

微环境影响下的香豆素的固相光化学反应研究

孟继本 傅德超 王永梅

(南开大学化学系, 天津 300071)

摘要 香豆素晶体, 发生极少量光二聚反应, 当它和某种晶格控制物质制成混晶时, 发生选择性光二聚反应, 如照射香豆素和 (R, R)-(-)-反式-4, 5-双(羟基二苯基甲基)-2, 2-二甲基-1, 3-二噁环五烷(TDD)从苯和乙酸乙酯-正己烷中重结晶的两种 1:1 包接化合物时, 分别得到 Syn (H-H) 和具有 90% ee 值的 anti (H-H) 的香豆素二聚体; 照射香豆素同安替比林和 5-磺尿嘧啶的两种混晶时, 分别得到 Syn (H-H) 和 anti (H-H) 的二聚体. 当这些包接化合物和混晶悬浮在含有少量表面活性剂水中照射时, 可加快反应速度和提高二聚体的收率.

关键词 主-客体化合物 包接化合物 晶格控制物质 固相光化学

微环境对有机化合物光化学和光物理过程的影响, 已引起人们的极大兴趣^[1], 微环境的改变, 有时使不能进行反应的物质进行光化学反应, 难以进行光化学反应的物质, 变得可以顺利进行^[2]. 香豆素类是生物体中重要的生理活性物质. 对它在液相中的光化学性质已进行了广泛研究^[3~5]. 但香豆素晶体本身, 在光作用下, 只能发生极少量光二聚反应^[6]. 我们设计改变了香豆素形成晶体时的微环境条件, 发现它能定向选择性地发生光二聚反应, 如在某些主体化合物控制下, 它可顺利地进行光二聚反应. 得到产率比较高的 Syn H-H 或 anti H-H 的香豆素二聚体; 在某些具有光学活性手性主体化合物控制下可以直接得到光学活性香豆素二聚体; 在我们所发现的晶格控制物质控制下, 可以人为地控制得到 Syn H-H 或 anti H-H 二聚体; 在使用含有重原子晶格控制物质情况下, 还呈现出固相重原子效应.

1 实验

熔点未经校正. ¹H NMR 用 JEOL Fx-90Q 型核磁共振仪测量. IR 在 PYE Unicam SP3-300 型分光光谱仪上测定. UV 和固体荧光光谱分别在岛津 UV-240 和 RF-540 分光光谱仪上测量. X 射线粉末衍射在理学 RAD-C 体系中测定. 柱层析和 TLC 分别用青岛 300 和 F254 硅胶.

1.1 香豆素同主体化合物形成的包接化合物的光化学反应

1.1.1 香豆素和 TDD 形成的包接化合物 (1) 2.5 g TDD 和 0.8 g 香豆素溶于苯中. 放置析出 1:1 包接化合物, 取 1 g 包接化合物晶体, 氮气保护下, 室温用 300 W 高压水银灯照射 70 h,

柱层析分离(苯/乙酸乙酯 = 6/1 淋洗), 得到 Syn H-H 香豆素二聚体(产率 54%)。 (2) 2.5 g TDD 和 0.8 g 香豆素溶于 5:1 正己烷同乙酸乙酯的混合溶剂中, 放置析出 1:1 包接化合物晶体, 取 1 g 包接化合物晶体通氮气, 室温用 300 W 高压水银灯照射 70 h; 硅胶柱层析分离, 得到 TDD 和 anti H-H 二聚体包接化合物(2:1), 在乙醇中加浓盐酸回流 30 min, 所得产物在乙酸中再回流 20 h, 得到光学活性 90% ee(-) anti H-H 香豆素二聚体(产率 60%)。

1.1.2 香豆素和 (S, S)-(-)-1, 6-二(邻-氯苯基)-1, 6-二苯基六-2, 4-二炔-1, 6-二醇 (CDD) 形成的包接化合物 1:1 摩尔比的 CDD 和香豆素溶于乙醚-THF(3/4) 混合溶剂中, 放置析出 1:2 包接化合物(CDD/香豆素)。取 2 g 包接化合物, 通氮气室温用 300 W 高压水银灯照射 60 h, 反应的混合物加氯仿溶解除去香豆素和 CDD, 不溶物从乙醇中重结晶得到 Syn H-H 香豆素二聚体(产率 78%), 剩下的不溶物分别用乙醇、丙酮、氯仿、苯等洗, 最后剩下的不溶物是 anti 头对尾的(H-T)的香豆素二聚体(产率 10%)。

1.1.3 7-甲基香豆素同 1, 1-二苯基-6, 6-二苯基正六-2, 4-二炔-1, 6-二醇 (DD) 的包接化合物 1:1 摩尔比的 7-甲基香豆素和 DD 溶于 1:1 苯同乙酸乙酯的混合溶剂中, 放置析出 2:1 的 7-甲基香豆素同 DD 的包接化合物, 取 1 g 包接化合物室温通氮气用 300 W 高压水银灯照射 60 h, 反应的混合物加入乙酸乙酯溶解, 除去 7-甲基香豆素和 DD, 剩余物是 Syn H-H 7-甲基香豆素二聚体(产率 21%)。

1.2 香豆素在晶格控制物质存在下的化学反应^[2]

范例: 0.44 g 香豆素和 0.188 g 安替比林混合后熔融冷却制取混晶, 在研钵中研磨成粉末。室温通氮气用 300 W 高压水银灯照射 35 h, 柱层析分离(氯仿/乙酸乙酯 = 5/1 淋洗), 得 Syn H-H 香豆素二聚体(产率 10%)。

1.3 香豆素晶体的光化学反应^[6]

从乙醇中重结晶得到的香豆素晶体 10 g, 研磨成粉末, 室温通氮气用 300 W 高压水银灯照射 60 h, 每照射 10 h, 把照射物翻转一次; 反应混合物柱层析分离(氯仿/乙酸乙酯 = 5:1 淋洗)所得产物从乙醇中重结晶得 1% Syn H-H 香豆素二聚体。

2 结果与讨论

所合成的各类化合物结构式如图 1 所示。

香豆素同主体化合物形成包接化合物的条件列于表 1。香豆素类所形成的 Syn H-H, anti H-H 和 7-甲基香豆素形成的 Syn H-H 二聚体是和文献的光谱数据对照后确定的^[7, 8]。

表 1 香豆素类和主体化合物形成包接化合物的摩尔比、熔点和 OH 的 IR 移动值

序号	客体	主体	溶剂	包接物摩尔比 G:H	包接物 m.p./℃	$\Delta\nu_{\text{OH}}/\text{cm}^{-1}$
1	香豆素	CDD	乙醚/THF (3/4)	2:1	73 ~ 76	100
2	香豆素	TDD	苯	1:1	65 ~ 67	80
3	香豆素	TDD	正己烷/乙酸乙酯 (5/1)	1:1	94 ~ 97	90
4	7-甲基 香豆素	DD	苯/乙酸乙酯 (1/1)	2:1	120 ~ 122	150

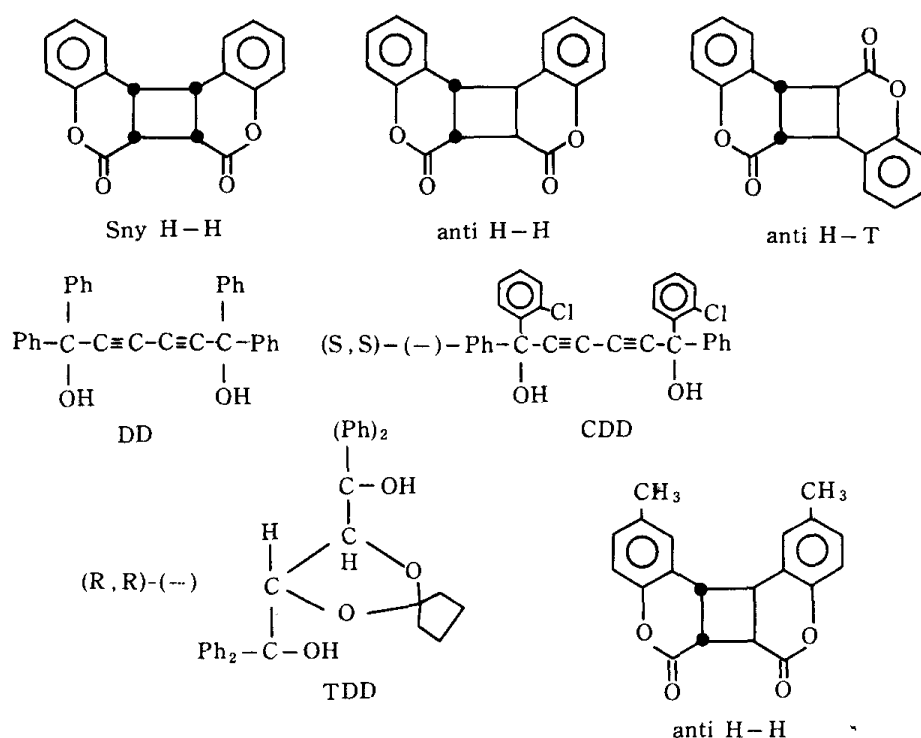


图 1 各类化合物结构

晶格控制物质存在下香豆素的固体光二聚如表 2.

表 2 晶格控制物质存在下的香豆素固体光二聚

晶格控制物质(和香豆素摩尔比)	照射时间/h	产 物	分离产率/%
安替比林(1/3)	35	Syn H-H	10.0
菲(1/3)	35	Syn H-H	3.4
6-氟基-1, 3-二甲基 尿嘧啶(1/3)	35	Syn H-H	9.1
5-溴-1, 3-二甲基 尿嘧啶(1/3)	35	Syn H-H ^{a)}	5.8
5-碘-1, 3-二甲基 尿嘧啶(1/3)	35	anti H-H	7.1

a) TLC 检测有少量的 anti H-H 二聚体

主体化合物 TDD 和香豆素从苯中析出的 1:1 包接化合物和从 1:5 乙酸乙酯和正己烷混合溶剂中析出的 1:1 包接化合物. 同样条件下光照射, 前者生成 Syn H-H 二聚体, 而后者则得到具有 90% ee 光学活性 (-)anti H-H 二聚体. 说明改变香豆素形成结晶时的微环境条件, 所形成的包接化合物结晶状态发生了变化, 也就是说香豆素在两种包接化合物中的分子排列是不同的. 导致生成的二聚体也不同. 显示出极高空间和立体选择性. 把包接化合物悬浮在含有少量表面活性剂的水溶液中进行光照, 反应速度大大加快, 而且二聚体的产率也有很大提高, 如照射香豆素和 TDD 从苯中重结晶的包接化合物在含有少量烷基磺酸钠的水溶液 (0.5% ~ 1%) 6 h, Syn H-H 二聚体收率可达 80%, 而直接照射香豆素同 TDD 包接

化合物 70 h, 收率为 54%.

我们设计了晶格控制物质, 来改变某种物质在形成晶体时的微环境条件, 以期改变它的结晶状态和分子排列. 利用这种外来控制作用, 使某种物质不能按原来的状态进行结晶和分子排列. 而是在我们所设计好的晶体格子内或表面形成结晶、进行分子排列. 一般我们使用熔点比被控制物质高一些的晶格控制物质, 它们一起熔融后, 晶格控制物质先形成晶体格子, 然后被控制物质在其晶体格子内或表面进行结晶和分子排列. 例如我们用安替比林作为晶格控制物质, 来控制改变香豆素结晶时的微环境条件, 改变香豆素的结晶状态和分子排列通过单重态的光化学反应, 得到了 Syn H-H 香豆素二聚体, 而用含有重原子的 5-碘尿嘧啶作晶格控制物质, 它通过三重态的光化学反应得到 anti H-H 香豆素二聚体. 香豆素液相光化学反应已表明^[9]. Syn H-H 香豆素二聚体通过单线态形成, 而 anti H-H 则由三线态生成. 在含有重原子晶格控制物质情况下, 我们认为由于重原子效应, 使单线态到三线态系间窜跃系数增大, 从单线态容易转变为三线态, 因此, 和液相光化学反应一样从三重态生成了 anti H-H 香豆素二聚体. 固相也呈现出重原子效应.

为进一步了解晶格控制物质和被控制物质所形成混晶的性质, 我们测定了混晶的固体紫外、荧光和 X 射线粉末衍射光谱. 发现安替比林和香豆素的混晶同它们的机械混合物相比. 在固体紫外光谱中 370 nm 处有一新峰出现 (图 2). 在固体荧光光谱中, 安替比林的精细结构消失了 (图 3). 在 X 射线粉末衍射图中, 出现了新峰 (图 4), 说明在混晶中它们之间有一定相互作用. 直接影响香豆素的结晶状态和分子排列, 有利于香豆素固相光二聚反应.

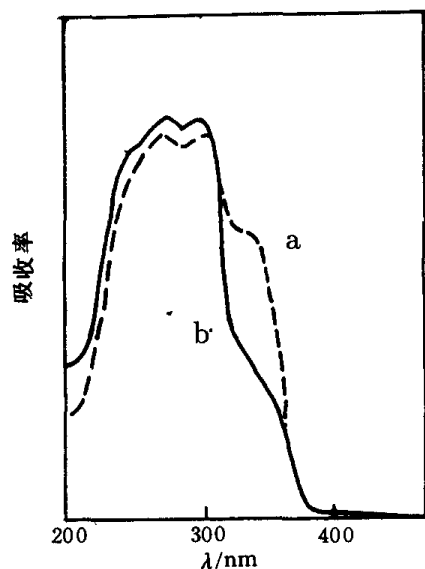


图 2 香豆素和安替比林固态 UV 光谱
a 为 1:1 摩尔混晶, b 为 1:1 摩尔机械混合

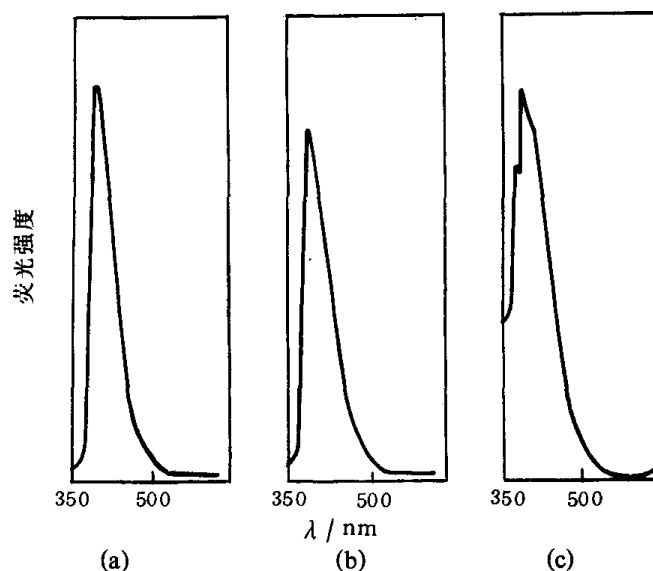


图 3 香豆素同安替比林固态荧光光谱
(a) 香豆素, (b) 1:1 摩尔比混晶, (c) 安替比林

Ramamurthy 等^[10] 报道香豆素 X 射线晶体结构解析图表明, 它不符合固相光二聚的局部化学原理, 它不能发生晶体光二聚反应. Ramamurthy 照射香豆素晶体 60 h 也未发现光二聚产物. 近来, 我们用 300 W 高压水银灯照射香豆素晶体 60 h. 得到了极少量 (1%) Syn H-H

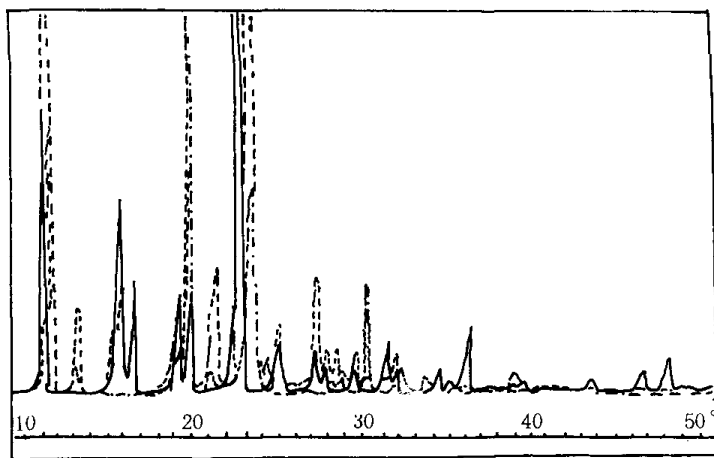


图 4 香豆素和安替比林的 X 射线粉末衍射光谱

—示香豆素, - · - 示安替比林, - - - 示 1:1 摩尔比混晶, 21.5, 28.5 有新峰

二聚体,突破了固相光二聚的局部化学原理,同时修正了 Ramamurthy 的实验结果.

参 考 文 献

- 1 Fox M A. Organic phototransformations in Non-homogeneous Media. First ed. Washington Am Chem Soc, 1985. 30 ~ 70
- 2 Meng J B. Solid-State photodimerization of coumarin in the presence of a crystal lattice-controlling substance. Tetrahedron, 1989, 45(22): 6 979
- 3 Muthuramu K, Ramamurthy V. Photodimerization of coumarin in aqueous and micellar media. J Org Chem, 1982, 47: 3 976
- 4 Holfman R. Organic Photochemistry. XII, Further Studies on the Mechanism of Coumarin Photodimerization Observation of an Unusual "Heavy Atom" Effect J Org Chem, 1971, 36(1): 102
- 5 Leeders L. Photochemistry of nonconjugated bichromophoric systems. Cyclomerization of 7,7'-Polymethylenedioxy-coumarins and Polymethylenedicarboxylic Acid (7-Coumarinyl) Diesters. J Org Chem, 1973, 38(5): 957
- 6 孟继本. 香豆素晶体的光二聚—基态非局部化学控制反应的首例. 感光科学与光化学, 1992, 10(1): 187
- 7 Kraus C H. Photo-C₄-Cyclodimerization Von coumarin. Chem Ber, 1966, 99: 625
- 8 Schemk G O. Photosensibilisierte cyclodimerization Von coumarin. Chem Ber, 1962, 95: 1 409
- 9 Morison H. Solvent, Effects on the Photodimerization of coumarin. J Am Chem Soc, 1966, 88(23): 5 415
- 10 Ramamurthy V. A study on the photochemical dimerization of coumarin in the Solid State. J Org Chem, 1985