

单重态氧化学

IV. 6-取代-1,4-环辛二烯的光敏氧化反应

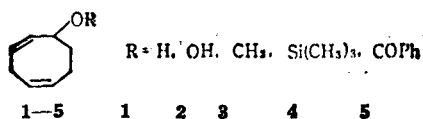
陈东立 王夺元* 萧绪玲

(中国科学院感光化学研究所, 北京)

6-取代-1,4-环辛二烯与单重态氧立体有选择地氧化成顺式 5,8-和反式 5,6-二取代-1,3-环辛二烯的含氧衍生物。依据产物的分子结构推知,6-取代-1,4-环辛二烯发生“ene”反应时的优势构象不同于环辛烷,而是具有角张力的扭曲构象(I),这为研究环烯的分子构象提供了一种实验方法。

用 Monroe 法测定了6-取代-1,4-环辛二烯对单重态氧反应的 β 值。其反应活性顺序为: **3** > **1** > **4** > **1**, 5-环辛二烯 > **2** > **5**。表明推电子取代基增加了同单重态氧反应的能力,而吸电子取代基则降低了同单重态氧的反应能力。但是不论取代基性质如何,都不能改变“ene”反应的本质。

类脂在光敏氧化条件下的光动力效应已证明含有单重态氧的作用^[1]。因此,1,4-非共轭二烯的单重态氧化学引起了人们的关注^[2,3]。我们曾报道^[4]三苯氧基磷臭氧加合物热分解产生的单重态氧对6-羟基-1,4-环辛二烯(**1**)的作用过程。前文^[5]还报道了6-取代-1,4-环辛二烯的光化学合成方法及其同单重态氧反应产物的结构表征。本文将对一系列6-取代-1,4-环辛二烯(**1—5**)的光敏氧化反应特性进行比较,并探讨分子构象、取代基的电子效应和体积因素对1,4-非共轭二烯同单重态氧反应行为的影响。



实 验

试剂 **1—4** 均按文献[5]合成,经柱层析纯化。

仪器 用 Hitachi 557 双波长双光束分光光度仪测吸收光谱。用 Nicolet 20X FT-IR 测红外光谱(KBr 涂片)。Varian EM-360L 和 Varian FT-80, Varian XL-200 测 ¹H, ¹³C 核磁共振谱。Finnigan-2402 气质联用仪测定质谱特征碎片峰。

5 的合成 4.0g **1** 溶于 35mL 无水四氢呋喃中,在氮气保护下用干燥注射器加入 21mL 1.6mol·dm⁻³ 正丁基锂的正戊烷溶液(Aldrich 产品),搅拌 20min 后加入 9mL 苯甲酰氯,回流 2h。减压除去四氢呋喃,加入 100mL 乙醚,用水洗涤三次,无水硫酸镁干燥,过滤除去乙醚得 13g 粗产物。用硅胶柱层析,淋洗剂为 5:1 环己烷-氯仿(v/v),得到 6.3g 纯化合物 **5**,产率 85%。 $\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{OH})$: 226(s17031), 270(1200)nm。 ν_{\max} : 3060(苯环), 3016(烯氢), 2928, 2869, 1700(C=O), 1660(C=C), 1600, 1594(C=C, 苯), 1270(C-O-C)_{gem}⁻¹。 $\delta_{\text{H}}(\text{CDCl}_3)$: 1.27—2.67(4H, m, 2×CH₂), 2.77—2.90(2H, t, —CH₂C=), 5.13—6.13

(5H, m, $2 \times \text{CH}=\text{CH}$, CH), 7.10—7.45(3H, m, Ar—H), 7.79—7.99(2H, q, Ar—H) ppm. m/z (EI, 70eV): 228(M^+ , 18%), 123($[\text{M}-\text{COPh}]^+$, 30), 107($[\text{M}-\text{OCOPh}]^+$, 46), 105($[\text{COPh}]^+$, 100).

6-取代-1, 4-环辛二烯的光敏氧化反应 **1—4**经光敏氧化的产物**6—12**的结构表征见文献[5].

5的光敏氧化 700 mg **5**溶于100 mL 甲醇中, 以 $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 竹红菌甲素为光敏剂, 在浸泡式光化学反应器中连续通氧, 以400 W 高压钠灯照射13 h后停止反应. 反应液分成两份后处理. 一份在冰盐浴下用17% 亚硫酸钠水溶液还原, 在环境温度 9°C 下除去萃取液乙醚, 得粗产物370 mg, 用制备硅胶板(青岛 FG254, $200 \times 200 \times 2 \text{ mm}$)分离纯化, 展开剂为3:1 环己烷-乙酸乙酯(v/v), 回收140 mg **5**, 得到100 mg 新化合物**5-苯甲酰氧基-8-羟基-1, 3-环辛二烯**. 另一份反应液直接在环境温度 9°C 下除去甲醇, 得290 mg 粗产物. 按上述层析条件纯化, 回收140 mg **5**, 得到116 mg 新化合物**5-苯甲酰基-8-过氧化氢基-1, 3-环辛二烯(13)**, 对硫氰化亚铁呈阳性反应. **13**的 $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{OH})$: 230(s17200), 272(1700) nm. ν_{max} : 3400($-\text{O}_2\text{H}$), 3046($=\text{CH}$, Ar), 3020($=\text{CH}$), 2920, 2857(CH), 1707($\text{C}=\text{O}$), 1650($\text{C}=\text{C}$), 1600, 1595($\text{C}=\text{O}$, Ar), 1267($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 855($-\text{C}-\text{O}-\text{O}$) cm^{-1} . $\delta_{\text{H}}(\text{CDCl}_3)$: 1.80—2.20(4H, m, $2 \times \text{CH}_2$), 4.50—4.90(1H, m, CH), 5.40—6.10(5H, m, $2 \times \text{CH}=\text{CH}$, CH), 7.20—7.59(3H, m, Ar—H), 7.85—8.15(2H, m, Ar—H), 8.70(1H, s, O_2H) ppm. 其还原产物的结构表征数据: ν_{max} : 3300(OH), 3046($=\text{CH}$, Ar), 3000($=\text{CH}$), 2920, 2850(CH), 1707($\text{C}=\text{O}$), 1650($\text{C}=\text{C}$), 1600, 1595, 1267($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1035($\text{C}-\text{O}$) cm^{-1} . δ_{H} : 1.924—2.172(5H, m, 2CH_2 , OH), 4.649—4.689(1H, m, CH), 5.628—5.720(2H, m, $\text{CH}=\text{CH}$), 5.786—5.820(1H, m, CH), 5.922—6.020(2H, m, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.440—7.478(2H, t, Ar—H), 7.563—7.582(1H, t, Ar—H), 8.029—8.052(2H, d, Ar—H) ppm. m/z (EI, 70eV): 244(M^+ , 5%), 226($[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 7), 139($[\text{M}-\text{COPh}]^+$, 35), 123($[\text{M}-\text{PhCO}_2]^+$, 40).

用 Monroe 法测定**6-取代-1, 4-环辛二烯**的 β 值 4.0 mg 红荧烯溶于25 mL 分析纯的氯仿中, 作为基础溶液, 在5 mL 石英试管中分别准确称量反应底物**1**或**2—4**, 用注射器吸取300 μL 红荧烯溶液分别加入各试管, 氯仿稀释至3 mL, 参比液不含**1—4**. 在 10°C 的恒温槽中用纯氧通入溶液2 min 达到饱和, 经分光光度法校正通氧后红荧烯的准确浓度, 密封. 在回旋木马仪上用高压钠灯照射后再用分光光度计检测 $\lambda=516 \text{ nm}$ 处的吸光度的变化. 分别计算出不同底物存在时^[3]红荧烯的不同剩余浓度, 并与参比液对照, 按式(2)计算各自的 k_{A} 值. 实验结果见表1^[3].

表1 6-取代-1, 4-环辛二烯同单重态氧的反应

底物	溶剂	$[\text{R}]$ ($10^6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	$[\text{R}]_0$ ($10^6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	$[\text{R}]_A$ ($10^6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	$[\text{A}]$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	光照时间 (min)
1	CH_3OH	1.10	5.90	6.90	0.39	5
1	CHCl_3	3.87	17.90	30.70	0.49	3.5
2	CHCl_3	3.60	19.40	27.10	0.73	2
3	CH_3OH	1.18	7.80	10.30	0.38	6
4	CHCl_3	3.78	25.00	32.00	0.39	2

k_{R} —红荧烯在给定溶剂中同单重态氧反应的速率常数; $[\text{R}]$ —红荧烯的初始浓度; $[\text{R}]_0$ —无底物存在时, 反应后红荧烯的浓度; $[\text{R}]_A$ —底物 A 存在时, 反应后红荧烯的浓度; $[\text{A}]$ —底物 A 的初始浓度; k_{A} —单重态氧在给定溶剂中衰退速率常数.

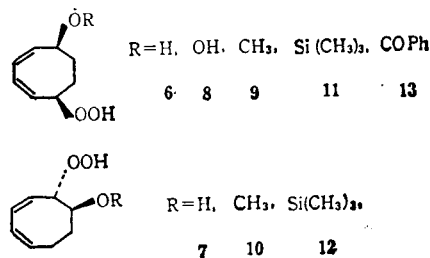
计算时取: $k_R^{\text{CH}_3\text{OH}} = 3.1 \times 10^7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_d^{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$,
 $k_R^{\text{CHCl}_3} = 5.3 \times 10^7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_d^{\text{CHCl}_3} = 1.7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$.

结果与讨论

单重态氧与 6-取代-1, 4-环辛二烯的氧化反应 选择竹红菌甲素作单重态氧敏化剂匹配高压钠灯^[6], 对 6-取代-1, 4-环辛二烯进行光敏氧化反应, 反应产物的组成与分布列于表 2.

表 2 6-取代-1, 4-环辛二烯光敏氧化产物组成与分布

化 合 物	反应初级产物(相对含量%)	
1	6(75)	7(25)
2	8(100)	
3	9(78)	10(22)
4	11(81)	12(19)
5	13(100)	



由初级产物的结构可知, 反应按单重态氧的“ene”型机理进行^[7], 具有明显的立体选择性. 其中, 1, 3 和 4 生成两种立体异构体, 而 2 与 5 只生成单一的顺式产物. 在产物中既未发现单重态氧同单取代 1, 4-非共轭二烯的直接环加成, 也没检测到同新生成的二取代 1, 3-共轭二烯的环加成产物.

这种反应的立体选择性主要由基态分子构象特性和取代基的电子、体积效应所决定. 对于含烯丙基结构的环烯烃分子进行单重态氧的“ene”反应, 有利的构象是烯丙基氢原子处于轴向并垂直于双键所在平面^[8]. 有取代的 1, 4-环辛二烯有多种构象异构体, 由分子模型可知, 满足“ene”反应的分子构象有 I 与 II 两种, 与环辛烷的稳定构象相比, 具有一定的键角张力和非键合张力. 见图式 1.

在构象 I 中, 两个双键不具有共平面性, 3-O 上两个亚甲基氢分别与 O(1)=O(2) 和 O(4)

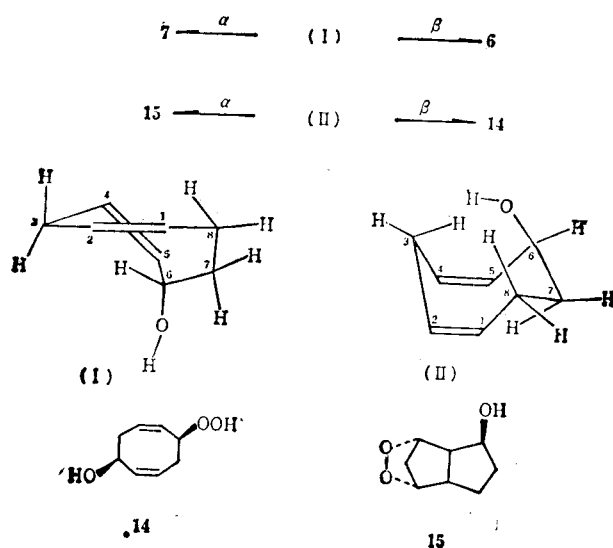


图 1 满足“ene”反应要求的分子构象

—O(5)双键所在平面正交,当单重态氧从 β 面进攻1-C或从 α 面进攻5-C时,均能满足“ene”反应所需的条件,故在反应产物中分离出顺式5,8-二取代-1,3-环辛二烯**6**,**9**,**11**和反式5,6-二取代-1,3-环辛二烯**7**,**10**,**12**.6-C上取代基的性质对反应有明显影响,例如,过氧化氢基、苯甲酰氧基是较强的吸电子基团,由于负诱导效应使5-C上电子密度相对减少,从而降低了单重态氧从 α 面进攻5-C的能力,加之取代基具有一定的空间位阻效应,完全阻止了反式5,6-二取代产物的生成,而单重态氧从 β 面进攻1-C则不受6-C取代基的影响,只生成单一的顺式5,8-二取代-1,3-环辛二烯**8**和**13**.取代基对反应的影响还表现在产物的分布上,当取代基体积依次增大,如 $\text{OH} < \text{OCH}_3 < \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$,反式5,6-二取代产物的比例相应减少,表现出一定的空间阻碍效应.上述反应的初级产物均为二取代1,3-共轭二烯,它们形成稳定的分子构象时共轭双键共平面性受到破坏,加之环内亚甲基的空间位阻作用,阻碍了同单重态氧的进一步反应.因此,即使再延长光照时间(8h)也不发生进一步的环加成反应.构象II类似环辛烷分子的优势构象,但在反应产物中却未检测出构象II同单重态氧发生“ene”反应的产物**14**.构象II为同单重态氧发生直接加成反应提供了合理的空间排列,但未检测到反应生成物**15**.说明6-取代-1,4-环辛二烯的构象不同于环辛烷,扭曲的构象I占主导.它了解环烯烃的分子构象提供了一种实验途径.

6-取代-1,4-环辛二烯同单重态氧反应活性的比较 Monroe^[9]利用与单重态氧能发生反应的底物同红荧烯自敏氧化相竞争的方法,算出了一系列底物对单重态氧反应的速率常数 k_A ,然后计算出代表底物同单重态氧反应活性大小的 β 值.

$$\beta(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) = k_d/k_A \quad (1)$$

$$k_A = \frac{k_R([R]_F^A - [R]_F^0) + k_d \ln [R]_F^A/[R]_F^0}{[A] \ln [R]/[R]_F^A} \quad (2)$$

我们选择在甲醇和氯仿中进行反应,每个实验重复四次后取平均值,准确度为 $\pm 10\%$.按式(1),(2)计算出的结果见表3.在溶剂相同时, β 值越小,表明底物的反应活性越大,在氯仿

表3 6-取代-1,4-环辛二烯同 $^1\text{O}_2$ 反应活性比较

底物	转化率* (%)	溶剂	k_A ($10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)	β ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
1	7.5	CH_3OH	$(1.9 \pm 0.2) \cdot 10$	0.54 ± 0.05
1	5.9	CHCl_3	(8.6 ± 0.5)	0.20 ± 0.02
2	12.4	CHCl_3	(2.9 ± 0.3)	0.58 ± 0.06
3	2.1	CH_3OH	$(7.2 \pm 0.5) \cdot 10$	0.14 ± 0.01
4	7.7	CHCl_3	(6.2 ± 0.7)	0.28 ± 0.03
1,5-环辛二烯	12.5	CHCl_3	(3.3 ± 0.3)	0.53 ± 0.06

* 转化率指在底物A存在下,单位时间(min)内红荧烯的减少量,其值越低说明所加底物同单重态氧反应的活性越大.

中6-取代-1,4-环辛二烯与单重态氧的反应活性顺序为:**1**>**4**>1,5-环辛二烯>**2**.在甲醇中为:**3**>**1**.此外,由于苯甲酰氧基吸电子能力大于过氧化氢基,可推知**5**与单重态氧的反应活性低于**2**,因此,本文研究的化合物同单重态氧的反应活性顺序为:**3**>**1**>**4**>1,5-环辛二烯>**2**>**5**.这表明6-取代-1,4-环辛二烯,取代基为推电子基团时可增加同单重态氧的反应能力,而为吸电子基团时则降低了同单重态氧的反应能力.但是不论取代基性质如何,都不能改变单重态氧同6-取代-1,4-环辛二烯进行“ene”反应的本质.

本文为国家自然科学基金资助的项目。

参考文献和注释

- [1] Foote, C. S., *Science*, **1968**, *162*, 963.
- [2] Thomas, M. J.; Pryor, W. A., *Lipids*, **1980**, *15*, 544.
- [3] O'Connor, D. E.; Mihelich, E. D.; Coleman, M. C., J., *Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 223.
- [4] 王夺元, 何慧珠, 李琼瑶, 张麟华, 萧绪玲, 感光科学与光化学, **1985**, (2), 37.
- [5] 陈东立, 王夺元, 萧绪玲, 感光科学与光化学, **1988**, (2), 29.
- [6] 李琼瑶, 王夺元, 萧绪玲, “第三届全国光化学会议论文集”, 桂林, **1984**, 第90页.
- [7] Matsuura, T.; Horinaka, A.; Yoshida, H.; Butsugan, Y., *Tetrahedron*, **1971**, *27*, 3095.
- [8] Gollnick, K., *Adv. Photochemistry*, **1968**, *6*, 1.
- [9] Monroe, B. M., *J. Phys. Chem.*, **1977**, *81*, 1861.
- [10] 红荧烯 ($5.9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 氯仿或甲醇溶液, 在脱氧情况下, 当 **1—5** 的浓度高达 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 其荧光强度仅降低 5%, 荧光寿命减少 2%。符合 Monroe 法的限制条件。

Singlet Oxygen Chemistry

IV. Sensitized Photooxygenation of 6-Substituted-1, 4-cyclooctadienes

Chen Dong-Li Wang Duo-Yuan* Xiao Xu-Ling

(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

The singlet oxygenation of 6-substituted-1, 4-cyclooctadienes gave *cis*-5, 8 and *trans*-5, 6-difunctionalized-1, 3-cyclooctadienes stereoselectively. In according to the molecular structures of the products, the conformation of 6-substituted-1, 4-cyclooctadienes being of twisted conformer (I) was inferred when “ene” reaction occurred. It is informative for investigating molecular conformation of medium size cycloalkenes. The order of reactivity toward singlet oxygen decreases as following: **3** > **1** > **4** > **1**, 5-cyclooctadiene > **2** > **5**. It appears that electron-donating substituents enhance the ability of “ene” reaction, while electron-withdrawing substituents reduce this ability, but they can not alter the nature of sensitized photooxygenation of 6-substituted-1, 4-cyclooctadienes, i.e. the preference of the “ene” reaction over the 1, 5-cycloaddition.