

缺电子芳烃侧链烷基的光氧化

徐建华* 张海仁 俞马金

(南京大学化学系, 南京)

研究了 9, 10-二氰蒽(DCA)和四氯对苯二醌(TCBQ)敏化的甲苯、对氯甲苯、对氰基甲苯和对硝基甲苯的电子转移光氧化反应。DCA 和 TCBQ 均可敏化甲苯和对氯甲苯的光氧化。产物为相应的取代苯甲酸和取代苯甲醛。DCA 和 TCBQ 均不能有效敏化对氰基甲苯和对硝基甲苯的光氧化。但在反应体系中加入与反应物等摩尔的联苯为共敏化剂后, 两者即可顺利氧化为相应的取代苯甲酸和取代苯甲醛。通过荧光淬灭和共敏化剂联苯、无水盐高氯酸镁、 O_2^- 捕获剂对苯二醌以及电子给体对二甲氧基苯等外加试剂对光氧化的影响讨论了反应历程。

近十年来, 涉及电子转移过程的光氧化反应在理论与合成应用方面都引起很大兴趣^[1-5]。这方面工作迄今主要集中于 9, 10-二氰蒽(DCA)敏化的烯烃和某些小环化合物的光氧化上。在芳烃光氧化方面, 单重态氧(1O_2)反应限于多环芳烃和环上有多个给电子基(如甲基和甲氧基)的苯衍生物。产物为环上氧化而成的内过氧化物(endoperoxide)或其分解产物。芳环侧链不被氧化^[6]。富电子程度较小的芳烃如甲苯等一般烷基苯对 1O_2 则为惰性的。因而电子转移历程为芳烃和杂环化合物的光氧化提供了新途径。某些对 1O_2 为惰性的芳烃的电子转移光氧化反应已有报道^[7-10]。但缺电子芳烃(如环上有吸电子取代基者)氧化电位较高, 缺乏适当的光氧化方法。它们的光氧化反应迄今未见报道。本文报道甲苯、对氯甲苯、对氰基甲苯和对硝基甲苯四个缺电子芳烃的电子转移光氧化反应。

结果与讨论

以上四个芳烃对单重态氧均为惰性。并且在不存在电子转移敏化剂 DCA 或四氯对苯二醌(TCBQ)时, 单独在乙腈溶液中长时间通氧光照, 都不发生氧化反应。

甲苯和对氯甲苯的氧化半波电位 $E_{1/2}^{ox}$ ^[11], 它们作为电子给体与 DCA 进行电子转移的自由能 ΔG_{et} 和实测的对 DCA 的荧光淬灭速度常数 k_q 如表 1 所示。表中 ΔG_{et} 由 Weller 公式^[12]计算:

$$\Delta G_{et} = 23.06 [E(D/D^+) - E(A^-/A) - e_0^2/a\epsilon - \Delta E_{0,0}]$$

式中 $E(D/D^+)$ 为作为电子给体的各芳烃的氧化电位, $E(A^-/A)$ 为电子受体的还原电位。计算时取乙腈溶液中 $e_0^2/a\epsilon$ 为 0.06 eV^[12,13], 而 DCA 的 $\Delta E_{0,0}$ 为 2.89 eV。 k_q 由荧光淬灭实验和 Stern-Volmer 处理求得($^1DCA^*$ 在乙腈中寿命取为 15.3 ns^[13])。

表 1 乙腈溶液中甲苯和对氯甲苯对 DCA 的荧光淬灭

化 合 物	$E_{1/2}^{ox}/V$ (vs. SCE)	$\Delta G_{et}/kcal \cdot mol^{-1}$	$k_q/dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
甲 苯	2.28	+7.1	2.75×10^7
对 氯 甲 苯	2.07	+2.3	2.69×10^7

由表 1 可见它们与 DCA 间的电子转移自由能为正值, 不具放热性质. 乙腈溶液中对 DCA 的荧光淬灭速率常数也小于扩散控制的速率常数(25°C 时乙腈溶液中为 $1.7 \times 10^{10} \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). 但两者在乙腈溶液中均可被 DCA 敏化而氧化. 产物为相应的取代苯甲酸和取代苯甲醛.

为研究反应历程, 在不同条件下进行了以上芳烃的光氧化反应, 结果如表 2 所示.

表 2 甲苯和对氯甲苯的光氧化

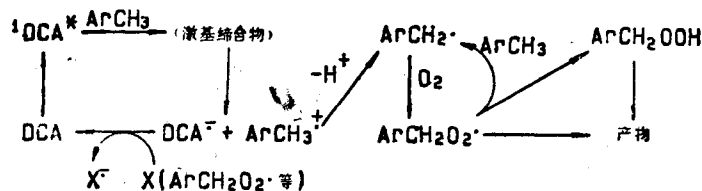
反应物 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	敏化剂 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	外加试剂 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	光照时间 (h)	转化率 (%)	产物(%) [*]	
					ArCO ₂ H	ArCHO
C ₆ H ₅ CH ₃ (0.02)	DCA (3×10^{-4})		10	12	95	5
	DCA (3×10^{-4})	BP (2×10^{-2})	10	13	79	21
	DCA (3×10^{-4})	Mg(ClO ₄) ₂ (1×10^{-2})	10	12	96	4
	DCA (3×10^{-4})	BQ (2.5×10^{-3})	10	11	15	85
	DCA (3×10^{-4})	<i>p</i> -DMB (2×10^{-3})	10	~0		
	TCBQ (1×10^{-2})		9	26	14	86
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CH ₃ (0.02)	TCBQ (1×10^{-2})	<i>p</i> -DMB (2×10^{-3})	9	19	47	53
	DCA (3×10^{-4})		8	28	17	83
	DCA (3×10^{-4})	BP (2×10^{-2})	8	27	36	64
	DCA (3×10^{-4})		12	32	19	81
	DCA (3×10^{-4})	Mg(ClO ₄) ₂ (1×10^{-2})	12	30	28	72
	DCA (3×10^{-4})	BQ (2.5×10^{-3})	12	25	15	85
	DCA (3×10^{-4})	<i>p</i> -DMB (2×10^{-3})	12	~0		
	TCBQ (1×10^{-2})		11	30	20	80
	TCBQ (1×10^{-2})	<i>p</i> -DMB (2×10^{-3})	11	8	18	82

* 各产物在总产物中的重量百分比.

在反应体系中加入低浓度 ($2 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 的强电子给体对二甲氧基苯 (*p*-DMB, $E_{1/2}^{\text{ox}} = 1.34 \text{V}$, vs. SCE, CH₃CN) 可几乎完全淬灭这两个芳烃的光氧化反应. 这与荧光淬灭实验的结果一起, 证明反应中涉及 DCA 与芳烃间的电子转移.

在 DCA 敏化的烯烃光氧化中, 常认为经 DCA^{•-} 与基态氧之间发生二次电子转移而形成的 O₂^{•-} 是实际起氧化作用的氧的活性形式^[1,14]. 为了搞清在 DCA 敏化的甲苯与对氯甲苯的光氧化中是否涉及 O₂^{•-}, 向反应体系中加入 O₂^{•-} 的有效捕获剂对苯二醌 (BQ, $2.5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)^[15-17], 结果对反应不起淬灭作用. 说明在这两个芳烃的 DCA 敏化光氧化中, 不在显著程度上涉及 O₂^{•-} 为中间体.

由上述实验事实, 我们认为反应是经由电子转移步骤的基态氧的自由基氧化历程, 与 Saito 对某些富电子的烷基苯的 DCA 敏化光氧化反应建议的历程^[7]相似:

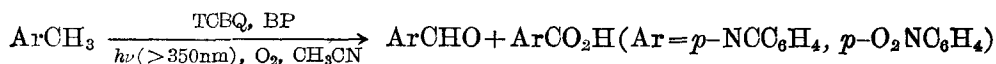


在 DCA 敏化的某些小环化合物和烯烃的光氧化反应中, 加入共敏化剂联苯(BP, $E_{1/2}^{\text{ox}} = 1.90 \text{ V}$, vs. SCE, CH_3CN)有时可以加快反应并改变产物成分^[3,4,18]. 在这些反应中, 经 DCA 与 BP 之间电子转移而形成的 BP^+ 具有远比 $^1\text{DCA}^*$ 为长的寿命, 有更多机会与受物进行电子转移而促进受物自由基正离子的产生. 在甲苯和对氯甲苯的 DCA 敏化氧化中, 加入与反应物等摩尔的 BP 对反应没有促进作用, 不提高反应转化率, 而只对产物中酸与醛的相对量有影响. 这与在 DCA 敏化的某些富电子芳烃光氧化反应中的情况不同^[10].

Mizuno 等最近报道^[19,20] 在 DCA 敏化的 1, 2-二芳基环丙烷的电子转移顺反异构化及光氧化反应中, 加入具有低亲核性负离子的无水盐 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 等可经促进电子转移中形成的自由基离子对的离解而促进反应. 这与 Winstein 等在简单离子对化学中发现的特殊盐效应^[21] 相似. 但在 DCA 敏化的甲苯与对氯甲苯的反应中, 加入 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 并不显著促进反应, 而只对产物中酸与醛的相对数量略有影响. 这是由于电子转移中形成的 ArCH_3^+ 具有很强的酸性(甲苯自由基正离子 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3^+$ 在乙腈溶液中 $\text{p}K_a$ 约为 -11 ^[22]), 它迅速脱除质子形成 ArCH_2^+ , 从而有效地抑制了反向电子转移. 因而自由基离子对从溶剂笼子中的进一步离解不是上述光氧化中的速度决定步骤.

考虑到甲苯与对氯甲苯的 DCA 敏化光氧化是不涉及 O_2^- 的基态氧的自由基氧化历程, 而 DCA 与两者的电子转移过程 ΔG_e 为正值, 效率不高, 因而选用了比 DCA 更强的电子受体四氯对苯二醌(TCBQ, $E_{1/2}^{\text{ox}} = -0.02 \text{ V}$, vs. SCE, CH_3CN)作为敏化剂. 发现 TCBQ 可以比 DCA 更有效地敏化以上光氧化反应(见表 2). 反应可为低浓度的电子给体 *p*-DMB 部分淬灭, 表明了反应的电子转移性质. 但因 TCBQ 的受电子能力比 DCA 强得多, 因此 *p*-DMB 与甲苯和对氯甲苯之间的给电子能力差别已不足以完全压制后两者与 TCBQ 之间的电子转移. TCBQ $^-$ 不会与基态氧发生电子转移而导至 O_2^- 生成(这一过程的 ΔG 约为 $20 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), 因此 TCBQ 敏化的反应不是经 O_2^- 进行的. 这也进一步支持了以上 DCA 敏化的反应不涉及 O_2^- 中间体. 比 DCA 更强的电子受体敏化剂(如 TCBQ)的应用, 使电子转移光氧化反应可应用于较为缺电子的芳烃(特别是氧化电位高于 2 V 者), 有助于扩大芳烃光氧化的应用范围.

对氯基甲苯和对硝基甲苯是有强吸电子基取代的芳烃. 从通常标准看, 它们是电子受体而非电子给体(对氯基甲苯 $E_{1/2}^{\text{ox}}$ 为 -2.45 V , 对硝基甲苯 $E_{1/2}^{\text{ox}}$ 为 -1.20 V , vs. SCE, CH_3CN)^[11]. 荧光测量表明, 它们在溶液中不淬灭 DCA 的荧光, 因而不能作为电子给体与 $^1\text{DCA}^*$ 形成激基缔合物. 在乙腈溶液中, DCA 不能敏化两者的光氧化. 更强的电子受体 TCBQ 仍不能敏化对硝基甲苯的光氧化. 加入 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的高氯酸镁也不能促进反应. 但我们发现, 用 TCBQ 作为敏化剂, 同时在反应体系中加入与反应物等摩尔的联苯后, 两者即可顺利地发生光氧化反应, 生成相应的取代苯甲酸和取代苯甲醛(表 3):



低浓度的强电子给体 *p*-DMB 可部分淬灭反应, 证明了反应的电子转移性质. 用蔡作共敏化剂与 TCBQ 联用, 也能敏化对氯基甲苯的光氧化, 但效率不如联苯高. 联苯的 $E_{1/2}^{\text{ox}}$ 为 1.90 V (vs. SCE, CH_3CN), 其自由基正离子与芳烃之间的二次电子转移在能量上比 $E_{1/2}^{\text{ox}}$ 为 1.70 V 的蔡的自由基正离子为有利.

这一反应的条件比一般用于缺电子芳烃侧链氧化的强碱催化及金属盐催化的热氧化反应^[23] 温和. 反应中联苯对 TCBQ 与芳烃之间的电子转移起了中介的共敏化作用. 过去尚未见到将联苯与比 DCA 更强的电子受体联合使用, 以促进高氧化电位的缺电子化合物的光引

表 3 对硝基甲苯和对氯基甲苯的光氧化

反应物 (mol·dm ⁻³)	敏化剂 (mol·dm ⁻³)	外加试剂 (mol·dm ⁻³)	光照时间 (h)	转化率 (%)	产物 (%) [*]	
					ArCO ₂ H	ArCHO
<i>p</i> -NCC ₆ H ₄ CH ₃ (0.02)	DCA (3×10 ⁻⁴)		10	~0		
	TCBQ (5×10 ⁻³)		10	5	49	51
	TCBQ (5×10 ⁻³)	Mg(ClO ₄) ₂ (1×10 ⁻²)	10	6	33	67
	TCBQ (5×10 ⁻³)	BP (2×10 ⁻²)	10	52	37	63
	TCBQ (5×10 ⁻³)	萘 (2×10 ⁻²)	10	37	61	39
	TCBQ (5×10 ⁻³)	BP (2×10 ⁻²)	10	15	41	59
	TCBQ (5×10 ⁻³)	<i>p</i> -DMB (2×10 ⁻³)				
<i>p</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ CH ₃ (0.02)	DCA (3×10 ⁻⁴)		10	<1		
	TCBQ (5×10 ⁻³)		10	<1		
	TCBQ (5×10 ⁻³)	BP (2×10 ⁻²)	10	31	51	49

* 酸与醛在总产物中的重量百分比。

发电子转移反应的报道。这一新的实验有可能应用于促进其它高氧化电位的缺电子化合物经电子转移而形成自由基正离子,从而扩大光引发电子转移反应的应用范围。

实 验

仪器 荧光光谱用 Hitachi 850 型荧光光谱仪测定,测前通氮 3 min 除氧,激发波长 400 nm. 光氧化反应液的定量分析在北京分析仪器厂 SY-5000 高效液相色谱仪上进行, MCH-5 型 15 cm 反相柱, 甲醇-水为流动相. 红外光谱用 Shimadzu IR-408 型仪测定. ¹H NMR 用 JEOL PM60SI 型 NMR 谱仪测定(CDCl₃, TMS 内标).

试剂 光氧化反应的原料甲苯、对氯甲苯、对硝基甲苯和对氯基甲苯,用于制作 HPLC 定量分析标准曲线的各取代苯甲酸、苯甲醛以及联苯、对苯二醌、四氯对苯二醌为 C.P. 或 A.R. 试剂,经重蒸馏或重结晶纯化. 对氯基苯甲醛和对二甲氧基苯为自制. 无水高氯酸镁为 C.P. 试剂(上海试剂三厂),未进一步纯化. DCA 据文献[24]方法制备, m.p. 324—326°C(未校正). 乙腈为 C.P. 试剂,先与 P₂O₅ 回流后蒸出,再与无水碳酸钾回流后蒸出.

光氧化反应 500 W 中压汞灯置石英水冷夹套中, Uranium 滤光套滤光(截断波长约 350 nm). 对硝基甲苯的制备光解用硬质玻璃滤光管滤光.

制备光解中用 HPLC 监测反应. 硅胶柱层析分离原料和产物. 典型实例如: 1.003 g (7.32 mmol) 对硝基甲苯和 0.851 g (3.46 mmol) 四氯对苯二醌溶于 300 mL 干燥乙腈中,加入 1.138 g (7.39 mmol) 联苯. 500 W 中压汞灯为光源, 硬质玻管滤光. 在硬质玻管反应器中连续通氧光照. 转化率过半后停止光照. 减压下除去溶剂. 硅胶柱层析分离反应混合物, 石油醚-乙酸乙酯为洗脱剂, 得 0.401 g (2.40 mmol) 对硝基苯甲酸, 0.214 g (1.42 mmol) 对硝基苯甲醛. 回收原料对硝基甲苯 0.353 g (2.58 mmol). 酸与醛总产率 52%.

表 2 与表 3 所列光解反应均在硬质玻璃试管中通氧进行. 将装有不同反应液的各试管围绕光源置于同样距离处, 光照同样时间. 甲苯与对氯甲苯光氧化反应后, 向反应液中各加入 15 mL 8% 亚硫酸钠水溶液搅拌过夜, 以还原在通氧光照中芳醛分解而产生的少量过氧酸. 乙醚提取反应液 5 次. 提取液浓缩至约 25 mL. 称入内标化合物, 用 HPLC 进行定量分析. 对氯基甲苯和对硝基甲苯光氧化后直接向反应液中称入内标化合物, 用 HPLC 进行定量分析.

参 考 文 献

- [1] Eriksen, J.; Foote, C. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 6083.
- [2] Araki, Y.; Dobrowolski, D. C.; Goyne, T. E.; Hanson, C.; Jiang, Z. Q.; Lee, K. J.; Foote, C. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 4570.
- [3] Schaap, A. P.; Siddiqui, S.; Prasad, G.; Palomino, E.; Lopez, L., *J. Photochem.*, **1984**, *25*, 107.
- [4] Schaap, A. P.; Siddiqui, S.; Gagnon, S. D.; Lopez, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 5149.
- [5] Mattes, S. L.; Farid, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 7356.
- [6] Saito, I.; Matsuura, T., in "Singlet Oxygen", ed. by Wasserman, H. H.; Murray, R. W., Academic Press, New York, **1979**, p. 511.
- [7] Saito, I.; Tamoto, K.; Matsuura, T., *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 2889.
- [8] Santamaria, J., *Tetrahedron Lett.*, **1981**, *22*, 4511.
- [9] Santamaria, J.; Gabillet, P.; Bokobza, L., *Tetrahedron Lett.*, **1984**, *25*, 2139.
- [10] 徐建华, 张海仁, 吴仰波, 有机化学, **1989**, *9*, 45.
- [11] Meites, L.; Zuman, P., "CRC Handbook Series in Organic Electrochemistry", Vol. 1, CRC Press, Cleveland, **1977**.
- [12] Rehm, D.; Weller, A., *Isr. J. Chem.*, **1970**, *8*, 259.
- [13] Eriksen, J.; Foote, C. S., *J. Phys. Chem.*, **1978**, *82*, 2659.
- [14] Eriksen, J.; Foote, C. S.; Parker, T. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 6455.
- [15] Lee-Ruff, E., *Chem. Soc. Rev.*, **1977**, *6*, 195.
- [16] Manring, L. E.; Kramer, M. K.; Foote, C. S., *Tetrahedron Lett.*, **1984**, *25*, 2523.
- [17] Lopez, L.; Calo, V.; Aurora, R., *J. Photochem.*, **1986**, *32*, 95.
- [18] Shim, S. C.; Song, J. S., *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 2317.
- [19] Mizuno, K.; Ichinose, N.; Otsuji, Y., *Chem. Lett.* **1985**, 455.
- [20] Mizuno, K.; Kamiyawa, K.; Ichinose, N.; Otsuji, Y., *Tetrahedron*, **1985**, *41*, 2207.
- [21] Winstein, S.; Robinson, G. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 169.
- [22] Nicholas, A. M. de P.; Arnold, D. R., *Can. J. Chem.*, **1982**, *60*, 2165.
- [23] Sheldon, R. A.; Kochi, J. K., "Metal-Catalysed Oxidations of Organic Compounds", Academic Press, New York, **1981**, p. 315.
- [24] Dufraisse, C.; Mathieu, J., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1947**, 302.

Photooxidation of Side Chains of Electron-Deficient Aromatic Hydrocarbons

Xu, Jian-Hua* Zhang, Hai-Ren Yu, Ma-Jing

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing)

Abstract

The electron transfer photooxygenations of toluene, *p*-chlorotoluene, *p*-cyanotoluene, and *p*-nitrotoluene sensitized by 9, 10-dicyanoanthracene (DCA) and chloranil were reported. Photooxygenation of toluene and *p*-chlorotoluene could be sensitized by DCA or chloranil, yielding the corresponding substituted benzaldehydes and benzoic acids as products. Neither DCA nor chloranil could sensitize the photooxygenation of *p*-cyanotoluene and *p*-nitrotoluene. However, both hydrocarbons could be photooxygenated in the presence of equimolar amount of biphenyl as cosensitizer and with chloranil as sensitizer to give the corresponding substituted benzaldehydes and benzoic acids. The reaction mechanisms were discussed according to the fluorescence quenching studies and the effects on the reaction of different additives such as cosensitizer biphenyl, O_2^- trap benzophenone, anhydrous salt $Mg(ClO_4)_2$, and electron donor *p*-dimethoxybenzene.