

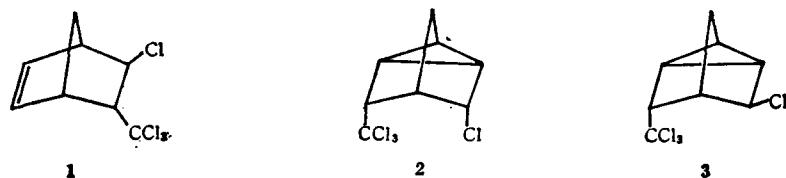
## 多氯甲烷与双环[2.2.1]-2,5-庚二烯光敏化离子 自由基加成反应

杨海新 周亚琳 樊美公\*

(中国科学院感光化学研究所, 北京)

以芳胺为光敏剂, 研究了多氯甲烷与双环[2.2.1]-2,5-庚二烯离子自由基加成反应, 在所研究的体系中只得到 3,5-加成物, 说明该反应具有高度的区域选择性. 结合多氯甲烷对光敏剂 *N,N,N',N'*-四甲基联苯二胺光物理性质的影响, 提出了反应经过离子自由基复合物中间体的反应机理.

六十年代以来, 多氯甲烷与双环[2.2.1]-2,5-庚二烯自由基加成反应已有报道<sup>[1-4]</sup>. 以四氯化碳为例, 一般都得到以下三个产物(**1**—**3**). Elzinga 等<sup>[5]</sup>用四羰基铁和三甲胺配合物为催化剂, 得到化合物 **2** 和 **3**, 其比例为 2:3, 总产率达 90%.



近年来, 光诱导电子转移反应的研究十分活跃<sup>[6-8]</sup>, 很多芳香族化合物可以与多氯甲烷形成基态和激发态复合物<sup>[9-18]</sup>. 然而, 有关光敏化多氯甲烷与双环[2.2.1]-2,5-庚二烯的离子自由基加成反应的研究尚未见诸文献. 本文报道以芳胺为光敏剂的研究结果, 并进一步结合光物理研究, 讨论并提出了该反应的机理.

## 实 验

**试剂和仪器** 三氯甲烷和四氯化碳均为北京化工厂产品, 分析纯. 双环[2.2.1]-2,5-庚二烯(NBD)为西德 Merck 产品. *N,N,N',N'*-四甲基联苯二胺(NTMB), *N,N,N',N'*-四甲基-1,8-萘二胺(NTMN)和 *N,N*-二甲基-1-萘胺(NDMN)均为美国 Aldrich 产品. 核磁共振为 Perkin-Elmer-360L 型仪. 质谱为 Finigan GC-MS-DS-4021 型仪. 紫外分光光度计为 Hewlett-Packard 8451A.

### 反应

**一、NTMB 光敏化四氯化碳与 NBD 加成反应** 将 30 mL NBD, 270 mL  $\text{CCl}_4$  和 30 mg NTMB 放入石英反应器中, 以 350 W 中压汞灯为光源, 反应温度 17°C, 光照 7 h 后 NBD 几乎完全转化. 蒸去过量的  $\text{CCl}_4$ , 减压蒸馏, 收集 114—115°C/3 mmHg 的馏分, 重 66 g, 产率 90%,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_4$  (计算值: C, 39.07; H, 3.28; Cl, 57.66. 实测值: C, 38.57, 39.01; H, 3.29, 3.13; Cl, 58.35, 58.31). 核磁数据与文献 [2] 基本一致, 证明为 **2** 和 **3** 的混合物; 用分馏方

法未能分开,  $2:3=2.7:1$ .  $m/z$ : 244( $M^+$ ), 246(同位素峰); 209.1 $[M-Cl]^+$ , 211, 173 $[M-Cl-HCl]^+$ , 175, 137 $[M-Cl-2HCl]^+$ , 139.

二、NTMB 光敏化三氯甲烷对 NBD 加成反应 50 mL NBD 和 50 mg NTMB 溶于 250 mL 氯仿中, 反应温度及光源同上. 光照 32 h 后 NBD 转化率为 80%. 停止光照, 蒸去多余氯仿和 NBD, 减压蒸馏, 收集 80—82°C/3 mmHg 馏分, 重 80 g, 产率 77%, 结构证明为 3, 5-加成物, 3-三氯甲基三环 [2.2.1.0<sup>2,6</sup>] 庚烷,  $C_8H_9Cl_3$  (计算值: C, 45.43; H, 4.29; Cl, 50.28. 实测值: C, 44.67; H, 4.32; Cl, 50.76).  $\delta_H$ : 2.72(1H, s, 3-H), 2.32(1H, s, 4-H), 2.28, 1.23(2H, d,  $J=11$ Hz,  $2\times 5-H$ ) 1.35—1.47(5H, m, 1-H, 2-H, 6-H,  $2\times 7-H$ ) ppm.  $m/z$ : 209( $M^+$ ), 211(同位素峰); 173 $[M-HCl]^+$ , 175, 147 $[M-2HCl]^+$ , 149. 在质谱谱图中还发现极少量的 2:1 加成物,  $m/z$ : 327( $M^+$ ), 329(同位素峰); 291 $[M-HCl]^+$ , 293.

三、NTMB 光敏化  $CCl_4$  与 NBD 加成反应动力学 0.5 mL 实验一反应前的溶液, 置于石英核磁管中, 在低温 ( $-10^\circ\text{C}$  左右) 以 450 W 高压汞灯光照 (光源与反应器距离约 5 mm), 定时测定 NBD 中四个烯氢的减少, 结果如图 1 所示, 以化学位移  $\delta=6.66$  ppm 的峰高代表 NBD 浓度, 与时间作图得很好的直线关系. 实验证明为零级反应, 速度常数为  $3.28\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ .

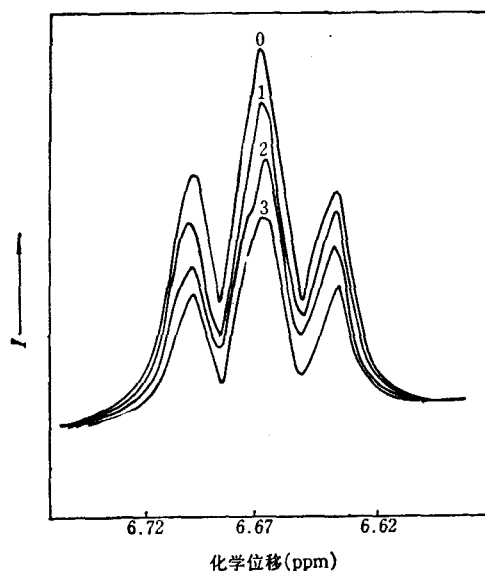


图1 光照时间(min)与化学位移强度  $I$  (代表烯氢含量)的关系

0—0 min; 1—15 min; 2—30 min; 3—45 min

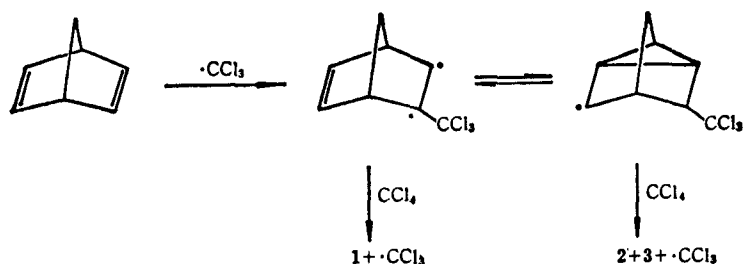
在我们的实验条件下, 决定反应速度的是敏化剂吸光的多少. 因为敏化剂同四氯化碳形成基态复合物, 实际上, 是该基态复合物吸光的多少和形成离子自由基对的效率决定反应速度. 因此, 在 NBD 转化率较低时, 反应速度与其浓度无关.

四、NDMN 光敏四氯化碳对 NBD 加成反应 在与实验三相同的条件下, 以等摩尔量的 NDMN 代替 NTMB, 光照 50 min 后 NBD 转化率约为 10%, 170 min 后约为 40%. 但以 NTMB 为敏化剂时, 反应速度则快得多, 光照 45 min NBD 转化率即达 40%.

五、多氯甲烷对 NBD 离子自由基加成反应量子产率的测定 入射光强为  $1.94\times 10^{-4}$  爱因斯坦/min, 以草酸铁钾露光计法测定. 透过光强用紫外分光光度计测定为零. 反应在 1 cm 厚的石英液槽中进行, 光源为 350 W 中压汞灯, 用  $ZWB_2$  滤光片滤去波长  $\lambda\geq 400$  nm 的光, 光照前以高纯氮排除氧, 反应温度约  $15^\circ\text{C}$ . 结果表明,  $CCl_4$  以 NTMB, NDMN, NTMN 为敏化剂, NBD 光敏化离子自由基加成反应的量子产率分别为  $5.01\times 10^{-3}$ ,  $3.74\times 10^{-3}$ ,  $1.56\times 10^{-4}$ , 而  $CHCl_3$  以 NTMB 为敏化剂, 其量子产率为  $2.19\times 10^{-3}$ .

## 讨 论

光敏化四氯化碳与 NBD 离子自由基加成反应机理 多氯甲烷与 NBD 离子自由基加成反应的机理已基本清楚. 以四氯化碳为例, 可概括如下.



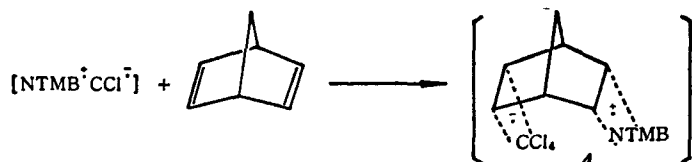
即在一般情况下,既可得到 2, 3-加成产物,又可得到 3, 5-加成产物。

Zefirov 等人<sup>[14]</sup>在研究 2, 4-二硝基苯基氯化硫对 NBD 的离子型加成反应中,只得到 3, 5-加成产物。

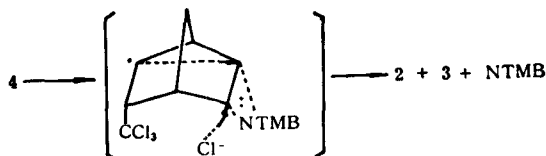
最近我们研究了多氯甲烷对 NTMB 光物理行为的影响<sup>[15]</sup>,发现四氯化碳可以非常有效地淬灭 NTMB 的荧光,其淬灭机理是通过基态复合物进行的。



光诱导形成的离子自由基对进一步与 NBD 反应,形成两性离子自由基对复合物 4。



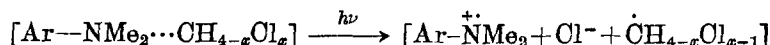
然后,该离子自由基复合物形成一个新的碳—碳键,同时游离出一个氯负离子,最终氯负离子进行亲核取代形成反应产物。



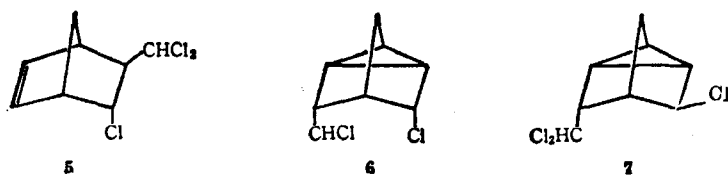
由于  $\text{Cl}^-$  离子顺式进攻有利,结果以 2 为主要产物。

反应量子产率测定,其数值为  $5.01 \times 10^{-3}$ ,远小于 1,这说明尽管是离子自由基类型反应,但并不是链反应。

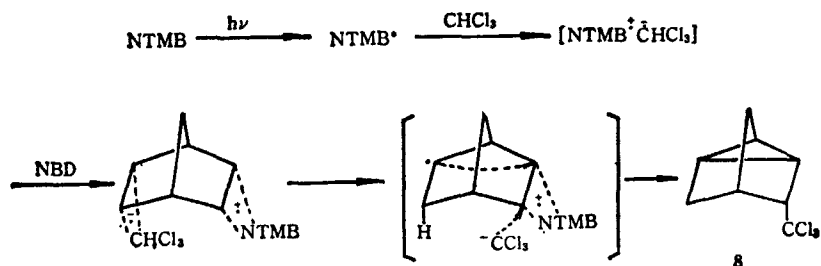
**NTMB 光敏化三氯甲烷与 NBD 加成反应机理** 实验证明,三氯甲烷和四氯化碳与 NBD 加成反应的速度相比较,前者要慢得多,大约是后者的五分之一。在研究三氯甲烷对 NTMB 的荧光淬灭中,发现两者之间没有基态复合物形成<sup>[15]</sup>。根据 Weller 公式<sup>[16]</sup>计算,NTMB 和三氯甲烷可以进行电子转移反应。Latowski 等人<sup>[17,18]</sup>在研究 *N*-取代芳胺在多氯甲烷中的光解反应时指出,中间体为电荷转移复合物。



在我们的实验条件下,NBD 显然可以看作多氯甲烷自由基的捕获剂。以三氯甲烷为例,假如上面的结论适用的话,应得到产物 5, 6 和 7。



事实上, 在我们的实验中并没有观察到它们当中的任何一个存在。因此, 我们提出如下反应机理, 即 NTMB 先受光激发形成激发态 NTMB\*, 然后与三氯甲烷形成电荷转移复合物。此电荷转移复合物进攻 NBD, 形成两性离子自由基复合物中间体, 在该复合物中间体中首先形成一个新的碳—氢键, 同时游离出三氯甲基负离子。最后由  $^-CCl_3$  进行亲核取代形成最终产物 8。



致谢: 高振衡教授对本文作了审阅, 并进行了有益的讨论, 谨致谢忱。

本文系中国科学院科学基金资助的课题。

### 参 考 文 献

- [1] Brace, N. O., *J. Org. Chem.*, **1962**, *27*, 3027.
- [2] Trecker, D. J.; Henery, J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 3204.
- [3] Davies, D. I.; Parfitt, L. T., *J. Chem. Soc. (C)*, **1967**, 2691.
- [4] Giese, B.; Jay, K., *Chem. Ber.*, **1977**, *110*, 1364.
- [5] Elzinga, J.; Hogeveen, H., *J. Org. Chem.*, **1980**, *45*, 3957.
- [6] Weller, A., "Beijing International Conference on Photochemistry", Institute of Photographic chemistry, Academia Sinica, Beijing, **1985**, p. 1.
- [7] Creed, D.; Caldwell, R. A., *Photochem. Photobiol.*, **1985**, *41*, 715.
- [8] Feng, X. -D. "Beijing International Conference on Photochemistry", Institute of Photographic chemistry, Academia Sinica, Beijing, **1985**, p. 226.
- [9] Were, W. R.; Lewis, C., *J. Chem. Phys.*, **1972**, *57*, 3546.
- [10] Weimer, R. F.; Prausnitz, J. M., *J. Chem. Phys.*, **1965**, *42*, 3643.
- [11] Perrins, N. C.; Simons, J. P., *Trans. Faraday Soc.*, **1969**, *65*, 390.
- [12] Goates, J. R.; Sullivan, R. J.; Ott, J. B., *J. Phys. Chem.*, **1959**, *63*, 589.
- [13] Hooper, H. O., *J. Chem. Phys.*, **1964**, *41*, 599.
- [14] Zefirov, N. S.; Sadovaja, N. K.; Akhmedova, R. S.; Bubakov, I. V.; Saraceno, N. D.; Struchkov, Y. T., *Zh. Org. Khim.*, **1980**, *16*, 580.
- [15] 樊美公, 杨海新, 齐秀蓉, 寿涵森, 待发表。
- [16] Rehm, D.; Weller, A., *Isr. J. Chem.*, **1970**, *8*, 259.
- [17] Latowski, T.; Zelent, B., *J. Org. Chem.*, **1979**, *44*, 3559.
- [18] Latowski, T.; Zelent, B., *Boc. Chem.*, **1977**, *51*, 1405; 1709.

## Photosensitized Ionic Radical Addition Reaction of Polychloromethane and Bicyclo [2.2.1]-2, 5-heptadiene

Yang Hai-Xing Zhou Ya-Lin Fan Mei-Gong\*

(*Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

### Abstract

Photosensitized ionic radical addition of bicyclo [2.2.1]-2, 5-heptadiene with chloroform and carbon tetrachloride was investigated with aromatic amines as sensitizer. The reaction has very good regioselectivity. Only 3, 5-addition products were obtained. A mechanism involving ionic radical complex intermediate was proposed.