邻位硝基取代芳香醛反常的光化学行为及其过程机理*

陈德文　周建威　田　秋　徐广智

（中国科学院化学研究所、分子动态及稳态结构国家重点实验室，北京 100080）

关键词　邻硝基芳醛、光化学、氮氧自由基、电子自旋共振

邻硝基苯甲醛作为标准闪烁剂和光化学量子效率测定的重要参比物质之一，其反常的光化学行为虽然为人们所注意，但迄今为止，其详细机理并不清楚。Tench[1]等人曾观察到其光化学反应中之 ESR 信号，但并未深入研究，而且对实验结果的解释也是错误的，我们用 ESR 技术详细研究了邻位硝基苯甲醛在紫外光作用下产生的光化学反应过程，得到了崭新的有趣结果，并研究了详细的机理过程。

一、实　验

芳香醛系 Aldrich 产品，于水/乙醇(5:1)混合溶剂中重结晶后使用。溶剂苯为 G.R. 级。所用光源为超高压汞灯，主波长为 360nm。试样浓度为 5×10^{-2}mol/L — 8×10^{-2}mol/L。ESR 谱用 ESP-300 型谱仪测定。所有试样在辐照和检测前均用高纯氮除 O_2。EPRCALC 程序被用于 ESR 谱的计算机模拟。

二、结果与讨论

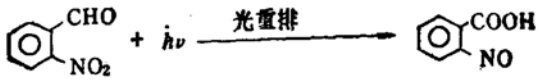
所得主要实验结果示于图 1 和图 2 中，结果表明，与其它芳醛截然不同，邻位有硝基取代的苯甲醛之光化反应表现出极为复杂的特征，并能直接观察到很强而又比较稳定的 ESR 信号，显然是多种自由基的迭加谱（图 1a），且随时间而呈现出不同程度的衰减变化。当经过 20—30h 后，最宽的实测 50 重峰（全宽为 35.60×10^{-4}T）即随之消失而剩下较窄的 45 重峰（全宽为 25.30×10^{-4}T）；再经过 60—80h 后，与之重迭的中央 27 重峰明显减弱，而后只剩下相对峰强比不再发生变化的 45 重峰（图 2），此表明中间的 27 重峰（全宽 19.35×10^{-4}T），系与之重迭的独立信号；最后所剩下的 45 重峰的相对峰强比为 1:4:6:4:5:16:24:16:10:24:36:24:11:20:30:20:10:20:30:10:11:24:36:24:11:20:30:20:10:20:30:20:11:24:36:24:10:16:24:16:5:4:6:4:1。由此可知，实际所观察到的为三种信号的重迭谱，此与 Tench[1]等所得的仅为一种自由基的结果不相同。同时已知邻硝基苯甲醛一经紫外辐照后易于发生光重排反应而生成邻亚硝基苯甲酸[2]，其量子效率恒定为 0.50。但是光重排产物 o-NO-C_6H_4COOH 本身显然不可能给出任何自由基信号，因而由观察到的自由基信号意味着必定有其它反应产

本文 1991 年 6 月 15 日收到。

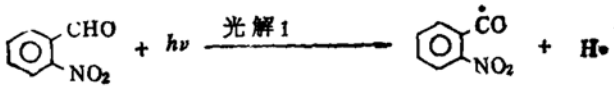
* 国家自然科学基金资助项目。

生以给出自由基.

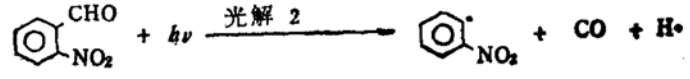
基于上述,我们认为除光重排反应(1)之外,还应有光解反应同时发生:



(1)

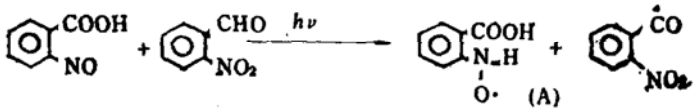


(2)

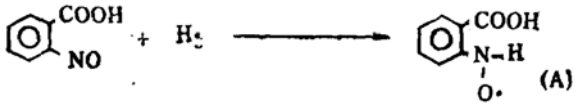


(3)

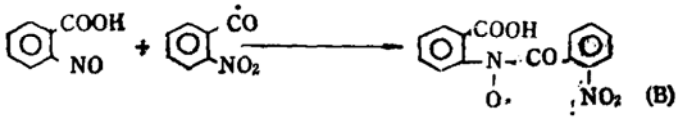
随之即发生如下的次级反应过程:



(4)



(5)



(6)



(7)

由此得到三种带未偶电子的氮氧化物(A)、(B)和(C). 其中氮氧自由基(B)可给出 27 重峰,此与实测相符,其裂分值为 $a_N^{\alpha} = 6.81 \times 10^{-4}T$, $a_H^{o,p} = 2.27 \times 10^{-4}T$, $a_H^{m} = 0.60 \times 10^{-4}T$. 而氮氧自由基(C)则由于有一个 α-N 及 4 个 o.p-H 和 4 个 m-H 与未偶电子相耦合, 本应给出 75 重峰,但由于高度重迭, 因此实际观察到仅 45 重峰, 为$(3 \times 5 - 4) \times 5 - 10 \times 1 = 45$, 其强度比与实测结果完全符合, 裂分值为 $a_N^{\alpha} = 6.84 \times 10^{-4}T$, $a_H^{o,p} = 2.37 \times 10^{-4}T$, $a_H^{m} = 0.63 \times 10^{-4}T$. 由 27 重峰之衰减变化可确知化合物(B)之存在. 而氮氧自由基 (A) 则本应有 54 重峰,因其有重迭, 故实测仅 50 或 52 重峰,其裂分常数值为 $a_H^{(N)} = 10.94 \times 10^{-4}T$, $a_N^{\alpha} = 8.02 \times 10^{-4}T$, $a_H^{o,p} = 2.94 \times 10^{-4}T$, $a_H^{m} = 1.07 \times 10^{-4}T$. 三种氮氧自由基之寿命和稳定性顺序为(C) > (B) > (A). 化合物(C)的寿命通常为 100—150h,(B)的寿命约为 50—70/h,(A)约为 20—40h. (A)的中心场与(B)和(C)的中心场相差 $0.88 \times 10^{-4}T$. 将(A)、(B)和(C)的计算谱按 1:1:2 的强度比例进行迭加拟合,所得结果与实测之原始迭加谱完全一致(图 1b),证明预测的反应机理过程(1)至(7)和加合物结构是符合实际的, 由此便很圆满地解释了邻硝基苯甲醛光化反应中 ESR 信号的来源和多种自由基的确切结构.

由上述可以得出明确的结论: 在紫外光作用下, 邻硝基苯甲醛在发生光重排反应的同时还发生了光分解并生成了活泼自由基, 而光重排产物邻亚硝基苯甲酸实际成了活泼自由基的捕捉剂,从而导致生成较稳定的自旋加合物, 因此 ESR 信号即系来源于光重排反应之后所发

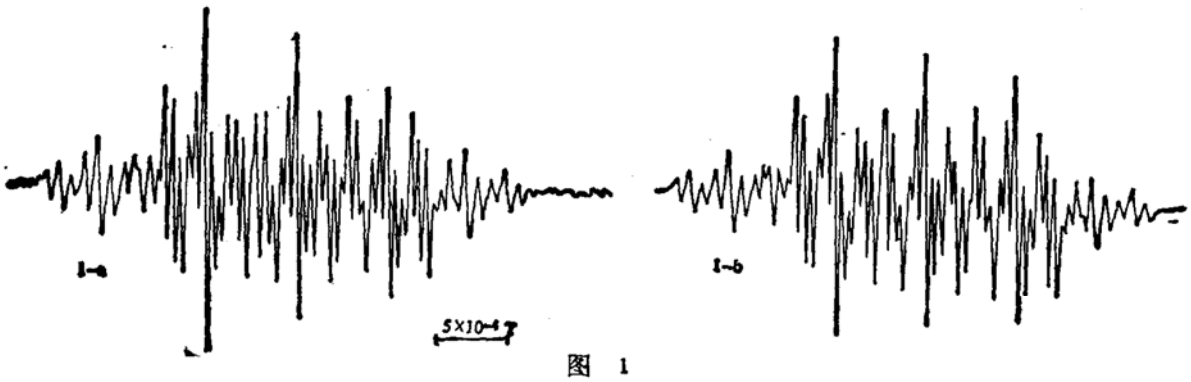


图 1

1-a. o-$NO_2C_6H_4CHO$ 的苯溶液经紫外辐照 10min 后之实测 ESR 谱；
1-b. (A + B + C) 之模拟谱

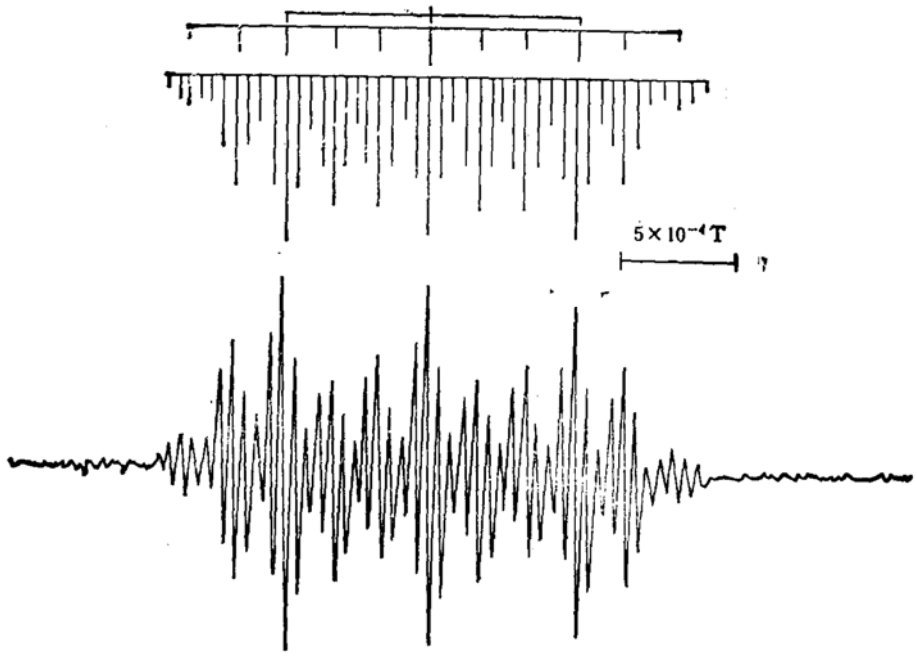


图 2 o-$NO_2C_6H_4CHO$ 苯溶液 uv 辐照 10min 再经放置 90h 后
测出的加合物 C 之 ESR 谱

生的次级反应的产物，即氮氧自由基。

2,4-二硝基苯甲醛的光化学反应行为也类似，仍是光重排过程与光解反应同时产生，但光解自由基中无芳基信号检出，只有 $NO_2HOOCC_6H_3$—N(O·)—H 和 $NO_2HOOCC_6H_3$—N(O·)—$COC_6H_3(NO_2)_2$ 的信号被观察到，此可能由于 2,4-二硝基苯甲醛的醛基—CHO 较难于脱除。

这些氮氧自由基特别是 o-$HOOCC_6H_4$N(O·)—H 和 o-$HOOCNO_2C_6H_3$N(O·)—H 之能较稳定地存在，可能是由于加合物内形成了氢键而使其稳定性增加所致。

参 考 文 献

[1] Tench, A. J. and Coppens, P., *J. Phys. Chem.*, 67(1963), 1378.
[2] Leighton, P. A. and Lucy, F. A., *J. Chem. Phys.*, 2(1934), 756; 760.