中 国 科 学
1984 年 2 月　　B 辑　　第 2 期

光敏剂存在下乙氧羰基甲烯对己烷的插入反应和己烷的光敏氧化

王葆仁　郑国琇
(中国科学院化学研究所，北京)

摘　要

本文对光敏剂二苯甲酮存在下，重氮乙酸乙酯光解所产生的乙氧羰基甲烯对己烷的插入反应进行了研究，并与无光敏剂时的插入反应进行了比较. 发现光敏剂的存在不影响插入产物性质和它们的分配比例. 同时，发现作为三线态猝灭剂的氧的存在对这些反应也没有影响. 这些实验结果表明，对己烷的插入反应是由单线态的乙氧羰基甲烯进行的. 对在二苯甲酮存在下己烷被空气光氧化的产物进行了仔细的分离和鉴定. 结果表明，得到的是 2-位和 3-位己基自由基偶联和氧化的产物，因此看来，伯位的己基自由基在进行偶联和氧化反应之前先要转位成热力学上比较稳定的仲位自由基.

前文[1]曾报道乙氧羰基甲烯对烷烃的插入反应，其中对己烷的插入反应系按下列方程式进行:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 + N_2CH-COOEt \xrightarrow{h\nu} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOEt \quad (I)$$

$$+ CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_2-COOEt}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \quad (II) \qquad + CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_2-COOEt}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3 \quad (III) \qquad (1)$$

辛酸乙酯 (I)，β-甲基庚酸乙酯 (II)，β-乙基己酸乙酯 (III) 分别为在己烷的 C^1 (或 C^6)，C^2 (或 C^5)，C^3 (或 C^4) 上的插入产物. 文中还引述了文献中关于甲烯对碳氢键的插入反应的两种不同的机理[2]. 其一认为进行插入反应的甲烯处于三线态(双自由基)，它通过抽取氢原子，形成两个自由基，然后这两个自由基再进行偶合，如:

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H + \cdot CR_2 \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot + \cdot CR_2H \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-CR_2H \qquad (2)$$

另一认为进行插入反应的是单线态 (1，1-偶极体) 的甲烯，它经由三中心中间体，再形成新键，如:

本文 1982 年 5 月 27 日收到，1983 年 3 月 4 日收到修改稿.

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H + :CR_2 \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}\!\!=\!\!H \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-CR_2H \qquad (3)$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CR_2$$

前文没有对这两种机理进行讨论，但曾指出单线态甲烯的插入反应，也可以经由抽取氢原子，形成离子对，再行联接，如：

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H + :CR_2 \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}\oplus + \ominus CR_2H \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-CR_2H \qquad (4)$$

本文的实验结果证明，乙氧羰基甲烯是以单线态对己烷进行插入反应的，至于插入的过程是经由途径 (3) 还是 (4)，尚须进一步研究.

我们在重氮乙酸乙酯的过量己烷溶液中加入等克分子的二苯甲酮，溶解后用高压汞灯进行光照，所得产物用色谱-质谱联用装置进行分离和鉴定，结果得到与前文所报告的无光敏剂存在时相同比例的插入产物，只是产率较低一些. 三种插入产物的含量分别是：辛酸乙酯 (I)-9%，β-甲基庚酸乙酯 (II)-14%，β-乙基己酸乙酯 (III)-11%. 此外，还得到许多副产物，其中有十二烷的三个异构体 (共 20%)，2-己醇(7%)，3-己醇(9%)，2-己酮 (11%) 和 3-己酮 (12%)，以及乙酸乙酯 (5%) 和丁二酸乙二酯 (2%).

实验证明了副产物中除了后两个以外，均为己烷光敏氧化的产物，和甲烯的存在与否无关.

一般认为，脂肪族重氮化合物在光敏剂二苯甲酮存在下的光解反应产生三线态的甲烯[3]. 可以设想，在光敏剂存在下重氮乙酸乙酯的光解主要得到三线态的甲烯，也有少量单线态的甲烯，从产物中能得到乙酸乙酯和丁二酸二乙酯，可以确实证明有三线态的甲烯存在，如下列方程式：

$$\cdot CHCOOEt + C_6H_{14} \longrightarrow \cdot CH_2COOEt + C_6H_{13}\cdot \qquad (5)$$

$$\cdot CH_2COOEt + C_6H_{14} \longrightarrow CH_3COOEt + C_6H_{13}\cdot \qquad (6)$$

$$2\cdot CH_2COOEt \longrightarrow \begin{matrix} CH_2—COOEt \\ | \\ CH_2—COOEt \end{matrix} \qquad (7)$$

但实验证明与己烷进行插入反应的是单线态的乙氧羰基甲烯，这是由于三线态甲烯与单线态甲烯存在着平衡，单线态消耗以后，三线态由于要维持平衡，可以转变为单线态，继续反应.

为了进一步证明进行插入反应是单线态甲烯，我们研究了氧对插入反应的影响. 并且对比了在空气或氮气氛下重氮乙酸乙酯在己烷中的光解反应，以及二苯甲酮存在下在空气或氮气氛下的反应. 以上四个实验结果得到同样的插入产物，它们的分配比例完全相同.

表 1　氧对插入反应的影响

C_6H_{14}: $N_2CH—COOEt$	Ph_2CO: $N_2CH—COOEt$	反应时间 (小时)	反应气氛	插入物的分配比例		
				(I)	(II)	(III)
80:1	0	8	空气	26	42	32
80:1	0	8	氮气	26	42	32
80:1	1:1	17	空气	25	42	33
80:1	1:1	17	氮气	25	42	33

由于氧是三线态的猝灭剂，上述结果清楚地表明是单线态的乙氧羰基甲烯对己烷进行插入反应的.

上述二苯甲酮的己烷溶液在空气中用光照射，实际上发生了己烷的光敏氧化反应，这些产物的生成可以用简式表示如下：

$$(C_6H_5)_2CO \xrightarrow{h\nu} [(C_6H_5)_2CO]^{T_1} \tag{8}$$

$$C_6H_{14} + [(C_6H_5)_2CO]^{T_1} \longrightarrow C_6H_{13}\cdot + (C_6H_5)_2\dot{C}{-}OH \tag{9}$$

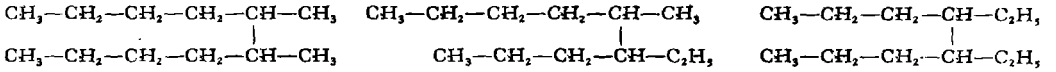
$$2C_6H_{13}\cdot \longrightarrow \underset{(IV)}{C_6H_{13}{-}C_6H_{13}} \quad (偶联) \tag{10}$$

$$C_6H_{13}\cdot + O_2 \longrightarrow C_6H_{13}O\cdot \tag{11}$$

$$C_6H_{13}O\cdot + C_6H_{14} \longrightarrow \underset{(V)}{C_6H_{13}OH} + C_6H_{13}\cdot \quad (氧化) \tag{12}$$

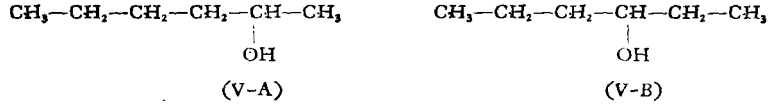
$$C_6H_{13}\cdot + O_2 \longrightarrow \underset{(VI)}{C_6H_{12}O} + \cdot OH \tag{13}$$

所得产物经质谱详细鉴定，其中十二烷含三个异构体：5，6-二甲基癸烷 (IV-A)，4-乙基-5-甲基壬烷 (IV-B) 和 4,5-二乙基辛烷 (IV-C).

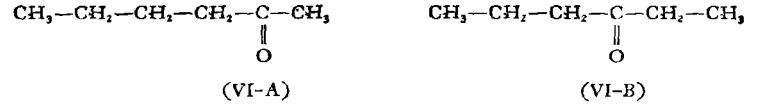


(IV-A) (IV-B) (IV-C)

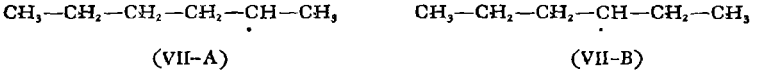
两个己醇是 2-己醇 (V-A) 和 3-己醇 (V-B)，两个己酮是 2-己酮 (VI-A) 和 3-己酮(VI-B)，显然，它们是来源于 2-己基 (VII-A) 和 3-己基 (VII-B) 两个自由基.



(V-A) (V-B)



(VI-A) (VI-B)



(VII-A) (VII-B)

有兴趣的是产物中没有发现从 1-己基的偶联或氧化产物，产物中没有正十二烷，1-己醇和己醛. 一般说来，末端碳原子最易受攻击，本来应当有较多机会使己烷产生伯位自由基，实际上却没有伯位产物，这可能是由于伯位自由基 1-己基在未遇到氧分子以前已转位成热力学上较稳定的仲位自由基，2-己基和 3-己基.

实 验 部 分

1. 乙氧羰基甲烯与己烷的反应 见文献[1].

2. 在二苯甲酮存在下乙氧羰基甲烯与己烷的反应 仪器装置同上[1]. 2 克重氮乙酸乙酯和 3.2 克二苯甲酮溶于 92 毫升己烷中，在装有迴流冷凝管的 250 毫升圆底瓶中用 700 瓦高

压汞灯照射，在反应过程中瓶壁逐渐附有白色固体，光照 17 小时，气体停止放出即结束反应.

3. 反应产物的鉴定　取出部分反应产物进行气相色谱 (PYE-104)/质谱 (AEI MS 50) 分析.

色谱条件：15% QF-1/Chromosorb G AW-DMCS (80—100 目)，3.7 米×1.5 毫米不锈钢柱；柱温 103°；氮气流速 18 毫升/分

质谱条件：电子能量 50eV；离子源温度 150°，界面温度，154°

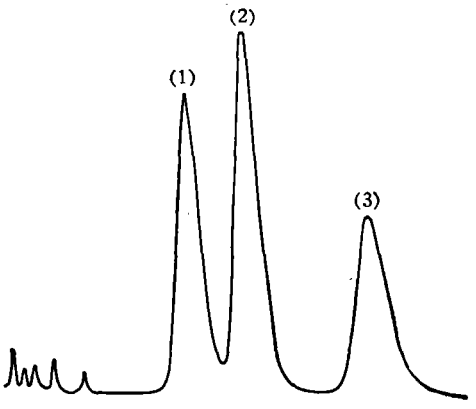


图 1　无光敏剂时乙氧羰基甲烯对己烷的反应产物的色谱图

无光敏剂和在光敏剂二苯甲酮存在下的光照反应产物的色谱图分别示于图 1，2.

在文献[1]中已经证明，重氮乙酸乙酯经直接光照产生的乙氧羰基甲烯对己烷的插入反应的主要产物是辛酸乙酯 (I)，β-甲基庚酸乙酯 (II)，β-乙基己酸乙酯 (III)，其它副产物量很少. 图 1 所示的三个峰就是这三种产物. 从图 2 可看出在光敏剂存在时，反应产物有较复杂的色谱图，其中 (9)，(10)，(11) 三个峰的质谱图与化合物 (III)，(II) 和 (I) 相符合，但产量仅占直接光照的三分之一. 除这三个峰外，前面

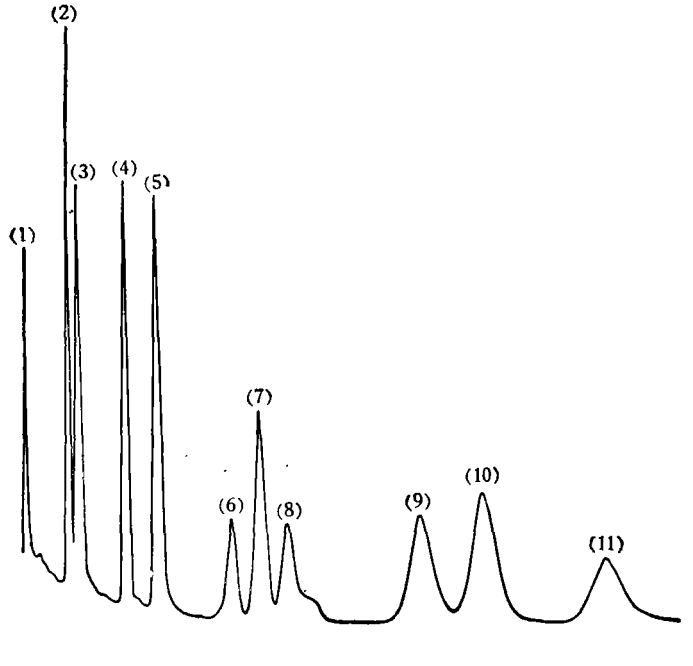


图 2　光敏剂存在下乙氧羰基甲烯对己烷的反应产物的色谱图

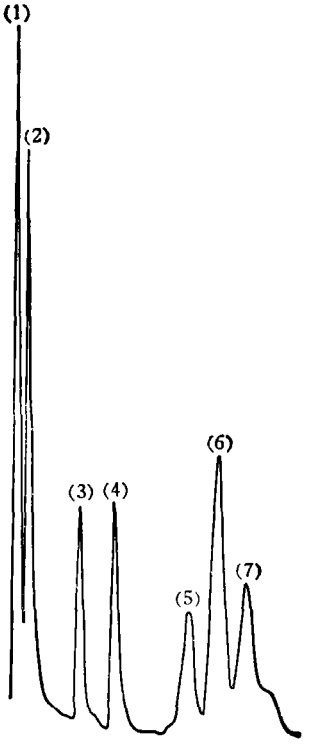


图 3　己烷光敏氧化产物的色谱图

还有(1)—(8)的八个峰. 我们从色谱-质谱联用分析鉴定出了这些峰,峰(1)为乙酸乙酯,峰(2)—(5)分别为3-己醇,2-己醇,3-己酮,2-己酮,即己烷的3位和2位的自由基的氧化产物. (6),(7)和(8)三个峰是十二烷的三种异构体,它们是这二种自由基的偶联产物,经质谱鉴定分别为4,5-二乙基辛烷,4-乙基-5-甲基壬烷和5,6-二甲基癸烷. 此外,我们用1-己醇和正十二烷的样品进行对照,在产物中没有鉴定出伯位己基自由基氧化和偶联的产物——1-己醇和正十二烷.

己烷在二苯甲酮存在下光敏氧化反应的产物的色谱图示于图3. 经色谱-质谱分析鉴定,图上的七个峰和图2中的峰(2)—(8)的七个峰完全一致,即峰(1)—(4)为3-己醇,2-己醇,3-己酮,2-己酮,峰(5)—(7)为十二烷的三个异构体. 当然没有乙酸乙酯.

美国普林斯顿大学化学系 Maitland Jones, Jr. 教授对手稿提出了有益的意见;中国科学院化学研究所质谱组的贺玉珍、徐梦山同志协助进行了色谱-质谱联用的测试工作,在此一并致谢.

参 考 文 献

[1] 王葆仁、郑国琇、王惠方,中国科学B辑,1982,5: 394.
[2] Kirmse, W., *Carbene Chemistry*, Academic Press, New York, 2nd Ed., 1971, **213.**
[3] Maitland Jones, Jr., et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **94** (1972), 7469.