中 国 科 学
1992年11月 B 辑 第11期

卤代芳烃与芳香化合物的光交联反应
——合成与机理 *

孟继本 付德超 申美芹 王永梅 贾文利 高振衡
（南开大学化学系，天津 300071）
王如骥 王宏根
（南开大学中心实验室，天津 300071）

摘 要

通过研究多种卤代芳烃与芳香化合物的光交联反应，总结出一种高选择性地合成联多芳香化合物的有效方法．同时合成了多种联多芳香化合物并以IR，^{1}HNMR，MS和元素分析数据确定了它们的结构．其中交联产物3-(1-萘基)香豆素的晶体结构由X射线四圆衍射法解出．进一步研究反应的位置选择性、取代基定位效应、溶剂效应、敏化与猝灭效应等，证明了激发三线态下按电子转移的反应机理．

关键词 卤代芳烃、芳香化合物、光交联反应、合成、机理

有机卤化物因其含有对紫外光敏感的C—X键，表现出丰富多变的光化学性质[1]．人们曾用光解法从有机卤化物制得多种自由基用于机理和合成方面的研究，曾以简便的方法合成含C—X键的有机化合物，然后利用C—X键反应性能研究新的化学反应类型以及合成具有特殊结构或特殊性质的化合物[2—5]．以5-卤代尿嘧啶代替胸腺嘧啶，将C—X键直接引入核酸中，然后利用它跟踪核酸的合成与代谢过程，进行染色体识别以及研究生物体的紫外线杀伤机理[6]．表明C—X键在光生物学研究、有机合成和机理研究中有着重要的作用．

我们研究了多种类型的卤代芳香化合物与芳香族化合物的光交联反应[3, 4, 7]；合成了通常热化学方法不易得到的系列联多芳香化合物；讨论了这类反应的产率，所得产物位置选择性，取代基定位效应；对光交联反应的机理也进行了初步探讨．

一、实 验

定量分析用美国Varian高压液相色谱议．X射线晶体结构分析在ENRAF-NONTUS CAD4四圆衍射仪上测定．量子产率在旋转木马上测定，用草酸铁钾露光计．氧化还原电位

1991-10-31 收稿，1992-06-04 收修改稿
* 国家自然科学基金资助项目

用循环伏安仪测出.

1, 3-二甲基-5-碘尿嘧啶, 1-甲基-3-卤喹啉酮-2, 3-卤香豆素分别按文献[8—10]制得, 柱层析和TLC分别用青岛300, GF_{254}硅胶.

1. 1, 3-二甲基-5-碘尿嘧啶(UI)与苯或取代苯(2a-2h)的光化学反应

1.0g (3.76mmol) 1, 3-二甲基-5-碘尿嘧啶(1)和100ml苯(或取代苯)的260ml乙腈溶液, 用400W高压汞灯照射12h. 用HPLC定出反应的产率, 溶剂和苯(或取代苯)减压除去, 残余物用柱层析分离(乙酸乙酯为展开剂), 所得产物在水中重结晶, 得无色针状晶体.

2. 1, 3-二甲基-5-碘尿嘧啶与取代苯(2i—2l)在敏化剂存在下的光化学反应

1.0g (3.76mmol) 1, 3-二甲基-5-碘尿嘧啶37.6mmol取代苯和0.01g二苯甲酮的260ml乙腈溶液如上所述照射12h, 减压除去溶剂和取代苯, 残余物用柱层析分离(展开剂为氯仿:乙腈:乙醚 =25; 5:3), 产物在乙醇中重结晶得无色晶体.

3. 4-碘三联苯与芳香化合物(6a—6e)的光反应

范例: 0.5g 4-碘三联苯和0.7g萘的300ml乙腈溶液, 用400W高压汞灯照射10h. 减压下除去溶剂, 残余物用柱层析分离(展开剂为乙酸乙酯:石油醚 =1:10), 得产物(7ab).

4. 1-甲基-3-卤喹啉酮-2与芳香化合物(6a—6d, 6f—6h)的光反应

范例: 1-甲基-3-碘喹啉酮-2(1.0g)在苯(170ml)和丙酮(160ml)中, 用15W低压汞灯照射66h. 除去溶剂, 剩余物用柱层析分离(乙酸乙酯:石油醚 =1:2)得产物(9).

5. 3-溴香豆素与芳香化合物(6a—6c, 6f—6j)的光反应

范例: 3-溴香豆素(1.125g, 5mmol)、萘(0.28g, 10mmol)溶于乙腈(200ml)和丙酮(100ml)中, 用15W低压汞灯照射55h. 除去溶剂, 柱层析分离(展开剂为乙酸乙酯:石油醚 =1:20), 得产物(7bb).

6. 量子产率的测定

按文中条件配好反应液, 再按文献[11]的方法配好草酸铁钾露光液, 取相同体积放入同样规格样品池中, 在旋转木马上用8W低压汞灯照射样品池20min. 然后用HPLC定量分析反应物和产物, 用紫外吸光光度法定量分析露光液, 按文献[11]的方法算出反应的量子产率.

7. 氧化还原电位的测定

配制1, 3-二甲基-5-碘尿嘧啶的甲醇饱和溶液, 用高氯酸四乙铵盐作支持电解质, 通氩气20min左右, 再放入铂电极测定氧化还原电位.

8. 3-(1-萘基)-香豆素的X射线晶体结构分析

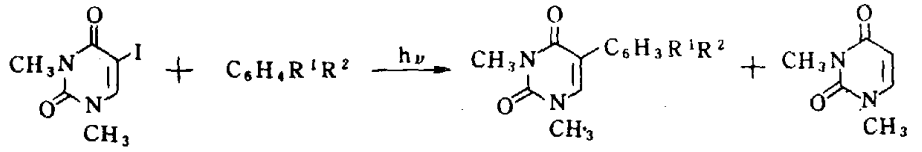
在装有石墨单色器四圆衍射仪上, 装上约0.5×0.5×0.5mm的无色3-(1-萘基)香豆素($C_{19}H_{12}O_2$)晶体, 以MoKα辐射, 在$2°<\theta<25°$的范围内, 以ω—2θ方式扫描共收集到2526个独立反射. 收集到的反射强度数据经Lp和经验吸收校正后, 还原为结构振幅, 结构用直接法解出, 在E图上找到非氢原子的坐标, 其余氢原子坐标在以后的差值Fourier合成中确定, 最终偏差因子为$R=0.087$.

晶体学数据如下: $C_{19}H_{12}O_2$, $M=272.31$; 空间群 $P2_1/n$; $a=6.221(1)$, $b=10.880(3)$, $c=20.066(4)$Å, $\beta=92.87(2)°$; $V=1356.4$Å^3, $Z=4$, $\mu=0.8$cm^{-1}, $F(000)=568$, $D_c=1.33$g/cm^3.

二、合成结果与结构

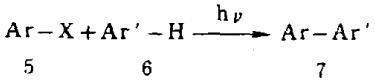
我们所研究1, 3-二甲基-5-碘尿嘧啶与多种取代苯间的光交联反应结果列于表1, 有关4-

碘三联苯(5a)与芳香化合物(6a— 6e);3-溴香豆素(5b)与芳香化合物的(6a— 6c, 6f-- 6j);3-卤喹啉酮-2(5Cl— 5C2)与芳香化合物(6a— 6d, 6f— 6h)光交联反应的结果列于表 2.



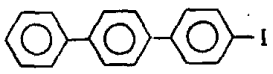
1(UI)　　2(ArH)　　3(UAr)　　4(UH)

a. $R^1=R^2=H$; b. $R^1=CH_3$, $R^2=H$; c. $R^1=C_2H_5$, $R^2=H$; d. $R^1=OCH_3$, $R^2=H$; e. $R^1=Cl$, $R^2=H$; f. $R^1=R^2=O\text{-}CH_3$; g. $R^1=R^2=m\text{-}CH_3$; h. $R^1=R^2=p\text{-}CH_3$; i. $R^1=R^2=p\text{-}OCH_3$; j. $R^1=Cl$, $R^2=p\text{-}CH_3$; k. $R^1=CH_3$, $R^2=p\text{-}Bu\text{-}t$; l. $R^1=R^2=p\text{-}Cl$

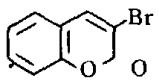


5　　6　　7

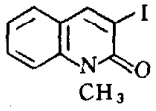
5a



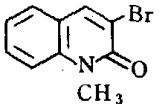
5b



5c1



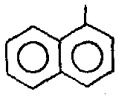
5c2



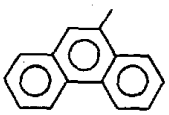
6a



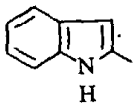
6b



6c



6d



6e



6f



6g



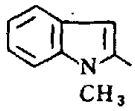
6h



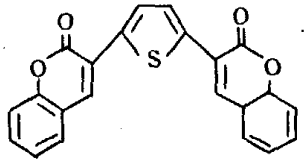
6i



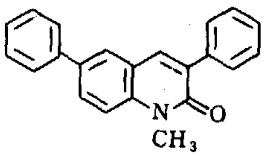
6j



8



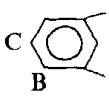
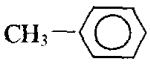
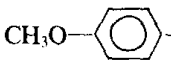
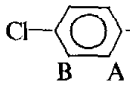
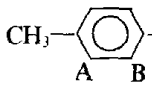
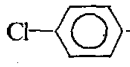
9



从表 1 结果可以看出:1)UI 与多种取代苯(2)发生光交联反应得到 5-芳基-1, 3-二甲基尿嘧啶衍生物(UAr),且产率较高(39—91%); 2)UI 同单取代苯的光交联反应所观察到的定位效应,例如甲苯(O:m:p=7:3:0)与普通的自由基定位效应($O/2>P>m/2$)不同,表现出比较高的邻、间定位效应;3)三线态敏化剂有利于提高反应的产率.

从表 2 的结果可以看出:1)多种卤代芳香化合物和芳香化合物在上述情况都能发生光交

表 1 产物异构体分布和产率

产物	取代苯	3 产率(%)[a]	异构体分布[b] A%	B%	C%	4 产率(%)[a]
3a		91	无异构体			3.7
3b		72	70	30	0	16.6
3c		57	37	63	0	35
3d		80	100	0	0	7.3
3e		93	100	0	0	3
3f		48	44	56	/	36
3g		40	0	69	31	31
3h		78	无异构体			21
3i		70[c]	无异构体			20
3j		54[c]	62	38	/	28
3k		48[c]	100	0	/	20
3l		39[c]	无异构体			18

a)用 HPLC 测出，b)产物的结构鉴定及异构体确认参考文献[2]，c)二苯甲酮敏化的产率

联反应；2)除苯的衍生物外，杂环化合物和它们的衍生物也能发生光交联反应；3)光交联反应表现出强的位置选择性，往往只生成单一产物；4)光交联反应对于合成具有特殊结构或特殊性质的化合物是非常重要的，所得到的一系列芳烃化合物用热化学方法是得不到的.

在 3-溴香豆素同噻吩反应的情况下，3-(2-噻吩基)香豆素(7bg)产率很低，而主要产物是 2:1的交联产物(8). 这可能是由于噻吩具有比较高的反应活性，生成的(7bg)又进一步与(5b)反应，生成 2:1 交联产物 8. 而在3-碘-1-甲基喹啉酮(5c1)苯存在下的乙腈溶液的光反应，除了得到一个通常地 3-芳基化产物外，还得到一个(5c1)6 位氢被苯取代的新奇产物(9)，9 形成的机理有待进一步探讨.

上述大部分产物的结构是通过红外、核磁、质谱和元素分析等方法进行表征的，对产物(7bb)进行了 X 射线晶体结构解析，图 1 是(7bb)的 ORTEP 图，表 3 是(7bb)原子分数坐标及等当热参数.

表 2　其它类型光交联反应的结果[a)]

原料 (5)	原料 (6)	溶剂	光照时间 (h)	产物 (7)	产率 (%)	原料 (5)	原料 (6)	溶剂	光照时间 (h)	产物 (7)	产率 (%)
5a	6a	乙腈	10[b)]	7aa	70	5b	6i	乙腈	30	7bi	51
5a	6b	乙腈	10[b)]	7ab	44	5b	6j	乙腈	24	7bj	48
5a	6c	乙腈	10[b)]	7ac	40	5c1	6a	乙腈	66	9	36
5a	6d	乙腈	10[b)]	7ad	57	5c1	6c	丙酮	77	7c1c	20
5a	6e	乙腈	10[b)]	7ae	66	5c1	6j	乙腈	36	7c1j	49
5b	6a	乙腈	55	7ba	56	5c2	6b	丙酮	36	7c2b	26
5b	6b	乙腈/丙酮	50	7bb	81	5c2	6c	丙酮	70	7c2c	15
5b	6c	乙腈/丙酮	50	7bc	87	5c2	6f	丙酮	24	7c2f	38
5b	6f	乙腈	30	7bf	9.4	5c2	6g	乙腈	48	7c2g	17
5b	6g	乙腈	30	7bg/8	1.5/48	5c2	6h	乙腈	24	7c2h	59

a) 产物结构鉴定看参考文献[3, 4, 7], b) 反应用 400W 高压汞灯照射

表 3　原子分数坐标及等当热参数

原子	x	y	z	B(Å^2)
O1	0.3395(6)	0.1395(4)	0.9843(2)	3.73(8)
C2	0.3159(9)	0.2195(5)	0.9311(3)	3.5(1)
C3	0.1287(8)	0.3000(5)	0.9299(3)	3.1(1)
C4	−0.0170(9)	0.2873(5)	0.9755(3)	3.5(1)
C5	−0.149(1)	0.1766(6)	1.0748(3)	4.4(1)
C6	−0.119(1)	0.0843(6)	1.1228(3)	4.7(1)
C7	0.062(1)	0.0112(3)	1.1211(3)	4.2(1)
C8	0.219(1)	0.0299(5)	1.0764(3)	4.1(1)
C9	0.1842(9)	0.1225(5)	1.0289(3)	3.1(1)
C10	0.0025(9)	0.1962(5)	1.0278(3)	3.1(1)
O2	0.4541(7)	0.2162(4)	0.8912(2)	4.9(1)
C11	0.0982(9)	0.3866(5)	0.8728(3)	3.2(1)
C12	−0.080(1)	0.3743(6)	0.8311(3)	4.0(1)
C13	−0.114(1)	0.4490(7)	0.7757(3)	5.1(2)
C14	0.031(1)	0.5372(6)	0.7614(3)	5.4(2)
C15	0.367(1)	0.6506(6)	0.7903(4)	6.2(2)
C16	0.543(1)	0.6677(6)	0.8320(4)	6.6(2)
C17	0.576(1)	0.5946(6)	0.8891(4)	5.9(2)
C18	0.433(1)	0.5027(5)	0.9026(3)	4.2(1)
C19	0.2506(9)	0.4806(5)	0.8597(3)	3.5(1)
C20	0.215(1)	0.5564(5)	0.8039(3)	4.3(1)

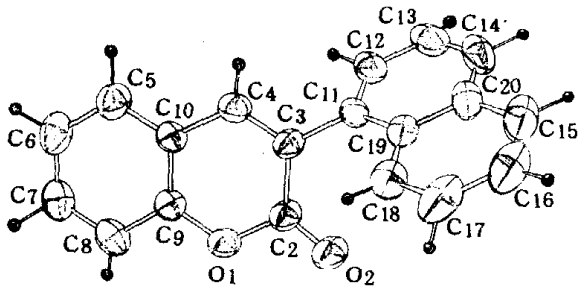


图1　3-(1-萘基)香豆素的 ORTEP 图

以上所述,卤代芳烃与芳香化合物的光交联反应,是一个具有操作简便,合成收率较高和位置选择性较好的合成复杂联多芳香化合物的有效方法.

三、机理的讨论

我们以 1, 3-二甲基-5-碘尿嘧啶(UI)与苯及其衍生物(ArH)的光交联反应为模型,研究了这类反应的机理.

在紫外光照射下,(UI)形成尿嘧啶自由基(U·)已通过 ESR 和其它方法得到证明[12]. 这一交联反应一种可能的机理是自由基反应,但 UI 同甲苯等的光交联反应(O:m:p=7:3:0)邻、间位定位有很高的位置选择性,有别于自由基取代的定位效应($0/2>P>m/2$). 按上述结果,它不是 UI 自由基直接进攻的历程.

表4 反应的溶剂效应[a)]

溶剂	甲醇	乙腈	1, 4-二氧六环	四氢呋喃
ε	32.7	37.5	2.21	7.58
φ_I[b)]	1.20	1.00	0.83	0.65
φ_P	0.37	1.00	0.16	0.05
φ_H	1.40	1.00	2.10	2.00

a) UI 的初始浓度[UI] $=2\times10^{-3}$ mol/L; 溶剂/苯 =7:1 (V/V), b) φ_I 为 UI 光解的相对量子产率; φ_P 为形成 UAr 的相对量子产率; φ_H 为生成 UH 的相对量子产率, ε 为溶剂的介电常数(20°C)

表5 苯的浓度变化对反应的影响[a)]

乙腈/苯	0/1	1/1	3/1	7/1	15/1	31/1	63/1	127/1
φ_I[b)]	0.042	0.042	0.041	0.040	0.038	0.036	0.033	0.031
φ_P	0.030	0.027	0.022	0.019	0.017	0.013	0.010	0.008
φ_H	0.010	0.014	0.018	0.020	0.021	0.022	0.023	0.024

a) φ_I, φ_P 和 φ_H 为量子产率绝对值, b) UI 的浓度[UI] $=2\times10^{-3}$ mol/l, 乙腈/苯为体积比

UI 同苯的光交联反应在多种溶剂中进行,结果列于表 4 中,如表 4 中所表明的随着溶剂极性的降低,(UI)光解的量子产率(φ_I)随之减少,UH 形成的量子产率随着极性减少而增加,产物(UAr)生成的量子产率(φ_P)显著降低. 说明产物(8)的生成可能经过一极性过渡态,至于副产物(4)的量子产率(φ_H)的增加显然是由于溶剂给氢能力的增加所致.

苯浓度的变化对量子产率的影响,在乙腈溶液中进行了研究,结果总结在表 4. 当反应以苯为溶剂时,生成交联产物(3)是主导反应($\varphi_P>\varphi_H$). 在此,苯几乎吸收了全部入射光(根据消光系数算出 >99%),表明苯的激发以生成交联产物为主. 随着苯的浓度降低,φ_P 小而 φ_H 大,当苯浓度很低时(此时 UI 得到了更多的光子),副反应转化为主导反应($\varphi_H>\varphi_P$),这是因为苯浓度变稀导致(UI)和苯接触几率变小,另一方面,更重要的原因可能是(UI)受激不易与苯发生交联反应,这样副反应就失去了竞争对象,φ_H 自然变大.

氧气、四氰基乙烯和敏化剂对反应的影响,结果示于表 5, 从表 5 可以看出,这种反应为三线态敏化剂所敏化,即敏化剂的加入导致 φ_I 和 φ_P 增大 φ_H 减少,表明(UI)的激发三线态可反应生成产物(UAr),而副产物(UH)则是所生成的单线态物(见图 2).

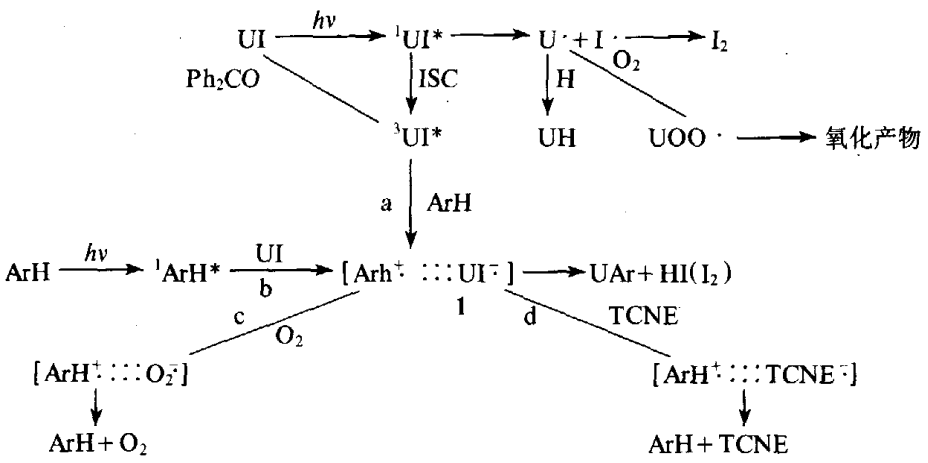


图2 UI 同 ArH 反应的历程图

氧气作为一种自由基捕捉剂,对反应也有显著影响. 在反应体系中通入氧气,φ_I 增大、φ_P 减少,φ_I 的增大可能是由于氧气氧化了(UI)光解产物的自由基(U·);φ_P 的减小可能是氧气通过电子转移过程猝灭了激发态的苯(图 2). 我们用 Rehm-Weller 方程计算了这一猝灭过程的自由能转化,结果 $\Delta G<0$. 作为一个良好的电子受体,TCNE 可以完全终止产物(UAr)的生成.

综合以上结果,我们认为反应经过一个光引发的电子转移过渡态,生成产物(3). 上述氧气和 TCNE 对反应的猝灭现象已经间接地证明了这一过渡态的存在. (UI)和苯反应混合物紫外吸收光谱的加和性,排除了它们在基态时形成复合物的可能性.

整个反应的机理汇总于图 2, 对于步骤 a, 其 $\Delta G^{\neq}=+12.86$ kcal/mol (UI: $E_T=3eV$[1], $E_{red}=-1.2V$);对于步骤 b, 其 $\Delta G^{\neq}=-15.7$kcal/mol (UI: $E_{red}=+1.80V$; 苯: $E_s=4.17eV$, $E^0(M^*/M^0)=-2.29V$). 按照 Marcus 理论[13],以上两种途径均是热力学允许的,但前者难以进行,而后者则较容易,这正与实验结果相吻合. 对于步骤 c 和 d,由于 O_2 和 TCNE 的还原电位远远低于(UI),反应理当可被猝灭. 溶剂极性的增大可以增加电子转移过渡态的稳定性,必然导致 φ_P 增大.

据此(机理),反应中的定位效应可理解为,由于稳定过渡态的存在,反应物结合时将有充分的时间来选择活性最高的位置,从而表现了强的定位效应. 而自由基反应的定位效应则受统计因子的控制. 从另一侧面支持了这一机理.

我们对文中所列的其它几类光交联反应也分别进行了机理探讨,有关结果同样支持这一机理(见表 6).

表 6　氧气、四氰基乙烯和敏化剂对反应的影响[a)]

	二苯酮[b)]	氮气	空气	氧气	四氰基乙烯[c)]
φ_I	0.064	0.042	0.044	0.050	0.010
φ_P	0.047	0.019	0.017	0.009	0.000
φ_H	0.009	0.022	0.008	0.001	0.008

a) UI 的初始浓度为 $[UI]=2\times10^{-3}$ mol/L; 乙腈/苯 =3/1 (V/V), b) $[Ph_2CO]=1\times10^{-4}$ mol/L, c) $[TCNE]=1\times10^{-4}$ mol/L

综上所述,初步说明卤代芳香烃与芳香化合物的光交联反应是以激发芳香化合物为主,按电子转移机理进行的.

参　考　文　献

[1] a) Sharma, R. K. & Kharsch, N., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **7**(1968), 36; b) Kropp, P. J., *Acc. Chem. Res.*, 1984, 17, 131. c) Sammes, P. G., *Chemistry of the Carbon-Halogen Bond*, John Wiley & Sons, New York, 1973, Chapter 11.

[2] 孟继本等,化学学报,**46**(1988), 390.

[3] 孟继本等,感光科学与光化学, 1989, 1, 42.

[4] Meng, Ji-ben et al., *Synthesis*, 1990, 8, 719.

[5] Saito, I. et al., *Tetrahedron Letters*, 1980, 21, 2183.

1) UI 三线态能量通过敏化试验估得

[6] Matsuura, T. et al., *Pure Appl. chem.*, **52**(1980), 2705.
[7] 孟继本等, 科学通报, **36**(1991), 12: 907.
[8] Davidson, D., Baudisch, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **48**(1926), 2379.
[9] Perkin, W. H. J. & Robison, R., *J. Chem. Soc.*, **103**(1973), 1913.
[10] Ghiya, R. J. & Marathey, M. G., *J. Indian Chem. Soc.*, **42**(1965), 229.
[11] Steven, S. M., *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker INC., New York, 1973, 119.
[12] Kuwabava, M. et al., *Int. J. Radiat. Biol. Relat. Slud. Phys. Chem. Med.*, **39**(1981), 491, *Chem. Abstr.*, **25** (149352K), 1981.
[13] Eberson, L., *Advances is Physical Organic Chemistry* (Eds. Gold, V. & Bethll, D.), Academic Press, London, 1982, 79.