

# 胡椒基类化合物与苯醌光反应的 CIDNP 研究

王 婷 严宝珍

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

**摘 要:** 光照的<sup>1</sup>H 化学诱导动态核极化(CIDNP)技术用于研究胡椒基类化合物与苯醌的光化反应。Photo-CIDNP 谱上胡椒基的亚甲基质子(—O—CH<sub>2</sub>—O—)在氘乙腈中产生发射极化信号,在氘苯中产生增强吸收信号,证实了在乙腈和苯中分别形成“溶剂分离离子化自由基对(SSIP)”和中性的半醌-苯并间二氧杂环戊烯自由基对(RP)。在氘苯中,产物三苯基原甲酸酯衍生物的次甲基质子的异常增强吸收,表明该产物由中性自由基对(RP)形成。

**关键词:** CIDNP;胡椒基类化合物;苯醌;自由基反应

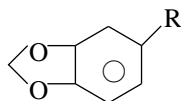
**中图分类号:** O 644.11

苯醌(benzoquinone, BQ)具有<sup>\*</sup>较低的激发三重态,同时又是很强的电子受体,它和带有供电子基团的化合物如烯烃、杂环、芳胺等的光诱导反应得到了广泛的研究<sup>[1]</sup>。激发态<sup>3</sup>BQ<sup>\*</sup>与电子供体的光化反应常涉及电子转移过程(SET)。溶剂的极性直接影响到中间体的形成及参与反应的历程。在极性溶剂(如乙腈)中,BQ 通常作为电子受体,使电子供体化合物产生阳离子自由基。此时,反向电子转移和三重态离子自由基对的离解占支配地位,中间体系为溶剂分离离子化自由基对。在非极性溶剂(如苯)中,由于非极性溶剂不利于极化激基复合物的离子化和紧密离子对的进一步离解,BQ 和电子供体化合物易发生分子间反应。此时,BQ 作为反应物参与化学键的形成,中间体系为中性自由基对(PR)。本文利用 Photo-CIDNP 技术研究了 BQ 与电子供体化合物苯并间二氧杂环戊烯(简称胡椒基)及其衍生物在苯和乙腈中不同的反应中间体和反应历程。

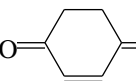
## 1 实验部分

### 1.1 实验样品

实验样品主要由南京大学化学系有机光化学组提供,胡椒基类化合物共有如下 10 种



R 为 H, CN, Br, NO<sub>2</sub>, CHO, COCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, CH=CHCOCH<sub>3</sub>, CH=CHCOPh, CH=N—Ph 等取代基。

苯醌()为棕黄色结晶,样品均经过纯化,并通过元素分析、核磁共振、红外、质谱测试验证结构。所用的氘试剂 CD<sub>3</sub>CN 和 C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 由北京化工厂出品。

### 1.2 仪器及 CIDNP 光路装置

实验装置由 NMR 谱仪和附加的紫外光源部分组成。波谱仪为 BRUCKER 公司的 AC-80 核磁共振波谱仪,备有<sup>1</sup>H 的 CIDNP 专用探头,探头温度为 30℃,谱宽 1 000 Hz,脉冲宽度 1.8 μs (约 30°)。紫外光源采用 CXQ-4000 W 高压球形汞氙灯(上海亚明灯泡厂出品),光路经石英透镜两次聚焦后由石英棒导入探头,垂直照射到探头内核磁管上。

### 1.3 CIDNP 实验

在 5 mm 样品管中,将 BQ (约 0.02 mmol) 和胡椒基类化合物 (约 0.02 mmol) 溶解于 0.5 mL CD<sub>3</sub>CN 或 C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 溶剂中。样品通 4 min 氮气除氧后,迅速放入 NMR 谱仪中,锁场后,采用自编程序连续采样。

## 2 结果与讨论

### 2.1 BQ 与胡椒基类化合物在乙腈中的反应

以取代基为 H 的化合物和 BQ 的 Photo-CIDNP 实验为例,说明这一系列化合物的极化现象。BQ (约 0.02 mol/L) 和取代基为 H 的化合物 (约 0.02 mol/L) 在氘乙腈溶剂中光照前和光照过程中的<sup>1</sup>H-

NMR 谱图如图 1 所示。取代基为 H 的化合物的亚甲基质子在  $\delta = 5.92$  处产生强的发射极化信号 (emission, E)。

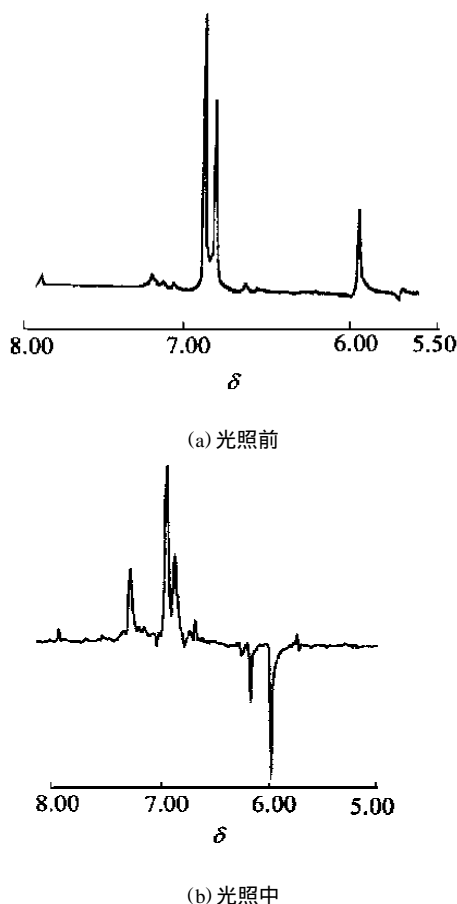
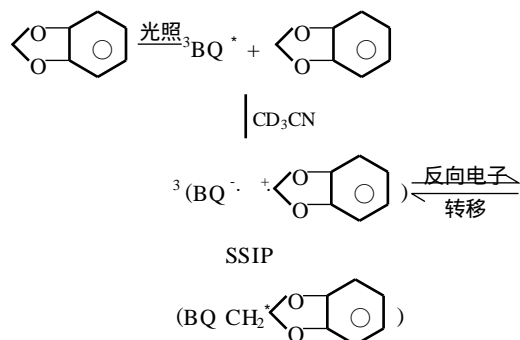


图 1 苯醌 (约 0.02 mol/L) 和取代基为 H 的化合物 (约 0.02 mol/L) 在氘乙腈中的  $^1\text{H-NMR}$

Fig. 1  $^1\text{H-NMR}$  of BQ (about 0.02 mol/L) and compound with H substituent group (about 0.02 mol/L) in  $\text{CD}_3\text{CN}$

作 BQ 在  $\text{CD}_3\text{CN}$  中的对照谱, 确定  $\delta = 6.79$  归属 BQ,  $\delta = 5.92$  归属取代基为 H 的化合物的亚甲基质子,  $\delta = 6.85$  为取代基为 H 的化合物的芳环氢。假设 BQ 和取代基为 H 的化合物在乙腈中光反应历程如下



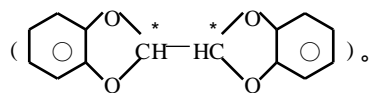
BQ 受到光激发形成激发三重态  ${}^3\text{BQ}^*$ ,  ${}^3\text{BQ}^*$  与电子给体取代基为 H 的化合物发生电子转移, 得到溶剂分离离子化自由基对 (SSIP), 离子对在溶剂笼内发生反向电子转移, 得到极化产物。在  $\delta = 5.92$  处观察到的取代基为 H 的化合物的二氧亚甲基质子 ( $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) 的发射峰, 可以用决定 CIDNP 极化相位的定性规则——Kaptein 规则获得圆满的解释。对净极化有

$$\text{net}(i) = \mu \quad gA_i = \begin{cases} + & (\text{增强吸收 A}) \\ - & (\text{发射 E}) \end{cases}$$

式中:  $\mu$  为多重度因子, 表示自由基对前体的自旋多重度, 三重态前体和 F 对取“+”, 单重态前体取“-”; 为产物类型因子, 笼产物取“+”, 笼外产物取“-”;  $g = g_a - g_b$  ( $a, b$  为自由基), 令  $i$  核在  $a$  上;  $A_i$  为核的超精细分裂常数;  $\text{net}(i)$  表示极化的相位, 为“+”时应显示增强吸收 (A), 为“-”时显示发射 (E)。

在氘乙腈中, 极化的取代基为 H 的化合物是由溶剂分离离子化自由基对 (SSIP) 笼内反向电子转移产生的 ( $\mu$  和  $g$  都为正); 取代基为 H 的化合物的阳离子自由基的  $g$  因子略小于  $\text{BQ}^{\cdot-}$  的  $g$  因子<sup>[2]</sup>,  $g$  为负; 取代基为 H 的化合物的阳离子自由基的亚甲基质子与孤电子的  $A_i$  为正值<sup>[2]</sup>,  $\text{net}(i)$  为负, 与取代基为 H 的化合物的亚甲基质子在  $\delta = 5.92$  处产生强的发射极化信号相符合。

事实上, 在一系列不同取代基的胡椒基类化合物中都观察到了亚甲基质子的发射极化信号, 见表 1。在  $\delta = 6.11$  处也观察到了发射极化信号, 考虑到它的化学位移在较低场, 认为可能是取代基为 H 的化合物的二聚体极化产物



## 2.2 BQ与胡椒基类化合物在苯中的反应

溶剂的极性对于自由基对的形成有着重要的影响, 因此, 在与氘乙腈同样的条件下作了 BQ 与胡椒基在非极性溶剂苯中的 Photo-CIDNP 实验, 以寻求其与在乙腈中的差异。BQ (约 0.02 mol/L) 和取代基为 H 的化合物 (约 0.02 mol/L) 在苯溶剂中光照前和光照过程中的  $^1\text{H-NMR}$  谱图如图 2 所示。

与在氘乙腈中相反, 在苯中取代基为 H 的化合物的亚甲基质子在  $\delta = 5.31$  呈现异常的增强吸收信号 (A)。BQ 与取代基为 H 的化合物在苯中

经历了一个与在乙腈中不同的反应历程：

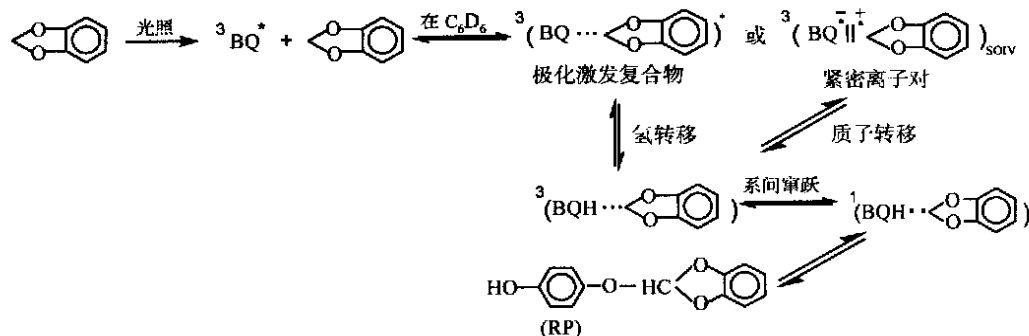
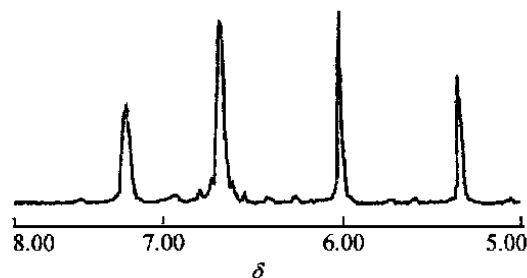


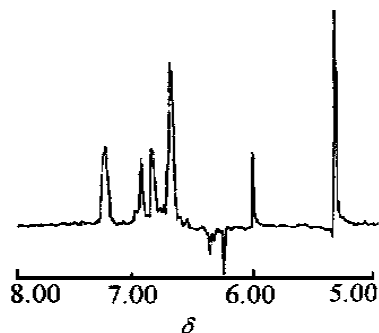
表 1 CIDNP 实验结果  
Table 1 Results of CIDNP

结构	试剂	(极化)		归属
		发射	吸收	
	CD <sub>3</sub> CN	5.90		亚甲基
	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>		5.32	亚甲基
	CD <sub>3</sub> CN	6.23		亚甲基
	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	7.35		芳基
			—	
	CD <sub>3</sub> CN	2.25		水
		6.61		亚甲基
	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	7.25		芳基
			5.17	亚甲基
	CD <sub>3</sub> CN	6.3		亚甲基
		7.4		芳基
	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>		—	
	CD <sub>3</sub> CN	6.23		亚甲基
		7.35		芳基
			9.9	醛基
	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>		5.17	亚甲基
	CD <sub>3</sub> CN	6.2		亚甲基
		7.32		芳基
	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>		2.06	甲基
	CD <sub>3</sub> CN	5.9		亚甲基
	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	5.96		BQ 芳基
	CD <sub>3</sub> CN	6.26		亚甲基
	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>		—	
	CD <sub>3</sub> CN	6.08		亚甲基
	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	6.30		
	CD <sub>3</sub> CN	6.3		亚甲基
	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>		—	

在非极性溶剂如苯中,  $^3\text{BD}^*$  和取代基为 H 的化合物相互电子转移形成极化的活化络合物或紧密离子自由基对 (CIP), 不能进一步离解为“溶剂离解的离子自由基对 (SSIP)”。CIDNP 的自由基理论



(a) 光照前



(b) 光照中

图 2 苯醌 (约 0.02 mol/L) 和取代基为 H 的化合物 (约 0.02 mol/L) 在氘苯中的  $^1\text{H}$ -NMR

Fig. 2  $^1\text{H}$ -NMR of BQ (about 0.02 mol/L) and compound with H substituent group (about 0.02 mol/L) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

要求自由基对中自由基间的距离只有大于  $6 \times 10^{-8}$  cm, 自由基之间的交换作用才消失, 产生核极化<sup>[3]</sup>。这就要求形成的离子对的紧密程度与 SSIP 或自由离子相类似。苯溶液不能形成离散程度如此之高的离子对, 没有观察到由离子自由基对中间体产生的极化信号。但是, 苯中活化络合物经氢转移或 CIP 经质子转移形成的中性三重态自由基对 (RP), 它可以进一步离散, 产生极化。任意扩散的自由基重新碰撞也能形成三重态自由基对, 其也会产生同样的极化。在这种情况下, 极化的取代基为 H 的化合物

是由中性三重态自由基对笼内氢原子反转产生的 ( $\mu$  和  $\sigma$  都为正),  $g$  仍为负, 根据 Kaptein 规则, 中性自由基对中取代基为 H 的化合物的次甲基质子与未偶电子的超精细分裂常数 (hfc) 为负, 使其呈现增强吸收的极化信号。

在图 2(b) 中, 还观察到  $\rho = 6.63$  的异常增强吸收的极化信号, 这是由产物三苯基原甲酸酯的次甲基质子极化产生的, 该化学位移与相同溶剂下纯三苯基原甲酸酯的次甲基质子位移相一致。这一极化进一步证实了中性自由基对 (RP) 作为中间体, 经笼内自由基的重新结合, 形成产物。

另外, 由于取代基为 H 的化合物的阳离子自由基的电子自旋密度主要分布在亚甲基质子上, 芳环质子上仅分布着少量的电子自旋密度, 这些芳环质

子与未偶电子的超精细分裂常数 (hfc) 很小, 芳环区域的峰无法准确确定归属。

### 参 考 文 献

- [1] Maruyama Y, Osuka A. Recent advances in the photochemistry of quinones. In: Patai S, Rappoport Z, eds. The chemistry of quinoid compounds. New York: John Wiley, 1988
- [2] Dixon W T, Murphy D. The electron spin resonance spectra of alkyl aryl ether radical cations. J Chem Soc Perkin Trans, 1976, 1823
- [3] Adrian F J. Spin polarization and magnetic effects in radical reactions. In: Chemically induced magnetic polarization. Muus L T, Atkins P W, Melauchlan K A, et al. Holland: Reidel Dordrecht, 1977

## Investigation of photochemical reaction of benzodioxoles and benzoquinone (BQ) by CIDNP

WANG Ting YAN Bao-zhen

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Photochemical reactions of benzodioxoles with benzoquinone (BQ) was investigated by photo-CIDNP technique. Photo-CIDNP measurements showed that solvent separated ion radical pairs (SSIP) were formed in acetonitrile and neutral semiquinone-benzodioxolyl radical pairs (RP) were formed in benzene as evidenced by the emissive and abnormally enhanced absorptive polarizations of methylenedioxy protons ( $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) in the regenerated benzodioxoles in  $\text{CD}_3\text{CN}$  and  $\text{C}_6\text{D}_6$ , respectively. Abnormally enhanced absorptions for the methine proton in products of triaryl orthoformate derivatives were also observed in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , indicating the formation of the product resulted in radical pair (RP) intermediate.

**Key words:** CIDNP; benzodioxoles; benzoquinone; free radical reaction

(上接第 71 页)

## Synthesis of short-range organic donor-acceptor systems

LI Shun-lai<sup>1)</sup> XU Hui-jun<sup>2)</sup>

(1) College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2) Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

**Abstract:** A new series of short-range donor-acceptor systems consisting of anthracene and different substituted benzoic esters were synthesized. Spectra showed that there was a strong fluorescence destroy in these short-range systems. It was also found that the destroy was generated by the fast intramolecular electron transfer and the intramolecular electron transfer could be accelerated by reducing the distance between the donor and acceptor.

**Key words:** electron donor-acceptor system; synthesis; fluorescence destroy