

# Biradicals

# Biradicals

# Biradicals

譯 / 本 刊

## Introduction (1.4-biradicals)

在有機光化學中，一般的二基和特殊的 1, 4 二基被當作短暫的中間物，是我們所祈求的。直到現在 1, 4 二基的形式反應，唯一路徑是分子內不成對電子旋轉被消滅而產生的。舉例來說，在光化學上，起始物形成 1, 4 二基，它可經由  $k_2$  環化而形成 oxetane，或經由  $k_1$  破裂再返回起始物，如 [ Fig 1 ]

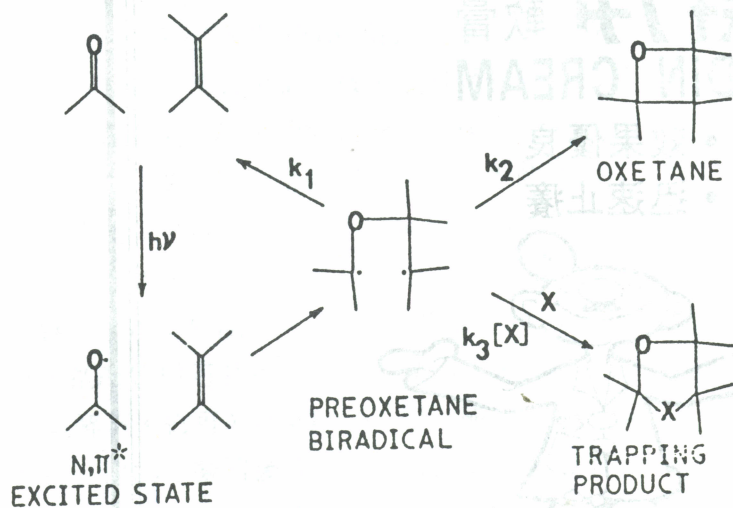


FIGURE 1. The trapping of preoxetane 1,4-biradicals.

假如：二自由基形成顯示任何化學的分子間的特性，則捕捉反應的速率而單分子所有蛻變形式的速率

總和相比較是必需的。

$$K_1 + K_2 \cong K_3 [x] \quad \text{式 (1)}$$

觀念上，捕捉試劑  $x$  每一次會在兩個地方與生碰撞。如果試劑能 100% 有效的反應，則一定濃度的  $[x]$  有最大可能的速率，亦即散速率最大。在這個限制的例子中，能被極短暫生存的二基的生存期間可由式(2)所定

$$J = \frac{1}{K_1 + K_2} \cong \frac{1}{K_3 [x]} \quad \text{式 (2)}$$

如眾周知，當氧在擴散控制速率  $[10^{10} \text{ Liter / mole sec}]$  進行反應時性質如同基的捕捉試劑。因為一大氧氣溶解於有機溶劑的濃度約  $10^{-1} \text{ mole / Liter}$ ，它被期望著儘可能的秒，如此短的一生中去捕捉二基。現在並不知道很多影響基的生命的無論如何，假定基的生命延長可藉非定域旋轉來穩定基的核心 ( radical center ) 或藉著增加立體障礙 ( steric hindrance ) 來預防兩個基核心的

理的。

根據旋轉非定域化工作假說，quinone

該適合產生能捕捉的 preoxtane biradical 此  
由 quinone 加入石臘 (olefin) 而得，由 qui-

none 得出的高度非定域化二基核心。如 [ Fig 2 ]

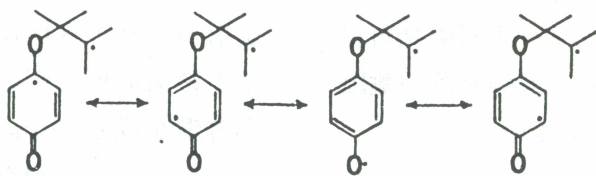


FIGURE 2. Electron delocalization in the radical center derived from the quinone.

，假如想用氧來捕捉這些二基我們可能合理地  
會得到熱的或具有感光性的過氧化物來做為產  
在此情況下，過氧化物可快速地形成和不吸收  
反應發生的光的二個特性是絕對必要的。

( $\epsilon = 21$ ) and 491 (11) ] 的  $n, \pi^*$  吸收符合於  
氫雷射產生的兩條線 (457.9nm and 476.5 )，然  
而，產物吸收發生在極短的波長。且在 2 瓦特的雷  
射力量下，照射約一小時後，就可計算到反應產物  
的克數。

benzoquinone (BQ) 的激化和氫離子雷射是完  
這些目的的理想方法，BQ [  $\lambda_{\text{max}}^{\text{hexane}}$  458 nm

## Oxygen Trapping of Biradicals

我們可以檢查在大量石臘存在下 BQ 的好氧的  
雷射的光化學。COT (cyclooctatetraene)  
為石臘反應成份。乃因 COT 會產生 preoxtane  
基，且此二基來自石臘高度非定域化基核心。

(2) 的生成。

實際上，在  $O_2$  下，COT 和 BQ 的雷射照射可  
地引導 1, 2, 4-trioxane (1) 和 dihydropyran

如 [ Fig 3 ]。假若這些相同反應在 "360 nm" 的高  
壓水銀紫外線來源下進行，會產生複雜反應混合物  
且可得到從此混合物單離出來，產率為 50%~4%  
的(1)。在實驗控制下(1)會被 u.v 快速地破壞而產  
生聚合反應物而不能單維出任何可分離的產物。

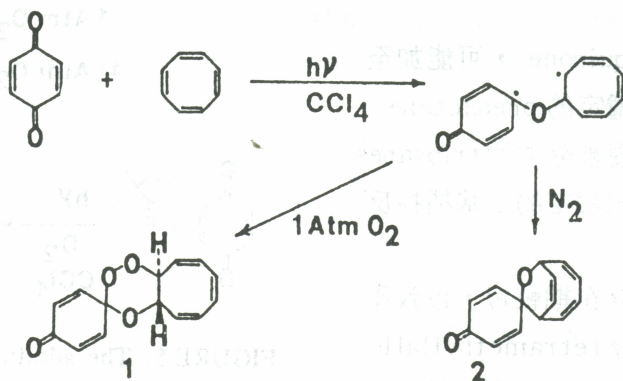


FIGURE 3. Trioxane formation from *p*-benzoquinone and cyclooctatetraene.

# The Laser

其他如 styrene, stilbene, 1,1-diphenylethylene, and tetramethylallene 的石臘也可以被期望的能供給被捕捉的高度非域化的二基以產生 trioxanes。除 stilbene 以外，每一個石臘都可以從平常的 oxetanes 或 oxetanes 誘導的產物單離出單一 trioxane 異構物。如 [Fig 4]

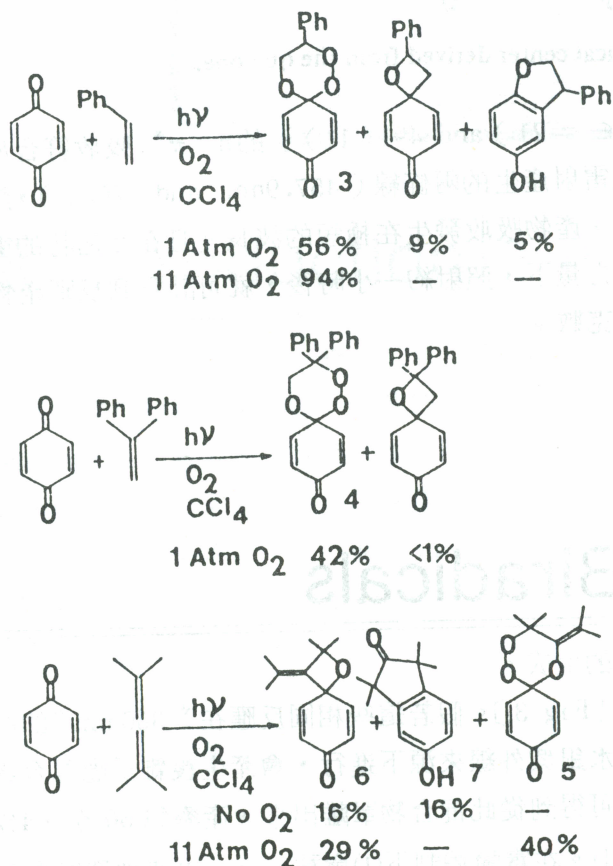


FIGURE 4. Trioxane formation from delocalized biradicals.

在這些例子的每一個被激化的 quinone，可能加至不對稱石臘的任一終端而形成穩定的 preoxetane biradical 或不穩定由這些反應被分離的 trioxanes isomer (3, 4, 和 5)，乃由較穩定的二基捕捉反應而得到。

顯然，那穩定性較低的二基因存在期較短，以致不能允許捕捉，這種影響，在打擊 tetramethylallene 例子上特別明顯。在此系統內，穩定性較低的二基環化成 oxetane 6，穩定性較高的二基重排成

phenol 7。當反應在 11 大氣壓的氧氣下處理，7 完全轉換成 trioxetane 5。traoxane 形成一個有趣情形就是非常容易形成。在無氧存在照射下，BQ-styrene 二基的形成是很慢的。二基不被氧捕捉，則二基將會破裂回復至起始物。過於環化成 oxetane。由於可知 preoxetane biradical 的形成是很容易的。

在另外一系列的實驗中，由具立體化學性質的石臘而形成的 trioxane 可被檢查到。引起注意的是：石臘誘導產生的二基，因立體障礙而順序快速地環化成 oxetane，因而增加二基的穩定性和被氧捕捉的可能性。在 *t*-butylethylene, *trans*-1,2-di-*t*-butylethylene, and 1,1,2,2-tetramethylallene 的存在下。BQ 的好氧化性在紫外光照射結果，描繪如 [Fig 5]

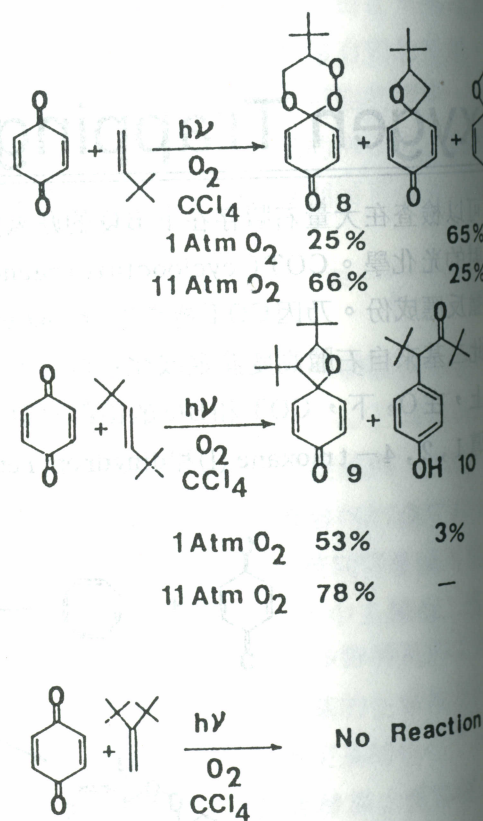


FIGURE 5. The addition of *p*-benzoquinone to sterically hindered tertiary butyl radicals in the presence of oxygen.

在此三種第三丁烷石臘中，只有 *t*-butylethylene 產生 trioxane (8) 1, 1-di-*t*-butylethylene trans-1

，2-di-*t*-butylethylene 則只形成是沒有反應的 oxetane (9) 和不平常的酮類(10)。如 [ Fig 6 ] 。

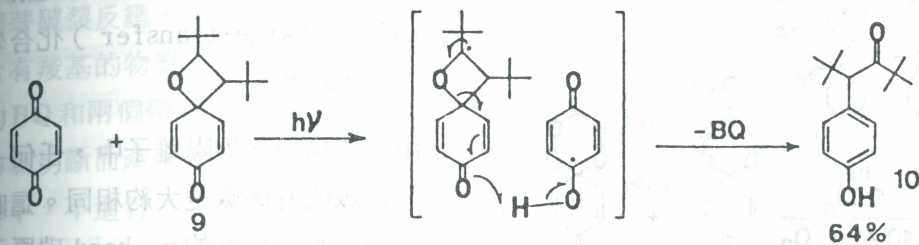


FIGURE 6. The cleavage of a dienone oxetane to a phenolic ketone catalyzed by excited *p*-benzoquinone.

在 oxltane (9) 存在下，藉著照射 BQ 可得 ketone 10，顯然地，激態的 BQ 從 oxetane ring of 9 取去一個氫原子。所產生的 radical，進行環裂解而成 phenol radical。phenol radical 再被 semiquinone radical 還原。氫的取去乃是一種可逆反應，這可預先被檢查到。oxetane 進行環裂解而不進行可逆氫轉移反應的原因乃是由於 steric strain (3°methyl group) 的鬆懈和 dienone 部份能穩定環裂解後的

產物。

這結果並不確實地支持二基有利 trioxane 形成的立體障礙的假說。事實上相對地不具妨礙的環狀石臘對 trioxane 的形成是有效的。[ Fig 7 ] 環六烯和 + -butylethylene 一樣非常的容易產生 trioxane (11)。另一方面，環六烯也會形成 trioxane (12)，但是 trioxane (12) 會降低環六烯的效力。從合成的觀點有趣的是：這些石臘和 methylallene 雖然

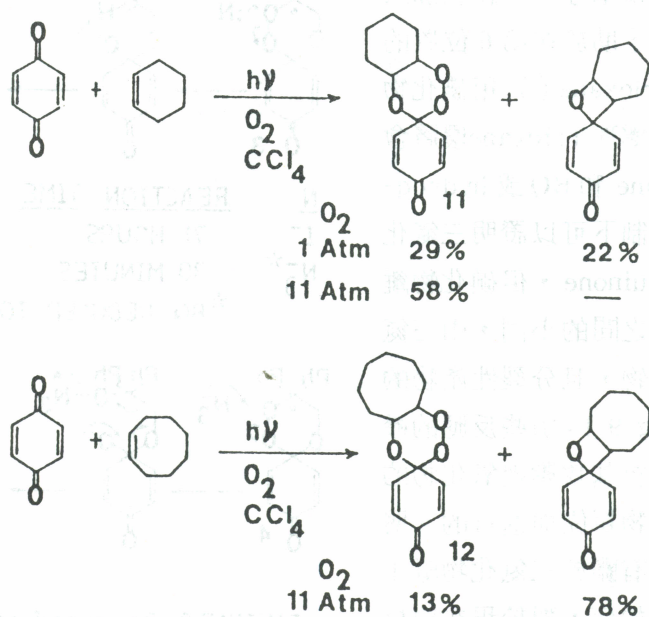


FIGURE 7. Trioxane formation from cyclic olefins.

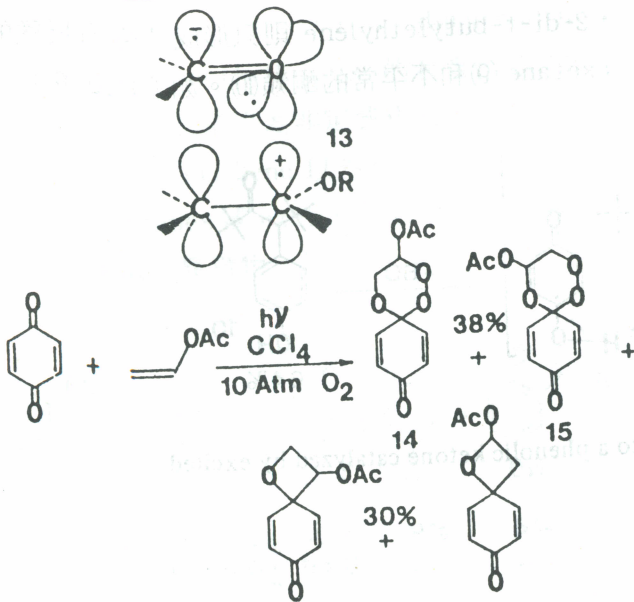


FIGURE 8. Trioxane formation from vinyl acetate.

都有丙烯性氫，然而在任何能發生抽出丙烯性反應，尚未有產物出現。

從乙烯醚而形成的 trioxane 被認為是電荷轉移 (charge-transfer) 化合物如同(13)而產。 [Fig 8]

由於乙烯醚基的陽離子中，任何一個石臘碳高軌域佔有係數是大約相同。這暗示著 Carbon 部份可和乙烯醚的  $\pi$ -bond 碳原子任意結合，成有同效力的二種 oxetane 異構物，也許電荷轉移中間物是伴隨在從烯醇石臘而產生的 oxetane 反應之間。在石臘研究中，乙烯醋酸酯是唯一被深入研究的反應。因它能造成兩個可能異構物 trioxane (14)和(15) [Fig 8]

## Trioxane Chemistry

Trioxanes 不僅在紫外線下，而且在許多其它狀況下均容易被分解。Trioxane 環系易被如碘化物離子和三氮化物離子的強親核基分解。親核加入分解的型式是不管是否有氫原子助於在第 6 位置的捕捉均會發生。舉例，假如 trioxane (3) 用碘化物離子或三氮化物離子的任一種處理 trioxane環將會個別從  $\alpha$ -hydroxyacetophenone 和 BQ 或 hydroquinone [Fig 9]。在實驗控制下可以證明三氮化物離子會使 BQ 還原成 hydroquinone，但碘化物離子則不會。三氮化物和碘化物之間的不同，由三氮化物的反應速率遠快過於碘化物，且分裂性產物的產率亦高於碘化物而證知 [Fig 9]。這些反應的機構尚未確定，它們可能經由親核基攻擊過氧化物的鍵橋或經由電子轉移至過氧化物單位而進行的。明顯地，很多的工作埋首於那些有關於三氮化物離子和過氧化物反應的研究。無論如何，對於現在親核基反應的概要已被圖解在 [Fig 9]，且顯示在 tri-

oxane 環上第 6 位置的氫原子具重要任務。

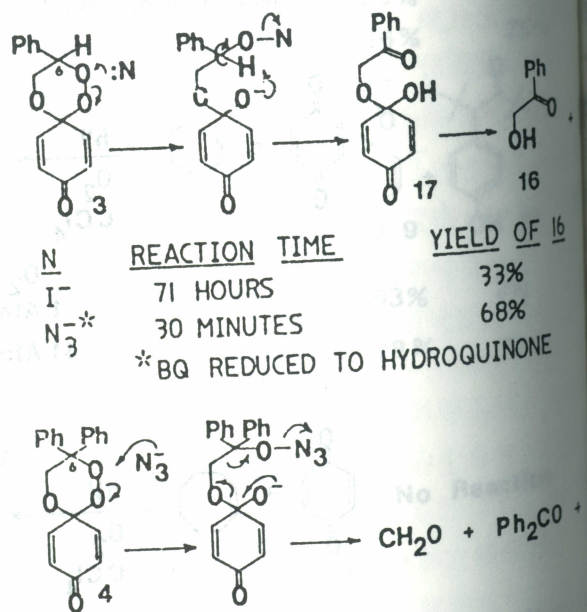


FIGURE 9. Trioxane decomposition in the presence of nucleophiles.

裂和氫被捕捉而產生半醌醌 (quinono hemi-  
al)。半醌醌最終再分解成可看到的產物。當  
位置與氫存在時。就如同三氮化物離子與 tri-  
e (4) 作用，藉著破裂反應，因過氧化物鍵橋的  
而產生三個含有羧基的物質 (Carbonyl com-  
ts)：新生的BQ和兩個帶有c=o基的分子，  
由最初石臘的氧切斷而產生。 [Fig 9]

trioxane的熱解下，不進行二分裂反應。將溶液  
溫下於置數星期，diphenyltrioxane 將會慢慢  
成如同 [Fig 9] 的羧基化合物。另一方面，  
oxytrioxane 14 由於在高溫下不安定，以致  
不能藉層析法 (chromatography) 或蒸餾 (distillation, 75°, 10<sup>-6</sup> torr) 而單離出來。一個操  
程被成功地運用在環六烯，由 (cyclohexene  
七烯 (cyclooctene) 和 tetramethylallene  
xanes 上。如 [Fig 10]

是不平常的 spriolactone (18)。由 trioxane (14)  
過氧化碳分裂和氫捕捉的反應順序可以容易地

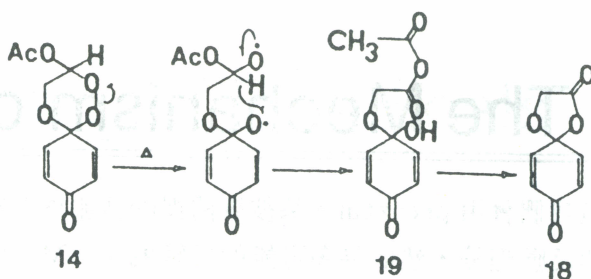
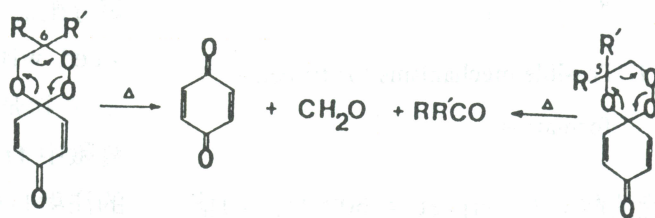


FIGURE 10. Thermal rearrangement of a 6-acetoxytrioxane to a lactone.

說明產物 (酸酐) 的形成。Anhydride (19) 可經由一  
容易的分子內加醯基作用而產生 (18)。

在氣相層析的注射通口內，假若這些 trioxane 在高  
溫下會熱裂解。不管氫原子是否在第 6 位置裂解式  
的反應路徑將佔優勢 [表 1]，這方法被用在 tri-  
oxane 反應機轉的氧 18 標定工作上非常有用。 [表  
1]

TABLE I  
THE OXYGEN-18 LABEL DISTRIBUTION OBSERVED IN TRIOXANE FORMATION



Expected label  
distribution  
with no scrambling

100%      50%      0%      50%  
50%      50%      0%

Observed label  
distribution

	R	R'
3	Ph	H
4	Ph	Ph
8	t-Bu	H

42%	—	44%
50%	—	52%
45%	—	48%

# The Mechanism of Trioxane Formation

雖然我們曾用 preoxane 基被氧捕捉的敘述來介紹這個反應理論，然而許多可能的反應機轉 (Mechanistic possibilities) 亦必須被考慮。

如以 COT 為例，有三個路徑 (pathway) 要考慮 [Fig 11]

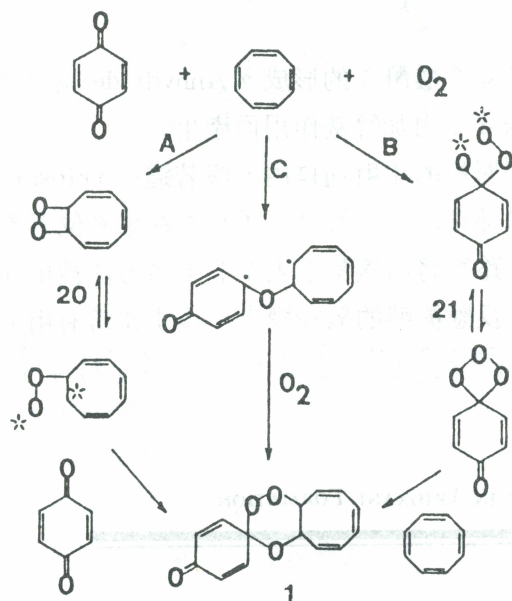


FIGURE 11. Possible mechanisms for trioxane formation

在A路徑，激態的醌 (E triplet =  $50^{\text{kcal/mol}}$ ) 能轉移它的能量給氧以形成 singlet 氧 (E singlet =  $37.5$  and  $22.5^{\text{cal/mol}}$ )，singlet 氧會與COT反應而得 adduct 20。adduct 20可加至BQ的羧基雙鍵上而得1。但有幾個議論反對這條路徑。第一，當COT在能製造 singlet 氧的狀況下反應時，我們無法看到任何產物的形成或破壞。這顯示短暫存在的 singlet oxygen adduct 如20足以被 Carbonyl化物捕捉。如果在 fig 4 的情形下 trioxanes 取代會在第5位置。因這些異構物乃由最穩定的

Open dioxane 的形成而得到。但是由於位置取代的 trioxane 產物被檢查到，故 pathway A 似乎靠不住的。無論如何，當以 acetone 為溶劑，COT及BQ間的反應謹慎檢查下顯示了1的形成並未停止。且捉而來的 dimethyl trioxane 亦並未形成。觀察結果明顯的指出在 trioxane 的形成反應不是自發性的。在 trioxane 形成反應中 pathway B 是較困難的，因為在此路徑中與氧反應形成帶有羧基的氧內轉產物21，物可依次與石蠟反應產生 trioxanes。羧基與氧反應中 open 式的21可被預測到。假若21的形成是可逆性的或者假若21的形成存在的話，就能觀察到在標定氧18和氘間的交換。但事實上在50%的氧18存在下，完全產生未標定的BQ排除了這個可能在酚 (phenyl) 及3級 butyltrioxanes 的定分配詳細研究中，不只證明 label is retained without scrambling 也證明這些 trioxanes 產物是第6位置取代的異構物 (表一)。實驗中 trioxane 乃在50%的氧18和26%的氘的注射口中行裂解反應。那些熱分解的產物且那些同位素的量可由質譜儀測定。不幸地，定甲醛 (Formaldehyde) 的量是不可能。在分子氧存在下，質譜儀中氧分子會偽裝成 Formaldehyde 離子而被標定。雖然在 trioxanes 的標定輔助下，由羧基和BQ的裂片的發現，可找到實驗中發生的誤差，到標定物等量地分配在此兩成份間。在路徑B或路徑C不相稱的醌氧內轉產物21式可得到相同結果。

# Sulfur Dioxide Trapping of Biradicals

二氧化硫 (SO<sub>2</sub>) 對自由基是一有效捕捉物質，且在一例上曾經被用來捕捉激發醌羧基，亦即經分子內氬捕捉自由基。因此，我們必須測定用 SO<sub>2</sub> 捕捉

Preoxetanes 基的可能性。BQ 的氬雷射照射和在含有 20% 的 SO<sub>2</sub> 四氯化碳溶液中的石蠟，常會產生好產率的“SO<sub>2</sub> 捕捉產物”(圖 12)

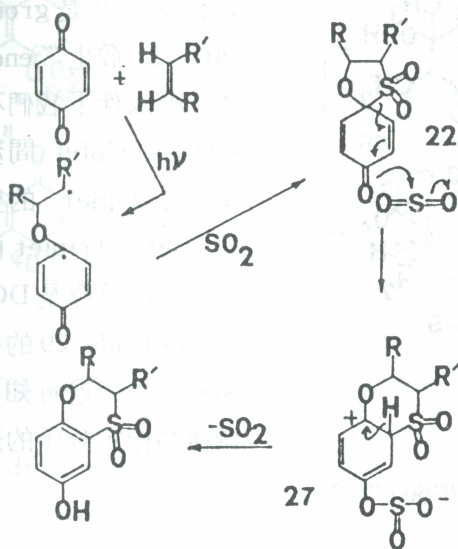


FIGURE 12. Sulfur dioxide trapping of preoxetane biradicals. The benzosulfones and their corresponding yields are as follows: 23, R and R' = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, 58%; 24, R = H, R' = *t*-Bu, 81%; 25, R = H, R' = OAc, 20%; 26, R = OAc, R' = H, 16%.

無論如何，捕捉產物是重排的 BQ ( 23、24、25 and 26) 代替了期望中的 spirodienonesulfones 22。這些產物可以輕易地說明經由一dienone-phenol 的 spirodienonesulfones 22 重排。SO<sub>2</sub> 在重排時可視同醇素，因為它是一適當地強路易士酸 (Lewis acid) 而且，可預期轉移的 group 應該是 sulfonyl 而不是 Alkoxy group 因為在 dienone-phenol 重排後仍保留的 Alkoxy group 對緊鄰的正電荷有最大穩定作用。而在 trioxanes 而可惜的是在反應 mixture 中我們並不能測定 spirodienonesulfones，原因可能是由於 SO<sub>2</sub> 的濃度要極高才有捕捉反應發生。由於 SO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 均可在 2 個位置發生捕捉反應，SO<sub>2</sub>

捕捉產物的產率應該和 O<sub>2</sub> 的一致。然而，要注意的是 COT 和 styrene 均不能發生 SO<sub>2</sub> 捕捉反應，這可能是由於 SO<sub>2</sub> 和這些 polyenes 所形成的 complex 不具活性，以致 quinone 的攻擊無效。其次，O<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 的捕捉反應均具有相同的 regioselectivity。例如 *t*-butylethylene 具有完全的 regioselectivity，對 SO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 二者而言反應均趨向於生成最穩定的亦即最具立體障礙的二基。另一例子如 Vinyl acetate 則對 SO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 均不具有 regioselectivity，顯然是這反應的 regioselectivity 在捕捉試劑參與反應之前已經被決定了。因此，上述這些結果支持 pathway C 的 preoxetane biradical 中間產物有出現，[如 Fig 11]。



## ■ The photo Oxidation of Duroquinone

Duroquinone (DQ)在光譜吸收上和 BQ 相同，可是 DQ 在氬雷射的激化後的吸收光譜難觀測到。

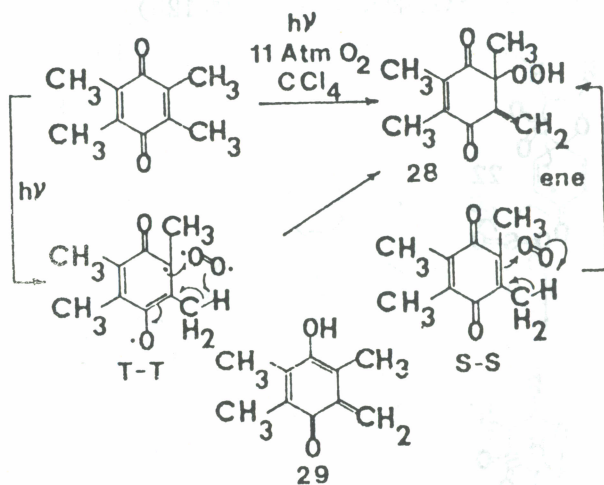


FIGURE 13. The photooxidation of duroquinone.

而且 DQ 在 olefin 下進行氧雷射並不像 BQ 產生 oxetanes 或 trioxanes。DQ 的光氧化反應是 28，如 Fig 13。

其 pathway 是 ground state 的 DQ 和激態的 triplet O<sub>2</sub> 發生 "ene" reaction。無論如何，這些反應條件下我們不能忽略 DQ 的激化  $\pi, \pi^*$  和 O<sub>2</sub> 的 triplet 間發生反應的可能。因為如果  $\pi^*$  DQ triplet 的生存期大於  $10^{-8}$  sec 則可見 triplet-triplet 的絕滅，而進行此 pathway 一種可能的反應是 DQ methide 29 進行光氧化。DQ methide 29 的生存期在四氯化碳中至少  $10^{-8}$  sec。由上述可知，在雷射光源標定中，28 是個極易標定分子的形成。

## ■ The photo Oxidation of Biological quinones

在 O<sub>2</sub> 下以 U.V 照射活細胞會造成一些生物功能的喪失。最近的實驗顯示，以在 O<sub>2</sub> 存在下 5300Å 的雷射照射光鼠的腦細胞，對這些細胞的呼吸造成損害。這乃由於須氧的 quinone 電子傳遞光化反應被摧毀所致。

在 Creed, Werbin 和 Strom 的實驗中，他們詳細的檢查 plastoquinones 和 plastoquinone 的光化學。他們注意到，有 O<sub>2</sub> 下的雷射對於 plastoquinone 型系統如 30，足以產生不常見的 plastoquinone 31，(見 Fig 14)

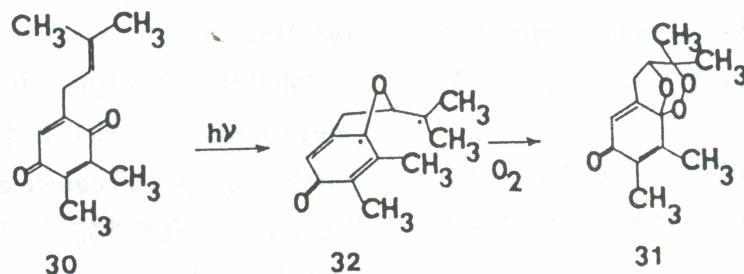


FIGURE 14. The photooxidation of a plastoquinone model system.

因此，縱然DQ的 Carbonyl group 立體障礙太高以至不能形成二基。如果Olefin 以分子內型式運送的話可以進行二基的形成反應。更進一步的說，

這二基(32)並不類同 oxetane，其乃由於 [2.1.1] 二環系形成的

干擾以及因為在環上的甲基和  $\pi$ -bond 上成對甲基間的立體障礙所致。由於上述原因，可預知32乃是不常見的長生

存期二基，使本實驗中  $O_2$  捕捉的標定極易測知如 Fig 15。

分子內 trioxane 形成的第二個例子：

在 menaquinone-9 (33)

的有氧雷射反應可見到，本反應中 trioxane 並不能直接觀察到。但是本反應的氧化和 quinone-olefin-oxygen 的反應形式相同。

Trioxane 34 可能是氧化產物，因為34可快速的裂解成可見到的產物。本反應的主產物是酮類衍生物 35。不幸的是，預期的醛類產物36並沒有得到。

然而，在 6 位置有雙取代的 trioxane 34 分子可以預測它會發生支鏈的裂解反應。而產物37 乃是光氧化的微量產物其反應途徑是 trioxane 34 進行環裂解產生 cis-olefin 38 再行 cis-trans 轉換而得 37。

Rapoport 和 Snyder 觀察到 37 給予雷射處理會得到支鏈裂解產物 35。由此事實可以證知在光化反應中 37 可再轉

化回 trioxane 34，而再進行 trioxane 裂解以得到 35。

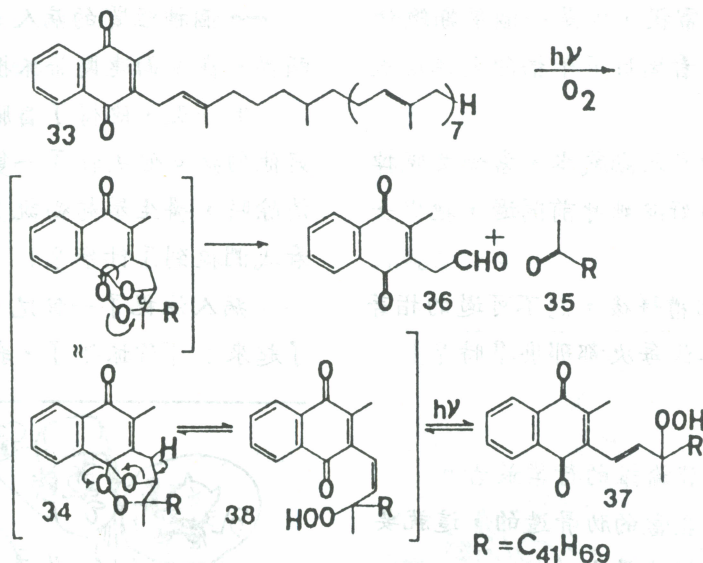


FIGURE 15. The photooxidation of menaquinones.

## Conclusions

Ar 離子雷射在極敏感過氧化物的光化學反應中的應用是一個很理想的工具。

在 dienone trioxanes 系列的 Ar 雷射應用對光化反應提供了新領域，在前述的  $SO_2$  和  $O_2$  捕捉反應中，trioxane 的形成顯示 preoxetane 二基發生捕捉。這現象顯示二基的捕捉在合成化學的領域占有廣大的範疇。而在 trioxanes 的裂解經研究可產生 olefin 氧化產物和再生 BQ。因此在 trioxane 產生

的反應緊隨著進行 trioxane 裂解反應。由前述的幾個 trioxane 反應資料可知 trioxane 生成反應在生物系統中的 quinones 電子傳遞光化裂解反應有決定性的影響。因此要強調的是，雖然這些工作在一般光源下仍可進行。然而由於實驗技術的無法突破，而且費時。且用 Ar 雷射可簡化實驗的手續，在一天內即可測定到定量的 trioxanes。故可廣泛利用 Ar 雷射應用到光化學的研究上。