

# 氮自由基热力学稳定性的 双取代基效应\*

程津培 鲁云 刘博 赵永昱 王涤非 孙永恺 米江林

(南开大学化学系, 天津 300071)

**摘要** 通过利用热力学循环估测气相均裂键能(BDE)的方法, 考察了 48 个含 N-H 键的化合物(GNHG')的 BDE 数值, 较系统地研究了双取代基对氮自由基热力学稳定性的影响。结果表明, 氮自由基上的双取代基效应的表现形式与碳自由基有所不同。一般来说, 由于饱和效应, 第 2 个取代基对自由基稳定性的影响会有所减弱; 但当带有可形成三电子键的供电子基(如, NH<sub>2</sub>, OH 等)或可形成“离域通道”的拉电子基(如, Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>)时, 双取代基会对氮自由基发生协同作用, 即产生“协稳定效应”。

**关键词** 氮自由基 热力学稳定性 双取代基效应

对自由基反应动力学<sup>[1]</sup>及 C—H 键均裂键能(BDE)<sup>[2]</sup>的考察表明, 碳自由基上无论供电子基(EDG)还是吸电子基(EWG)取代, 其稳定性均可增加。而若 EDG 和 EWG 同时存在, 则其总体稳定化效应有时会超过两者单独起作用时稳定效应的加和(称为 Push-Pull, Captodative 或 Synergistic effect)<sup>[3]</sup>; 但当两个取代基为同类时, 则可能显示所谓互斥作用(Antagonistic effect), 即两个取代基的总稳定化效应小于单一取代基稳定化作用的迭加。这些规律主要来自于对碳自由基的研究。对于其他类型的自由基(如杂原子基)体系, 上述取代基效应的规律能否推而广之, 长期以来一直未能解决。最近我们通过对多个取代系列 N-H 键均裂键能的研究发现<sup>[4,5]</sup>, 单取代的氮自由基的取代基效应与碳自由基实际上有明显的差别: 即 EDG 虽一般仍可使氮自由基稳定, 但 EWG 却使其去稳定(与碳自由基相反), 即表现出典型的“Class O”自由基(O:Opposite)<sup>[6]</sup>的特征。而对双取代基对杂原子自由基稳定性的影响, 据作者所知, 目前国内外文献中尚无任何系统报道。本文试图通过对双取代胺 N—H 键气相均裂键能的测定, 较系统地研究双取代基对氮自由基热力学稳定性的影响, 并基于其与碳自由基的双取代效应及氮自由基的单取代效应的比较, 对该类自由基的结构效应的规律进行归纳。

## 1 实验

### 1.1 仪器和试剂

实验所用仪器为: Yanaco 显微熔点仪, JEOL-90Q NMR 仪, Beckman DU-8B UV/Vis 光谱

1997-03-06 收稿, 1997-06-10 收修改稿

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 29392206, 29472053)

仪, PE-240 元素分析仪和 BAS-100B 电化学分析仪.

通用溶剂和试剂均经纯化处理, 支持电解质  $Bu_4NPF_6$  (Aldrich) 用  $CH_2Cl_2$  重结晶, 110℃ 下真空干燥过夜, DMSO 的纯化和 Dimsyl( $CH_3SOCH_2^- K^+$ ) 的制备按文献方法<sup>[7]</sup> 进行.

部分化合物的合成见文献<sup>[4, 5, 8]</sup>, N-芳基-三苯基膦胺溴化物, N-芳基-磷酸酰胺二乙酯, 取代苯肼和取代苯羟胺均按文献方法合成, 以上化合物重结晶或色谱分离后, 均经熔点、光谱法或元素分析鉴定.

## 1.2 $pK_a$ 和氧化还原电势的测定

化合物的  $pK_a$  在 25℃ 的 DMSO 中用“重叠指示剂法”测定<sup>[4, 5, 7]</sup>. 氧化还原电势在氩气保护下在 0.1 mol/L  $Bu_4N^+ PF_6^-$ -DMSO 溶液中用循环伏安(CV) 法测定, 具体方法见前报<sup>[4, 5]</sup>. 测定中工作电极是 Pt 电极, 参比电极为 0.1 mol/L  $AgNO_3$ (DMSO)/Ag 电极, 助电极为铂丝, 二茂铁电对为内标, 扫描速度 0.1 V/s.

## 2 结果与讨论

某一结构变化对自由基稳定性的影响可用自由基稳定化能 RSE 表示. 从热力学意义上, 取代基 G 对 G-R·型自由基所产生的稳定化能, 一般定义为化合物 G-R-H 与其母体化合物 R-H 的相对键能的负数, 即  $RSE = -\Delta BDE$ . 本工作获得的 RSE 所依据的气相 BDE 数据皆由本组前期工作中发展的键能估测方法((1)式)<sup>[5]</sup> 得到, 其中  $pK_a$  系化合物 R-H.

$$BDE(RH) = 5.707pK_a(RH) + 96.49E_{ox}(R^-) + 308.1, \quad (1)$$

在 DMSO 中的酸性离解常数,  $E_{ox}(R^-)$  为其共轭碱( $R^-$ )在同一溶剂中的氧化电势. 本文共考察了 48 个含氮化合物, 其  $pK_a$  和  $E_{ox}(R^-)$  以及 N-H 键的 BDE 数值列于表 1, 其中亦含本组前期工作及文献中的一些相关数据. 据此得出的自由基稳定化能(RSE)列于表 2 和表 3.

### 2.1 $\alpha$ -双取代基(G-N-G') 对 $\dot{N}H_2$ 自由基稳定性的影响

自由基属缺电子体系, 故 EDG 应可使其稳定化. EWG 的情况则比较复杂, 一方面它可通过诱导/场效应使自由基去稳定, 但另一方面又可通过对单电子的共振离域作用使其稳定化, 即呈现所谓“双重效应”. 对于杂原子自由基来说, Walter 早在 60 年代即曾预测, 由于 EWG 可能与杂原子上的孤对电子发生作用, 从而造成该原子上的单电子趋于定域, 因此可能会导致杂原子自由基的稳定性降低. 他将这种 EWG 和 EDG 预期会具有相反的稳定化效应的自由基称为 Class O 自由基<sup>[6]</sup>. 最近我们通过对杂原子自由基热力学稳定性的取代基效应的考察, 除了从实验上证实了 Class O 自由基确定存在且具有普遍意义之外<sup>[4, 5]</sup>, 还提出杂原子自由基的 Class O 行为可能还与其比碳原子更大的电负性有关. 我们认为双取代氮自由基的稳定化行为, 也可从这两个角度来理解.

**2.1.1 双芳基取代** 由表 2 可知,  $\dot{N}H_2$  上的氢被苯基取代后, 其 RSE 值(63 kJ/mol, 下简称 kJ) 超过甲基的 31 kJ, 这显然是由苯基对单电子的离域作用所导致. 第二个苯基引入后, 稳定性只增加了 19 kJ, 说明立体障碍造成的苯环偏转对单电子的离域形成了限制, 而芳基的吸电子作用又使自由基的缺电子状态更为突出, 从而部分地抵消了第二个苯环本应造成进一步的稳定化作用.

与  $\dot{CH}_3$  相比, 苯基对氮自由基稳定性影响的程度相对较弱(63 kJ vs. 71<sup>[2]</sup>), 这可能是由于

表 1 化合物(R-H)的  $pK_a$ 、共轭碱的氧化电势  $E_{ox}(R^-)$  及均裂键能(BDE)<sup>a)</sup>

化合物(R-H)	$pK_a$	$E_{ox}(R^-)/V$	BDE(RH)/kJ·mol <sup>-1</sup>	文献
NH <sub>3</sub>			449	[2]
MeNH <sub>2</sub>			418	[2]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	24.95	-0.865	367	[9]
(4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> NH	26.7	-1.112	353	[9]
(4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> NH	22.2	-0.676	370	[9]
4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	25.8	-0.998	359	[9]
4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	25.5	-0.923	365	[9]
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	16.85	-0.260	379	[9]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHMe			366	[2]
4-X-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>				
X = H	30.6	-0.992	386	[10]
MeO	32.5	-1.188	378	[10]
Me	31.7	-1.072	385	[10]
Br	29.1	-0.905	386	[10]
CF <sub>3</sub>	27.0	-0.597	403	[10]
MeCO	25.4	-0.600	394	[10]
CN	25.3	-0.550	398	[10]
NO <sub>2</sub>	20.9	-0.227	404	[10]
MeCONH <sub>2</sub>	25.5	-0.150	448	[11]
MeNHCOMe	25.9	-0.217	448	[11]
4-X-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHCOMe				
X = H	21.5	-0.159	416	[4]
MeO	22.0	-0.348	400	[4]
Me	21.75	-0.254	408	[4]
MeCO	19.3	0.019	420	[4]
CN	18.6	0.109	425	[4]
NO <sub>2</sub>	17.6	0.208	429	[4]
[n-PrNH-P <sup>+</sup> Ph <sub>3</sub> ]Br <sup>-</sup>	13.2	0.047	388	[8]
[4-X-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH-P <sup>+</sup> Ph <sub>3</sub> ]Br <sup>-</sup>				
X = H	6.85 <sup>b)</sup>	-0.639	286	本文
Me	7.6 <sup>b)</sup>	-0.663	288	本文
CN	2.9 <sup>c)</sup>	-0.557	271	本文
CF <sub>3</sub>	3.5 <sup>c)</sup>	-0.606	270	本文
4-X-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NHPO(OEt) <sub>2</sub>				
X = H	18.4 <sup>d)</sup>	-0.174	397	本文
Me	18.95 <sup>d)</sup>	-0.261	391	本文
MeCO	15.8 <sup>e)</sup>	0.091	407	本文
CN	15.3 <sup>e)</sup>	0.194	414	本文
NO <sub>2</sub>	13.85 <sup>f)</sup>	0.351	421	本文
NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>			366	[12]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHNHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			306	[13]
MeCONHNH <sub>2</sub>	21.8	-1.015	343	[11]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CONH <sub>2</sub>	23.5	-0.051	448	[11]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CONHNH <sub>2</sub>	18.9	-0.943	339	[11]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	16.1	0.300	439	[11]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> NHNNH <sub>2</sub>	17.1	-0.827	339	[11]
4-X-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NHNH <sub>2</sub>				
X = H	28.8 <sup>g)</sup>	-1.740	305	本文
Me	29.2 <sup>g)</sup>	-1.795	302	本文
CN	25.1 <sup>h)</sup>	-1.295	326	本文
4-X-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NHOH				
X = H	25.5 <sup>h)</sup>	-1.673	292	本文
Me	26.1 <sup>i)</sup>	-1.798	284	本文
Br	24.9 <sup>h)</sup>	-1.521	303	本文

a) DMSO 中, 25℃,  $E_{ox}$  相对  $Fe^{+}/Fe$  电对值; b) 2,7-二溴-9-甲氧羰基芴(所用指示剂, 下同), c) 2,4-二硝基苯酚, d) 9-苯基芴, e) 苯硫基芴, f) 9-芴酮-(4-氯)-苯胺, g) 联苯二苯甲烷, h) 1,1,3-三苯基丙烯, i) 二苯并氮卓

表2  $\alpha$ -单取代及 G-N-G'型双取代氮自由基的自由基稳定化能<sup>a)</sup>/kJ·mol<sup>-1</sup>

自由基(G-N-G')	RSE <sub>1</sub> (G-NH)	RSE <sub>2</sub> (H-N-G')	RSE <sub>1</sub> + RSE <sub>2</sub>	RSE(G-N-G')	$\Delta RSE$
G = G' = H(NH <sub>2</sub> )	(0)	(0)		(0)	
G = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , G' = Me	63	31	94	83	-9
G = G' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	63	63	126	82	-42
G = G' = 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	71	71	142	96	-46
G = G' = 4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	63	63	126	79	-47
G = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , G' = 4-XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>					
X = MeO	63	71	134	90	-44
Me	63	64	127	84	-43
NO <sub>2</sub>	63	45	108	70	-38
G = 4-XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , G' = NH <sub>2</sub>					
X = H	63	83	146	144	-2
Me	64	83	147	147	0
CN	51	83	134	123	-11
G = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO, G' = NH <sub>2</sub>	0	82	82	110	28
G = MeCO, G' = NH <sub>2</sub>	0	82	82	106	24
G = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> , G' = NH <sub>2</sub>	10	82	92	110	18
G = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , G' = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH	63			143	
G = 4-XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , G' = OH					
X = H	63			158	
Me	64			166	
Br	63			147	
G = Me, G' = MeCO	30	0	30	13	-17
G = 4-XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , G' = MeCO					
X = H	62	0	62	32	-30
MeO	70	0	70	48	-22
Me	63	0	63	40	-23
MeCO	54	0	54	28	-26
CN	50	0	50	23	-27
NO <sub>2</sub>	46	0	46	20	-26
G = 4-XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , G' = PO(OEt) <sub>2</sub>					
X = H	63			52	
Me	64			58	
MeCO	55			42	
CN	51			35	
NO <sub>2</sub>	45			28	
G = n-Pr, G' = Ph <sub>3</sub> P <sup>+</sup>	~31 <sup>b)</sup>			70	
G = 4-XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , G' = Ph <sub>3</sub> P <sup>+</sup>					
X = H	63			163	
Me	64			161	
CN	51			178	
CF <sub>3</sub>	46			179	

a) 表中 RSE<sub>1</sub> = -(BDE(GNH<sub>2</sub>) - BDE(NH<sub>3</sub>)), RSE<sub>2</sub> = -(BDE(G'NH<sub>2</sub>) - BDE(NH<sub>3</sub>)), RSE = -(BDE(GNHG') - BDE(NH<sub>3</sub>)),  $\Delta RSE = RSE - RSE_1 - RSE_2$ ;b) 假定 BDE(n-PrNH<sub>2</sub>) = BDE(MeNH<sub>2</sub>)

表 3  $\alpha$ - 和  $p$ - 双取代氮自由基( $4\text{-G-C}_6\text{H}_4\text{-N-G}'$ )的自由基稳定化能<sup>a)</sup>/kJ·mol<sup>-1</sup>

自由基( $4\text{-G-C}_6\text{H}_4\text{-N-G}'$ )	RSE <sub>1</sub> ( $4\text{-G-C}_6\text{H}_4\text{-NH}$ )	RSE <sub>2</sub> ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N-G}'$ )	RSE <sub>1</sub> + RSE <sub>2</sub>	RSE ( $4\text{-G-C}_6\text{H}_4\text{-N-G}'$ )	ΔRSE
G = G' = H( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$ )	(0)	(0)		(0)	
G = MeO G' = MeCO	8	-30	-22	-14	8
G = Me G' = MeCO	1	-30	-28	-22	6
G = MeCO G' = MeCO	-8	-30	-38	-34	4
G = CN G' = MeCO	-12	-30	-42	-39	3
G = NO <sub>2</sub> G' = MeCO	-18	-30	-48	-42	6
G = Me G' = PO(OEt) <sub>2</sub>	1	-11	-10	-5	5
G = MeCO G' = PO(OEt) <sub>2</sub>	-8	-11	-18	-21	-2
G = CN G' = PO(OEt) <sub>2</sub>	-12	-11	-23	-28	-5
G = NO <sub>2</sub> G' = PO(OEt) <sub>2</sub>	-18	-11	-29	-35	-6
G = CN G' = Ph <sub>3</sub> P <sup>+</sup>	-12	100	88	115	27
G = CF <sub>3</sub> G' = Ph <sub>3</sub> P <sup>+</sup>	-17	100	83	116	33
G = Me G' = NH <sub>2</sub>	1	81	82	84	2
G = CN G' = NH <sub>2</sub>	-12	81	69	60	-9
G = Me G' = OH	1	94	95	102	7
G = Br G' = OH	0	94	94	83	-11

a) 表中 RSE<sub>1</sub> = -(BDE(4-G-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>) - BDE(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)), RSE<sub>2</sub> = -(BDE(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHG') - BDE(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)), RSE = -(BDE(4-G-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHG') - BDE(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)), ΔRSE = RSE - RSE<sub>1</sub> - RSE<sub>2</sub>

苯环亦可与氮上的孤对电子相互作用, 从而削弱了其对单电子的离域稳定化作用的缘故。

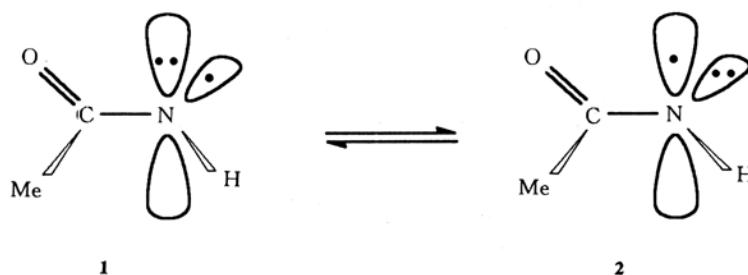
苯环对位取代基的不同可改变其离域单电子的能力。由表 2 双芳基取代氮自由基的稳定化能的顺序( $4\text{-MeO}(96 \text{ kJ}) > \text{H}(82 \text{ kJ}) > 4\text{-Br}(79 \text{ kJ})$ )可以看出, 远位取代的 EDG 和 EWG 对双取代氮自由基稳定性影响的规律与单取代时的情况基本一致, 即它们均属于 Class O 自由基。

**2.1.2 苯基和脂基取代** 由表 2 的数据可知, 当 NH<sub>2</sub> 上的氢被苯基取代(即形成 PhNH)后, 若第 2 个取代基为脂基(即 PhNG'型), 其所引起的进一步的稳定化作用随着 G' 的改变会有明显的差别。当 G' 为 Me, NH<sub>2</sub>, NPh 和 OH 等 EDG 时, RSE 分别为 20, 80, 81 和 93 kJ; 而当 G' 为 EWG 时, 则出现两种截然不同的情况, 其中乙酰基(MeCO<sup>-</sup>)和膦酰基(EtO)<sub>2</sub>PO<sup>-</sup>使苯胺自由基去稳定(RSE 分别为 -30 kJ 和 -11 kJ), 但更强的吸电子基 Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>反而使其稳定性大大增加(RSE~100 kJ), 这与碳自由基的情况极不相同。

首先从 EDG 作用的比较来看, 含孤对电子的取代基(如 NH<sub>2</sub>, NPh, OH 等)对氮自由基的稳定性要远超过其他基团的影响(前者 RSE 为 80~90 kJ, 后者≤20 kJ), 但碳自由基中的类似结构却未体现这种特殊性<sup>[2]</sup>。这表明“两中心三电子键”的形成对氮自由基稳定性有非常明显的贡献, 而类似的三电子键在碳自由基中很可能并未真正形成。

如前述, EWG 对碳自由基呈现稳定化作用; 而对氮自由基, 近期研究则证实其普遍具有去稳定性, 而且, 拉电子作用越强, 去稳定效应一般越明显<sup>[4,5]</sup>。但从表 2 的数据可看到, (EtO)<sub>2</sub>PO 虽然是比 MeCO 更强的拉电子基, 其对 PhNH 的去稳定作用却弱于后者(RSE 分别为 -11 和 -30 kJ)。这可能是由于 P=O 键中的两个反馈( $p-d$ )π 键可部分地产生与 C≡N 类似的使氮上单电子离域的效果; 而不具有类似键结构的 MeCO, 则通过离域氮上孤对电子造成单电子定域于 σ-轨道<sup>[9]</sup>, 从而使自由基的稳定性下降。另外, 由表 2 数据还可看

到,通常饱和作用(Saturation effect)所造成的  $\text{Ph}\dot{\text{N}}\text{H}$  比  $\dot{\text{N}}\text{H}_2$  的取代效应要小的情况,并不适用于  $\text{MeCO}$ ,即  $\text{MeCO}$  对  $\text{Ph}\dot{\text{N}}\text{H}$  的去稳定化作用( $\text{RSE} = -30 \text{ kJ}$ )比对  $\dot{\text{N}}\text{H}_2$  的反而更大( $\text{RSE}$  约为  $0 \text{ kJ}$ ). 我们认为这很可能是由于  $\text{MeCONH}$  中单电子处于  $\sigma$  轨道和  $p$  轨道的竞争之中(反应式 1),当单电子处于  $\sigma$  轨道(1)时,  $\text{MeCO}$  不但不能使之离域,反而会因拉电子的诱导而突出了自由基的缺电子性,故使其稳定性降低;但若单电子处于  $p$  轨道(2),  $\text{MeCO}$  则可以发挥其离域稳定化作用. 由于两种效应相互抵制,故使得表观上  $\text{MeCO}$  对  $\dot{\text{N}}\text{H}_2$  稳定性的影响并不明显. 而在  $\text{Ph}\dot{\text{N}}\text{COMe}$  中,苯环显然更有利子  $\text{N}$  上孤电子对的离域(反应式 2),因此相对于  $\text{MeCONH}$ ,结构式 3 的权重大于 4. 由于  $\sigma$  自由基结构上有利子突出  $\text{MeCO}$  的去稳定作用,因此该取代基对  $\text{Ph}\dot{\text{N}}\text{H}$  的影响要比对  $\dot{\text{N}}\text{H}_2$  大.

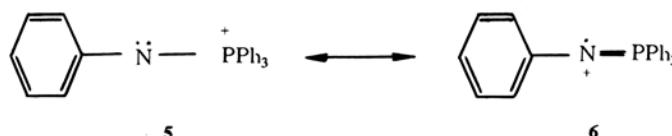


反应式 1



反应式 2

表 2 中  $\text{Ph}_3\text{P}^+$  对氮自由基很强的稳定化效应初看上去令人费解,因为以往总是发现 EWG 使氮自由基去稳定<sup>[4,5]</sup>,甚至对碳自由基  $\alpha\text{-Ph}_3\text{P}^+$  也显示了去稳定作用<sup>[14]</sup>. 我们认为这里出现的“异常”,很可能跟形成了包括  $\text{P}=\text{N}$  双键在内的有利于单电子离域的“离域通道”(delocalization channel)有关(反应式 3). 文献中对  $\text{N}-\text{P}^+$ 型 Ylide 可以  $\text{N}=\text{P}$  双键的形式存在亦有过报道. 根据 6 的结构,单电子可以由苯环、 $\text{N}=\text{P}$  键和磷的  $d$  轨道所构成的整个大的离域空间中离域,因此可获得“额外”的稳定化能. 这与以往在 EWG-C-EDG 型碳自由基体系中发现的所谓“Capto-dative”效应类似. 在  $\text{PrN}^+\text{-PPH}_3$  体系中,单电子虽也可通过向磷的  $d$  轨道离域被稳定化,但效果要弱得多( $\text{RSE}$  约  $30 \text{ kJ}$ ),这表明  $\pi$ - (或  $p$ - )donor 的存在对获得推-拉型额外稳定化能可能是必须的. 而在具有相似结构的  $\text{PhCH}^+\text{-PPH}_3$  中,由于“离域通道”的核心部分



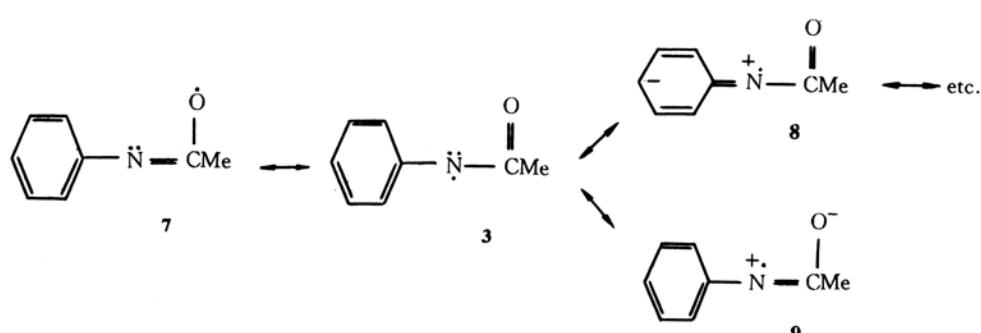
反应式 3

$C=P$  双键不能形成,因此  $\alpha\text{-Ph}_3\text{P}^+$  对苄基不具有类似的稳定作用<sup>[14]</sup>.

**2.1.3 协稳定(Synergistic)效应** 协稳定效应一般是指连于同一自由基上的 EDG 和 EWG 的总稳定化效应超过二者之和的情况. 上述  $\text{Ph}\dot{\text{N}}-\text{PPh}_3$  即为一例. 表 2 中类似情况的还有  $\text{PhCO}-\dot{\text{N}}-\text{NH}_2$ 、 $\text{MeCO}-\dot{\text{N}}-\text{NH}_2$  和  $\text{PhSO}_2-\dot{\text{N}}-\text{NH}_2$  等, 其额外稳定化能  $\Delta RSE$  分别为 28, 24 和 18 kJ. 这些自由基的共同特征是除都连有供电子基  $\text{NH}_2$  外, 还连有吸电子基团, 即都具备产生协同作用的必要条件. 但表 2 和表 3 中的  $\Delta RSE$  值表明, EWG- $\dot{\text{N}}$ -EDG 结构还不能被看作是产生协稳定效应的充分条件, 因为该体系的  $\Delta RSE$  并不总是正值. 这种现象在类似的碳自由基体系中也较为普遍<sup>[15]</sup>, 这说明饱和效应或立体效应常能对自由基的稳定性发挥影响.

## 2.2 $\alpha$ -和对位的双取代基对“离域型”氮自由基稳定性的影响

相对于  $\text{NH}_2$ , 氮自由基  $\text{Ph}\dot{\text{N}}\text{H}$  可视为离域型自由基. 由表 3 的 RSE 数据可知, 当 4-G-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N-G' 中 G' 为 MeCO 和 (EtO)<sub>2</sub>PO 时, 无论 G 为 EDG 还是 EWG, 其稳定性均有所降低(即  $RSE < 0$ ), 且下降的幅度随取代基吸电子能力的增强(或给电子能力的减弱)而加大. 与定域型 G-N-G' 基上的双取代总能造成稳定性增加有所不同的是, 对“离域型”氮自由基来说, 双取代可否使单电子进一步离域, 取决于自由基的具体结构. 当氮上的氢被 MeCO(或(EtO)<sub>2</sub>PO)取代时, 由于苯环和 MeCO 皆能与氮上孤对电子发生作用(反应式 4)而造成单电子定域的实际效果(如 8, 9 所示), 故会导致其稳定性降低. 苯环上的 EDG 不利于 8 的形成却羰基离域单电子(即形成 7)有利, 因此可缓解羰基造成的去稳定效应(即  $|RSE|$  变小); 与此相反, EWG 有利于 8 的形成, 从而使单电子定域的趋势增大, 因此 RSE 会更负.



反应式 4

与定域型氮自由基的情况一样, 当离域型基的双取代之一是  $\text{Ph}_3\text{P}^+$  时, 其总体效果也是使自由基的稳定性增加, 且增幅超过两个取代基单独作用的加和( $\Delta RSE > 0$ ), 表现出所谓协稳定效应. 显然, 这与它们具有类似的“离域通道”结构(反应式 3)有关.

当双取代之一为含孤对电子的基团(如  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ )时,由表 3 的 RSE 可知,该离域型基的稳定性也要超过其母体;而且苯环上为斥电子基(如 Me)时的双取代基都能表现出协稳定效应,这可能主要是因为形成了较稳定的三电子键的缘故。 $\dot{\text{N}}\text{-}\ddot{\text{O}}$  型的三电子键与  $\dot{\text{N}}\text{-}\dot{\text{N}}$  型相比,前者结构上类似于氮氧自由基故预计会更稳定,表中的数据证明确实如此。至于为什么带 EWG(如 CN, Br)的双取代氮自由基未体现协稳定效应( $\Delta\text{RSE} < 0$ ),可能要从吸电子基与氮上孤对电子发生了抑制单电子离域的相互作用(类似于反应式 4 中  $3 \leftrightarrow 8$ ),故而妨碍了形成三电子键的角度来理解。表 3 中其他双取代氮自由基虽然也具有正的  $\Delta\text{RSE}$  值(或小的负值),但主要是因含有较强的去稳定基团(其  $\text{RSE}_1$  和  $\text{RSE}_2$  之和为负值)所致,因此严格地讲,并不是真正意义的协稳定效应。

### 2.3 结论

由以上分析可以看出,氮自由基上的双取代基效应的表现形式与碳自由基的情况有所不同。一般来说,由于饱和效应,第二个取代基对自由基稳定性的贡献会有所减弱;但当带有可形成三电子键的供电子基(如  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$  等)或可形成“离域通道”的拉电子基(如  $\text{Ph}_3\text{P}^+$ )时,双取代基会对氮自由基发生协同作用,即产生“协稳定效应”。

### 参 考 文 献

- 1 Jiang X K. Establishment and successful application of the  $\sigma_{jj^\star}$ -scale of spin-delocalization substituent constants. *Acc Chem Res*, 1997, 30: 283
- 2 McMillen D F, Golden D M. Hydrocarbon dissociation energies. *Ann Rev Phys Chem*, 1982, 33: 493
- 3 Viehe H G, Janousek Z, Merenyi R, et al. The captodative effect. *Acc Chem Res*, 1985, 18: 148
- 4 Cheng J P, Zhao Y. Homolytic bond cleavage energies of the acidic N-H bonds in dimethyl sulfoxide solution and properties of the corresponding radicals and radical cations. *Tetrahedron*, 1993, 49: 5 267
- 5 程津培,赵永昱,还振威. 碳自由基和氮自由基热力学稳定性的研究. *中国科学, B 辑*, 1995, 25(8): 804
- 6 Walter R I. Substituent effects on the properties of stable aromatic free radicals. *J Am Chem Soc*, 1966, 88: 1 923
- 7 Matthews W S, Bare J E, Baretmes J E, et al. Establishment of an absolute scale of acidities in dimethyl sulfoxide solution, *J Am Chem Soc*, 1975, 97: 7 006
- 8 Cheng J P, Liu B, Huan Z. Heterolytic and homolytic bond dissociation energies of the N-H bonds in ylide precursors and properties of the corresponding nitrogen-centered radicals. *Chin Sci Bull (Eng Ed)*, 1995, 40(16): 1 338
- 9 Bordwell F G, Zhang X M, Cheng J P. Comparisons of the acidities and homolytic bond dissociation energies of the acidic N-H and C-H bonds in diphenylmethanes and carbazoles. *J Org Chem*, 1991, 56: 3 216
- 10 Bordwell F G, Zhang X M, Cheng J P. Bond dissociation energies of N-H bonds in anilines and in radical anions. *J Org Chem*, 1993, 58: 6 410
- 11 Bordwell F G, Harrelson Jr J A, Lynch T Y. Homolytic bond dissociation energies for the cleavage of N-H bonds in carboxamides, sulfonamides and their derivatives. *J Org Chem*, 1990, 55: 3 337
- 12 Grela M A, Colussi A J. Aminomethyl radicals. The heats of formation of methyleneimine and hydrazyl radicals. *Int J Chem Kinet*, 1988, 20: 713
- 13 Ingemann S, Fokkens R H, Nibbering N M M. Gas-phase chemistry of the negative ions derived from azo- and hydrozobenzene. *J Org Chem*, 1992, 56: 607
- 14 Zhang X M, Bordwell F G. Equilibrium acidities and homolytic bond dissociation energies of the acidic C-H bonds in *P*-substituted triphenylphosphonium cations. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 968
- 15 Bordwell F G, Lynch T Y. Radical stabilization energies and synergistic (captodative) effects. *J Am Chem Soc*, 1989, 111: 7 558