

# 碳自由基和氮自由基热力学稳定性的研究\*

程津培 赵永昱 还振威

(南开大学化学系, 天津 300071)

**摘要** 建立了由溶液相热力学常数的测定估测气相均裂键能 (BDE) 的新方法. 系统研究了取代苯乙腈系列和取代芳胺及缩氨脲系列的 C—H 键和 N—H 键的气相 BDE, 并由此得到自由基的相对稳定化能 (RSE). 实验数据表明, 上述各系列自由基均属于可被供电子基稳定化但被吸电子基去稳定化的“Class O”自由基.

**关键词** 均裂键能 自由基热力学稳定性 取代基效应

目前学术界关于自由基稳定性的研究主要分作动力学稳定性和热力学稳定性两类. 前者研究反应过渡态中某一结构变化 (如取代基的引入) 对其动力学速率的影响, 涉及用双参数 Hammett 方程对动态过程中的极性效应和未配对电子的自旋离域效应的拆分, 并以  $\sigma$  常数为表征<sup>[1]</sup>; 而后者则避开动态诱发因素的干扰, 研究自由基自身在热力学状态下的本征 (intrinsic) 稳定性, 常以 R—H 键的均裂键能 (BDE: Bond Dissociation Energy)<sup>[2]</sup> 或以由 esr 超精细耦合常数 (hfc) 所导出的  $\sigma_c$  参数<sup>[3]</sup> 为表征.

由迄今对各种苄基类型自由基的动力学和热力学的研究可以看出, 自由基既可被供电子基 (EDG, electron-donating group) 稳定, 亦可被吸电子基 (EWG, electron-withdrawing group) 稳定. 这类自由基即是 Walter<sup>[4]</sup> 的所谓“Class S”自由基 (S: Same). 需要指出的是, Walter<sup>[4]</sup> 早在 20 多年前曾提醒过人们注意可能存在着取代效应区别于 Class S 的另一类自由基, 其稳定性可随 EDG 的取代而增加, 但随 EWG 的引入而降低, 称之为“Class O”自由基 (O: Opposite). Class S/Class O 的概念涉及到自由基的结构与其表现行为之间的内在联系. 最近, Class O 自由基的特征行为, 终于由对系列取代的酚氧自由基<sup>[5]</sup> 和一些氮自由基<sup>[6]</sup> 的母体化合物的 BDE 研究中得到证实. 但是, 诸如 Class O 自由基是否具有普遍意义, 造成 Class S 和 Class O 行为的结构实质是什么, 以及 Class S 和 Class O 自由基之间能否通过结构修饰而相互转化等关键性的问题, 都还悬而未决, 本文是文献[6]中前期工作的延伸. 通过我们所建立的新的气相键能研究方法, 测定和研究了一些特定体系的均裂键能以及不同取代基对所形成的碳自由基和氮自由基的热力学稳定性的影响, 首次从热力学角度对上述问题的解答提供了思路和实验证据.

1994-05-26 收稿, 1994-11-14 收修改稿

\* 国家自然科学基金和国家教育委员会资助的课题

## 1 气相 BDE 的公式推导

气相 BDE 可利用图 1 所示的循环与溶液相 BDE 及相关的溶剂化焓相联系 ((1) 式)。

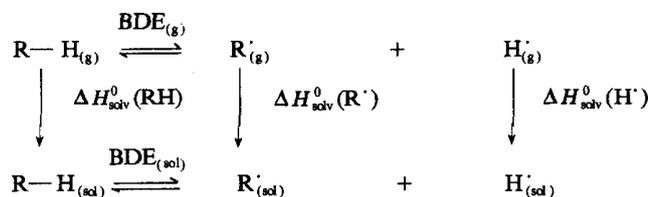


图 1 气相和溶液相 BDE 的热力学循环示意图

$$\text{BDE}_{(g)} = \text{BDE}_{(sol)} + \Delta H_{\text{solv}}^0(\text{RH}) - \Delta H_{\text{solv}}^0(\text{R}\cdot) - \Delta H_{\text{solv}}^0(\text{H}\cdot). \quad (1)$$

对于本文所研究的较大有机离域体系, 底物 RH 和相应自由基 R· 的溶剂化焓可视为近似相等, 故 (1) 式简化为 (2) 式。根据热力学状态函数之间的关系, 并考虑均裂过程的熵变 (包括生

$$\text{BDE}_{(g)} = \text{BDE}_{\text{sol}} - \Delta H_{\text{solv}}^0(\text{H}\cdot). \quad (2)$$

成熵  $S_f^0$  和溶剂化焓  $\Delta S_{\text{solv}}^0$  两部分) 中有关底物 RH 和产物 R· 的诸项大小基本相等而符号相异可以对消, 将 (2) 式做等价变换即得 (3) 式; 式中  $\Delta G_{\text{homo}}^0(\text{RH})_{\text{sol}}$  为溶液 R—H 键均裂的 Gibbs 自由能变化,  $\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{H}\cdot)$  为氢原子

$$\text{BDE}_{(g)} = \Delta G_{\text{homo}}^0(\text{RH})_{\text{sol}} - \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{H}\cdot) + TS_f^0(\text{H}\cdot) \quad (3)$$

的溶剂化能,  $S_f^0(\text{H}\cdot)$  为氢原子的气相标准生成熵。

利用 Bordwell<sup>[7]</sup> 等人最近在 Arnold 的热力学循环<sup>[8]</sup> 的基础上所建立的溶液态 R—H 键均裂自由能的估测方法 ((4) 式), 再结合本工作中气相 BDE 与溶液相均裂自由能之间的关系 ((3) 式) 可得 (5) 式; 式中  $pK_A(\text{RH})_{\text{sol}}$  为 RH 在指定溶剂中的酸性解离常数,  $E_{\text{ox}}(\text{R}^-)_{\text{sol}}$  为负离子

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{\text{homo}}^0(\text{RH})_{\text{sol}} = & -RT \ln K_A(\text{RH})_{\text{sol}} + FE_{\text{ox}}(\text{R}^-)_{\text{sol}} - \Delta G_{\text{tr}}^0(\text{H}^+)_{\text{sol}} + \\
 & \Delta G_f^0(\text{H}\cdot) + \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{H}\cdot). \quad (4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{BDE}_{(g)} = & -RT \ln K_A(\text{RH})_{\text{sol}} + FE_{\text{ox}}(\text{R}^-)_{\text{sol}} - \Delta G_{\text{tr}}^0(\text{H}^+)_{\text{sol}} + \\
 & \Delta G_f^0(\text{H}\cdot) + TS_f^0(\text{H}\cdot). \quad (5)
 \end{aligned}$$

R<sup>-</sup> 在该溶剂中的氧化电位 (相对于二茂铁电对, 其在 DMSO 中对标准氢电极的电位为 0.537V),  $\Delta G_{\text{tr}}^0(\text{H}^+)_{\text{sol}}$  为质子从水相到该溶剂的转移能,  $\Delta G_f^0(\text{H}\cdot)$  为氢原子的气相标准生成自由能,  $S_f^0(\text{H}\cdot)$  的含义同前。 (5) 式中后三项各为常数, 将其分别以 -18.83 kJ/mol<sup>[9]</sup>, 203.3 kJ<sup>[6]</sup>, 298 K 和 27.4e.u.<sup>[6]</sup> 代入, 得 (6) 式。因  $pK_A$  和  $E_{\text{ox}}(\text{R}^-)$  均在 DMSO 溶液中测得, 故标以下标 D。

$$\text{BDE}_{(g)} = 5.707 pK_A(\text{RH})_D + 96.49 E_{\text{ox}}(\text{R}^-)_D + 308.1. \quad (6)$$

## 2 实验部分

### 2.1 仪器

$pK_A$  用 Beckmann DU-8B UV/Vis 光谱仪测出。氧化电位用美国生物分析系统公司 BAS-100B 电化学综合分析系统测定, 熔点用 Yanaco 熔点仪测定, 未校正。

## 2.2 化合物的合成及纯化

溶剂 DMSO 的无氧无水处理和 dimsyl ( $\text{CH}_3\text{SOCH}_2^- \cdot \text{K}^+$ ) 的制备按文献[10]进行, 四丁铵六氟磷酸盐(Aldrich)、取代苯乙腈(Aldrich, p-CN 和 p-CO<sub>2</sub>Me 取代物除外)、N-乙酰苯胺和对甲基-N-乙酰苯胺为商品试剂, 经重结晶纯化. 其它对位取代-N-乙酰苯胺<sup>[11]</sup>和苯乙酮缩氨脲及其衍生物<sup>[12]</sup>的合成已另文报道; 对氰基苯乙腈、对甲氧羰基苯乙腈和对位取代- $\alpha$ -乙氧羰基苯乙腈均按文献方法制备, 将另文报道.

## 2.3 $pK_A$ 的测定

用“指示剂重迭法”<sup>[10]</sup>, 在严格的绝氧绝水条件下, 根据 UV/Vis 监测的底物负离子和指示剂负离子在 DMSO 溶液中平衡浓度的变化导出  $pK_A$ <sup>[11]</sup>. 测定各样品  $pK_A$  时所选用的指示剂及其合成将另文报道.

## 2.4 负离子氧化电位的测定

在电解池中用 0.1 mol/L 四丁铵六氟磷酸盐(支持电解质)的 DMSO 溶液配制 2 mmol/L 浓度的样品溶液, 氩气饱和 5 min 后, 用 Hamilton 气密注射器加入可形成 1 mmol/L 浓度负离子溶液的 dimsyl 溶液, 通氩气 3 min, 用循环伏安(CV)技术在 BAS-100B 上测出电极电位. 工作电极为 BAS 圆盘铂电极( $\phi = 1 \text{ mm}$ ), 参比电极为用 0.1 mol Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 的 DMSO 溶液配制的 0.1 mol AgNO<sub>3</sub>/Ag 电极, 并以二茂铁正离子/二茂铁为内标, 助电极为一铂丝, 扫速: 100 mV/s.

# 3 结果和讨论

## 3.1 碳-氢键的异裂和均裂能量

以往有机物的  $pK_A$  常沿用测定无机酸的方式在水中测得. 由于水的拉平效应(leveling effect)和非均等性的氢键作用, 亦由于水是多数有机物的不良溶剂, 水相  $pK_A$  值不但可测范围较窄(14 个  $pK$  单位), 而且并不总能准确反映有机酸酸性的固有顺序<sup>[11]</sup>. 本工作中采用 DMSO 为溶剂(可测范围:  $pK$  0~35)进行  $pK_A$  的测定, 很好地避免了在水中或在其它非极性有机溶

表 1 苯乙腈、 $\alpha$ -乙氧羰基苯乙腈及其对位取代衍生物的  $pK_A$ <sup>a)</sup>、共轭碱的氧化电位<sup>b)</sup>和 C—H 键的气相均裂键能<sup>c)</sup>

取代基	ArCH <sub>2</sub> CN			ArCH(CN)CO <sub>2</sub> Et		
	$pK_A$	$E_{ox}(R^-)$ /volt	BDE/kJ	$pK_A$	$E_{ox}(R^-)$ /volt	BDE/kJ
4-OMe	23.8 <sup>[13]</sup>	-1.107	337.1	9.4	-0.351	327.9
4-Me	22.9 <sup>[13]</sup>	-1.015	340.9	9.2	-0.267	334.8
H	21.9 <sup>[13]</sup>	-0.929	343.4	8.0	-0.181	336.3
4-F	22.2 <sup>[13]</sup>	-0.950	343.1	7.8	-0.172	336.0
4-Cl	20.5 <sup>[13]</sup>	-0.847	343.4	7.3	-0.120	338.2
4-CF <sub>3</sub>	18.1 <sup>[13]</sup>	-0.656	348.1	5.8	0.028	343.9
4-CO <sub>2</sub> Me	17.3	-0.624	346.6	5.9	0.015	343.2
4-CN	16.0 <sup>[13]</sup>	-0.560	345.4	5.3	0.101	348.1
4-NO <sub>2</sub>	12.3 <sup>[13]</sup>	-0.390	340.7			

a) 在 Me<sub>2</sub>SO 中测定, 25℃

b) 在 Me<sub>2</sub>SO 中测定, 参比电极 Fc<sup>+</sup>/Fc

c) 根据(6)式计算

剂中测定有机物酸度所可能产生的误差 ( $\leq 0.1$  pK), 所获得的数据不仅是本征的, 而且是绝对的 (absolute)<sup>[3]</sup>. 以这样的热力学量代入 (6) 式, 可以很方便地得到以往即便使用很复杂的气相方法<sup>[2]</sup> 也难于测定的较大的有机离域分子的气相 BDE. 实际上, 由于 RH 和 R $\cdot$  两者的溶剂化能非常相似, 由 (6) 式所得到的 BDE 值与由文献中溶液态 BDE 方法<sup>[7]</sup> 估测的数据相当一致.

本文测定了苯乙腈和  $\alpha$ -乙氧羰基苯乙腈系列的  $pK_A$  和相应的共轭碱碳负离子的氧化电位 ( $E_{ox}$ ), 并由此导出 C—H 键的 BDE, 有关数据列于表 1.

由表 1 中母体苯乙腈的  $pK_A$  可以看出, 由于  $\alpha$ -氰基的引入, 使甲苯的酸性 ( $pK_{(DMSO)} = 42$ ) 增加了 20.1 个 pK 单位 (相当于 114.7 kJ), 即苄基碳负离子的稳定性大大增强. 进一步在  $\alpha$ -碳上引入第二个拉电子基团 ( $CO_2Et$ ), 引起碳负离子稳定性的增加不如前者显著, 其  $pK_A$  只下降了 13.9 个单位, 反映出饱和效应 (saturation effect). 苯环对位的取代基对酸度的影响亦呈现规律性变化, 若以  $pK_A$  对表征负离子在 DMSO 中稳定性的  $\sigma_p^-(DMSO)$  常数回归, 可得直线方程 (7) 和 (8), 其中 (8) 式的斜率较 (7) 式小, 亦可表明饱和效应在起作用.

$$G-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CN} \quad pK_A(G) = -7.48\sigma_{p-G}^-(DMSO) + 22.0, \quad r = 0.988 \quad (7)$$

$$G'-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{CO}_2\text{Et}}{\text{CH}}\text{CN} \quad pK_A(G') = -4.08\sigma_{p-G'}^-(DMSO) + 8.32, \quad r = 0.974 \quad (8)$$

相对于异裂, C—H 键均裂过程的能量受结构变化的影响较小.  $\alpha$ -氰基仅使甲苯的 C—H 键键能 (368.2 kJ<sup>[2]</sup>) 降低了 24.8 kJ, 而  $\alpha$ - $CO_2Et$  对键活化的影响则更弱 (7.1 kJ). 这显然与苄基较之苄负离子要弱得多的溶剂化能有关. 自由基较低的溶剂化能, 也是造成键的均裂能量 (BDE) 远高于异裂能量 ( $pK_A$ ) 的主要原因之一.

### 3.2 Class O 自由基的稳定化能

自由基的相对稳定化能通常以相对气相 BDE ( $\Delta BDE$ ) 表示<sup>[2]</sup>. 根据 (6) 式得到的结果, 可导出  $\alpha$ -EWG 取代的苄基类碳自由基和一些氮自由基的 RSE 值, 分别列于表 2 和 3.

表 2 苯乙腈和  $\alpha$ -乙氧羰基苯乙腈及其对位取代衍生物的气相均裂键能和自由基稳定化能<sup>a)</sup>

取代基	ArCH <sub>2</sub> CN		ArCH(CN)CO <sub>2</sub> Et		$\sigma_p^{(c)} \times 10$
	BDE <sup>b)</sup> /kJ·mol <sup>-1</sup>	RSE	BDE <sup>b)</sup> /kJ·mol <sup>-1</sup>	RSE	
4-OMe	337.1	6.3	327.9	8.4	0.34
4-Me	340.9	2.5	334.8	1.5	0.15
H	343.4	(0)	336.3	(0)	0.00
4-F	343.1	0.3	336.0	0.3	-0.11
4-Cl	343.4	0.0	338.2	-1.9	0.17
4-CF <sub>3</sub>	348.1	-4.7	343.9	-7.6	0.01
4-CO <sub>2</sub> Me	346.6	-3.2	343.2	-6.9	0.48
4-CN	345.4	-2.0	348.1	-11.8	0.43
4-NO <sub>2</sub>	340.7	2.7			0.36 <sup>[1]</sup>

a) RSE = - $\Delta BDE$

b) 同表 1 c)

c) 除指明者外, 见文献[3]

表 3 苯胺、N-乙酰苯胺、苯乙酮缩氨脒及其对位取代衍生物的均裂键能和自由基稳定化能<sup>a)</sup>

取代基	ArNHCOMe <sup>[9]</sup>		ArC(Me)=NNHCONH <sub>2</sub> <sup>[12]</sup>		ArNH <sub>2</sub> <sup>9</sup>	
	BDE <sup>b)</sup>	RSE	BDE <sup>c)</sup>	RSE	BDE	RSE
	/kJ·mol <sup>-1</sup>		/kJ·mol <sup>-1</sup>		/kJ·mol <sup>-1</sup>	
4-OMe	400.1	15.4	381.0	3.2	378.2	8.0
4-Me	408.0	7.5	382.6	1.6	384.9	1.3
H	415.5	(0)	384.2	(0)	386.2	(0)
4-Cl	414.6	0.9	387.3	-3.1	386.6	-0.4
4-Br	416.0	-0.5	386.6	-2.4	386.2	0.0
4-CF <sub>3</sub>	426.9	-11.4	388.7	-4.5	403.8 <sup>d)</sup>	-17.6 <sup>d)</sup>
4-COMe	420.1	-4.6			394.1 <sup>d)</sup>	-7.9 <sup>d)</sup>
4-CN	424.8	-9.3	388.2	-4.0	398.3	-12.1
4-NO <sub>2</sub>	427.5	-12.0	387.2	-3.0	404.6	-18.4

a) 同表 2 a)

b) 同表 1 c)

c) 除指明者外, 见文献[14]

d) 本工作中测定

由前面的讨论可知,  $\alpha$ -EWG 取代可导致甲苯中  $\alpha$ -C—H 键 BDE 降低, 即碳自由基  $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2$  (368.2 kJ),  $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HCN}$  (343.4 kJ) 和  $\text{Ph}\dot{\text{C}}(\text{CN})\text{CO}_2\text{Et}$  (336.3 kJ) 的热力学稳定性依次增加, 这与在其它碳自由基上所表现的  $\alpha$ -EWG 的稳定化效应相一致<sup>[2]</sup>. 值得注意的是, 当苯乙腈的对位上连有拉电子基时 ( $\text{NO}_2$  除外), 其 RSE 却为负值 (表 2), 表明 EWG 对  $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HCN}$  有去稳定作用. 到目前为止, 文献中有关苄基类碳自由基稳定性的研究, 无论是从动力学角度还是热力学角度<sup>[1~3]</sup>, 均显示 EWG 和 EDG 一样, 都是可使自由基稳定化的基团, 即苄基应属于 Class S 自由基. 表 2 中所有取代基 (4-F 除外) 的  $\sigma_p$  常数均为正, 亦说明了苄基的 Class S 属性. 我们认为本文中  $\text{Ar}\dot{\text{C}}\text{HCN}$  系列所初步显示的 Class O 行为 (即 EWG 去稳定化), 可能与取代基对自由基稳定性的“双重”效应 (dual effect) 有关. 一方面, 取代基通过扩大单电子的离域使自由基趋于稳定; 另一方面, 取代基 (以 EWG 为主) 本身拉电子的诱导又可造成自由基的缺电子状况更为突出而使其稳定程度下降. 何者为主, 可能主要取决于中心原子的电负性.  $\alpha$ -氰基的引入使得苄基中心碳原子的表观电负性增加, 从而导致 EWG 的诱导去稳定化效应相对突出. 须指出的是, 在  $\text{Ar}\dot{\text{C}}\text{HCN}$  系列中较强的共振稳定化基团, 如 4-CO<sub>2</sub>Me 和 4-CN 所表现出的去稳定作用相对较弱, 而 4-NO<sub>2</sub> 的 RSE 甚至是正值, 这说明该系列的中心原子的缺电子状态与 p-EWG 的诱导去稳定化作用之间的矛盾并不十分突出. 若这一对矛盾因第二个 EWG 的引入而被进一步强化时, 自由基的取代基效应则可能呈现更为典型的 Class O 特征. 表 2 中  $\text{Ar}\dot{\text{C}}(\text{CN})\text{CO}_2\text{Et}$  系列的 RSE 值是支持这一推理的首例. 表中的数据表明, 当苄基碳原子的电负性增大时, 对位 EWG 的确表现出更强的去稳定作用. 以上结果不仅证实苄基类型的碳自由基可能不属于 Class S 的情况, 而且初步表明通过改变中心原子的电负性, 可引起 Class S 向 Class O 自由基的过渡.

Walter<sup>[4]</sup> 曾预言氮自由基属于 Class O, 表 3 列举的 3 个氮自由基系列的 RSE 数据对此做出了实验证实. 比较  $\text{PhNH}_2$  和  $\text{PhNHCOMe}$  的 BDE 可以看出, 中心原子氮上的 EWG 导致 N—H 键的键能增加, 即使氮自由基去稳定. 这与同一结构变化对碳自由基的影响正相反.

当 EWG 在苯环对位时, 同样会引起氮自由基的热力学稳定性降低 (即 RSE 为负). 由于饱和效应以及取代基与中心原子距离改变的缘故, 取代效应依  $\text{Ar}\dot{\text{N}}\text{H}$ ,  $\text{Ar}\dot{\text{N}}\text{COMe}$ ,  $\text{ArC}(\text{Me})=\text{N}\dot{\text{N}}\text{CONH}_2$  的顺序递减. 另一方面, 3 个系列的对位 EDG 都具有正的 RSE 值, 表明可使氮自由基的稳定性增加. 而且, 由 RSE 的相对大小可以看出, 当中心原子的缺电子状况较为突出时 (如  $\text{Ar}\dot{\text{N}}\text{COMe}$  系列), EDG 可显示较大的稳定化效应; 而当取代基的作用距离增加时 (如  $\text{ArC}(\text{Me})=\text{N}\dot{\text{N}}\text{CONH}_2$  系列), 则会造成取代效应的衰减.

以上氮自由基和一些碳自由基上表现的 Class O 行为, 实际上在其它杂原子基系列 (如取代酚氧自由基<sup>[9]</sup>) 亦有反映, 但其 Class O 的实质并未曾被注意. 本文的结果说明, Class O 自由基不仅普遍存在, 而且有可能通过适当的结构修饰使中心原子的表观电负性改变而造成 Class S 和 Class O 之间的相互转化.

**致谢** 在工作过程中曾得到朱申杰教授的支持和帮助, 特此致谢.

### 参 考 文 献

- 1 Jiang X-K, Ji G-Z. A self-consistent and cross-checked scale of spin delocalization substituent constants. *J Org Chem*, 1992, 57: 6 051~6 055
- 2 McMillen D F, Golden D M. Hydrocarbon bond dissociation energies. *Ann Rev Phys Chem*, 1982, 33: 493~532
- 3 Dust J M, Arnold D R. The  $\sigma_i^+$  scale based upon spin delocalization. *J Am Chem Soc*, 1983, 105: 1 221~1 227
- 4 Walter R I. Substituent effects on the properties of stable aromatic free radicals. *J Am Chem Soc*, 1966, 88: 1 923~1 930
- 5 Bordwell F G, Cheng J-P. Substituent effects on the stabilities of phenoxyl radicals. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 1 736~1 743
- 6 Cheng J-P, Zhao Y. Homolytic bond cleavage energies of the acidic N-H bonds in DMSO solution. *Tetrahedron*, 1993, 49: 5 267~5 276
- 7 Bordwell F G, Cheng J-P, Harrelson J A. Homolytic bond dissociation energies in solution from equilibrium acidity and electrochemical data. *J Am Chem Soc*, 1988, 110: 1 229~1 231
- 8 Nicholas A M P, Arnold D R. The estimation of the  $pK_A$  of radical cations based on thermochemical calculation. *Can J Chem*, 1982, 60: 2 165~2 179
- 9 Kolthoff I M, Chaotooni M K. A critical study involving medium ion activity coefficients. *J Phys Chem*, 1972, 76: 2 024~2 034
- 10 Matthews W S *et al.* Establishment of an absolute scale of acidities in DMSO solution. *J Am Chem Soc*, 1975, 97: 7 006~7 014
- 11 赵永昱, 还振威, 程津培. 取代苯胺及其正离子基在二甲亚砜中的酸解常数. *高等学校化学学报*, 1994, 15(2): 207~210
- 12 赵永昱, 还振威, 程津培. 苯乙酮缩氨基类化合物及其正负离子基的氮氢键的断裂能. *化学学报*, 1994, 52: 908~984
- 13 Bordwell F G. Equilibrium acidities in DMSO solution. *Acc Chem Res*, 1988, 21: 456~463
- 14 Brodwell 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: 6 410~6 641