

# 三岔共轭体系在极谱中的结构效应

赖柱根 梁德声 蒋明谦

(中国科学院化学研究所, 北京)

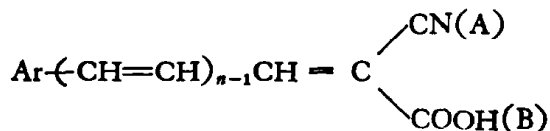
房 耀 仁

(北 京 林 学 院)

在官能团不发生变化时,三岔共轭体系的结构与性能之间的定量关系研究表明,只有其中一岔与母体形成强的共轭作用,组成分子的共轭基干结构,因此这一岔的共轭基团起着端基的作用,而另一岔与母体只能形成弱的共轭作用,所以这一岔的共轭基团排除于分子的共轭基干结构之外,只能起着代基的作用. 例如: 在  $\text{Ar}-(\text{CH}=\text{CH})_{n-1}\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$  三岔系列中, CN 基团与母体形成强共轭体系,起着端基的作用,而 COOH 与母体形成弱共轭作用,起着取代基的作用<sup>[1]</sup>. 这样,三岔共轭体系的分子结构与性能之间的定量关系,就可以用相应线型体系的同系方程来定量描述<sup>[2]</sup>

$$\bar{\nu} = a + b \left( \frac{1}{\alpha} \right)^{\frac{2}{N+3}}, \quad (1)$$

有关化学反应过程中,三岔共轭体系的结构效应的研究,在目前文献中尚未见报道. 本文采用脉冲极谱对这方面的研究进行探讨. 我们着重研究在三岔共轭体系中



在不同的环境下,当只有 A (或 B) 参加反应时,其结构与性能之间的关系,并研究了相应的芳香共轭烯腈和酸的脉冲极谱还原波.

文献<sup>[3,4]</sup>指出,某些不饱和烃的极谱还原半波电位与它们的最低空轨道的 HMO 能量  $m_{m+1}$  之间存在下列线性关系

$$\varepsilon_{\frac{1}{2}} = -bm_{m+1} + 1. \quad (2)$$

文献<sup>[5]</sup>指出,化合物的脉冲极谱的峰电位与其半波电位之间存在下列关系

$$\varepsilon_p = \varepsilon_{\frac{1}{2}} - \frac{\Delta E}{2}, \quad (3)$$

其中  $\Delta E$  为脉冲幅度,  $\varepsilon_p$  为脉冲极谱峰电位. 因此,可以预料同系物的脉冲还原峰电位与它们的最低空轨道之间也满足线性关系. 按照最低空轨道能量的同系线性规律<sup>[2]</sup>,同系物的脉冲还原峰电位与同系因子之间也存在直线关系.

## 实 验 部 分

### 1. 仪器和试剂

本文 1982 年 3 月 12 日收到. 1983 年 3 月 20 日收到修改稿.

仪器: JP-M1A 型脉冲极谱仪。

试剂: 碘化四丁基铵(AR), 经重结晶提纯。二氧陆环(AR), 用  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  还原后, 经精馏提纯。 $\alpha$ -氰代苯烯酸, 苯烯腈和苯烯酸系列化合物, 实验室制备或合成<sup>[1]</sup>。高纯汞(99.999%)。

## 2. 底液和试液

底液: 0.0045(a), 0.0050M(b) 碘化四丁基铵的 50% 二氧陆环的水溶液。

试液:  $2-4 \times 10^{-3}M$  的  $\alpha$ -氰代苯烯酸, 苯烯酸和苯烯腈系列化合物的二氧陆环溶液。

## 3. 实验条件

导数脉冲极谱:

指示电极: 滴汞电极。

积分时间: 20 毫秒。

参比电极: 汞池。

积分放电时间: 20 毫秒。

扫描速率: 3 分/伏。

脉冲幅度: 25mV。

积分选择: 1。

纸速: 1cm/分。

延迟时间: 1 秒。

## 4. 操作步骤

用移液管吸取 5.00ml 底液和 0.50ml 测试液放入电解池中, 加入纯汞, 通高纯氮除氧 10 分

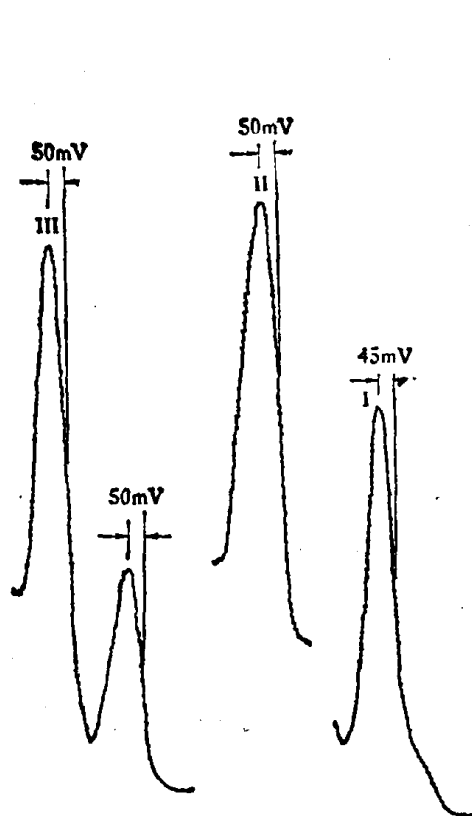


图1  $\alpha$ -氰代-3-苯丙烯酸(III), 3-苯丙烯酸(II)和 3-苯丙烯腈(I)的导数脉冲极谱图

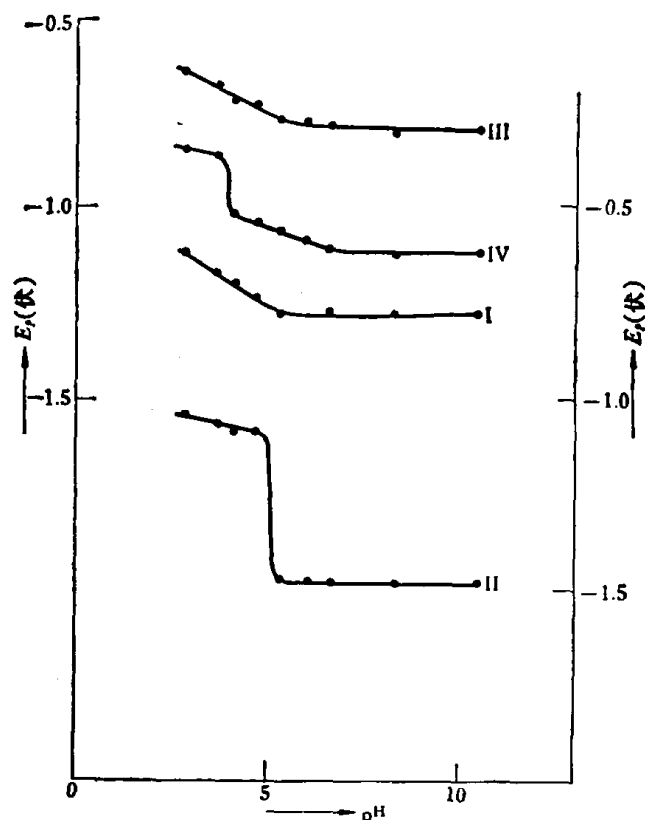


图2  $n = 2$ 的 $\alpha$ -氰代苯烯酸, 苯烯腈和苯烯酸系列的脉冲还原峰电位与 pH 的关系

I. 5-苯基戊二烯腈; II. 5-苯基戊二烯酸;  
III.  $\alpha$ -氰代-5-苯基戊二烯酸的—CN还原;  
IV.  $\alpha$ -氰代-5-苯基戊二烯酸的—COOH还原

种后,于  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$  恒温下进行极谱记录。

## 5. 结果

表 1 是所测得的各系列化合物的脉冲极谱的还原峰电位和试样的浓度。图 1 是  $\alpha$ -氰代 3-苯丙烯酸, 3-苯丙烯酸和 3-苯丙烯腈的导数脉冲极谱图。表 2 和图 2 是 5-苯基戊二烯腈, 5-苯基戊二烯酸,  $\alpha$ -氰代 5-苯基戊二烯酸在不同 pH 下的脉冲极谱还原峰电位。用 CNDO/2 方法算出的苯烯腈, 苯烯酸和  $\alpha$ -氰代苯烯酸系列化合物的最低空  $\pi$  轨道能量列于表 3。

表 1 苯烯腈, 苯烯酸,  $\alpha$ -氰代苯烯酸系列的峰电位(伏)\*

| n | Ar-(CH=CH) <sub>n</sub> CN |              | Ar-(CH=CH) <sub>n</sub> COOH |              | Ar-(CH=CH) <sub>n-1</sub> CH=C(CN)COOH |                          |                            |                                      |                                        |
|---|----------------------------|--------------|------------------------------|--------------|----------------------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|
|   | 浓度                         | $\epsilon_p$ | 浓度                           | $\epsilon_p$ | 浓度                                     | $\epsilon_p^{\text{CN}}$ | $\epsilon_p^{\text{COOH}}$ | $\epsilon_{p,\text{it}}^{\text{CN}}$ | $\epsilon_{p,\text{it}}^{\text{COOH}}$ |
| 0 | $3.53 \times 10^{-4}$      | -2.06        | $2.64 \times 10^{-4}$        | -2.11        |                                        |                          |                            |                                      |                                        |
| 1 | 4.56                       | -1.59        | 3.12                         | -1.78        | $2.79 \times 10^{-4}$                  | -1.01                    | -1.35                      | -1.07                                | -1.30                                  |
| 2 | 4.12                       | -1.31        | 2.58                         | -1.53        | 3.06                                   | -0.85                    | -1.18                      | -0.88                                | -1.15                                  |
| 3 | 2.96                       | -1.16        | 2.95                         | -1.39        | 2.54                                   | -0.70                    | -1.03                      | -0.75                                | -1.05                                  |
| 4 |                            |              | 3.00                         | -1.29        | 2.40                                   | -0.63                    | -0.96                      | -0.65                                | -0.98                                  |
| 6 |                            |              |                              |              | 2.41                                   | -0.53                    | -0.86                      | -0.51                                | -0.87                                  |

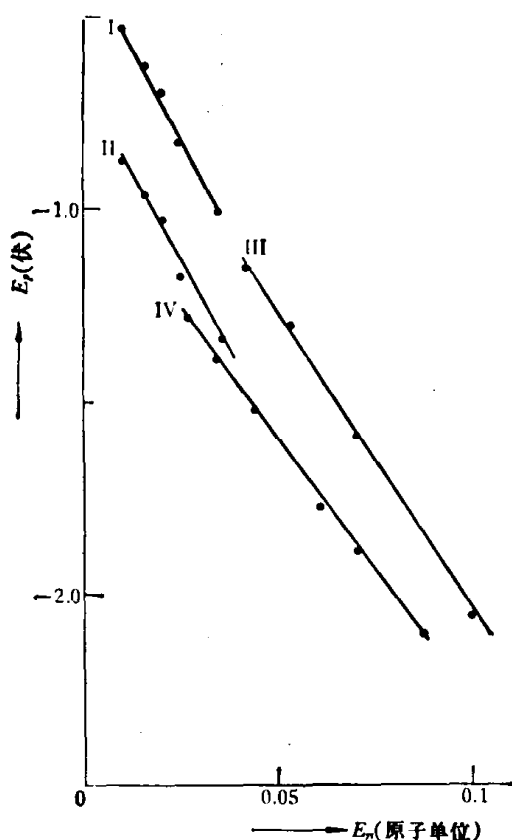


图 3  $\alpha$ -氰代苯烯酸, 苯烯腈和苯烯酸系列的脉冲还原峰电位与最低空  $\pi$  轨道能量(CNDO)/2 的关系

- I.  $\alpha$ -氰代苯烯酸系列的-CN 基还原;
- II.  $\alpha$ -氰代苯烯酸系列的-COOH 基还原;
- III. 苯烯腈系列; IV. 苯烯酸系列

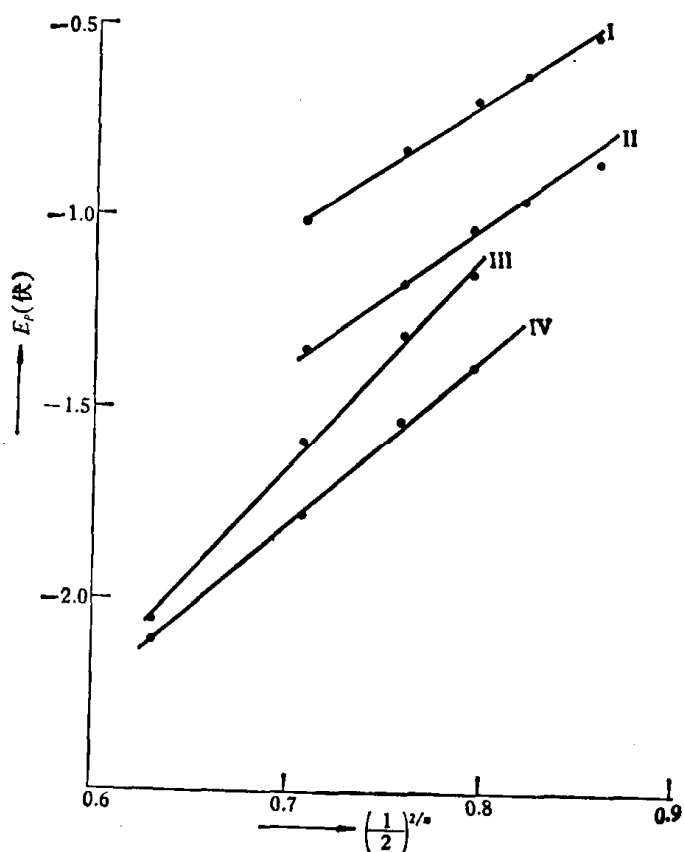


图 4  $\alpha$ -氰代苯烯酸, 苯烯腈和苯烯酸系列的脉冲还原峰电位和同系因子的关系

- I.  $\alpha$ -氰代苯烯酸系列的-CN 基还原;
- II.  $\alpha$ -氰代苯烯酸系列的-COOH 基还原;
- III. 苯烯腈系列; IV. 苯烯酸系列

表2 不同 pH 时  $n = 2$  同系物的峰电位(伏)<sup>a</sup>

| 化合物<br>pH<br>$\epsilon_p$ (伏) | $Ar-(CH=CH)_nCN$ | $Ar-(CH=CH)_nCOOH$ | $Ar-(CH=CH)_{n-1}CH=C(CN)COOH$ |       |
|-------------------------------|------------------|--------------------|--------------------------------|-------|
| 2.8                           | -1.12            | -1.05              | -0.65                          | -0.85 |
| 3.7                           | -1.18            | -1.07              | -0.68                          | -0.87 |
| 4.1                           | -1.20            | -1.09              | -0.72                          | -1.02 |
| 4.7                           | -1.24            | -1.09              | -0.74                          | -1.04 |
| 5.3                           | -1.28            | -1.48              | -0.78                          | -1.07 |
| 6.0                           | -1.28            | -1.48              | -0.78                          | -1.09 |
| 6.6                           | -1.28            | -1.48              | -0.79                          | -1.12 |
| 8.3                           | -1.28            | -1.48              | -0.81                          | -1.13 |
| 10.5                          | -1.28            | -1.48              | -0.80                          | -1.12 |

注: 试样浓度与表1相同。

表3 苯烯腈, 苯烯酸,  $\alpha$ -氰代苯烯酸系列的最低空  $\pi$  轨道能量  $E_\pi$  (CNDO/2) (原子单位)

| 化合物<br>$n$<br>$E_\pi$ | $Ar-(CH=CH)_nCN$ | $Ar-(CH=CH)_nCOOH$ | $Ar-(CH=CH)_{n-1}CH=C \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ |
|-----------------------|------------------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| 0                     | 0.09921          | 0.06741            |                                                                             |
| 1                     | 0.07060          | 0.06064            | 0.03544                                                                     |
| 2                     | 0.05320          | 0.04410            | 0.02465                                                                     |
| 3                     | 0.04178          | 0.03405            | 0.02057                                                                     |
| 4                     | 0.02855          | 0.02739            | 0.01647                                                                     |
| 6                     |                  |                    | 0.00984                                                                     |

## 讨 论

1. 实验结果表明, 苯烯腈和苯烯酸系列的脉冲还原峰电位, 不但与它们的最低空  $\pi$  轨道能量之间, 有良好线性关系, 并且与同系因子  $\left(\frac{1}{\alpha}\right)^{\frac{2}{n+1}}$  之间也存在很好的线性关系。如图3和4所示的那样。

2. 从图1可看出: 苯烯腈, 苯烯酸和  $\alpha$ -氰代苯烯酸系列的各个化合物的半峰宽度为  $45.0 \pm 5\text{mV}$ 。根据文献<sup>[5]</sup>, 说明这些化合物在还原时, 二个电子是同时加上去的。又因为它们的峰电位与最低空  $\pi$  轨道的能量之间存有良好的线性关系, 因此作者认为这二个电子是首先加到这些分子的最低空  $\pi$  轨道上, 然后再区域化到参加反应的基团上面。

3. 由于苯烯腈和苯烯酸系列的脉冲还原峰电位符合同系线性规律, 因此可以归纳出它们所对应的扩大同系线性方程(4)和(5), 进行定量计算同系物的脉冲还原峰电位。

$$\epsilon_p^{CN} = -5.521 + 5.526 \left( \frac{1}{2} \right)^{\frac{2}{n+1}}, \quad (4)$$

$$\epsilon_p^{COOH} = -4.884 + 4.402 \left( \frac{1}{2} \right)^{\frac{2}{n+1}}. \quad (5)$$

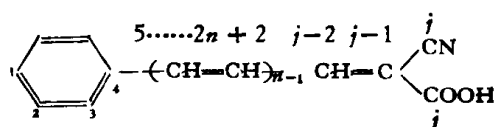
4. 值得注意的是三岔系列  $Ar-(CH=CH)_{n-1}CH=C(CN)COOH$  的每个化合物都有二个脉冲还原峰电位, 而苯烯酸和苯烯腈系列却只有一个峰电位。通过不同 pH 下峰电位的测定,

可以说明这两个峰电位分别对应于氰基和羧基的脉冲还原电位。从表 2 和图 2 可以看出：在  $\alpha$ -氰代-5-苯基戊二烯酸中，具有较小数值的还原峰电位，它与 pH 的变化所显示的图形与 5-苯基戊二烯酸的还原峰电位随 pH 变化所显示出图形相似。同样地，具有较大数值的还原峰电位随 pH 变化所显示的图形与 5-苯基戊二烯腈的相似。这就说明了较小数值的还原峰电位，对应于 COOH 基的还原，而较大者对应于 CN 基的还原。

5. 三岔共轭体系  $\alpha$ -氰代苯烯酸的脉冲还原峰电位的定量计算：若以 COOH 基为代基，采用方程(4)可以算出 CN 基脉冲还原峰电位。相反，把 -CN 基作为代基，采用方程(5)，则可算出羧基脉冲还原峰电位，计算结果与实验值相当符合，如表 1 所示。公式(4)和(5)中的  $S$ ，由(6)式给出

$$S = (j + 2)S_0, \quad (6)$$

其中  $S_0$  是代基当量。文献[2]给出各种取代基的代基当量。 $j$  是取代基在三岔化合物上的相对位置。



综上所述，我们可以得出以下的结论：在  $\alpha$ -氰代苯烯酸三岔化合物中，当羧基还原时，分子先从电极取得二个电子，放在最低空  $\pi$  轨道上，然后将所得到的二个电子，集中地转移到 -COOH 官能团上，此时 -COOH 与母体结构形成强共轭作用。而 -CN 与母体结构形成弱的共轭作用，因此它所对应的羧基脉冲还原峰电位符合以 -CN 基为取代基的苯烯酸的扩大同系方程(5)。当氰基还原时，则情况与此相反。也就是在反应过程中，三岔共轭体系的结构效应与静态时不一样，它与反应条件密切相关。在反应的过渡化合物中，是以反应基团与母体结构形成强共轭作用，而不参加反应的基团与母体结构形成弱的共轭作用。

## 参 考 文 献

- [1] 梁德声、赖柱根、蒋明谦，分子科学学报，1981，1：17.
- [2] 蒋明谦，有机化合物的同系线性规律，科学出版社，1980.
- [3] Pullman, B. & Pullman, A., *Quantum Biochemistry*, Interscience Publishers, N. Y., 1963, 133—134.
- [4] Maccoll, A., *Nature*, 163 (1949), 178.
- [5] Parry, E. P. & Osteryoung, R. A., *Anal. Chem.*, 37 (1965), 634.