

正离子基碳-氧键断裂能量的研究*

程津培 韩宝航 还振威 米江林

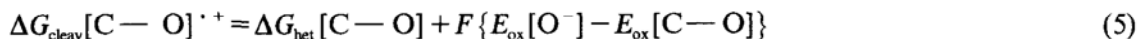
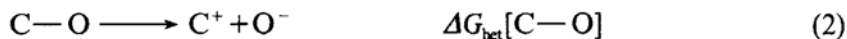
(南开大学化学系, 天津 300071)

关键词 正离子基 $\Delta H_{\text{cleav}}[\text{C}-\text{O}]^+$ 碳-氧键断裂 热力学循环

尽管离子基在19世纪就已经发现,但由于其活性高、寿命短,直至近30年来,随着有机理论和实验技术的进步,人们对离子基才有了较深入的了解.已有证据表明,许多过去曾被认为是按极性历程进行的经典的有机反应实际上可能是经历了离子基的生成而按单电子转移(SET)历程进行的.离子基亦被证明是在许多重要的生化反应和生命过程中广泛存在的一种重要的活泼中间体,离子基化学已成为当今有机化学研究的新热点之一.

涉及离子基中间体的这些有机反应的取向、速率及产物分布等与反应中生成的离子基的活性及其衰变方向密切相关,而这又常取决于其热力学性质尤其是键断裂所需的能量.以往国际上有关离子基的工作主要集中在中间体的形成、检测和产物的组成分布上,由于技术上无法解决高活性的离子基平衡浓度的测定问题,有关离子基键能这一重要数据的报道极少^[1].近年来,热力学循环方法在物理有机化学中被广泛用来获取实验上无法直接得到的热力学量^[2],其中包括共价键的均裂键能^[3]以及某些离子基断裂能量^[4,5]的估测等.作为正离子基键断裂的特例,人们对 $[\text{R}-\text{H}]^{\cdot+}$ 键异裂的热力学(即 $\text{p}K_{\text{a}}[\text{RH}]^{\cdot+}$)的研究远较离子基其它键键能的研究要充分得多.

碳-氧键是构成有机分子骨架的主体键型之一.迄今已发现生物体中许多与电子转移有关的过程(如自氧化)以及矿物燃料低能耗的裂解等均与离子基中碳-氧键的生成和断裂有关,但离子基碳-氧键的断裂能量至今却无任何报道.本文建立了一种基于溶液中键的均裂或异裂能量以及一些相关的电化学参数的测定来估测正离子基的溶液态键能的方法¹⁾,对于式(4)所示的正离子基的键断裂反应,我们利用所设计的热力学循环(式1~4),通过量热学数据和电化学数据,得到了用仪器方法无法直接测得的正离子基碳-氧键的键能(式6):



1994-07-20 收稿, 1994-10-28 收修改稿

* 国家自然科学基金和国家教委基金资助项目

1) 韩宝航, 程津培, 离子基碳-氧键的断裂能量. 第五届全国物理有机化学会议论文集, 广州: 中山大学, 1991, 110~111

式中 $\Delta G_{\text{cleav}}[\text{C}-\text{O}]^{++}$ 是正离子基碳-氧键断裂的自由能变化, $\Delta G_{\text{het}}[\text{C}-\text{O}]$ 是中性分子碳-氧键断裂的自由能变化, F 为法拉第常数, $E_{\text{ox}}[\text{O}^-]$ 是氧负离子的氧化电势, $E_{\text{ox}}[\text{C}-\text{O}]$ 是中性分子的氧化电势. 经合理近似¹⁾ 则有

$$\Delta H_{\text{cleav}}[\text{C}-\text{O}]^{++} = \Delta H_{\text{het}}[\text{C}-\text{O}] + 96.84 \{E_{\text{ox}}[\text{O}^-] - E_{\text{ox}}[\text{C}-\text{O}]\} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (6)$$

本文利用这一方法, 对由离域稳定的氧负离子和碳正离子偶联而合成的 $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{O-CPh}_3$ (I), $9\text{-(p-XC}_6\text{H}_4\text{O)-9-PhXn}$ (II, Xn=Xanthene, 即咕吨), $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{O-C}_7\text{H}_7$ (III, C_7H_7 为环庚三烯基) 三个取代系列化合物的正离子基碳-氧键的断裂能量进行了估测, 并分析了取代基对键断裂能量的影响.

1 实验部分

溶剂和试剂均经纯化处理, I, II, III 系列化合物合成提纯后在 BAS-100B 电化学分析仪上用循环伏安法测定其电极电势: 在电解池中称取样品 (按 5 ml 3 mmol/L 溶液计), 氩气下加入 0.1 mol/L $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$ 的乙腈或环丁砜/3-甲基环丁砜 (5%) 溶液搅拌 10 min 后测定. 操作均在氩气保护下进行. 工作电极是常规铂电极 (BAS) 和常规玻碳电极 (BAS), 参比电极为 0.1 mol/L AgNO_3/Ag 电极, 辅助电极是一铂丝, 扫描速度为 100 mV/s. 以二茂铁正离子/二茂铁的可逆氧化还原电对作为内标, 其电势值在测定前后均经校正. 每次测定前, 工作电极均经 BAS:6 μm 金刚砂磨料打磨以使工作电极状况保持一致. 酚氧负离子由 dimsyl 溶液现场产生.

2 结果与讨论

酚氧负离子和化合物系列 I ~ III 的氧化电势数据列于表 1, 系列 I, II, III 的异裂能 ($\Delta H_{\text{het}}[\text{C}-\text{O}]$), 正离子基碳-氧键的断裂能量 ($\Delta H_{\text{cleav}}[\text{C}-\text{O}]^{++}$) 以及相关数据列于表 2.

表 1 酚氧负离子和化合物系列 I ~ III 的氧化电势数据

X-C ₆ H ₄ O-G X	G=H		$E_{\text{ox}}[\text{C}-\text{O}]^a$		
	$\text{p}K_{\text{a}}[\text{HA}]^b$	$E_{\text{ox}}[\text{O}^-]^b$	G=CPh ₃	G=PhXn	G=C ₇ H ₇
p-CH ₃ O	19.1	-0.440	0.790	0.777	0.722
p-(t-Bu)	19.05	-0.347	1.153		
p-CH ₃	18.9	-0.247	1.108		0.986
H	18.0	-0.160	1.296	1.507	1.153
p-F	18.1	-0.152	1.313		1.126
p-Cl	16.75	-0.003	1.258		1.140
p-Br	16.36	-0.024	1.363		
p-CH ₃ CO	14.0	0.116	1.549	1.416	1.009
p-CN	13.2	0.246	1.911	1.425	1.017
p-NO ₂	10.8	0.386	1.935		1.100

a) Bordwell F G, Cheng J P. J Am Chem Soc, 1991, 113: 1 736~1 743

b) 电极电势是在 0.1 mol/L Bu_4NPF_6 的环丁砜/3-甲基环丁砜 (5%) 溶液中测得, 单位为伏特, 电势值是相对于二茂铁正离子/二茂铁可逆氧化还原电对, 工作电极: pt (BAS)

c) 电极电势是在 0.1 mol/L Bu_4NPF_6 的乙腈溶液中测得, 工作电极为玻碳电极 (BAS), 其它同 b)

1) 韩宝航. 自由基离子碳-氧键断裂能量的研究. 南开大学硕士论文, 1992

表2 系列I, II, III的 $\Delta H_{\text{het}}[\text{C}-\text{O}]$ 、 $\Delta H_{\text{cleav}}[\text{C}-\text{O}]^{+\cdot}$ 以及相关数据

$\text{XC}_6\text{H}_4\text{O}-\text{GX}$	$\Delta H_{\text{het}}^{\text{a)}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\Delta H_{\text{hom}}^{\text{a)}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\Delta E_{\text{ox}}[\text{C}-\text{O}]/\text{V}$	$\Delta \text{BDE}^{\text{b)}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\Delta H_{\text{des}}^{+\cdot}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
G=CPh ₃	p-CH ₃ O	174.2	132.7	-0.506	-20.7	55.5
	p-(t-Bu)	169.8	143.5	-0.143	-12.0	25.1
	p-CH ₃	173.1	136.2	-0.188	-3.2	43.3
	H	168.2	155.0	0.000	0.0	27.7
	p-F	160.2	144.7	0.017	1.3	18.9
	p-Cl	164.0	166.1	-0.038	8.0	42.8
	p-Br	159.3	144.4	0.067	3.7	25.5
	p-CH ₃ CO	146.4	163.1	0.253	3.7	8.2
	p-CN	145.3	165.8	0.615	11.7	-15.4
	p-NO ₂	129.7	167.1	0.639	11.4	-19.8
	G=PhXn	p-CH ₃ O	107.0	86.6	-0.280	-20.7
H		98.4	106.4	0.000	0.0	-19.0
p-CH ₃ CO		78.7	116.5	0.359	3.7	-54.1
p-CN		72.5	114.1	0.368	11.7	-41.3
G=C ₇ H ₇	p-CH ₃ O	82.7	88.4	-0.431	-20.7	-29.4
	p-CH ₃	81.8	92.0	-0.167	-3.2	-37.2
	H	77.6	111.6	0.000	0.0	-49.1
	p-F	76.1	107.7	-0.027	1.3	-47.2
	p-Cl	71.0	119.9	-0.013	8.0	-39.2
	p-CH ₃ CO	59.0	122.9	-0.144	3.7	-27.1
	p-CN	55.4	123.2	-0.136	11.7	-19.0
	p-NO ₂	44.5	129.1	-0.053	11.4	-24.4

a) $\Delta H_{\text{het}} = 5.517pK_{\text{a}} + 67.600$, $r = 0.9852$ b) $\Delta \text{BDE} = 5.71 \Delta pK_{\text{a}}[\text{HA}] + 96.84 \Delta E_{\text{ox}}[\text{A}^{\cdot-}]$

从表2中所列数据可以看出：(1)正离子基的碳-氧键断裂能量要比相应中性分子的均裂能或异裂能分别低约70~160, 80~190 kJ·mol⁻¹。这说明断开正离子基碳-氧键要比相应中性分子容易得多,即中性分子失去一个电子形成正离子基使碳-氧键减弱,对断键有利。(2)正离子基的碳-氧键断裂均为放热或低吸热过程。其中对于II, III两个系列的正离子基是放热过程,而系列I的正离子基的碳-氧键断裂反应多为低吸热,但所需能量很小,都低于Arnold所总结的离子基键断裂的能垒(63kJ·mol⁻¹即15×4.1840 kJ·mol⁻¹)。因此这三个系列的正离子基一经形成即会碎裂衰变为相应的碎片离子和自由基。

碳-氧键在煤炭结构中是大量存在的。这三个系列作为煤炭模拟化合物,对其正离子基碳-氧键断裂能量的研究,对于改进传统煤炭气化工艺路线,以及选择新的裂解途径提供了具有参考价值的热力学数据。

根据Arnold关于正离子基碎裂产生碎片离子的来源原则^[1],即氧化电势较低的自由基片段将形成碎片正离子,并结合产物的稳定性,我们可以预期本文所研究的煤炭模拟化合物正离子基发生碳-氧键断裂将生成稳定的碳正离子和取代苯氧基自由基,即以式(4)为断键模式。由式(4)可知, $\Delta H_{\text{cleav}}[\text{C}-\text{O}]^{+\cdot}$ 应与正离子基、碳正离子和酚氧自由基的稳定性有关:对于同一取代系列的正离子基,由于含有来自于同一碳正离子的结构单元,因此其 $\Delta H_{\text{cleav}}[\text{C}-\text{O}]^{+\cdot}$ 就只与母体正离子基和酚氧自由基的稳定性有关,两者可分别用 $E_{\text{ox}}[\text{C}-\text{O}]$, BDE(即 ArO-H

键的均裂键能) 或 $\Delta E_{\text{ox}}[\text{C} - \text{O}]$, ΔBDE 表征. 按照这一推理, 正离子基的键能 $\Delta H_{\text{cleav}}[\text{C} - \text{O}]^{\cdot+}$ 应与这两个量的差值, 即 $(\text{BDE} - E_{\text{ox}}[\text{C} - \text{O}])$ 或 $(\Delta \text{BDE} - \Delta E_{\text{ox}}[\text{C} - \text{O}])$ 线性相关. 下面列出了 $\Delta H_{\text{cleav}}[\text{C} - \text{O}]^{\cdot+}$ vs. $(\Delta \text{BDE} - \Delta E_{\text{ox}}[\text{C} - \text{O}])$ 的关联结果: I, II, III 三个系列的相关系数分别为 0.989, 0.994, 0.957; 可见前两个系列有很好的线性关系.

参 考 文 献

- 1 Popielarz R, Arnold D R. Radical ions in photochemistry. Carbon-carbon bond cleavage of radical cations in solution: theory and application. *J Am Chem Soc*, 1990, 112(8): 3 068 ~ 3 082
- 2 Wayner D D M, Parker V D. Bond energies in solution from electrode potentials and thermochemical cycles. A simplified and general approach. *Acc Chem Res*, 1993, 26(5): 287 ~ 294 and references therein
- 3 Arnett E M, Amarnath K, Harvey N G *et al.* Heterolysis and homolysis energies for some carbon-oxygen bonds. *J Am Chem Soc*, 1990, 112(20): 7 346 ~ 7 353
- 4 Arnett E M, Venimadhavan S. Enthalpies of cleavage for a series of radical cations and radical anions: comparison with heats of homolysis and heterolysis of their neutral precursors. *J Am Chem Soc*, 1991, 113(18): 6 967 ~ 6 975
- 5 Venimadhavan S, Amarnath K, Harvey N G *et al.* Heterolysis, homolysis, and cleavage energies for the cation radicals of some carbon-sulfur bonds. *J Am Chem Soc*, 1992, 114(1): 221 ~ 229