

氮氧自由基的研究(II)

吡啶类氮氧自由基的溶剂效应 及其分子结构的研究*

刘有成 江致勤 吴树屏

(兰州大学化学系)

摘 要

对4-氧-2,2,6,6-四甲基吡啶-1-氧自由基在26种不同溶剂中的顺磁共振谱进行了测定,发现超精细分裂常数 A_N 随溶剂极性的增加而上升,而 g 值却呈现微小的下降趋势。 A_N 与Reichardt E_T 、Kosower Z 值之间有线性关系,而与 ϵ 、 μ 却不呈现线性关系。由于 E_T 、 Z 为模型反应的溶剂微观极性效应参数,而 ϵ 、 μ 为非模型反应的溶剂宏观极性效应参数,所以 A_N 可以作为一种新的非模型反应的溶剂微观极性效应参数。用HMO方法计算了氮氧自由基中异核双原子三电子键($\text{N}-\dot{\text{O}}$)的成键和反键轨道能量,采用Streitwieser所推荐的杂原子 h_i 和 k_{ij} 的半经验数值,结果表明离域能在0.4—0.5 β 范围,与丁二烯的离域能(HMO法)相当,定性地说明了氮氧自由基的稳定性以及溶剂极性对 π 电子密度分布的影响。

氮氧自由基的电子构型及其稳定性是受到重视的研究课题。最初, Linnett^[2]和 Rassat^[3]等人曾提出氮氧自由基具有异核双原子三电子键的结构, $\text{N}-\dot{\text{O}}$ 。近来 Griffith^[4]、Hoffman^[5]及 Knauer^[6]等先后应用顺磁共振谱研究了氮氧自由基的溶剂效应和分子结构以及两者之间的关系。其中, Knauer等指出,顺磁共振各向同性超精细分裂常数 A_N 可作为一种微观溶剂极性效应参数。这些关系的揭示在理论和应用研究上均有着重要意义。

本文以4-氧-2,2,6,6-四甲基吡啶-1-氧自由基(I)作为模型化合物,研究其顺磁共振谱的特征及溶剂的微观极性效应对超精细分裂常数(A_N)的影响; A_N 与其它溶剂极性参数的关系。同时应用HMO方法及Karplus-Fraenkel方程等阐明氮氧自由基的分子结构与其稳定性及微观溶剂极性效应之间的关系。

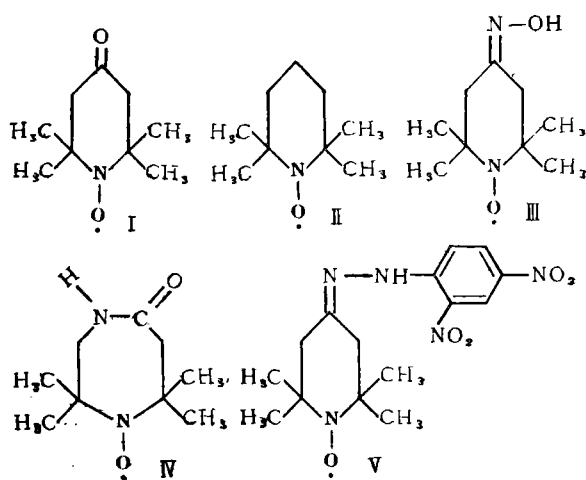
本文于1979年12月18日收到。

* 本文部分结果曾在中国化学会一九七八年年会上报告^[1]。

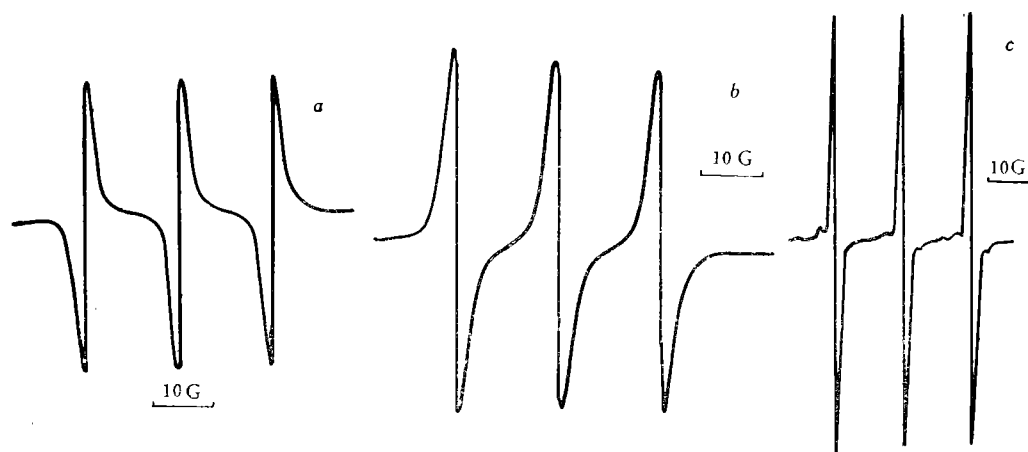
结果与讨论

1. 哌啶类氮氧自由基的顺磁共振谱特征

哌啶类氮氧自由基(I—V)固态顺磁共振谱的一次微分曲线相似,均呈现单峰,作者已在前文中予以报导^[7]。这些自由基以溶剂稀释至 10^{-3} 摩尔浓度时,则呈现出超精细分裂现象,谱线呈现等间距等强度三重线(见图1a,b),这是由于



谱线呈现等间距等强度三重线(见图1a,b),这是由于 $\text{>N-O}\cdot$ 基团中N原子的核自旋($I_N = 1$)与不成对电子自旋相互作用所致,符合 $2n+1$ 规则。我们观察上述氮氧自由基在溶剂中的顺磁共振超精细分裂,特别是测定了自由基I在30余种溶剂中的顺磁共振谱图,它们均呈现等强度等间距三重线。谱图1(a)和图1(b)是其典型谱图。这一结果与文献报导^[3,8]是一致的。



(a) 自由基I (溶剂: 溴苯) (b) 自由基I (溶剂: 二氯甲烷) (c) 自由基I (溶剂: 二氧六环)

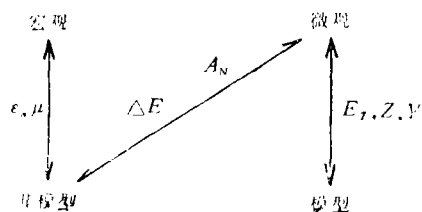
图1 哌啶氮氧自由基在溶剂中顺磁共振一次微分曲线

作者尚观察到,氮氧自由基I在极性较大的溶剂(如二氧六环、苯甲醇、乙二醇等)中,其顺磁共振谱线进一步分裂为六条线,其中三个峰与另外三个主峰相比则相当微弱(见图1(c))。Knauer等^[6]曾叙述过类似现象,但未报导谱图或数据。

2. 溶剂极性与顺磁共振超精细分裂常数 A_N 的关系

通过溶剂效应的研究,目前已总结出多种溶剂参数^[9]。其中Griffith^[4]和Hoffman^[5]等曾分别探讨溶剂极性对于自由基II及DTBNO(二叔丁基氮氧自由基)

顺磁共振的 A_N 与 g 参数的影响。最近, Knauer 等^[6]指出, 迄今的溶剂参数可归纳为宏观及微观两类; 另一方面按其化学反应类型, 又可分为模型反应及非模型反应溶剂参数两种类型。宏观溶剂效应参数描述溶剂的整体特性, 如介电常数 ϵ , 偶极矩 μ 等, 它们同时又是非模型反应的参数。微观溶剂效应, 则在分子水平上考察溶剂分子在溶质周围的微观有序效应(Cybotactic effect), 如 Dimroth-Reichardt E_T 、Kosower Z 值、Winstein-Grunwald Y 值^[6]等, 它们皆属于模型反应的溶剂参数。Knauer 等进而观察到 A_N 与 E_T 溶剂参数之间呈现线性关系, 由此认为 A_N 可作为一种非模型反应的而同时为微观极性效应参数, 我们可将上述概念图示如右:



本文选择另一氮氧自由基 I 作为模型化合物, 测定它在一系列溶剂(共 26 种溶剂)中的顺磁共振超精细分裂常数 A_N 和 g 因子随溶剂极性而变化的规律。测定数据见表 1 和图 2—6, 表 1 按各溶剂的 E_T 值为标准, 由小到大编排。由表 1 可以看出, 随着溶剂极性的增加, 各溶剂极性参数 ϵ 、 μ 、 E_T 、 Z 等数值均随着顺磁共振各向同性超精细分裂常数 A_N 值的上升而增加, 而 g 值却随之而呈现微小的下降趋势。同时, 实验揭示, A_N 与模型反应微观极性效应溶剂参数 E_T (千卡/克分子)、 Z (千卡/克分子) 值之间呈现线性关系 (见图 2, 5)。但是 A_N 值与溶剂宏观极性参数 ϵ 、 μ 之间却没有线性关系, 图 7 中 $A_N \sim \epsilon$ 、 $A_N \sim \mu$ 值各对应点是完全分散的。由于 ϵ 、 μ 等参数具有宏观性质, 而 E_T 、 Z 等极性参数具有微观性质, 同时 A_N (千卡/克分子) 本身又是一种非模型反应类别的参数, 所以 A_N 可以作为一种新的非模型反应的溶剂微观极性效应参数。它可以从分子结构水平上阐明氮氧自由基中 >N-O 键结构与其溶剂极性之间的关系 (见后)。

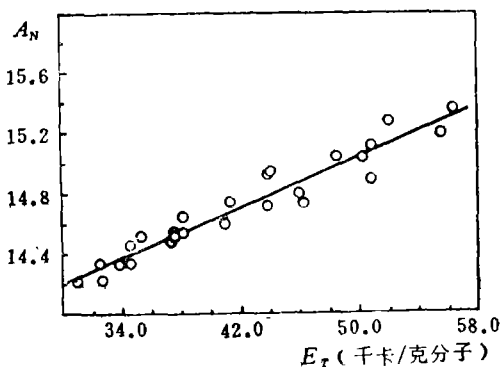


图 2 自由基 I 的 $A_N \sim E_T$ 关系

具有宏观性质, 而 E_T 、 Z 等极性参数具有微观性质, 同时 A_N (千卡/克分子) 本身又是一种非模型反应类别的参数, 所以 A_N 可以作为一种新的非模型反应的溶剂微观极性效应参数。它可以从分子结构水平上阐明氮氧自由基中 >N-O 键结构与其溶剂极性之间的关系 (见后)。

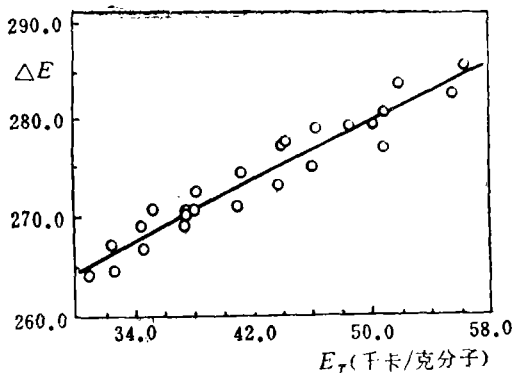


图 3 自由基 I 的 $\Delta E \sim E_T$ 关系

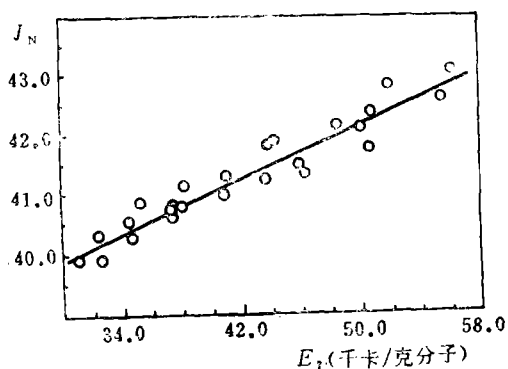
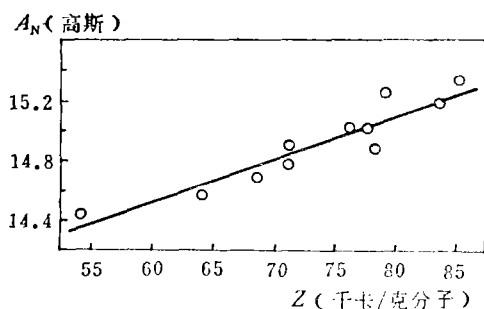
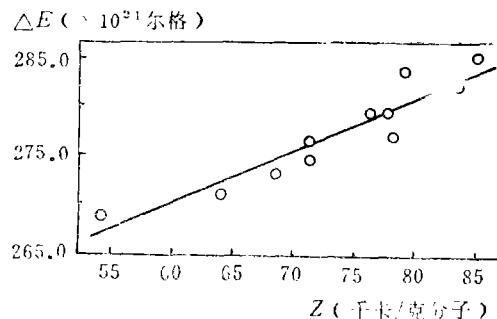


图 4 自由基 I 的 $J_N \sim E_T$ 关系

表1 氮氧自由基 I 的 ESR 测定数据及其它参数

样品编号	溶剂	E_T (千卡/克分子)	Z (千卡/克分子)	δ	μ (D)	A_N (高斯)	g	$\Delta E (\times 10^{21}$ 尔格)	J_N (兆赫)	ρ_N^{π}
1	正己烷	30.9		1.88	0	14.268	2.0064	264.38	39.899	0.592
2	四氯化碳	32.5		2.24	0	14.363	2.0061	267.27	40.336	0.599
3	二硫化碳	32.6		2.64	0	14.225	2.0062	264.66	39.942	0.593
4	甲苯	33.9		2.38	0	14.316	—	—	—	0.597
5	苯	34.5	54	2.28	0	14.452	2.0057	268.82	40.569	0.602
6	乙醚	34.6		4.34	1.15	14.341	2.0062	266.83	40.268	0.598
7	二苯醚	35.3		3.68		14.564	2.0062	270.97	40.894	0.607
8	四氢呋喃	37.4		7.39	1.63	14.464	2.0062	269.11	40.613	0.603
9	氯苯	37.5		5.62	1.69	14.543	2.0062	270.58	40.836	0.606
10	溴苯	37.5		5.39	1.70	14.523	2.0062	270.21	40.779	0.605
11	乙酸乙酯	38.1		6.03		14.531	2.0066	270.41	40.809	0.606
12	α -甲基吡啶	38.3		9.94		14.645	2.0062	272.47	41.121	0.619
13	二氯甲烷	41.1	64.2	8.93	1.60	14.579	2.0061	271.24	40.935	0.608
14	苯乙酮	41.3		17.39	3.02	14.725	2.0061	273.95	41.344	0.614
15	二甲基甲酰胺	43.8	68.5	36.71	3.82	14.691	2.0061	273.32	41.249	0.619
16	叔丁醇	43.9	71.3	12.47	1.66	14.896	2.0061	277.14	41.825	0.621
17	苯胺	44.3		6.98		14.921	2.0064	277.64	41.900	0.621
18	乙腈	46.0	71.3	37.5	3.92	14.783	2.0059	275.00	41.502	0.616
19	硝基甲烷	46.3		38.57		14.723	2.0058	273.88	41.332	0.614
20	异丙醇	48.6	76.3	19.92	1.66	15.031	2.0056	279.57	42.192	0.626
21	正丁醇	50.2	77.7	17.51		15.021	2.0059	279.44	42.171	0.626
22	正丙醇	50.7	78.3	19.7		14.881	2.0055	276.77	41.770	0.620
23	苯甲醇	50.8		13.1	1.71	15.101	2.0060	280.94	42.398	0.629
24	乙酸	51.9	79.2	6.19	1.74	15.256	2.0060	283.82	42.833	0.636
25	甲醇	55.5	83.6	32.7	1.70	15.180	2.0056	282.34	42.610	0.633
26	乙二醇	56.3	85.1	37.7	2.24	15.345	2.0055	285.41	43.072	0.639

注: A_N 、 g 测定之平均偏差分别为 $\Delta A_N = \pm(0.005-0.050)$ 高斯, $\Delta g = \pm(0.0001-0.0002)$.

图5 自由基 I 的 $A_N \sim Z$ 关系图6 自由基 I 的 $\Delta E \sim Z$ 关系

根据顺磁共振超精细分裂原理,对于 >N-O 共轭键中 N 原子来说属于 $S = \frac{1}{2}$, $l = 1$ 体系。它在外磁场 H 中,可产生三组分裂的磁能级,每相邻两组能级之间能量之差 (ΔE)

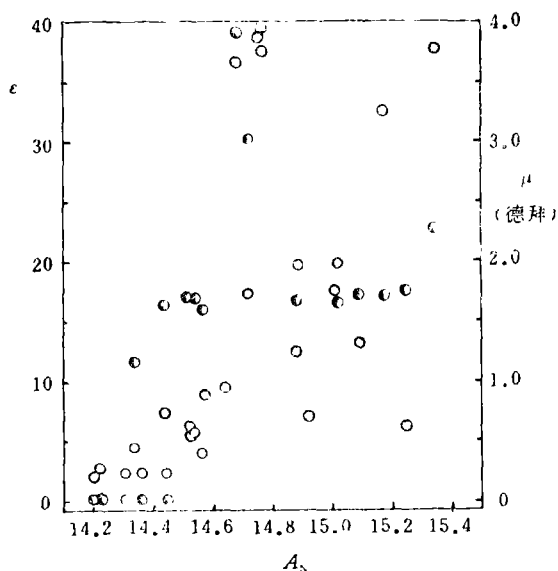


图7 自由基 I 的 $A_N \sim \epsilon, \mu$ 关系
 ○ $\epsilon-A_N$ 对应点; ● $\mu-A_N$ 对应点.

是相等的^[10], 可以导出

$$\Delta E = g\beta A_N \quad (1)$$

或者各向同性超精细耦合常数 J_N , 有

$$J_N = \frac{\beta}{h} g A_N \quad (2)$$

这里 β 为玻尔磁子, h 为普朗克常数. 由(1)和(2)式对比可知, ΔE 和 J_N 是等价的. 我们应用 ΔE 或 J_N 作为溶剂参数与微观溶剂极性参数 E_T , Z 作图, 观察到 $\Delta E-E_T$, J_N-E_T 或 $\Delta E-Z$ 之间存在着线性关系 (图 3、4、6). 同时作者、Griffith^[4]、Kawamura^[11] 分别所测得之数据, 均观察到 A_N-E_T 之间存在着线性关系 (见图 2、8、9).

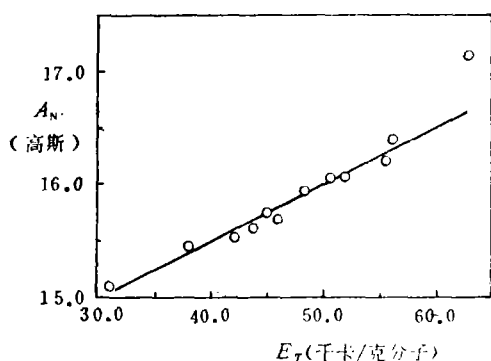


图8 自由基 I 的 $A_N \sim E_T$ 关系^[4]

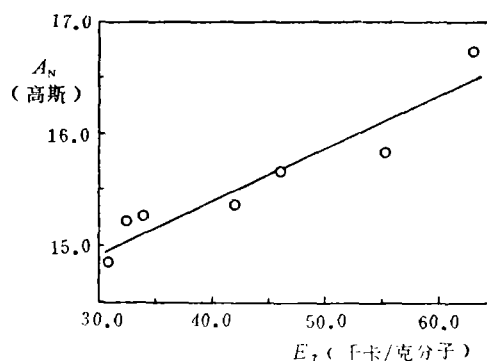
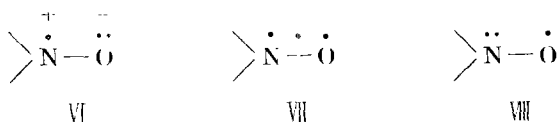


图9 二叔丁基氮氧自由基 $A_N \sim E_T$ 关系^[11]

3. 氮氧自由基的结构与其稳定性及微观效应的关系

Linnett^[2]、Kawamura^[11]、Hoffman^[5]等曾分别从非配对空间轨道 (NPSO) 和 Hückel 分子轨道理论出发, 提出氮氧自由基具有异核双原子三电子键的结构, $\text{>}\dot{\text{N}}-\dot{\text{O}}$, 并定性地指出这种三电子键在能量上的稳定性. 本文以上述微观溶剂效应、质谱及化学稳定性的试验等^[7]几方面的考察结果为依据, 通过 HMO 方法和光谱数据, 对 $\text{>}\dot{\text{N}}-\dot{\text{O}}$ 自由基分子结构作半定量地讨论.

作者认为氮氧自由基 $\text{>}\dot{\text{N}}-\dot{\text{O}}$ 三电子键在不同情况下可具有下列三种可能结构:



VI 和 VIII 是两种极端情况, 而 VII 是前两者的中间状态. VIII 是中性自由基, 一般文献中均用

它表示氮氧自由基的电子构型。VI是离子性自由基^[12]。

对于杂原子，库仑积分 α_i 和交换积分 β_{ij} ，可分别表示为下列线性关系^[13]：

$$\alpha_i = \alpha + h_i \beta \quad (3)$$

$$\beta_{ij} = k_{ij} \beta \quad (4)$$

这里 h_i 、 k_{ij} 是常数，对于不同杂原子及不同类型分子，其值由经验确定。我们采纳 Streitwieser^[13,14] 所推荐的杂原子 h_i 和 k_{ij} 的半经验数值，并考虑 VI 中离子性结构对 N、O 电负性的影响。由此计算结构 VI 和 VII 的分子轨道能级及离域能。能级公式为：

$$E = \alpha + \left[\left(\frac{h_N + h_O}{2} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{h_N + h_O}{2} \right)^2 + k_{NO}^2} \right] \beta \quad (5)$$

计算结果见表 2。

表 2 氮氧自由基 HMO 能级近似值

结构	h_N	h_O	k_{NO}	E_1	E_2	E_i	$D_e(\beta)$
VI	0.8	1.7	0.70	$\alpha + 2.082\beta$	$\alpha + 0.418\beta$	$3\alpha + 4.2\beta$	0.382
VII	1.5	1	0.70	$\alpha + 1.993\beta$	$\alpha + 0.507\beta$	$3\alpha + 4.0\beta$	0.493

表中 E_1 、 E_2 分别为成键和反键分子轨道能量， D_e 为离域能， E_i 为定域能。从图 10 可以看出，两结构 $D_e = 0.4 - 0.5\beta$ ，与丁二烯 $D_e = 0.47\beta$ (HMO 法) 相比，离域能相

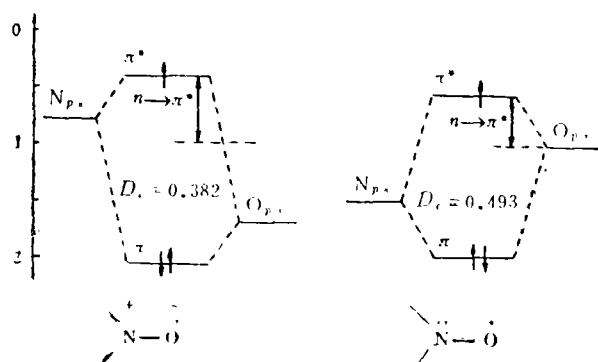
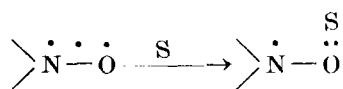


图 10 氮氧自由基三电子键分子轨道能级图

近，说明氮氧自由基的稳定性可略与丁二烯相比较。吡啶氮氧自由基在蒸馏、重结晶、4 位羰基官能团反应等过程中保持 $\text{>N-O}\cdot$ 自由基特性不变的事实与此计算结果是吻合的。

上述 HMO 理论亦可说明吡啶氮氧自由基的微观溶剂效应。当溶剂 (S) 极性增加时，三电子键上一对电子移向氧原子，结构趋向 VI



氧原子上这一对电子的离域 (与溶剂分子发生某种程度的相互作用) 导致成键轨道能量 (E_1) 略有降低，而反键轨道能量略有上升，N 原子上不成对电子密度增加。

已经证实，氮氧自由基 $\text{>}\overset{\cdot}{\text{N}}-\overset{\cdot}{\text{O}}$ 三电子键自旋电子分布对顺磁共振各向同性超精细分裂常数 A_N 的影响服从 Karplus-Fraenkel 方程^[15,12]

$$A_N = Q_N^N \rho_N^\pi + Q_{ON}^N \rho_O^\pi + 2Q_{CN}^N \rho_C^\pi \quad (6)$$

式中 ρ_N^π 、 ρ_O^π 、 ρ_C^π 分别代表 N、O 和邻位 C 原子上的自旋电子密度。各 Q 值为常数，表示各轨道对 A_N 的贡献。由于 $\text{>}\overset{\cdot}{\text{N}}-\overset{\cdot}{\text{O}}$ 键的定域性，邻位 C 原子上的自旋密度很小，可以忽略。第二项 Q_{ON}^N 实际上也是次要的^[6]。例如，对于二叔丁基氮氧自由基 (DTBNO) 和 2,2,6,6-四甲基吡啶-1-氧自由基 II，Hoffman 等^[5] 得到同样结果： $A_N = 23.9\rho_N^\pi +$

3.6 ρ_{N}^{σ} , 符合 Karplus-Fraenkel 方程, 第三项的消失说明了 $\text{N}-\text{O}$ 键的定域性. ρ_{N}^{σ} 上升 (ρ_{O}^{σ} 即下降), A_{N} 随之增加. 作为一级近似, 我们亦有 $A_{\text{N}} \approx 24\rho_{\text{N}}^{\sigma}$, 由此对氮氧自由基 I 的 ρ_{N}^{σ} 的估算结果见表 1 最后一栏. 上述分析与我们观察到的自由基 I 的 A_{N} 值随溶剂极性的增强而上升的实验结果是一致的. 此外, VIII 结构的存在也从异丁腈自由基与 $\text{N}-\text{O}\cdot$ 的偶合反应发生在 O 原子上这一实验结果而被证实^[16].

从氮氧自由基电子光谱可知, 氧原子上孤对电子可发生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 约在 240 m μ 处产生一弱吸收峰 ($\epsilon \approx 6$)^[3]. 这相应于图 10 中孤对电子从氧原子轨道向 π^* 的跃迁. 表 3 数据说明, 随着溶剂极性的增加, 即 A_{N} 的增加; $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需之频率 ν 亦上升, 这表示从结构 VIII \rightarrow VI 的转变中, $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁能级宽度增大, 这正是图 10 中所显示的情形, 这点也证明了本文计算 VIII、VI 分子轨道所选用的参数是合理的, 两者之间的关系一致.

表 3 自由基 I 电子光谱 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁频率与 A_{N}

溶 剂	正己烷	苯	四氢呋喃	丙 酮	正丁醇	甲 醇	水	LiCl
ν^* (厘米 ⁻¹)	22222	22222	22330	23255	23530	23530	24270	24720
A_{N} (高斯)	14.21	14.45	14.46	14.51	15.02	15.18	16.03*	16.20*

* 数据见 [3].

实 验 部 分

本文所用之啶啉氮氧自由基 (I—V) 的合成方法及纯化见作者前文^[7,17].

所用的 30 种溶剂均按标准方法提纯^[18], 经两次干燥、蒸馏制备.

顺磁共振数据系在英制 ESR-3 型顺磁共振仪上进行. 部分测定数据使用国产 121 型电子计算机 ALGOL-60 程序处理 (如图 2—6 和图 8、9).

致谢: 承蒙兰州大学化学系顺磁共振组江怡、刘佩琪同志帮助测定顺磁共振谱, 特此致谢.

参 考 文 献

- [1] 刘有成、江致勤, 中国化学会 1978 年年会论文摘要集, P 有: 119.
- [2] Linnett, J. W., Rosenberg, R. M., *Tetrahedron*, **20**, 53 (1964).
- [3] Briere, R., Iemaire, H., Rassat, A., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3273 (1965).
- [4] Jost, P. C., Griffith, O. H., *Methods in Enzymol.*, **49**, 369—418 (1978).
- [5] Cohen, A. H., Hoffman, M., *J. Phys. Chem.*, **78**, 1313 (1974).
- [6] Knauer, B. R., Napier, J. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4395 (1976).
- [7] 刘有成、江致勤, 兰州大学学报, (3), 143 (1978).
- [8] Rozantsov, E. G., Sholle, V. D., *Synthesis*, (4), 190 (1971).
- [9] Dimroth, K., Reichardt, C., Siepmann, T., Bohlmann, F., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **651**, 1 (1963).
- [10] Wertz, J. E., Bolton, J. R., *Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, 46, New York, McGraw-Hill, 1972.
- [11] Kawamura, T., Matsunami, S., Yonezawa, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1111 (1967).
- [12] Rieger, P. H., Fraenkel, G. K., *J. Chem. Phys.*, **39**, 609 (1963).

- [13] Streitwieser, A., Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, 117, New York, Wiley, 1961.
- [14] Gilliom, R. D., *Introduction to Physical Organic Chemistry*, Chapter 4, Reading, Mass., Addison-Wesley, 1970.
- [15] Karplus, M., Fraenkel, G. K., *J. Chem. Phys.*, **35**, 1312 (1961).
- [16] Murayama, K., Morimura, S., Yoshioka, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1640 (1969).
- [17] 刘有成、江致勤, 高等学校化学学报, **1**, 71 (1980).
- [18] Riddick, J. A. and Toops, E. E., Jr., *Organic Solvents*, Second Edition, New York, Interscience, 1955.

STUDIES ON NITROXIDES --- II

—THE SOLVENT EFFECT OF NITROXIDES AND THEIR MOLECULAR STRUCTURE

Liu Youcheng (Liu Yu-cheng), Jiang Zhiqin and Wu Shuping

(*Department of Chemistry, Lanzhou University*)

ABSTRACT

The electron spin resonance spectra of 4-oxo-2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in twenty-six solvents of different polarity were determined. It was found that the hyperfine splitting constant A_N increased with the increase of the polarity of the solvent while the g value showed a tendency of slight decrease. There was a linear correlation of the A_N value with Reichardt E_T and Kosower Z , but no such correlation was found with ϵ or μ . Since E_T , Z are microscopic solvent polarity parameters for model reactions whereas ϵ , μ macroscopic solvent polarity parameters for nonmodel reactions, A_N can thus be used as a microscopic solvent polarity parameter for nonmodel reactions. The bonding molecular orbital energy and antibonding molecular orbital energy of the heteronuclear diatomic three electron bond in nitroxide were calculated by HMO method, using the semi-empirical value of h_i and k_{ij} parameters for heteroatoms given by Streitwieser, and it was shown that the delocalization energy was within the range of $0.4-0.5\beta$, comparable to that for butadiene (HMO method). The results could account for the stability of nitroxide radical and also the solvent effect upon the distribution of π -electron density.