

doi:10.13582/j.cnki.1674-5884.2016.03.017

不能由键离解能变化定义烷基自由基稳定性

曹朝曦

(湖南科技大学 化学化工学院,湖南 湘潭 411201)

摘要:同一类型 $R-X$ 化学键的离解能受到几个不同因素的影响,烷基自由基的稳定性是影响因素之一,并且它的贡献很小。 $R-X$ 键离解能大小与 $R\cdot$ 的稳定性不存在因果关系,不能用 $R-X$ 键离解能的强度顺序来定义和解释烷基自由能的稳定性。烷基自由基稳定性 $t-Bu\cdot > i-Pr\cdot > Et\cdot > Me\cdot$,由 α -位 $C-H$ 键与中心 C 原子 p 轨道形成的超共轭效应决定。

关键词:键离解能;烷基自由基;稳定性;超共轭效应

中图分类号:G64

文献标志码:A

文章编号:1674-5884(2016)03-0051-03

有机化学教科书^[1-3]通常采取比较 $C-H$ 键离解能强度顺序: $CH_3-H > RCH_2-H > R_2CH-H > R_3C-H$,得出烷基自由基的稳定性顺序: $R_3C\cdot > R_2CH\cdot > RCH_2\cdot > CH_3\cdot$ 。对于刚开始接触有机化学的学生,这种推导似乎逻辑顺畅,易于接受和理解。然而,它基于同一类型化学键 $R-X$ 强度顺序推定 $R\cdot$ 自由基的稳定性顺序,理论依据并不充分,也不利于对烷基自由基稳定因素的准确理解和把握。因而很有必要对该问题进行深入分析探讨,以便对烷基自由基稳定性因素有比较全面的认识。

1 从键离解能无法导出烷基自由基稳定性顺序

人们往往直观地认为,单取代烷烃 $R-X$ 的 $C-X$ 键强弱与反应(1)生成的自由基 $R\cdot$ 的稳定性有密切关系:即 $R\cdot$ 越稳定, $C-X$ 键断裂所需要的能量就越小,于是就可以用同一类型 $R-X$ 键离解能的大小来度量自由基 $R\cdot$ 的稳定性顺序。



以上观点的形成和认可,主要原因是对 $R-X$ 键离解能数据掌握不多,了解不够全面。将视野放得更宽一些,考察多种类型 $R-X$ 键离解能的变化规律,就会发现用键离解能的大小顺序无法导出烷基自由基稳定性顺序。为了讨论方便,表1列出几类常见化合物的 $Me-X$, $Et-X$, $i-Pr-X$ 和 $t-Bu-X$ 的键离解能数据。

表1 某些 $R-X$ 键离解能(BDE)数据(kcal/mol)

X	H	Me	Cl	Br	OH
Me-X	104.9	90.1	83.7	72.1	92.1
Et-X	101.1	89.0	84.8	72.4	94.0
<i>i</i> -Pr-X	98.6	88.6	85.2	73.9	95.5
<i>t</i> -Bu-X	96.5	87.5	84.9	72.6	95.8

注:数据来自文献[4]。

收稿日期:20151208

基金项目:湖南省“有机化学课程群教学团队”;湖南省“精品课程(有机化学)”项目资助

作者简介:曹朝曦(1984-),男,湖南郴州人,讲师,博士,主要从事有机化学教学与研究。

分析表 1 的键离解能数据变化规律,会发现它们呈现不同的变化趋势。例如, $R-H$ 和 $R-Me$ 系列的键离解能,从 $Me-X$ 到 $t-Bu-X$ 逐渐减小,用它们估计烷基自由基的稳定性,会得到稳定性顺序: $t-Bu \cdot > i-Pr \cdot > Et \cdot > Me \cdot$,这与有机化学教科书采用的方法以及得出的结论相一致;至于 $R-Cl$ 和 $R-Br$ 的键离解能,从 $Me-X$ 到 $t-Bu-X$ 变化很小,由此会得出稳定性 $t-Bu \cdot \approx i-Pr \cdot \approx Et \cdot \approx Me \cdot$ 的结论;再观察 $R-OH$ 键离解能,从 $Me-X$ 到 $t-Bu-X$ 逐渐增大,如果用它们估计烷基自由基的稳定性,则会得出稳定性 $Me \cdot > Et \cdot > i-Pr \cdot > t-Bu \cdot$ 的结论。以上三种结论互相矛盾,所以采用键离解能大小来导出烷基自由基稳定性顺序不可靠,容易引起混乱。

2 影响 $C-X$ 键离解能的因素

为什么不能由 $R-X$ 键离解能直接导出烷基自由基稳定性顺序呢?原因是影响 $R-X$ 键离解能的因素比较复杂,不仅仅是键断裂后 $R \cdot$ 稳定性一个因素起作用。

研究表明^[5-7], $R-H(Me)$ 键存在 1,3-非键作用(如图 1)。 $R-H(Me)$ 键的强度由三个因素决定: $C-H(Me)$ 固有键离解能、1,3-非键相互作用能和 $R \cdot$ 自由基稳定能。经过对各影响因素的贡献分析发现,在 $R-H$ 和 $R-Me$ 键各自的离解过程中,烷基自由基(从 $Me \cdot$ 到 $t-Bu \cdot$)稳定能对 $R-H(Me)$ 键强度变化的影响很小^[7],起决定作用的是 1,3-非键相互作用能。

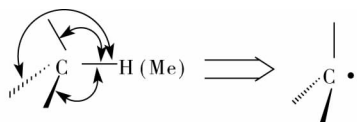


图 1 $R-H(Me)$ 键断裂后 1,3-非键相互作用减少

应用图 1 的模式还不能解释象 $R-Y$ ($Y=OH, OMe, F$) 这些化合物的 $R-Y$ 键强度变化趋势,它们的键离解能从 $Me-X$ 到 $t-Bu-X$ 逐渐增大,与 $R-H(Me)$ 键离解能变化趋势刚好相反。由于基团 Y 具有较大的电负性(O, F 的电负性比 C 大得多),它会从烷基 R 吸引电子使自身带上部分负电荷。因而 Coote^[8] 提出离子构型 R^+Y^- 的模型来解释 $R-Y$ 键强度变化趋势,认为离子构型 R^+Y^- 中 Y^- 会对 R 产生极化作用,从而增加 $R-Y$ 键的稳定性。就烷基的极化效应而言,从 Me 到 $t-Bu$ 显著增大,产生的极化效应也迅速增大。同一系列 $R-Y$ 化合物的固有 $C-Y$ 键离解能相同,由于 $R \cdot$ 稳定性对键离解能贡献很小, $R-Y$ 离解能大小就取决于 1,3-非键相互作用和极化作用两者的竞争。我们知道, F, O 原子的电负性大, Y^- 对烷基的极化效应占据优势,结果使得 $R-Y$ 键离解能顺序与 $R-H(Me)$ 的键离解能顺序正好相反,即 $Me-Y < Et-Y < i-Pr-Y < t-Bu-Y$ 。结合离子构型 R^+Y^- 概念, Coote^[8] 将 $R-H(Me)$ 和 $R-Y$ ($Y=OH, OMe, F$) 的键离解能顺序作出了统一解释。

进一步研究发现,即使将上两节提到的两种理论结合也不能完全解释表 1 中列出的各种键离解能变化趋势。另外对于 $R-Z$ ($Z=SiH_3, PH_2$) 类型的化合物,基团 Z 的电负性比 C 的小,会形成 R^-Z^+ 的离子构型,它与 R^+Y^- 离子构型所带的电荷相反。尽管 R^+Y^- 构型也存在对烷基的极化作用,而 $R-Z$ 的键离解能大小顺序却与 $R-Y$ 的相反,从 $Me-Z$ 到 $t-Bu-Z$ 逐渐减小。这一变化规律用文献[7]的离子构型模型也无法解释。最近,曹晨忠^[9] 提出一个新模型包括分子内电荷-诱导偶极参数来解释 $R-X$ 化合物中 $C-X$ 键 BDE 变化趋势。将 $R-X$ 键离解能 $BDE(R-X)$ 分为四部分的贡献:(i) $C-X$ 固有键离解能;(ii) 1,3 成对排斥(即立体效应);(iii) 分子内诱导效应(或分子内电荷-诱导偶极);(iv) 自由基稳定能(或超共轭效应)。由于第 iv 部分的贡献很小,从前三部分提取变量进行回归分析,为各种类型的 $R-X$ 键离解能提出一个定量方程[见方程(2)],较好地解释了不同类型 $R-X$ 键离解能变化规律。

$$BDE(R-X) = 0.2560 + 0.9976BDE(Me-X) - 0.6149\Delta n_{C-C-X} \frac{r_X + r_C}{r_X} - 64.3672(\alpha_R - \alpha_{Me})Q_X$$

$$r = 0.999\,5, r^2 = 0.999\,0, s = 0.61\,(4.184\,\text{kJ/mol}), n = 33, F = 9\,534.91 \quad (2)$$

方程(2)中各参数的含义见文献[9],本文不详述。方程(2)表明,R-X键离解能由C-X固有键离解能(由原子 Pauling 电负性和价态决定),立体效应(1,3排斥)和电荷诱导效应(分子内电荷-诱导偶极)三个主要因素共同决定。当X给定,同一类化学键R-X(R=Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu)的BDE变化趋势则由1,3成对排斥和分子内电荷-诱导偶极两个因素共同控制,前者减少R-X的BDE,后者增加或者减少R-X的BDE(视电荷 Q_x 的正、负情况而定),R-X的BDE变化趋势最终取决于两者的竞争。

3 准确理解 R-X 键离解能与 R· 的稳定性

综合以上分析可以得出,R-X键离解能受到几个不同因素的影响,其中烷基自由基R·的稳定性有一定影响,但其影响很小。因而必须弄清楚以下几点:1)R-X键离解能大小与R·的稳定性不存在因果关系,不能简单地将R-X键离解能大小与R·的稳定性联系起来,两者必须分别理解。2)C-H键的键离解能大小顺序:Me-H > Et-H > *i*-Pr-H > *t*-Bu-H,是实验测定的事实,但这一顺序不应认为由烷基自由基稳定性引起。当然,这一键离解能顺序对理解烷烃C-H键反应活性很重要,尤其对理解烷烃与Cl₂和Br₂等卤代反应活性很有帮助。3)具有不同结构的烷基自由基确实有不同的稳定性,其稳定性顺序为:*t*-Bu· > *i*-Pr· > Et· > Me·,影响烷基自由基的主要因素是α-位C-H与中心C原子p轨道形成的超共轭效应,一般能与p轨道形成超共轭的C-H键数目多,则烷基自由基的相对稳定性要大些。这种超共轭效应所起的作用在CH₃MeCH=CH₂, (CH₃)₂C=CH₂, C₆H₅CH₃等化合物的紫外光谱性能中可以观察到。

参考文献:

- [1] 李景宁,杨定桥,张前. 有机化学(上册)[M]. 5版. 北京:高等教育出版社,2011:41-42.
- [2] Francis A C, Richard J S. Advanced organic chemistry part A: structure and mechanisms (Fifth Edition)[M]. 北京:科学出版社,2009:311-312.
- [3] Graham Solomons T W, Craig B F. Organic chemistry (Eighth Edition)[M]. 北京:化工出版社,2004:453-454.
- [4] Blanksby S J, Ellison G B. Bond dissociation energies of organic molecules[J]. Acc. Chem. Res., 2003,36(4): 255-263.
- [5] Gronert S. An alternative interpretation of the C-H bond strengths of alkanes[J]. J. Org. Chem., 2006,71(3): 1209-1219.
- [6] Gronert S. Evidence that alkyl substitution provides little stabilization to radicals: the C-C bond test and the nonbonded interaction contradiction[J]. J. Org. Chem., 2006,71(18):7045-7048.
- [7] Mitoraj M, Zhu H, Michalak A, Ziegler T. 1,3 Geminal interactions as the possible trend setting factors for C-H and C-C bond energies in alkanes. Support from a density functional theory based bond energy decomposition study [J]. J. Org. Chem., 2006,71(24):9208-9211.
- [8] Coote M L, Pross A, Radom L. Variable trends in R-X bond dissociation energies (R = Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu)[J]. Org. Lett., 2003,5(24):4689-4692.
- [9] 曹晨忠. 立体效应和分子内诱导效应对R-X(R=烷基)键离解能变化趋势的影响[J]. 中国科学B辑:化学,2009,39(1):46-54.

(责任校对 晏小敏)