

单电子转移和硝化反应

王乃兴 李纪生

(中国科学院化学研究所)

摘要 本文引用了14篇文献,对单电子转移理论进行了评述。这种理论在有机化学中对自由基链式亲核取代反应的解释已逐步被人们接受。文中还以实例用此理论解释了芳烃硝化反应机理。

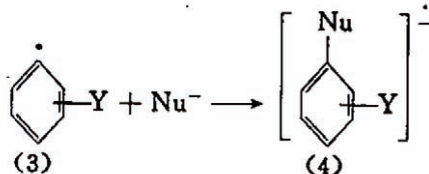
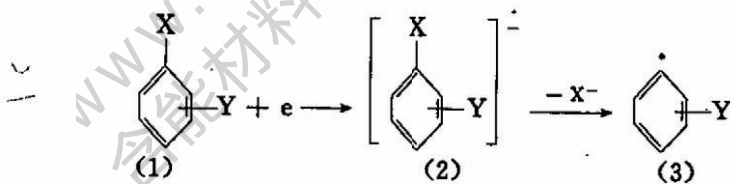
关键词 单电子转移 硝化反应

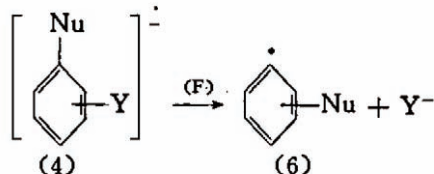
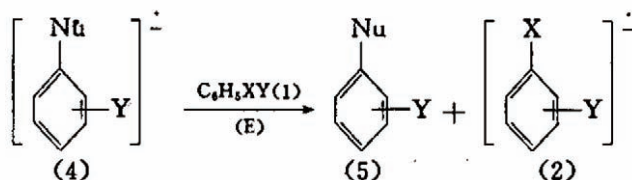
1 引言

单电子转移(single electron transfer, SET)机理在有机化学中的应用只有二十多年的历史。目前,自由基链式亲核取代反应(radical chain nucleophilic substitution)作为单电子转移研究得尤为深入,这类反应一般用 $S_{RN}1$ 来表示^[1]。 $S_{RN}1$ 的确立,丰富和发展了 S_N1 和 S_N2 的基本有机化学概念,促进了这一理论在有机化学各个领域中的应用,在这方面的文献已报道不少^[2~5]。下面以两个反应例证来说明单电子转移反应中的 $S_{RN}1$ 过程。

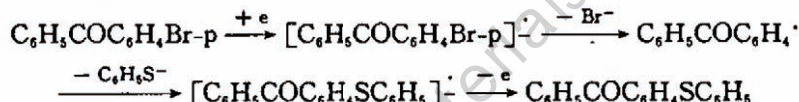
如果带有两个离去基团(X, Y)的芳香族化合物在接受一个电子形成阴离子基后,它可以分解成取代的芳基自由基(3),自由基(3)与亲核试剂Nu作用所生成的阴离子基(4)经单电子转移反应(E)和碎片化(Fragmentation)反应(F),分别得到两种取代产物^[6]。

如果单电子转移反应(E)比碎片化反应(F)速度快,则容易得到亲核取代产物(5)。



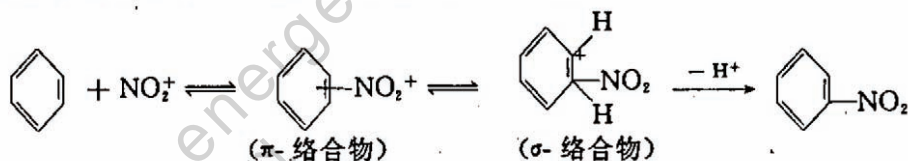


又如单取代 4-溴二苯酮中的溴,一般需要强烈的反应条件;但如果用电化学诱导生成阴离子基,则反应可在非常和缓的条件下进行。



1988年魏运洋^[7]曾就硝化反应中的单电子转移的机理问题对有关文献的实验数据^[8,9]作过比较详细的综述。1990年Bethell也对单电子转移反应作了深入的论述^[10]。

硝化反应是人们研究最早的一种有机反应。Olah曾提出过能为人们普遍接受的苯的硝化机理,认为有利于NO₂⁺生成的硝化剂有利于硝化反应^[11]。



随着检测手段的提高和认识水平的深化,人们不再拘泥于经典的硝化理论,本文在前人工作的基础上就单电子转移机理在芳香族硝化反应中的理论问题作一阐述,对球层机理作一介绍。

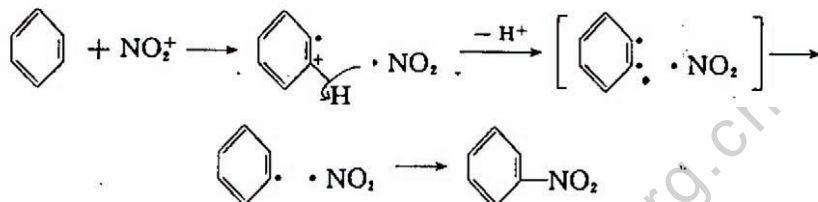
2 概念

芳香族硝化反应属于芳环上的亲电取代反应,近年来,有关研究已证实某些芳烃的硝化反应并不象以前那样被认为是简单的亲电取代反应,决定其反应速率的一步是单电子转移。

我们知道,有机反应可分为有机氧化-还原反应、周环协同反应、离子型反应和游离基反应。离子型反应比较普遍,而在游离基反应中,由于游离基是带有未成对电子的化学物种,因而在旧键的断裂和新键的生成的过程中,往往发生单电子转移。在许多反应过程中,涉及到游离基正离子和游离基负离子的单电子转移反应,这类单电子转移反应,实质上是兼有离子型反应和游离基反应特征的应就属于这种类型。

3 研究概况

早在1945年, Kenner就曾认为电荷转移在硝化反应中占有重要地位。他指出,在苯的硝化反应中,最初步骤是苯转移一个 π 电子给 NO_2^+ ,不是离子型历程中苯环转移一对 π 电子给 NO_2^+ ,从而形成 σ -络合物,接着苯环将一个质子丢失给周围环境,然后硝化完成,使分子恢复电中性。

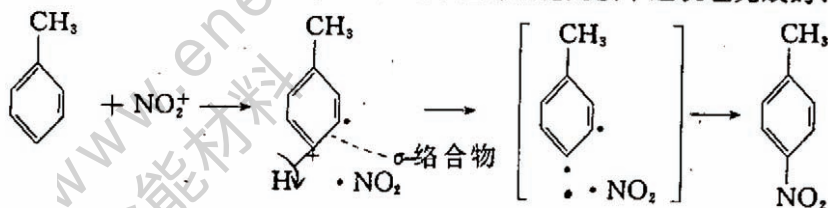


Kenner提出的电荷转移机理不包含一个当时公认存在的Wheland中间体,故难以被人们接受。但后来,在芳烃的硝化反应中,芳烃和亲电试剂之间发生一个单电子转移这种构想却被多次提出,并得到理论和实践的支持。

在理论方面, Nagakura等指出,在气态中,某些亲电体的前线分子轨道(LUMO)的能量低于苯的前线轨道(HOMO)的能量。如亲电试剂 NO_2^+ 的LUMO为 -11.0 eV , I^+ 为 -10.4 eV , Br^+ 为 -11.8 eV ;而苯的HOMO能量则为 -9.24 eV ,高于亲电试剂LUMO的能量。前线轨道理论认为,HOMO轨道能量高于LUMO轨道能量,则电子可以自发地从HOMO轨道流入LUMO轨道,这就为单电子转移的动力学消除了能垒上的困难。

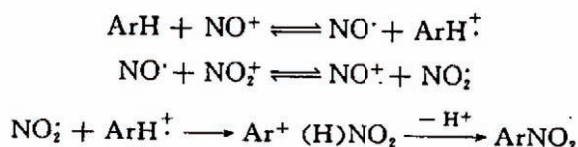
实际上,在芳烃与 NO_2^+ 的反应过程中,人们已经观察到游离基正离子的形成。

还在1977年Perrin就认为,较为活泼的芳烃的硝化是按下述机理完成的:



Perrin认为 NO_2^+ 与 ArH 在生成游离基正离子 ArH^+ 和硝基游离基 $\text{NO}_2\cdot$ 后,先形成一个 σ -络合物 $(\text{HArNO}_2)^+$,去质子后生成最终硝化产物。

Ridd等人于1983年提出,芳烃的硝化可以由亚硝基化合物催化,这一催化反应的机理可表示为:



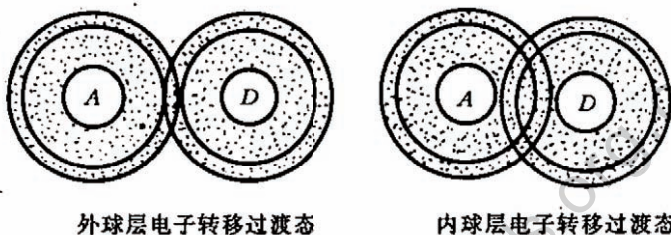
这里, $\text{NO}\cdot$ 的位能低一些,反应中 $\text{NO}\cdot$ 游离基浓度可能大一些。

用化学诱导动态核极化(chemical induced dynamic nuclear polarization)效应的手段,以 H^{15}NO_2 作硝化剂,观察到的结果支持了上述催化理论^[12]。

4 球层机理

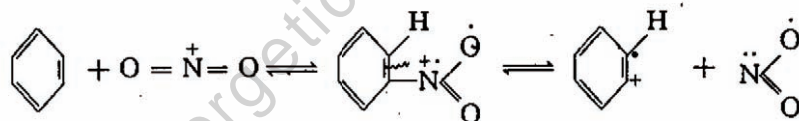
最近,人们应用单电子转移机理对芳烃的硝化作了更为深入的研究^[13,14]。

许多理论问题往往在边缘学科方面取得突破。无机化学中的电子学说和有机化学中电荷转移的观点在某些方面会产生融合,在有机配位键中,如把立体结构和电子结构这两个方面的结合运用到电子转移机理中,可以得到外球层(outersphere)和内球层(inner-sphere)球层机理(sphere mechanism)。



两个不带电荷的化学实体,如电子受体(A)与电子给予体(D),其过渡态由于球层互相作用较小,彼此渗入极少,故立体效应就不够敏感,仅用电子转移学说即可描述其反应速率。但是,当电子给予体失去它的电子而变成 D^+ 时,它的构型便截然不同,这种构型对于键的改组能将起重要作用。

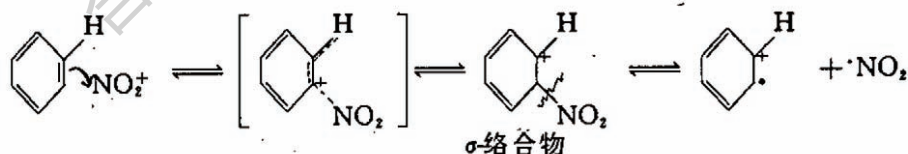
对于外球层电子转移过程,其机理可以表示为:



由于 NO_2^+ 中 $N=O$ 键长为 1.154Å ,键角 $O=N=O$ 为 180° ,而 NO_2 中 $N-O$ 键

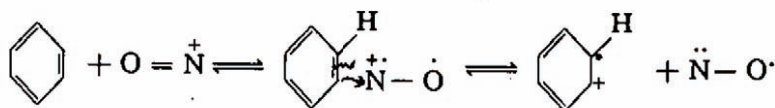
长为 1.197Å ,键角 $O=N-O$ 为 134.3° ,在电子转移过渡态中,由直线型的 NO_2^+ 到弯曲型的 $\cdot NO_2$,键的改组能较大,能垒较高,反应难以沿此途进行,因而可以排除球层机理。

对于内球层转移过程,其机理可以表示如下:



芳烃和 NO_2^+ 首先与芳环形成 σ -络合物(Wheland 中间体),接着 σ -络合物均裂为游离基正离子 ArH^+ 。芳环上HOMO轨道的 π 电子流入 NO_2^+ 的LUMO轨道中需要一定活化能,而在生成 σ -络合物时,C-H键的形成所放出的能量满足 π 电子转移所需要的能量尚且有余,因而反应容易进行。实际上许多芳烃硝化反应,其单电子转移过程可能就是通过这种内球层机理进行的。

芳烃的亚硝化的球层机理与硝化过程不同,亚硝化一般按外球层电子转移过程进行。



可以看出,在电子转移过渡态中,由于 NO^+ 和 NO^\cdot 都是双原子组成的,键角无变化,只是键长由 $\text{N}=\text{O}$ 的 1.0619\AA 到 $\text{N}-\text{O}^\cdot$ 的 1.1503\AA ,需要键的改组能较小,故芳烃的亚硝化反应较易沿外球层转移机理进行。

5 结 论

- 5.1 单电子转移反应综合了游离基反应和离子型反应的特征,并在芳烃硝化反应机理的阐述中获得成功。
- 5.2 前线轨道理论支持了单电子转移的硝化反应机理;硝化反应中亚硝酸的催化机理作用和近代实验手段同样支持了单电子转移的硝化机理。
- 5.3 球层模型对单电子转移硝化机理的研究表明,硝化反应一般通过内球层电子转移过程进行;而亚硝化反应则通过外球层转移过程进行^[12]。

参 考 文 献

- 1 陈庆云. 有机化学, 1984 (3): 165
- 2 Kornblum N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1975, 14: 734
- 3 Bunnett J F. *Acc. Chem. Res.*, 1978, 11: 413
- 4 Chanon M, Tobe M L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1982, 21: 1
- 5 赵成学, 蒋学夔. 有机化学, 1983 (6): 466
- 6 Rossi R A. *Acc. Chem. Res.*, 1982, 15: 164
- 7 魏运洋. 芳烃亲电子硝化机理研究进展. 火炸药, 1988 (2): 26
- 8 Todres Z V. *Tetrahedron*, 1985, 41: 2771
- 9 Pedersen E B, Petersen T E, Torssell K, Lawesson S O. *Tetrahedron*, 1973, 29: 579
- 10 Bethell D. *Adv. in Phys. Org. Chem.*, 1990, 26: 32
- 11 周发岐. 炸药合成化学. 北京: 国防工业出版社, 1984. 230
- 12 尚振海. 有机化学中的电子效应. 北京: 高等教育出版社, 1992. 226
- 13 Ebersson L, Raduer F. Possible Role of Electron Transfer in Aromatic Nitration by Nitronium and Nitronium Ion. *Acta. Chem. Scand. Ser. B*, 1984, 38: 861
- 14 Ebersson L, et al. *Acc. Chem. Res.*, 1987, 20: 53

SINGLE ELECTRON TRANSFER AND NITRATION REACTION

Wang Naixing Li Jisheng

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT A review is made with 14 references on the concept of single electron transfer which is progressively accepted in organic chemistry, specially in the radical chain nucleophilic substitution reaction. The concept of single electron transfer is used as an example to elucidate the reaction mechanism of aromatic nitration.

KEY WORDS single electron transfer, nitration.

www.energetic-materials.org.cn
含能材料