

研究简报 ·

诱导效应指数与脂肪族胺、醇和醚的气相碱性

张秀丽* 汪勇先 李俊玲*

(中国科学院上海原子核研究所 上海 201800)

摘要 用烷基诱导效应指数 I 和 RX 分子中质子亲合原子 X 所带电荷 q_x 及元素电负性 X_N 与脂肪族胺、醇、醚的气相质子亲和能 PA 进行关联. 结果表明, 脂肪族胺、醇、醚的气相碱性可以用下式定量描述:

$$PA (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 2732.0333 - 2457.1510 I - 1492.2351 q_x - 732.6277 X_N$$

利用上式对 64 种化合物的气相碱性进行预测, 平均相对误差为 0.34%, 预测值和实验值的偏差均在实验误差范围内.

关键词 脂肪族胺, 醇, 醚, 气相碱性, 诱导效应指数, 元素电负性

Relationship between Inductive Effect Index and Gas Phase Basicity of Aliphatic Amine, Alcohol and Ether

ZHANG, Xiur-Li* WANG, Yong-Xian LI, Jun-Ling

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract The relationship of gas phase proton affinity (PA) of aliphatic amines, alcohols and ethers, inductive effect index (I) of alkyl group, atomic charge (q_x), electronegativity of element (X_N) of affinity atom in RX molecules was studied. The results indicate that PA of aliphatic amines, alcohols and ethers can be quantitatively described as follow:

$$PA (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 2732.0333 - 2457.1510 I - 1492.2351 q_x - 732.6277 X_N$$

On the basis of this correlation, the gas phase basicities of 64 aliphatic amines, alcohols and ethers are predicted with average relative error 0.34%.

Key words amine, alcohol, ether, gas phase basicity, inductive effect index, electronegativity of element

长期以来, 化学工作者都是在溶液中测定有机物的碱性的, 因此物质的酸碱性往往受溶剂的影响. 自 60 年代高压质谱和离子回旋共振及脉冲双共振谱等高技术的发展和运用, 使得化学工作者能够在气相中测定有机物的酸碱性. 有机物的气相碱性, 是指有机物分子在气相条件下与质子的亲合能力, 通常用化合物的气相质子亲和能 (PA) 来表示^[1]. 有机物的气相碱性摆脱了复杂的溶剂化作用, 是分子本身固有的性质, 因此气相碱性比溶剂中的碱性更能直接反映出化合物的

分子结构特征与碱性的相互关系, 有利于直接研究分子结构与性能的关系. 近些年来, 一些化学工作者研究了同系有机物的变化规律, 这些研究主要是直接利用有机化合物的某一物理特性 (如原子的 1s 结合能^[2,3]、分子的第一电离能^[4,5]等) 与其气相碱性关联和取代基电子效应参数^[1,6~8]或量子化学方法^[9~11]计算; Gasteiger 等^[1]用剩余电负性和极化效应的方法研究了醇、醚气相质子转移反应的定量模型: $PA = 283.6 - 22.73 X_{12} + 5.05 N_c$ 和 $N_c = bn(0.5)^{n-1}$, 由此计算

* E-mail: zxl1966@hotmail.com.cn

Received June 14, 2002; revised August 28, 2002; accepted September 10, 2002.

28种醇、醚的气相碱性,标准差 $7.466 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,相关系数 0.989,此结果偏差较大;曹晨忠等^[12]报道了用烷基极化效应指数,原子杂化轨道能量和原子所带电荷三参数关联了4种脂肪胺、醇、醚的气相碱性,取得了满意的结果,相关系数 0.9978,标准差 $4.398 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,平均绝对误差 $3.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,平均相对误差 0.42%。聂长明^[13]等利用烷基极化效应指数等四参数关联了4种脂肪胺、醇、醚的气相碱性,同样取得了满意的结果,相关系数 0.9990,标准差 $4.172 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,平均绝对误差 $3.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,平均相对误差 0.34%。我们利用蒋明谦的烷基诱导效应指数^[14]计算了链烷烃^[15]、脂肪族醛酮^[16]的沸点,本文利用烷基诱导效应指数关联了4种脂肪胺、醇、醚的气相碱性,同样取得了满意的结果。

1 计算方法的建立

脂肪胺、醇、醚的气相质子亲合反应方程式为:



式(1)中,R为烷基,X为N、O原子。在式(1)中,生成了新的X—H键,所以X称为质子亲合原子。根据分子轨道理论,PA与分子RX的最高占据分子轨道HOMO和质子H⁺的最低非占据分子轨道LUMO的差值有关。由于H⁺的LUMO是一个定值,因此可以认为式(1)的PA只与RX的HOMO呈线性关系。因此可以考虑通过计算RX分子的最高占据分子轨道HOMO来定量估算化合物的气相碱性。原则上RX分子的最高占据分子轨道HOMO可以由量子化学方法计算,但是对于结构复杂的众多有机分子进行HOMO计算,目前量子化学方法尚有困难,因此可以采取近似方法来估算有机分子的HOMO。根据koopmans近似,化合物的第一电离能的负值与分子的HOMO相等。

RX的电离能即从RX的质子亲合原子X上电离一个电子($\text{RX} = \text{RX}^+ + e$)所需的能量,取决于两个主要因素:质子亲合原子X上所带电荷 q_x 和烷基R的诱导效应。X上所带负电荷越多,其电子越易电离;RX电离生成 RX^+ 后,烷基R的诱导效应使 RX^+ 稳定,因此R的诱导效应越大,也越有利于X上的电子电离。则有机同系物RX的电离能可以表示为:

$$I_p = a + b \quad I + c q_x \quad (2)$$

对有机脂肪族胺、醇和醚来说,它们的质子亲合原子X的特性不同,会导致式(2)的截距不同。为了探索脂肪族胺、醇和醚的电离能的通用表达式,引入质子亲合原子X的元素电负性 X_N 来表示不同质子亲合原子X的特性。综上所述化合物的第一电离能可以考虑用下式来估算:

$$I_p = a + b \quad I + c q_x + d X_N \quad (3)$$

式(2)中 I 为与质子亲合原子直接相连的各个基团的诱导效应指数之和, q_x 为质子亲合原子所带电荷,由Bratsch^[17]方

法计算(同文献[12]); X_N 为质子亲合原子X的元素电负性^[18], a, b, c, d 均为回归系数。因此,脂肪胺、醇、醚分子的HOMO也应与 I, q_x, X_N 呈线性关系。可以推知脂肪胺、醇、醚分子的气相碱性存在如下关系:

$$\text{PA} = A + B \quad I + C q_x + D X_N \quad (4)$$

式(4)中,A,B,C,D均为系数。将脂肪胺、醇、醚化合物的 I, q_x, X_N 和相应的气相质子亲合能 PA ^[10,19]按式(4)进行多元线性回归,得到脂肪胺、醇、醚化合物气相碱性的定量关系式为:

$$\begin{aligned} \text{PA} &= 2732.0333 - 2457.1510 \quad I - 1492.2351 q_x - \\ & \quad 732.6277 X_N \quad (5) \\ R &= 0.9981, \quad s = 4.100, \quad n = 64 \end{aligned}$$

式(5)中, R 为复相关系数, s 为标准偏差, n 为回归点数。式(5)的偏相关系数分别为0.9999,0.9996,0.9992。

2 结果与讨论

我们用式(5)计算了64种脂肪胺、醇、醚的气相碱性,结果见表1。表1结果表明,只有正丁醇、哌啶的相对误差大于1%,其余62种化合物的计算值与实验值的相对误差均<1%,平均绝对误差为 $3.075 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,平均相对误差为0.34%,标准误差为 $4.100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。以计算值对实验值作图见图1。它们与测定值符合得很好。表明脂肪胺、醇、醚化合物气相质子亲合能与 I, q_x 和 X_N 具有良好的相关性。Lias^[16]指出:一般情况下,质子亲合能PA在 $700 \sim 850 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围内,其测定误差的绝对值在 $\pm 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之内,高于 $850 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,则误差更大。因此,本文的计算值和实验值的偏差完全落在实验误差范围内。

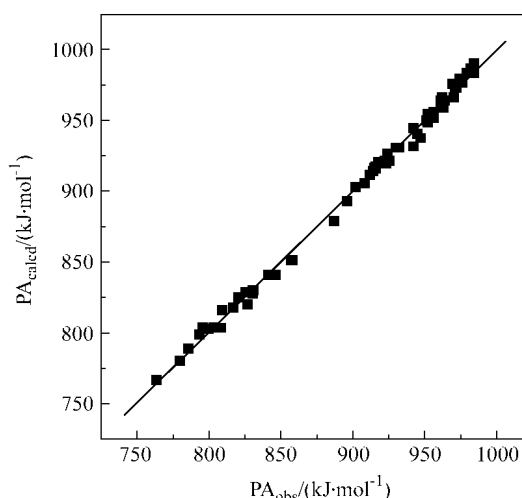


图1 脂肪胺、醇、醚的质子亲合能的计算值与实验值相关
Figure 1 Plot of calculated and experimental gas phase proton affinity (PA) for all 64 aliphatic amines, alcohols and ethers

表1 脂肪族胺、醇、醚的质子亲和能的实验值和计算值

Table 1 Calculated gas phase proton affinity (PA) of aliphatic amines, alcohols, ethers and their experimental data

No.	Compd.	- I	- q_x	X_N	$PA_{obs}/(kJ \cdot mol^{-1})$	$PA_{calcd}/(kJ \cdot mol^{-1})$	$PA^a/(kJ \cdot mol^{-1})$	$E/\%^b$
1	MeOH	0.009030	0.3026	3.329	763.58	766.85	- 3.27	- 0.43
2	EtOH	0.012374	0.3119	3.329	785.75	788.95	- 3.20	- 0.41
3	PrOH	0.013614	0.3165	3.329	793.29	798.86	- 5.57	- 0.70
4	BuOH	0.014073	0.3192	3.329	795.80	804.02	- 8.22	- 1.03
5	<i>i</i> -PrOH	0.015719	0.3165	3.329	803.33	804.03	- 0.70	- 0.09
6	<i>t</i> -BuOH	0.019064	0.3192	3.329	809.19	816.28	- 7.09	- 0.88
7	MeOMe	0.018060	0.3119	3.329	799.56	802.92	- 3.36	- 0.42
8	EtOMe	0.021404	0.3165	3.329	816.72	818.00	- 1.28	- 0.16
9	PrOMe	0.022644	0.3192	3.329	820.48	825.08	- 4.60	- 0.56
10	BuOMe	0.023103	0.3210	3.329	825.50	828.89	- 3.39	- 0.41
11	<i>i</i> -PrOMe	0.024749	0.3192	3.329	830.94	830.15	0.69	0.08
12	<i>t</i> -BuOMe	0.028094	0.3210	3.329	841.40	841.15	0.25	0.03
13	EtOEt	0.024748	0.3192	3.329	830.52	830.25	0.25	0.03
14	<i>i</i> -PrOEt	0.028093	0.3210	3.329	846.40	841.15	5.27	0.62
15	<i>t</i> -BuOEt	0.031438	0.3223	3.329	858.14	851.31	6.83	0.80
16	PrOPr	0.027228	0.3223	3.329	841.40	40.97	0.43	0.05
17	<i>i</i> -PrOPr- <i>i</i>	0.031438	0.3223	3.329	856.88	851.31	5.57	0.65
18	<i>t</i> -BuOBu- <i>t</i>	0.038128	0.3299	3.329	887.01	879.09	7.92	0.89
19	Cyclic (CH ₂) ₂ O	0.018060	0.2967	3.329	779.90	780.24	- 0.34	- 0.04
20	Cyclic (CH ₂) ₃ O	0.021400	0.3069	3.329	808.35	803.67	4.68	0.58
21	Cyclic (CH ₂) ₄ O	0.024748	0.3124	3.329	826.76	820.10	6.66	0.81
22	Cyclic (CH ₂) ₅ O	0.025990	0.3157	3.329	830.52	828.08	2.44	0.29
23	MeNH ₂	0.009030	0.2309	3.011	896.00	892.84	3.16	0.35
24	Me ₂ NH	0.018060	0.2341	3.011	923.00	919.80	3.20	0.35
25	EtNH ₂	0.012374	0.2341	3.011	908.00	905.83	2.17	0.24
26	Me ₃ N	0.027090	0.2359	3.011	942.00	944.67	- 2.67	- 0.28
27	EtMeNH	0.021404	0.2359	3.011	932.00	930.70	1.30	0.14
28	<i>i</i> -PrNH ₂	0.015719	0.2359	3.011	915.00	916.73	- 1.73	- 0.19
29	PrNH ₂	0.013614	0.2359	3.011	912.00	911.56	0.44	0.05
30	EtMe ₂ N	0.030434	0.2370	3.011	952.00	954.53	- 2.53	- 0.27
31	Et ₂ NH	0.024748	0.2370	3.011	945.00	940.56	4.44	0.47
32	Et ₃ N	0.037122	0.2382	3.011	972.00	972.76	- 0.76	- 0.08
33	<i>t</i> -BuMe ₂ N	0.037124	0.2382	3.011	971.00	972.76	- 1.76	- 0.18
34	<i>i</i> -Pr ₂ NH	0.031438	0.2382	3.011	963.00	958.79	4.21	0.44
35	Pr ₂ NH	0.027228	0.2382	3.011	952.00	948.45	3.55	0.37
36	C ₆ H ₁₃ NH ₂	0.014306	0.2382	3.011	916.00	916.69	- 0.69	- 0.08
37	Me ₂ NCH ₂ Bu- <i>t</i>	0.034152	0.2386	3.011	962.00	966.06	- 4.06	- 0.42
38	C ₇ H ₁₅ NH ₂	0.014306	0.2386	3.011	916.00	917.29	- 1.29	- 0.14
39	<i>i</i> -Pr ₂ EtN	0.043812	0.2390	3.011	984.00	990.39	- 6.39	- 0.65
40	<i>t</i> -BuNH ₂	0.019064	0.2370	3.011	924.00	926.59	- 2.59	- 0.28
41	<i>s</i> -BuNH ₂	0.016958	0.2370	3.011	922.00	921.42	0.58	0.06
42	<i>i</i> -BuNH ₂	0.014853	0.2370	3.011	915.00	916.25	- 1.25	- 0.14
43	BuNH ₂	0.014073	0.2370	3.011	914.00	914.33	- 0.33	- 0.04
44	Et ₂ MeN	0.033778	0.2377	3.011	962.00	963.79	- 1.79	- 0.19
45	<i>i</i> -PrMe ₂ N	0.033779	0.2377	3.011	961.00	963.80	- 2.80	- 0.29
46	<i>i</i> -PrEtNH	0.028093	0.2377	3.011	951.00	949.82	1.18	0.12
47	<i>t</i> -BuCH ₂ NH ₂	0.016092	0.2377	3.011	917.50	920.34	- 2.84	- 0.31
48	EtMe ₂ CNH ₂	0.020303	0.2377	3.011	930.00	930.68	- 0.68	- 0.07

续表

No.	Compd.	- I	- q _x	X _N	PA _{obs} /(kJ mol ⁻¹)	PA _{calcd} /(kJ mol ⁻¹)	PA ^a /(kJ mol ⁻¹)	E/ % ^b
49	C ₃ H ₁₁ NH ₂	0.014243	0.2377	3.011	916.00	915.79	0.21	0.02
50	<i>t</i> -Bu ₂ NH	0.038128	0.2390	3.011	976.00	976.42	-0.42	0.04
51	<i>s</i> -Bu ₂ NH	0.033916	0.2390	3.011	970.00	966.07	3.93	0.40
52	<i>t</i> -BuCH ₂ CH ₂ NMe ₂	0.033050	0.2390	3.011	964.00	963.94	0.06	0.01
53	<i>i</i> -Bu ₂ NH	0.029706	0.2390	3.011	956.00	955.73	0.27	0.28
54	Bu ₂ NH	0.028146	0.2390	3.011	956.00	951.89	4.11	0.43
55	<i>t</i> -BuMe ₂ CNMe ₂	0.040841	0.2392	3.011	984.00	983.39	0.61	0.06
56	Pt ₃ N	0.040842	0.2392	3.011	979.00	983.39	-4.39	-0.45
57	Bu ₃ N	0.042219	0.2392	3.011	982.00	986.77	-4.77	-0.49
58	Aziridine	0.018060	0.2228	3.011	902.00	902.94	-0.94	-0.10
59	Pyrrolidine	0.024748	0.2310	3.011	942.00	931.61	10.39	1.10
60	Piperidine	0.025990	0.2329	3.011	947.00	937.49	9.51	1.00
61	Cyclic-C ₆ H ₁₁ NH ₂	0.018657	0.2342	3.011	925.50	921.42	4.08	0.44
62	2,2,6,6-Tetra- methyl-piperidine	0.039364	0.2350	3.011	969.00	975.73	-6.73	-0.69
63	<i>N</i> -Isobutylpiperidine	0.040843	0.2365	3.011	974.00	979.36	-5.36	-0.55
64	1-Methylpiperidine	0.035020	0.2342	3.011	961.00	961.62	-0.62	-0.06

^a PA = PA_{obs} - PA_{calcd}; ^b E%为相对误差.

脂肪胺、醇、醚的气相质子亲合反应可以分为两步,第一步是质子 H⁺ 被 RX 分子吸引而向质子亲合原子 X 靠近,第二步是质子亲合原子 X 的孤电子对与质子 H⁺ 配位,形成一个带正电荷的分子.前一步相当于正负电荷的静电吸引;后一步相当于质子亲合原子 X 提供孤电子对与质子 H⁺ 形成配位键.从式(5)可以看出, I 前面的系数符号为负,说明烷基的诱导效应越大(诱导效应指数的值越负),越有利于正电荷的分散,化合物的质子亲合能 PA 越大. q_x 前面的系数符号为负,说明 RX 分子中质子亲合原子 X 带负电荷有利于质子亲合原子 X 对质子的吸引,质子亲合能数值大.而质子亲合原子 X 带正电荷不利于质子亲合原子 X 对质子的吸引,质子亲合能数值小;质子亲合原子 X 的电负性前面的系数为负值,表明质子亲合原子 X 的电负性越大,诱导作用越强,越不利于质子亲合原子 X 的孤对电子与带正电荷的质子 H⁺ 配位,即不利于 RX 分子与质子 H⁺ 亲合,导致化合物的质子亲合能 PA 值越小;用式(5)关联的脂肪胺、醇、醚的气相碱性,每个参数均有明确的物理意义,预测结果令人满意.可见本文在一定程度上阐明了脂肪胺、醇、醚的气相碱性与其结构的关系,对于有机物的结构与性质的关系的研究具有一定的指导作用.

References

- Gasteiger, J.; Hutchings, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6489.
- Martin, R. L.; Shirley, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5299.
- Mills, B. E.; Martin, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2380.
- Cao, C.-Z. *Chin. Sci. Bull.* **1992**, *37*, 2239 (in Chinese). (曹晨忠, 科学通报, **1992**, *37*, 2239.)
- Aue, D. H.; Webb, H. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 311.
- Cao, C. Z. *Chin. J. Org. Chem.* **1995**, *15*, 642 (in Chinese). (曹晨忠, 有机化学, **1995**, *15*, 642.)
- Taft, R. W.; Topsom, R. D. *Prog. Phys. Org. Chem.* **1987**, *16*, 1.
- Topsom, R. D. *Phys. Org. Chem.* **1987**, *16*, 125.
- Mo, F.-K.; Wang, Z.-Z.; Jiang, Y.-S. *Acta Chim. Sinica* **1983**, *41*, 302 (in Chinese). (莫凤奎, 王志忠, 江元生, 化学学报, **1983**, *41*, 302.)
- Abbound, J. M.; Elguero, J.; Liotard, D.; Essefar, M.; Mouhtadi, M. E. I.; Taft, R. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 565.
- Homan, H.; Herreros, M.; Notario, R.; Abbound, J. M.; Essefar, M.; Mo, O.; Yanez, M.; Foces-Foces, C.; Ramos-Gallardo, A.; Martinez-Ripoll, M.; Vegas, A.; Molina, M. T.; Casanovas, J.; Jimenez, P.; Roux, M. V.; Turrion, C. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8503.
- Cao, C.-Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2000**, *20*, 258 (in Chinese). (曹晨忠, 有机化学, **2000**, *20*, 258.)
- Nie, C.-M.; Wang, H.-Q.; Fan, M.-F.; Xia, L.-S. *Chin. J. Org. Chem.* **2001**, *21*, 305 (in Chinese). (聂长明, 王宏青, 范明舫, 夏良树, 有机化学, **2001**, *21*, 305.)
- Jiang, M.-Q.; Dai, C.-C. *Inductive Effect Index*, Science Press,

- Beijing, **1963** (in Chinese).
(蒋明谦, 戴萃辰, 诱导效应指数, 科学出版社, 北京, **1963**.)
- 15 Zhang, X.-L.; Wang, Y.-X.; Ji, X.-M.; Li, J.-L. *Chin. J. Org. Chem.* **2002**, 22, 440 (in Chinese).
(张秀利, 汪勇先, 纪新明, 李俊玲, 有机化学, **2002**, 22, 440.)
- 16 Zhang, X.-L.; Wang, Y.-X.; Li, J.-L.; Lin, Y.-W. *Chin. J. Org. Chem.* **2002**, 22, 897 (in Chinese).
(张秀利, 汪勇先, 李俊玲, 林英武, 有机化学, **2002**, 22, 897.)
- 17 Bratsch, S. G. *J. Chem. Educ.* **1985**, 62, 101.
- 18 Nie, C.-M.; Wen, S.-N.; Li, Z.-H. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 60, 207 (in Chinese).
(聂长明, 文松年, 李忠海, 化学学报, **2002**, 60, 207.)
- 19 Lias, S. G.; Liebman, J. F.; Levin, R. D. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, 13, 695.

(Y0206143 QIN, X. Q.; DONG, H. Z.)

www.cnki.net