

三线态二苯基卡宾的动力学稳定效应

胡应模* , 平井克幸 , 富冈秀雄

(514 - 8507 日本国津市三重大学工学部)

摘要: 通过对二苯基重氮甲烷进行光照射产生了一系列于邻位和对位具有不同大小取代基的三线态二苯基卡宾。用紫外可见光谱对其进行了直接观察, 并利用激光闪光光解法测定了三线态二苯基卡宾在室温脱氧苯溶液中的寿命, 由此表明在邻位和对位里引入庞大的取代基对三线态二苯基卡宾具有更好的稳定效应。

关键词: 三线态二苯基卡宾; 紫外可见光谱; 取代基效应; 激光闪光光解法

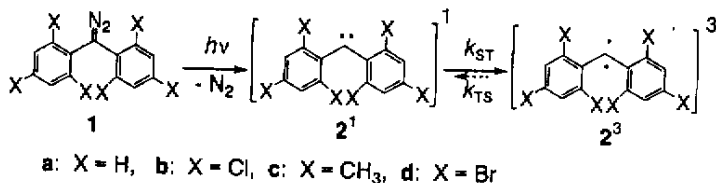
中图分类号: O644.18 文献标识码: A

1 引言

卡宾作为反应中间体的最初认识要追溯到 20 世纪初期, Staudinger 的重氮化合物的分解实验^[1]。但当时正值游离基化学的兴盛时期, 在很长一段时期里卡宾被看作是双游离基。直到 50 年代 Hine 从卤仿的水解而产生二卤卡宾^[2, 3]以及 Doering 从亚甲基的 C-H 插入反应^[3]开始以来, 卡宾的研究逐渐活跃起来。

随着游离基化学的发展, 非常稳定的游离基作为有机磁性体单元受到广泛的注目^[4]。与此相比, 对卡宾的深入研究几乎处于“空白”状态。近 10 年来, 本研究室以构筑稳定三线态卡宾为目的开始了研究工作。到目前为止, 虽然象游离基那样稳定的三线态卡宾尚未发现, 但在室温溶液中寿命达几秒的三线态卡宾已经产生^[5]。

为了考察取代基对卡宾的稳定性的影响效果, 我们曾经以二苯基卡宾为例, 在邻位或对位引入甲基对二苯基卡宾产生的稳定效应进行了初步探讨^[6], 由此可知, 在邻位或对位引入取代基对二苯基卡宾能产生较好的稳定效应。本文以几种大小不同的取代基同时引入二苯基重氮甲烷的邻位和对位, 对二苯基重氮甲烷进行光解反应而产生二苯基卡宾, 其结构式为:



用紫外可见(UV/vis)光谱对基质(matrix)中产生的二苯基卡宾进行了直接观察, 同时用激光闪光光解法对产生的三线态二苯基卡宾的寿命进行了定量测定, 并对取代基的动力学稳定效应进行了探讨。

* 通讯联系人, Email: huyingmo@abelia.ocn.ne.jp

收稿日期: 2001-03-26; 修回日期: 2001-06-16。

2 实验方法

2.1 材 料

本实验所用化学试剂均属 Aldrich 公司或日本市售特级试剂。溶剂为专用光谱分析纯或使用前经无水处理精制蒸馏。二苯基重氮甲烷均以文献^[7]和 Zimmerman 与 Poskovich 等的方法^[8]进行合成所得。并且使用前通过低温(-10℃)柱色谱(失活的氧化铝为填充料,正己烷为淋洗剂)进行精制,最后以三氯甲烷为溶剂,用 GPC(gel permeation chromatography)色谱进行再精制而成。

2.2 低温紫外可见(UV/vis)光谱的测定

将二苯基重氮甲烷的无水 2-甲基四氢呋喃(2-MTHF)溶液(0.1 mmol/L)放入紫外可见光谱专用具有石英皿的硬质玻璃管内,1.33 mPa 下进行冻结-脱气-融化循环 5 次脱气后,减压条件下用火焰封口。将样品放入冷却至 77 K 的低温恒温器内,用 Oxford 300 W 高压水银灯进行照射,用紫外可见分光光度计进行测定。

2.3 激光闪光光解法

将二苯基重氮甲烷的无水苯溶液(约 0.1 mmol/L)放入附有四面石英皿的硬质玻璃管内进行真空冻结脱气,然后在室温条件下用 XeCl 准分子激光(308 nm)进行瞬间照射,产生的活性中间体由瞬态吸收光谱直接进行观测。

3 结果与讨论

3.1 三线态二苯基卡宾的产生

对二苯基重氮甲烷(1)进行光照射时,二苯基重氮甲烷(1)发生光分解产生二苯基卡宾(2)(见结构式)。一般地说,重氮甲烷的光分解反应首先产生单线态卡宾,然后向基态三线态转移。由于其系间窜越速度很快,所以在激光脉冲中观察到的均是基态三线态卡宾的吸收^[9]。卡宾是非常活泼且具有特殊电子结构的反应中间体,对其进行捕捉及其稳定性的研究有利于对许多中间反应机理的阐明^[10]。

3.2 三线态卡宾的紫外可见光谱

一般地说,二苯基重氮甲烷光分解产生的二苯基卡宾在短波长区(300-330 nm)出现很强的吸收峰,且长波长区出现了较弱的吸收峰^[11]。图 1 是在低温(77 K)条件下,用 Oxford 300 W 高压水银灯对二(2,4,6-三甲)苯基重氮甲烷(1c)的 2-MTHF 溶液进行光照射观察到的紫外可见吸收光谱。如上所述,对二(2,4,6-三甲)苯基重氮甲烷(1c)进行光照射后,在 317、330 nm 处出现了很强的吸收峰,并且在长波长 461 nm 附近出现了较弱的吸收峰。在相同的条件下,我们用电子自旋共振(ESR)光谱观察到了典型的三线态二(2,4,6-三甲)苯基卡宾(2c)的吸收光谱^[12]。所以,我们把图 1 中 b 线的吸收峰归结为三线态二(2,4,6-三甲)苯基卡宾(2c)的吸收峰。光照射后的溶液升温时,这些吸收峰慢慢地消失,形成了新的中间体吸收峰(图 1c),继续升至室温后,这些中间体的吸收峰又慢慢地消失,而出现最后的产物吸收峰(图 1d)。这些中间体及产物的分离和分析确认在另文发表。从中间体及产物的分析亦证实了照射后产生的吸收峰(图 1b)为三线态二(2,4,6-三甲)苯基卡宾(2c)的吸收峰。在同样的实验条件下,对其它二苯基重氮甲烷进行光照射时,同样在短波长及长波长区出现了相应卡宾的特征吸收峰(表 1)。

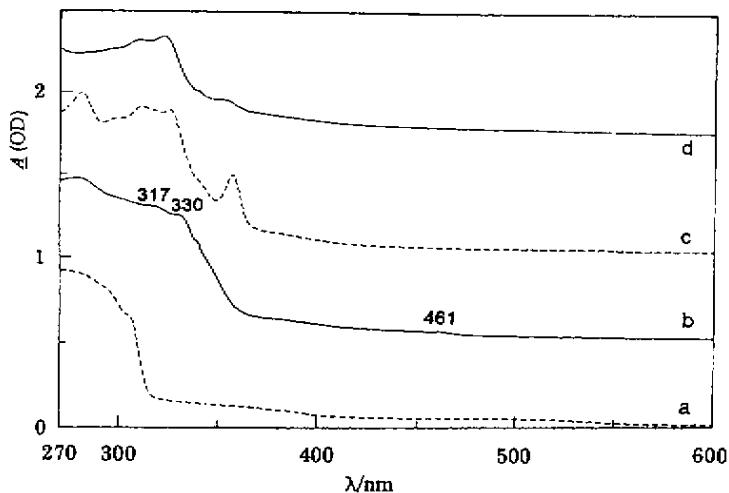


图 1 77 K 2-MTHF 中二(2,4,6-三甲)苯基重氮甲烷(1c)的紫外可见光谱

a. 照射前, b. 照射($\lambda > 300$ nm)20 min, c. 升温至 140 K, d. 升温至 300 K

Fig.1 UV/vis spectra of dimesityldiazomethane(1c) in 2-MTHF at 77K

a. Before irradiation, b. After irradiation($\lambda > 300$ nm)20min, c. 140K, d. 300K

表 1 三线态二苯基卡宾(2)的紫外可见光谱吸收及其寿命

Table 1 The absorption of UV/vis spectria and the life-time of triplet diphenylcarbenes(2)

Carben(2)	X	$r/\text{Å}^a$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$t_{1/2}/\text{ms}^b$	$t_{1/2}/(t_{1/2})^c$
2a	H		300, 465 ^[13]	0.002	-
2b	Cl	1.80	330, 338, 450	18	10^4
2c	CH ₃	2.00	317, 330, 461	160	10^5
2d	Br	1.95	337, 349, 480	1000	10^6

a. van der Waals radius of substituent.

b. In benzene at room temperature.

c. ($t_{1/2}$) is the life-time of the unsubstituted diphenylcarbene and $t_{1/2}$ is the life-time of the substituted diphenylcarbene.

3.3 三线态二苯基卡宾的寿命

用波长为 308 nm 的激光对真空脱气后的室温二苯基重氮甲烷溶液进行光照射后,对其瞬间吸收光谱进行了观察。图 2 是对二(2,4,6-三甲)苯基重氮甲烷(1c)的脱气苯溶液进行光照射所观察到的瞬间吸收光谱,与低温(77 K)2-MTHF 中观察到的紫外可见吸收谱(图 1)相对应。在 320-330 nm 附近出现了很强的卡宾吸收峰,并且此吸收峰的强度随时间很快衰减,如插图所示。由此衰减曲线测得三线态二(2,4,6-三甲)苯基卡宾(2c)的半衰期为 160 ms。

同样的实验条件下,从其它的二苯基重氮甲烷的光分解测得相应的三线态卡宾的寿命也列于表 1 中。从表 1 中可以看到三线态卡宾的寿命随取代基的大小而明显变化。非取代三线态二苯基卡宾(2a)的寿命仅 2 μs ,在邻位和对位引入取代基 Cl、CH₃、Br 后,三线态二苯基卡宾 2b、2c、2d 的寿命分别为 18、160、1000 ms,是非取代三线态二苯基卡宾(2a)的 10^4 、 10^5 、 10^6

倍。

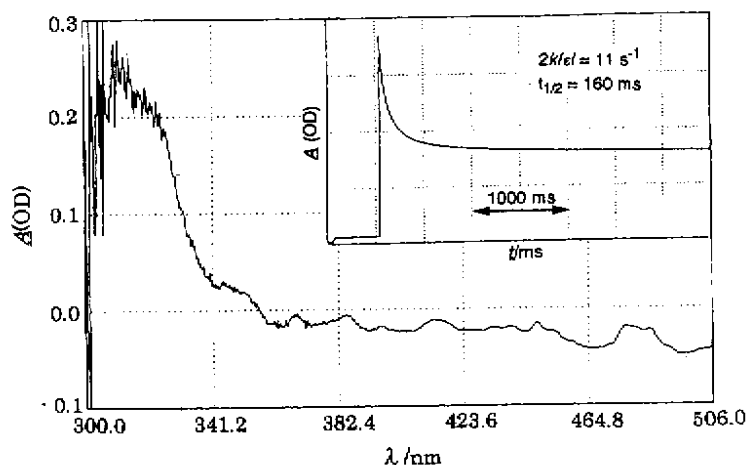


图 2 对二(2,4,6-三甲)苯基重氮甲烷(1c)的苯溶液照射(308 nm) 50 μ s 的瞬间吸收光谱(插图是 2c 随时间的衰减曲线)

Fig.2 Transient absorption spectra of the products obtained upon 308nm excitation of dimesityldiazomethane(1c) in degassed benzene recorded after 50 μ s of the laser pulse (inset shows oscillogram trace)

3.4 取代基的动力学稳定效应

上述结果表明,在邻位和对位引入取代基后,对三线态二苯基卡宾具有很好的稳定效果。这是由于取代基的立体保护效应阻碍了外部试剂对卡宾的进攻,即卡宾中心被取代基所屏蔽,使卡宾的反应性降低,从而使卡宾具有动力学稳定性。且在邻位和对位引入较大的取代基时,由于其立体位阻效应,使卡宾中心的角度增大,如图 3 所示 $\theta < \theta'$,即对卡宾中心的屏蔽效应更大,因而显示了更大的动力学稳定效应。

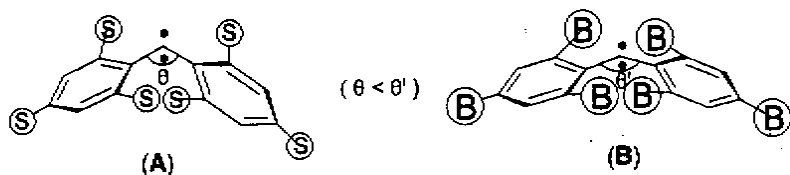


图 3 立体混杂型二苯基卡宾的构型

Fig.3 The configuration of sterically congested triplet diphenylcarbene

但是,从表 1 中可以看到,引入范德华半径较小的 Br 基($r = 1.95 \text{ \AA}$)的三线态二苯基卡宾 2d 比引入范德华半径较大的 CH_3 基($r = 2.00 \text{ \AA}$)的 2c 具有更长的寿命。这其实并不矛盾,从卡宾的反应性来看,卡宾的反应分为分子间反应(卡宾分子与其卡宾分子之间、卡宾与外部试剂之间)与分子内反应两种^[9]。分子间的反应可以由于引入取代基的立体屏蔽效应而得以阻碍,且取代基越大其屏蔽效果也就越大。而分子内的反应却不受取代基大小的影响,而与取代基本身的性质有关。对于卡宾 2c 来说,卡宾中心可以与邻位的 CH_3 基发生 C-H 间的插入反应^[9],而 Br 取代基的情况下,没有此类分子内反应发生。所以 Br 基的半径虽然比 CH_3 基的

小,三线态二苯基卡宾 2d 反而比 2c 更稳定。

其实,众所周知,任何取代基都会同时产生立体效应和电子效应。在本研究中取代基从离卡宾活性中心较远处通过多个共轭双键才能对卡宾中心产生电子效应,与活性中心附近的立体屏蔽效应相比要小得多,这一点已有论述^[6]。且本文中引入的取代基均非强电性取代基(其 Hammett 常数、Brown 常数、Arnold 常数、Creary 常数均较小),所以本文仅以立体效应简述。许多人对取代基于活性中间体(如游离基、卡宾)的稳定效应以及 C-H 的解离能的影响进行过定量考察^[14]。本文仅对现有结果进行了初步总结,尚未能对取代基的稳定效应作定量探讨。进一步的工作正在进行之中。

4 结 论

本文通过紫外可见光谱和激光闪光光谱分析法,对在邻位和对位引入大小不同的取代基的二苯基重氮甲烷的光照射产生的三线态二苯基卡宾进行了直接观察,并考察了引入取代基的大小对三线态二苯基卡宾的稳定性的影响。由此可知,在苯环的邻对位引入非反应性庞大的取代基时,由于其立体保护作用,使三线态二苯基卡宾具有更好的稳定效应。

参 考 文 献

- [1] Kirmse W. *Carbene Chemistry*, Academic Press: New York, 1964: 5
- [2] Hine J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**: 2438
- [3] Doering W E, Hoffmann A K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**: 6162;
Doering W E, Knox L H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**: 4947
- [4] Rajca A. *Chem. Rev.*, 1994, **94**: 871; Iwamura H. *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1990, **26**: 179
- [5] Tomioka H, Hattori M, Hirai K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**: 8723
- [6] Hu Y M, Hirai K, Tomioka H. *Acta Chimica Sinica*, 2000, **58**: 1332
- [7] Smith L I, Howard K L. *Org. Synth.*, Wiley, New York, 1995, Collect. Vol. III: 351
- [8] Zimmerman H E, Paskovich D H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**: 2145
- [9] Tomioka H. In *Advances in Carbene Chemistry*, U. Brinker, JAI Press, Greenwich, CT. Vol. 2, 1998: 175
- [10] (a) Regitz M. Thieme, Stuttgart, Carben(oxide), Carbene, Houben-Weyl, Vol. E19b, 1989;
(b) Wertrup C. *Reactive Molecules*, Wiley, New York, 1984, Chapter 4;
(c) Moss R A, Jones M Jr. *Carbenes*, Wiley, New York, 1973, 1975, Vols. I and II
(d) Kirmse W. *Carbene Chemistry*, 2nd Ed., Academic Press, New York, 1971
- [11] (a) Tomioka H, Hirai K, Nakayama T. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**: 1285;
(b) Tomioka H, Okada H, Watanabe T, Sanno K, Komatsu K, Hirai K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**: 1582;
(c) Hirai K, Tomioka H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**: 10213
- [12] Hu Y M, Hirai K, Tomioka H. *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**: 9280
- [13] Trozzolo A M, Gibbons W A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**: 239
- [14] (a) Wayne D D M, Arnold D R. *Can. J. Chem.*, 1984, **62**: 1164;
(b) Wu Y D, Lai D K W. *J. Org. Chem.*, 1996, **61**: 7904;
(c) Wu Y D, Wong C L, Chan K W K. *J. Org. Chem.*, 1996, **61**: 746;
(d) Jiang X K. *Acc. Chem. Res.*, 1997, **30**: 283

Kinetic Effect on Stability of the Triplet Diphenylcarbene

Hu Yingmo* , Hirai Katsuyuki , Tomioka Hideo

(Chemistry Department for Materials , Faculty of Engineering , Mie University , Tsu , Mie 514 – 8507 , Japan)

Abstract Carbene is a very important reactive intermediate to explain organic reaction mechanism that cannot be considered by generally ; on the other hand , the triplet carbene has been considered to the unite of organic magnetic materials owing to its special electronic structure that has a parallel electronic configuration described as $\sigma^1\rho^1$. However the triplet carbene is too reactive to trap , for instance , the lifetime of triplet diphenylcarbene is only 0.002ms. For this reason the stabilization of carbene would be necessary for organ chemistry and advance organic materials. Two basic strategies , i. e. , thermodynamic and kinetic stabilization , are possible for the stabilization of reactive species. Studies examining the relationship between structure and reactivity have shown that thermodynamic stabilization (electronic conjugation effect) usually play an important role in stabilizing the singlet state and that the singlet state undergoing the stabilization becomes less reactive due to the contribution of the conjugation to such an extent that the species can be isolated under ambient condition. On the other hand , kinetic stabilization (steric protection) is more effective in stabilizing the triplet counterpart since the introduction of sterically bulky groups around the carbenic center results in an increase in the carbene bond angle and protection the carbenic center attacked by minor impurities in the surrounding medium , i. e. , a trace of oxygen. To explorer the stable effect of substituents on the triplet diphenylcarbene , in the preceding paper , we had generated a series of triplet diphenylcarbenes , in which have various substituents at the para – or ortho – position by photolysis of the corresponding diphenyldiazomethane at room temperature , and studied their reactivities with oxygen by laser flash technique. And revealed that the substituents whether para – or ortho – position can cause the stable effect on the triplet diphenylcarbenes , and the steric protective effect in ortho – position is more effective. In order to further investigate the steric protective effect (kinetic stabilization) of substituents on the triplet diphenylcarbene , a series of triplet diphenylcarbenes having a varied size of substituents at ortho – and para – positions have been generated by the irradiation of diazo precursors , and observed them directly by UV/vis spectroscopy. And measured the lifetime of the triplet diphenylcarbenes by means of laser flash photolysis in degassed benzene at room temperature. It has been shown that the triplet diphenylcarbenes have farther stabilities with the bigger substituents at ortho – and para – positions , because the steric effect , that the bigger substituents have made carbene have a bigger central bond angle , protect the attack on the carbenic center by minor impurities.

Key words Triplet diphenylcarbene , UV/vis spectrum , Effect of substituent , Laser flash photolysis

* To whom correspondence should be addressed , Email : huyingmo@abelia.ocn.ne.jp