

# 取代马来酸酐的电子亲合能\*

英柏宁 谭权\*\* 徐贤恭

(中山大学化学系, 广州 510275)

**摘要** 分别以取代马来酸酐与苯酚钾及对位取代苯酚钾互相作用的电荷转移光谱和取代马来酸酐的半波还原电位, 测定了2-氯马来酸酐, 2-溴马来酸酐, 2-甲基马来酸酐, 2, 3-二甲基马来酸酐, 四氢化邻苯二甲酸酐和1, 8-萘二酸酐的电子亲合能. 发现以电荷转移光谱测定的电子亲合能数值比使用半波还原电位方法得到的数值为小.

**关键词** 马来酸酐, 电子亲合能, 电荷转移光谱, 半波还原电位

**分类号** O 646.1

马来酸酐及其衍生物是很好的电荷受体, 能和多种电荷给体如芳香烃, 醚类以及苯酚钾形成电荷转移络合物<sup>[1~3]</sup>. 电子亲合能( $E_A$ )可以用与电荷给体生成电荷转移络合物的电荷转移光谱来测定, 也可以测定其半波还原电位来得到<sup>[4]</sup>. 但有不少的作者认为, 有机分子的 $E_A$ 值是很难测准的<sup>[5]</sup>, 就马来酸酐分子而言, 它的 $E_A$ 值由于不同的作者以不同的方法测定, 所得的数值有很大的差异. Briegleb<sup>[6]</sup>用芘作为给体测得的 $E_A$ 为0.57eV, Wells<sup>[7]</sup>用取代苯为给体测得的 $E_A$ 为0.11eV, Naletova<sup>[8]</sup>用多甲基苯为给体测得的 $E_A$ 为0.55eV, 而Chen<sup>[9]</sup>报导的数值是, 用电荷转移光谱测得的是1.33eV, 而用半波还原电位得到的为1.65eV. 所以我们认为, 使用普通方法测定的有机分子的 $E_A$ 值, 只是具有比较的意义.

本文分别使用电荷转移光谱法和半波还原电位计算了2-氯马来酸酐(CIMA), 2-溴马来酸酐(BrMA), 2-甲基马来酸酐(MeMA), 2, 3-二甲基马来酸酐(Me<sub>2</sub>MA), 3, 4, 5, 6-四氢化邻苯二甲酸酐(THPA)和1, 8-萘二酸酐(NA)的 $E_A$ 值. 以上各化合物除NA的 $E_A$ 值已见报道之外<sup>[4]</sup>, 其余的均未见报道.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

日本岛津 UV-240 紫外可见分光光度计(带超级恒温槽); Model-DF-86A 高

收稿日期: 1992-09-18

\* 国家自然科学基金资助项目

\*\* 1988届化学系硕士研究生, 现在暨南大学化学系工作

阶导数伏安仪, 广州市登峰分析仪器厂生产。

## 1.2 试剂

马来酸酐 (MA), 上海试剂厂产品, 按文献 [3] 方法提纯, m. p. 53~54°C; 2-氯马来酸酐 (ClMA) 为日本 Wakopnrc Chem. Industries 产品; 2-溴马来酸酐 (BrMA) 为 Aldrich Chem. Co. 产品, 减压蒸馏提纯。收集馏分分别为 59.0~60.2°C/600Pa 和 68.0~69.0°C/400Pa; 2, 3-二甲基马来酸酐 (Me<sub>2</sub>MA) 和 1, 8-萘二酸酐 (NA) 为 Aldrich chem. Co. 产品, 经减压升华两次, m. p. 分别为 95.5~97°C 和 273~274°C; 3, 4, 5, 6-四氢化邻苯二甲酸酐 (THPA) 为 Aldrich Chem. Co. 产品, 经乙醚重结晶, m. p. 71.5~72.0°C; 2-甲基马来酸酐 (MeMA) 按文献 [9] 合成, 减压蒸馏提纯, 收集 72.0°C/260Pa; 苯酚钾和对位取代苯酚钾按文献 [10] 合成与提纯; 溶剂 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF), 广州试剂厂产品, 经 KOH 干燥后减压蒸馏。

## 1.3 电荷转移光谱的测定

分别配制电荷受体 (浓度约为  $1 \times 10^{-2}$  mol/L) 和电荷给体 (浓度约为  $1 \times 10^{-3}$  mol/L) 的 DMF 储备溶液。二者以等体积相混, 避光放置 1 h 后适当稀释, 在紫外可见分光光度计上扫描吸收谱带。

## 1.4 半波还原电位的测定<sup>[11]</sup>

在 10 ml 1:1 (v/v) 的甲醇-苯 (含 0.64 mol/L LiCl) 中加入约 0.1g 的被测酸酐。通 N<sub>2</sub> 5min. 控制滴汞速度为 3 滴/s, 以甘汞电极为参比电极, 铂丝为对极, 用最慢速度从 0~2V 进行扫描。以  $\log(I_d - I)/I$  对  $E$  作图, 当  $\log(I_d - I)/I = 0$  时, 其滴汞电极电位  $E = E_{1/2,0}$ 。由于本文只须测定酸酐的  $E_{1/2}$  的相对值, 所以不进行电位校正。

## 2 结果与讨论

根据 Mulliken 的理论, 电荷给体 (D) 与电荷受体 (A) 作用生成电荷转移 (CT) 络合物, 它的电荷转移能  $h\nu_{CT}$  与 D 的电离势 ( $I_D$ ) 和 A 的电子亲合能 ( $E_A$ ) 有如下的关系<sup>[12]</sup>:

$$h\nu_{CT} = I_D - E_A - W \quad (1)$$

式中  $W$  是 CT 络合物基态和激发态的结合能差。对于有相似结构的 CT 络合物而言,  $W$  为常数。因此, 以一结构相似而又知其  $E_A$  值的分子进行比较, 将有公式 (2) 的关系<sup>[7]</sup>:

$$(h\nu_{CT})_1 - (h\nu_{CT})_2 = E_{A2} - E_{A1} \quad (2)$$

式中  $(h\nu_{CT})_1$  和  $E_{A1}$  分别为被测分子的电荷转移能和电子亲合能。  $(h\nu_{CT})_2$  和  $E_{A2}$  为参考分子的电荷转移能和电子亲合能。因此, 被测分子的  $E_A$  值可以用公式 (3) 计算出来。

$$E_A = E_{A2} - \Delta h\nu_{CT}, \quad \Delta h\nu_{CT} = (h\nu_{CT})_1 - (h\nu_{CT})_2 \quad (3)$$

本文选择马来酸酐 ( $E_A = 1.33 \text{ eV}$ <sup>[4]</sup>) 作为参考分子, 以苯酚钾、对甲基苯酚钾、对甲氧基苯酚钾、对氯苯酚钾、对氰基苯酚钾和对苯基苯酚钾为电荷给体, DMF 为溶剂, 分别测得各个 CT 络合物的  $h\nu_{CT}$  以及计算出来的  $E_A$  值列于表 1。由于苯酚钾以及各个取

代苯酚钾有十分接近的  $I_D$  值 ( $7.55 \pm 0.02 \text{eV}$ )<sup>[13]</sup>, 因此取每个酸酐与多个酚钾作用测定的  $E_A$  的平均值作为测得的数值, 会有更好的准确性.

表 1 取代马来酸酐与酚钾作用的  $h\nu_{CT}$  和取代马来酸酐的  $E_A$  值

Tab. 1  $h\nu_{CT}$  from the interaction between substituted maleic anhydrides and potassium phenoxides and the values of  $E_A$  of substituted maleic anhydrides  $E/\text{eV}$

	MA		MeMA		Me <sub>2</sub> MA		NA		BrMA	
	$h\nu_{CT}$	$h\nu_{CT}$	$E_A$	$h\nu_{CT}$	$E_A$	$h\nu_{CT}$	$E_A$	$h\nu_{CT}$	$E_A$	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OK	2.42	2.61	1.14	2.75	1.00	2.90	0.85	2.98	0.77	
<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OK	2.37	2.57	1.13	2.75	0.95	2.90	0.80	—	—	
<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OK	2.48	2.64	1.17	2.83	0.98	2.95	0.86	3.00	0.81	
<i>p</i> -NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OK	2.48	2.66	1.15	2.88	0.93	2.93	0.88	2.98	0.83	
<i>p</i> -PhC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OK	2.38	2.68	1.03	2.76	0.95	2.90	0.81	2.98	0.73	
平均值 ( $E_A=1.33$ ) <sup>(4)</sup>			1.12		0.96		0.84		0.79	

用极谱法测定分子的  $E_A$ , 半波还原电位  $E_{1/2}$  与  $E_A$  值有如式 (4) 的关系<sup>(4)</sup>:

$$-E_{1/2} = E_A - E_{\text{solv}} - C \quad (4)$$

式中  $E_{\text{solv}}$  为溶剂化能,  $C$  为常数. 当以饱和甘汞电极 (sce) 为参考电极进行测量时,  $C=5.07 \text{eV}$ <sup>(4)</sup>. 因此, 在以相同溶剂中进行测量, 同样可以采用比较的方法测定  $E_A$  值. 还是用马来酸酐 (MA) 作为参考分子, 被测的取代马来酸酐的  $E_A$  可用式 (5) 计算出来.

$$E_A = \Delta E_{1/2} + 1.33 \text{eV}, \quad \Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_1 - (E_{1/2})_2 \quad (5)$$

式中  $(E_{1/2})_1$  和  $(E_{1/2})_2$  分别为被测分子和参考分子的半波还原电位.  $1.33 \text{eV}$  为马来酸酐的  $E_A$  值. 由于  $E_A$  的计算只和  $(E_{1/2})_1$  与  $(E_{1/2})_2$  的差值  $\Delta E_{1/2}$  有关, 故表 2 上 MA 的  $E_{1/2}$  已被换算为零, 以方便于计算.

表 2 以极谱法测定的取代马来酸酐的  $E_A$  值\*

Tab. 2 The values of  $E_A$  of substituted maleic anhydrides determined by polarography

	$E/\text{eV}$						
	ClMA	MA	MeMA	Me <sub>2</sub> MA	NA	BrMA	THPA
$\Delta E_{1/2}$	0.08	0.00	-0.19	-0.30	-0.44	-0.53	-0.61
$E_A$	1.41	1.33 <sup>(4)</sup>	1.14	1.03	0.89	0.80	0.72

\* 溶剂: 1:1 (v/v) 甲醇-苯; 支持电解质: 0.64 mol/L LiCl; 参考电极: sce

从我们以电荷转移光谱和极谱方法测得的取代马来酸酐的  $E_A$  值看到, 两个方法所测得的数值基本上一致. 但用电荷转移光谱测得的数值稍小于极谱的方法, 不过这是普遍存在的现象<sup>(4)</sup>. 其中 ClMA 有最大的  $E_A$ , 这是由于氯原子有较大的得电子效应引起的. MeMA, Me<sub>2</sub>MA, NA, THPA 的  $E_A$  值均小于 MA 是由于取代基有给电子效应的原因. 但 BrMA 的  $E_A$  不但小于 MA, 而且还小于 MeMA 和 Me<sub>2</sub>MA, 这可能是 Br 有较大的原

子半径和较大的给电子的共轭效应有关. 与 THPA 比较, NA 有比较大的  $E_A$  值, 这是因为萘环上的大  $\pi$  键与酸酐上的两个羰基发生共轭作用, 使萘环上的电子云密度下降而有利于接受电子. 相反, THPA 的环己烯环的 3, 4, 5, 6 位的碳原子是饱和的, 它们除了起推电子的作用之外, 还具有位阻的作用.

### 参 考 文 献

- 1 Andrew L J, Keefer R M. J Am Chem Soc, 1955, 71: 6284
- 2 Ledwith A, Sambhi M. J Am Chem Soc, B, 1966, 670
- 3 Ying Baining, Lin Shangpeng, Xu Xiangong. J Mol Sci(Wuhan, China), 1985, 3(2): 167
- 4 Chen E C, Wentworth W E. J Chem Phys, 1975, 63: 3183
- 5 胡惟孝, 蒋明谦. 化学学报, 1986, 44: 914
- 6 Briegleb G. Angew Chem(Inter Ed), 1964, 3: 617
- 7 Wells C H. Tetrahedron, 1966, 22: 1985
- 8 Naletova G P *et al.* Zh Obshch Khim, 1981, 51(3): 672
- 9 盖儿文 H, 勃拉特 A 著. 有机合成(第二集), 南京大学有机化学教研组译. 北京: 科学出版社, 1951. 252, 95
- 10 徐贤恭, 英柏宁. 中山大学学报(自然科学版), 1980, 4: 39
- 11 Willits C O, Knight H B, Swern D. Anal Chem, 1953, 25: 933
- 12 Rose J. Molecular Complexes. London: Pergamon Press, 1967. 97
- 13 英柏宁, 吴国湘. 高等学校化学学报, 1993, 14(6): 866

## The Electron Affinities of Substituted Maleic Anhydrides

Ying Baining\* Tan Quan Xu Xiangong

**Abstract** Based on the charge transfer spectra from the interaction of substituted maleic anhydrides with *p*-potassium substituted phenoxides and the half wave reduction potentials of substituted maleic anhydrides, the electron affinities ( $E_A$ ) of 2-chloro-, 2-bromo-, 2-methyl-, 2,3-dimethyl maleic anhydrides and 3,4,5,6-tetrahydrophthalic anhydride as well as 1,8-naphthalene dicarboxylic anhydride have been determined respectively. As the results we found that the values of  $E_A$  from charge transfer spectrum are smaller than those from half wave reduction potential.

**Keywords** substituted maleic anhydrides, electron affinities, charge transfer spectra, half wave reduction potentials

\* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275