

吡啶環中N-原子的吸電效應

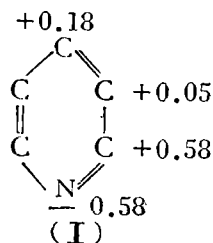
徐賢恭 黃錦珂 英柏寧

(化學系)

一 引言

吡啶環中N-原子具有吸電效應，有許多事實根據，其中最有力的根據是吡啶與硝基苯取代反應非常相似。就親電取代反應而言，吡啶與硝基苯的鹵化，硝化和磺化，都比苯困難，而且都產生3-取代物。足見N-原子與NO₂-基團有鈍化作用。例如，氯化或溴化吡啶，要超過300°C才能進行，產生3,5-二鹵吡啶⁽¹⁾。硝化吡啶，通常採用H₂SO₄-KNO₃為硝化劑在330°C進行，產生15% 3-硝基吡啶⁽²⁾。氯化硝基苯要在催化劑FeCl₃參加下，在75°C—85°C才能進行，產生3-氯硝基苯⁽³⁾。就親核取代反應而言，吡啶和硝基苯與親核試劑反應均比苯容易，而且都產生2-或2,4-取代物，足證N-原子與NO₂-基團有活化作用。例如，將吡啶與KOH或Ba(OH)₂加熱到300—320°C，可得2-PyOH⁽⁴⁾。將硝基苯與KOH一起加熱(60—70°C)，可得2-NO₂C₆H₄OH⁽⁵⁾。將2-氯-5-硝基吡啶與苯胺或甲醇鈉一起加熱，2-Cl可被取代。將2,4-二硝基氯苯與苯胺或甲醇鈉一起加熱，Cl也可被取代，而且速度更快。我們知道，硝基苯與吡啶結構上的差

異僅在-N=與-C=，其餘均無不同。既知硝基是有吸電效應，則吡啶中-N=也有吸電效應，自無可否認。再以吡啶分子電荷分布圖式(I)⁽⁶⁾來看，-N=有吸電效應，也很明顯。



現在的問題不在於它們都有吸電效應，而是在於它們的效應相對大小的問題。

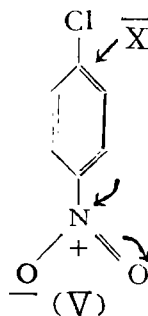
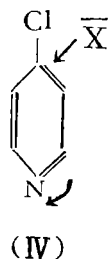
Mangini 与 Fremguelli^[7] 二氏曾使 2-氯-5-硝基吡啶(Ⅱ)和 2,4-二硝基氯苯(Ⅲ)分別與幾種親核試劑，胺和醇鈉反應，測得(Ⅱ)的反應速度較慢，為(Ⅲ)的 1/3—2/3。此種速度之比，

吾人很容易認為是反映 $-N=$ 与 $-NO_2$ 的活化作用之比，亦即代表它們的吸電效應之比，因為(Ⅱ)与(Ⅲ)的差異，即在 $-N=$ 与 $-C=$ $\begin{array}{c} | \\ NO_2 \end{array}$ ，其餘均無不同，其實不

然。一個理由是我們不能忽視 5- NO_2 与 $-N=$ 之間和 4- NO_2

与 2- NO_2 之間的相互影響，更不能忽視它們各自之間影響的大小並不一樣，因此，(Ⅱ)与(Ⅲ)取代反應速度之比不能代表 $-N=$ 与 $-NO_2$ 真正的吸電效應相對大小之比。另一重要理由是，在分子(Ⅲ)中 2- NO_2 与 Cl 鄰位相處，有空隙障礙，使親核試劑接近反應中心發生困難，并使 2- NO_2 偏離苯環平面，影響共軛效應，遂減弱其活化作用，因而取代反應速度受到一定的影響，在分子(Ⅱ)中則無此情形。

我們認為根據 Mangini 与 Fremguelli 等的研究結果，不能圓滿解決 $-N=$ 与 $-NO_2$ 吸電效應相對大小之比。所以有必要進一步研究這個問題。我們用 4-氯吡啶(Ⅳ)和 4-硝基氯苯(Ⅴ)分別與甲醇鈉甲醇溶液和乙醇鈉乙醇溶液在 75°C 進行反應，測定它們的反應速度常數，這個比值我們認為可真正代表 $-N=$ 与 $-NO_2$ 吸電效應相對大小之比，因為在我們的研究中完全沒有包含 Mangini 与 Fremguelli 等研究中不利的因素。我們的結果列在總表中。



二 實驗部分

(1) 原料的提純、溶劑試劑的製備：

4-氯吡啶是以吡啶開始，基本上按 H.J. Don Hertog 敘述的方法製備^[9]：

即将吡啶与过氧化氢作用生成 N-氧化吡啶, 用发烟硝酸与浓硫酸配成的混合酸进行硝化而制得 4-硝基-N-氧化吡啶, 产物与乙酰氯反应生成 4-氯-N-氧化吡啶, 再以铁粉和醋酸进行脱氧反应, 即得 4-氯吡啶, b.p. 42°/9.5mm、

$n_D^{20} = 1.5273$ (文献 $n_D^{20} = 1.5316$)。

4-硝基氯苯是将市购(上海新中化学厂)的成品经乙醇结晶再用甲醇重结晶提纯, m.p. 82.6-83.2°C。

乙醇是将市购的无水乙醇(北京化工三厂)用生石灰(以大理石在马福炉中烧制)回流两次(第一次24小时, 第二次10小时), b.p. 78.5°C, $n_D^{25} = 1.3595$ (文献 $n_D^{25} = 1.35954$)。

甲醇是直接采用 E. Merck 厂出品之分析纯的甲醇, $n_D^{25.6} = 1.3270$ (文献 $n_D^{25} = 1.3276$)。

反应试剂甲醇钠甲醇溶液, 乙醇钠乙醇溶液是将新切的金属钠(B.D.H.)投入一定量(使生成的溶液约为 1N 的浓度)的醇中, 待完全作用后, 以标准盐酸标定其准确的浓度。

(2) 反应速度常数的测定:

反应是在封管中进行的。在 50ml 容量瓶中, 称取 0.0125 克分子的样品(4-氯吡啶或 4-硝基氯苯), 在室温(30°C)使溶于甲醇或乙醇中, 然后用滴定管(一切容器量器均经校正)滴加恰为 0.0125 克分子的相应的醇钠醇溶液, 二物混合均匀后, 再以相应的醇加入使至容量瓶的刻度。以吸量管吸取 2ml 混合溶液放入容积约为 4ml 的反应管中, 随即封闭, 置冰中冷却, 待全部反应管均装好反应溶液, 并封好冷好后, 乃同时放入一温度为 75°C 的恒温槽中, 其温度误差为 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 。此后, 每隔一定时间, 同时取出两支(任意)反应封管, 分别将封管的内容物倾入两个含有 5 ml 6N 硝酸和 50ml 水的三角瓶中, 按 Volhard 方法测定其中 Cl^- 的含量。两支管的分析误差不大于 0.4%。

三 实 验 结 果

反应得到的结果, 是用二级反应速度公式计算其速度常数 K 的

$$K = \frac{x}{t \cdot a_0 \cdot a_t}$$

式中 x 为 t 时间的反应量, a_0 为初浓度, $a_t = a_0 - x$ 。

由于我们的操作是在室温(30°C)中进行, 反应则是在 75°C 进行, 因而反应时反应溶液实际的体积要略为增大, 相应浓度略为变稀。为了免除这个误差, 在计算之前我们必须进行体积校正, 使得得到准确的浓度。方法是用醇在 30°C 的比重和在 75°C

的比重之比, 計算出其在 75°C 时的实际体积, 然后再校正其在 75°C 时的实际浓度。不同温度醇的比重我們采用下列公式求出 (見 Critical Table Vol. III. P. 27):

$$\text{甲醇: } d_4^t = 0.80999 - 0.039253 t - 0.0641 t^2.$$

$$\text{乙醇: } d_4^t = 0.80625 - 0.058461 t + 0.06160 t^2 - 0.085 t^3.$$

原来配制的濃度經過这样校正后, 其值設为 C_0 , 我們并不把它作为反应初濃度, 因为我們在操作时 (从加入醇鈉起) 都需要有一定時間, 因而反应溶液在放入 75°C 恒温槽之前已发生了一定量反应。为了消除这个誤差, 我們以第一次取样分析的时间作为反应的起点 (即当时的 $t = 0$), 故此, 我們把第一次取样时未作用的反应物濃度作为初濃度 a_0 , 也就是 $a_0 = C_0 - x_1$, x_1 为第一次分析时已經作用的反应物的濃度 (实即等于 Cl^- 的濃度)。以后不同時間 t 取样分析所得的 Cl^- 的含量, 均須减去 x_1 , 始代表在該時間內作用掉的反应物濃度, 即反应量 x 。

計算結果見表 I. II. III. IV。

表 I

4 - 氯吡啶与甲醇鈉乙醇溶液反应的反应速度常数。

$$C_0 = [4 - PyCl] = [MeONa] = 0.2360 \text{ 克分子/升}.$$

溫度 $75^\circ \pm 0.01^\circ C$

第一次分析 (作为起始) 時間为 360 分鐘, NH_4CNS 用量为 14.19ml。

$$a_0 = 0.2360 - 0.01445 = 0.2216 \text{ 克分子/升}.$$

分析时 $AgNO_3$ 每次用量 10.00ml, $AgNO_3$ 濃度 = 0.09677N, NH_4CNS 濃度 = 0.06604 N。

編 号	反应時間 t (分鐘)	NH_4CNS (ml)	反 应 量 x (克分子/升)	a_t (克分子/升)	$k \times 10^3$ 升/克分子·分
2	480	13.83	0.01180	0.2098	0.5288
3	2520	12.64	0.04821	0.1734	0.4978
4	3960	12.09	0.06550	0.1561	0.4780
5	5400	11.74	0.07635	0.1453	0.4193
6	6840	11.45	0.08546	0.1361	0.4143
平 均 值					0.4676

表 II

4 - 氯吡啶与乙醇鈉乙醇溶液反应的反应速度常数。

$$C_0 = [4 - PyCl] = [EtONa] = 0.2370 \text{ 克分子/升}.$$

溫度 $75^\circ \pm 0.01^\circ C$ 。

第一次分析 (作为起始) 時間为 60 分鐘, NH_4CNS 用量为 13.65ml,

$$a_0 = 0.2370 - 0.002262 = 0.2144 \text{ 克分子/升}.$$

分析时 AgNO_3 每次用量 10.00ml, AgNO_3 濃度 = 0.09607N, NH_4CNS 濃度 = 0.06690N.

編 号	反应時間 t (分鐘)	NH_4CNS (ml)	反应量 x (克分子/升)	a_t (克分子/升)	$k \times 10^3$ 升/克分子·分
2	2340	11.28	0.07504	0.1394	1.073
3	3360	10.68	0.09418	0.1202	1.087
4	4380	10.28	0.1071	0.1073	1.063
5	5310	9.98	0.1167	0.0977	1.049
6	5910	9.78	0.1229	0.0915	1.060
平均值					1.066

表 III

4-硝基氯苯与甲醇鈉甲醇溶液反应的反应速度常数.

$C_0 = [4-\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}] = [\text{MeONa}] = 0.2360$ 克分子/升.

溫度 $75^\circ \pm 0.01^\circ\text{C}$

第一次分析(作为起始)時間为150分鐘, NH_4CNS 用量为13.21ml, $a_0 = 0.2360 - 0.0450 = 0.1910$ 克分子/升.

分析时 AgNO_3 每次用量10.00ml, AgNO_3 濃度 = 0.09677N, NH_4CNS 濃度 = 0.06604N.

編 号	反应時間 t (分鐘)	NH_4CNS (ml)	反应量 x (克分子/升)	a_t (克分子/升)	$k \times 10^3$ 升/克分子·分
2	480	10.87	0.0730	0.1180	6.748
3	1020	9.74	0.1079	0.0831	6.665
4	1380	9.34	0.1208	0.0702	6.528
5	1440	9.29	0.1222	0.0688	6.459
6	1560	9.10	0.1283	0.0627	6.868
平均值					6.653

表 IV

4-硝基氯苯与乙醇鈉乙醇溶液反应的反应速度常数.

$C_0 = [4-\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}] = [\text{EtONa}] = 0.2370$ 克分子/升.

溫度 $75^\circ \pm 0.01^\circ\text{C}$

第一次分析(作为起始)時間为90分鐘, NH_4CNS 用量为13.34ml, $a_0 = 0.2370 - 0.04107 = 0.1959$ 克分子/升.

分析时 AgNO_3 每次用量10.00ml, AgNO_3 濃度 = 0.09677N, NH_4CNS 濃度 = 0.06604N.

編 号	反应時間 t(分鐘)	NH ₄ CNS (ml)	反应量 x(克分子/升)	α_t (克分子/升)	$k \times 10^3$ 升/克分子·分
2	240	11.38	0.06143	0.1345	9.716
3	360	10.82	0.07913	0.1168	9.610
4	540	10.18	0.09903	0.0969	9.661
5	660	9.91	0.1075	0.0884	9.406
6	780	9.63	0.1163	0.0796	9.563
7	900	9.43	0.1225	0.0734	9.469
平均值					9.571

总 表

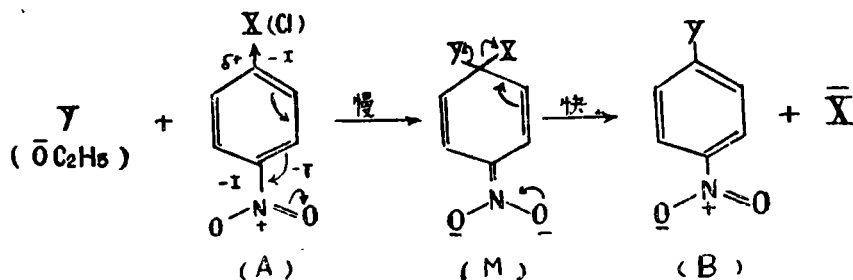
4-氯吡啶, 4-硝基氯苯与甲醇鈉甲醇溶液, 乙醇鈉, 乙醇溶液在75°C反应的反应速度常数.

反 应 物	試 剂 (溶 剂)	$k \times 10^3$	比 值
4-NO ₂ C ₆ H ₄ Cl	CH ₃ ONa(CH ₃ OH)	6.6530	14.22
4-PyCl	CH ₃ ONa(CH ₃ OH)	0.4676	
4-NO ₂ C ₆ H ₄ Cl	CH ₃ CH ₂ ONa(C ₂ H ₅ OH)	9.5710	8.98
4-PyCl	CH ₃ CH ₂ ONa(C ₂ H ₅ OH)	1.0660	

四 討 論

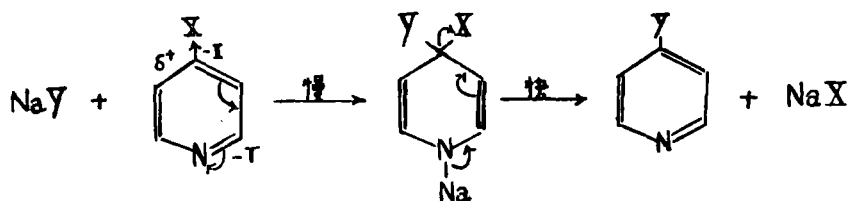
从我們所得的結果看来, $-N=$ 比 $-NO_2$ 吸电效应小得很多, 約为 $-NO_2$ 的 $1/9$ — $1/14$. 后面数据比較可靠, 理由是(V)在75°C与乙醇鈉乙醇溶液反应時間稍久, 溶液即略为变黄, 愈久愈深, 可能是由于 $-NO_2$ 在乙醇中起还原作用, 因硝基化合物在高级醇中, 溫度稍高, 一般均可起还原作用. 硝基既生变化, 活化作用遂减弱, 亲核取代反应速度自应变小. (V)在甲醇中与甲醇鈉起反应, 溶液并不变色, 表示 $-NO_2$ 未起还原作用, 反应很正常.

关于(V)的亲核取代反应的历程, 按照 Bunnett 与 Zahlen 二氏的意见, 可表示如下:



反应速度决定于中間状态(M)形成的速度,至于X脫去的速度則很快,可以不計。我們的解釋是,由于硝基的-I, -T(吸电子誘導效应和共軛效应)和氯的-I, 反应中心便产生正电荷(δ^+),使Y趋向于它,愈趋愈近,终于結合为C-Y鍵,形成醌式結構的中間状态,此时因X的亲核性不及Y的强,遂立被挤去,产生P-NO₂C₆H₄OC₂H₅(B)

4-氯吡啶与醇鈉的亲核取代反应历程,我們認為与4-硝基氯苯相似,可以表示如下:



五 总 結

(1) 在75°C, 甲醇鈉和乙醇鈉与4-硝基氯苯的反应速度均比与4-氯吡啶的反应速度为大, 其比值为9—14, 說明了-NO₂的吸电效应要比-N=的吸电效应大得多。

(2) 实验結果証实了乙醇鈉的亲核性比甲醇鈉的亲核性为大。

参 考 文 献

- (1) J.P. Wibout, Rec, Trav, Chim., 381 940(1932).
- (2) Friedl, Ber., 428 (1912).
- (3) W.Davies and E.H.C. Hickox, J.C.S., 2645(1922).
- (4) C.A., 19 1572(1925).
- (5) A.Wohl, Ber., 3486 (1899).
- (6) J.A.A. Ketar, Chemical constitution P.279(1958).
- (7) Mangini and Fremguelli, Gazz. Chim. ital., 6986(1939); C.A., 33 5398(1939); 37 313(1943).
- (8) J.F. Bunnett and R.E. Zahler, Chem. Rev., 299(1951).
- (9) H.J. Den Hertog and W.P.Combe, Rec. trav.Chim., 70 582(1951).

The Electron – withdrawing Effect of the Nitrogen Atom of Pyridine

Hsü Shing-kong Wong Gin-kau Yin Ber-ning

Abstract

Some Authors have pointed out that the nitrogen atom of pyridine is electron-withdrawing. This view has been proved by especially the analogies in reactivity between pyridine and nitrobenzene. However, the relative magnitude of electron withdrawal between NO_2 group and nitrogen atom has not yet been solved.

A comparison of the rate constants between p-chloronitrobenzene and 4-chloropyridine which both reacted with sodium methoxide-methanol and sodium ethoxide-ethanol at 75°C . respectively were determined and the results are listed in following table.

Reactants	Reagent(Solvent)	$k \times 10^3$	Ratio
P- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{ONa}(\text{CH}_3\text{OH})$	6.653	14.22
4-PyCl	$\text{CH}_3\text{ONa}(\text{CH}_3\text{OH})$	0.4676	
P- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$	9.571	8.976
4-PyCl	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$	1.066	

From the results we can conclude that the relative magnitude of electron withdrawal of NO_2 group is larger than the nitrogen atom of pyridine, because the rate constant of the reaction of p-chloronitrobenzene is larger than that of 4-chloropyridine.

The result shows also that the nucleophilic power of sodium ethoxide is stronger than that of sodium methoxide.