

高等学校教学用书

有机化学专题选 (一)

陈光旭 主编

北京师范大学出版社

高等学校教学用书
有机化学专题选 (一)
陈光旭 主编

北京师范大学出版社出版
新华书店北京发行所发行
国营五二三厂印刷

开本: 787×1092 1/32 印张: 12.75 字数: 270 千
1987年7月第1版 1987年7月第1次印刷
印数: 1—6 700

统一书号: 13243·131 定价: 2.30元

前 言

近二十多年来，有机化学在理论和实践上都取得了许多重大进展，提出了许多新的理论和学说，发现了许多新的试剂、新的反应和合成方法。诸如：分子轨道对称守恒原理的提出、分子轨道法在有机化学中的广泛应用、相转移催化反应、新的酸碱理论、溶剂化效应、邻基参与作用、极性转换、不对称合成、有机硅、有机磷和过渡金属均相络合催化在有机合成中的应用、红霉素、核糖核酸等天然大分子化合物的合成等等，都对有机化学的进展起了重要作用，使有机化学这个学科面貌一新。

科学家的这些集体智慧的结晶，远非一本教科书所能详尽描述的。每一命题都应单独写成专著。国内国外已陆续出版的这类专著，对于从事有机化学方面工作的同志，无论从事科学研究，或是从事教学，都是极其宝贵的。对于高等院校的学生，尤其是研究生，这些新进展的内容，也是应当了解的。但专著的撰写，需要仔细推敲，排版印刷又需时日，往往使成书内容落后于新发展，令人有美中不足之感。

这里，我们选取一些专题，扼要而又比较通俗地介绍近年来有机化学领域内的一些新进展，分册刊出，视文章长短，每册刊出四至五篇。这样既可争得出版时间，不致使内容落后于新发展太远，也可方便读者，根据需要加以选用。有意深入的同志，也可以此作为线索，顺藤摸瓜，节省一些查阅原始文献的时间。

44-157/01

我们清醒地意识到，限于水平，无论选题取材，还是对原始文献内容的理解，以及叙述文辞，都难免有不尽完善之处。诚恳希望读者不吝批评指正。

编 者

内 容 简 介

为提高教学质量，本书对有机化学教学中一些比较重要的课题，进行了系统和比较广泛而深入的论述，同时扼要地介绍了近年来有机化学的新进展，以使读者能对这些课题有较全面的了解。本书将分册出版。本册包括相转移催化反应，有机化学中的溶剂化效应，邻基参与作用，过渡金属均相络合催化四个专题。

本书可作为高等院校教学参考书，亦可供中学教师和从事生产及科研人员参考。

目 录

相转移催化反应·····	俞凌翀 (1)
有机化学中的溶剂化效应·····	陈子康 (129)
邻基参与作用·····	杜宝山 岑仁旺 (225)
过渡金属均相络合催化·····	郭建权 (281)

相 转 移 催 化 反 应

俞 凌 翀

相转移催化反应

一、前言

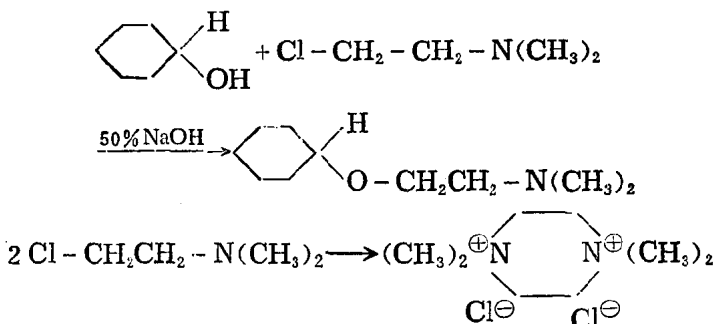
在有机合成中经常遇到两相间非均相反应，这类反应的速度特别慢，并且效率差，通常是选用适当的极性溶剂，使反应在均相中进行，对某些反应能得到良好的结果。如果选用含有羟基的溶剂，则由于负离子的溶剂化作用，使许多反应仍进行得相当慢，此外溶剂解副反应亦干扰此反应。选用极性非质子传递溶剂，对于这类反应更为适用，但是这些溶剂昂贵并且难于回收，此外溶剂中的微量水能对反应发生干扰，同时还伴随发生许多副反应。后来发现在水——有机两相反应中加入少量季铵盐，季磷盐或冠醚等催化剂，则反应能顺利地进行。例如 1-氯辛烷与氰化钠水溶液沸腾加热两周无 1-氰基辛烷形成，但是如果加入 1-3% 摩尔三丁基十六烷基溴化磷 (tributyl hexadecyl phosphonium bromide)，则回流加热 1.8 小时得到 99% 产率的 1-氰基辛烷，并且这种方法不需要无水溶剂。

相转移催化反应虽然提出的时间不长，但是在有机合成化学中已占有重要地位，很多类型的有机反应都能利用相转移催化方法来进行。相转移催化方法所以引起人们的兴趣，是由于相转移催化反应操作简便，所用试剂容易得到，反应速度快，产率一般较高，特别是不需要在无水条件下操作。

所以相转移催化反应在有机合成中的应用近二十年来引起人们的重视，同时在相转移催化反应的理论方面亦进行了研究。

相转移催化反应发展简史

Jarrousse 在 1951 年发现某些季铵盐的存在能促进两相中烷基化作用⁽¹⁾。这可能是由于在反应过程中形成少量的



副产物 N,N,N',N'-四甲基哌嗪二氯化物 (tetramethylpiperazinium dichloride) 的催化效应。此外证明了少量三乙基苄基氯化铵能催化苯腈和环己醇的苄基化作用。Бабаян 等人报导了乙酰乙酸乙酯和丙二酸乙酯等在少量季铵盐存在下，于氢氧化钾水溶液中用卤代烷直接进行烷基化作用，能使反应产率增高⁽²⁻⁴⁾。这些研究成果当时没能引起人们的注意。直到 1965 年波兰学者 Makosza 等人对季铵盐催化下的烷基化作用进行了系统的研究⁽⁵⁻¹⁶⁾，证明这类反应具有巨大的合成意义。

Makosza 于 1969 年将相转移催化的反应条件应用于卤代卡宾的形成^(17, 18)。

瑞典学者 Brändström 根据有机溶剂能提取四丁基硫酸

氢铵的季铵正离子与羧酸、酚和二酮类等的负离子形成离子对，因而提出萃取烷基化作用(Extractive alkylation)的操作方法(19-21)。

1971年 Starks 研究了在卤代烷的亲核取代反应中季铵盐(或季磷盐)的催化作用动力学，并提出“相转移催化”这个术语(22, 23)。

Makosza、Brändström 和 Starks 三人的工作为相转移催化反应奠定了基础，并且为它的应用开辟了广阔的前景。相转移催化反应的特点是所用试剂价格便宜而且容易得到，反应条件温和，操作简便，因此引起化学工作者的广泛重视，其应用范围在不断扩大，有些合成方法已成为实用的合成方法。

二、催化剂

常用的相转移催化剂可分为鏍盐类、冠醚类及非环多醚三大类。其中应用最早并且最常用的为鏍盐类。近年有人对鏍盐类和冠醚类催化剂进行了比较^[24]，认为鏍盐能适用于液—液和固—液体系，并且克服了冠醚的一些缺点，例如 Q^+ 能适用于所有正离子，而冠醚则具有明显地选择性，例如 15-冠-5 用于 Li^+ ，16-冠-5 用于 Na^+ ，18-冠-6 用于 K^+ 等。鏍盐价廉而冠醚昂贵，更重要的一点是鏍盐无毒，而冠醚具有毒性。此外当反应缓慢时，可应用大量鏍盐，因为鏍盐在所有有机溶剂中以各种比例溶解，故人们通常喜欢选用鏍盐作为相转移催化剂。下面让我们首先介绍一下鏍盐

类催化剂。

1. 鎓盐类

有人对二十三种鎓盐进行了研究⁽²⁵⁾，比较它们在两相反应中的催化效果（见表1）。实验结果表明以下几点。

(1) 分子量比较大的鎓盐比分子量小的鎓盐具有较好的催化效果，例如低于十二个碳原子的铵盐没有催化作用。

(2) 具有一个长碳链的季铵盐，其碳链愈长，效果愈好。

(3) 对称的季铵离子比具有一个长碳链的季铵离子的催化效果好。例如四丁基铵离子比三甲基十六烷基铵离子的催化效果好，虽然前者比后者少三个碳原子。

(4) 季磷盐的催化性能稍高于季铵盐，季磷盐的热稳定性也比相应的铵盐高。

(5) 含有芳基的铵盐不如烷基铵盐的催化效果好。

应注意以上比较只是适用于苯-水体系。

最常用的鎓盐类催化剂有以下几种。

Makosza 催化剂为三乙基苄基氯化铵，简称 TEBAC，值得注意的是此催化剂在水/苯两相体系中无催化作用，这可能是由于此催化剂在苯中溶解度小之故。三乙基苄基氯化铵容易制备⁽²⁶⁻²⁸⁾。

Starks 催化剂 (aliquat 336) 为三辛基甲基氯化铵 (trioctylmethyllummonium chloride) 简称 TOMAC 或 TCMAC。根据 Herriott-Picker 研究结果表明 Starks 催化剂比 Makosza 催化剂或 Brändström 催化剂更有效^(25, 29)。

Brändström 催化剂为四丁基硫酸氢铵，这个化合物为

晶体，它的硫酸氢离子亲水性强，容易转移到水相，因而不参与任何反应，然而其硫酸氢负离子亦容易被其它负离子所置换而形成其它负离子的铵盐，因此在离子对提取烷基化作用中，多选用此催化剂，但价格较高。

表 1 某些相转移催化剂在苯—水中的催化效率

编号	催 化 剂	缩 写	相对速度
1	$(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$	TMAB	$<2.2 \times 10^{-4}$
2	$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$	TPAB	7.6×10^{-4}
3	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$	TBAB	0.70
4	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$	TBAI	1.00
5	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NCH}_3\text{Cl}$	TOMAC	4.2
6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$	TEBAB	$<2.2 \times 10^{-4}$
7	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_4\text{H}_9\text{Br}$	BFB	$<2.2 \times 10^{-4}$
8	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_7\text{H}_{15}\text{Br}$	HPB	3.1×10^{-3}
9	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$	LPB	0.012
10	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$	HTEAB	2.0×10^3
11	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$	OTEAB	0.022
12	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$	DTEAB	0.032
13	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$	LTEAB	0.039
14	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$	CTEAB	0.065
15	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	CTMAB	0.020
16	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PBr}$	TPPB	0.34
17	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCl}$	TPPC	0.36
18	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_3\text{Br}$	MTPAB	0.23
19	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{PCl}$	TBPC	5.0
20	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{PC}_2\text{H}_5\text{Br}$	TOEPB	5.0
21	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$	CTEPB	0.25
22	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$	TPAsCl	0.19
23	二环己基-18-冠-6	DCH-18-C-6	5.5

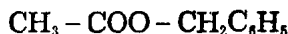
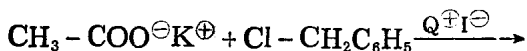
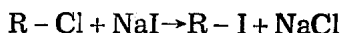
关于含磷的鎓盐催化剂有四丁基氯化磷 (Tetrabutylphosphonium chloride) 简称 TBPC。三辛基乙基溴化磷 (Trioctylethylphosphonium bromide), 简称 TOEPB。

2. 不带电荷的催化剂——胺类

三级胺类亦可用作相转移催化剂, 可用在烷基化作用、卡宾的形成以及氰化和硫氢化作用等。三级胺类所以有催化效果是由于在反应过程中它首先转变成季铵盐之故。

这类反应的第一个例子为苯甲酸钾与氯苄反应生成苯甲酸苄酯的反应, 能被三乙胺所催化^[30]。Merker 和 Scott 利用在反应过程中形成的季铵羧酸盐催化相同的酯化反应^[31]。

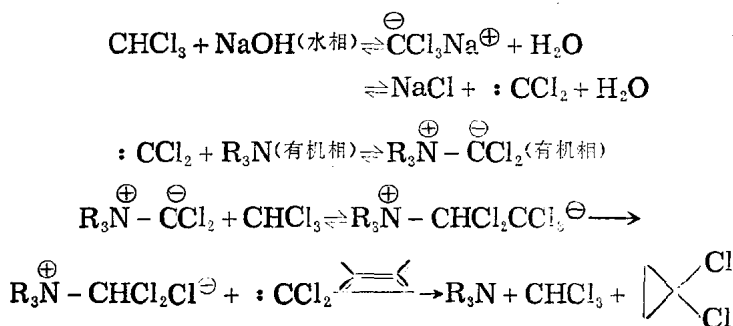
Hennis 等人发现和阐明胺类在氯苄与乙酸钾的反应中的催化作用^[117, 118]。他们发现这个反应确实被反应过程中形成的季铵盐所催化。在这些反应中加入碘化钠作为助催化剂, 它与氯代烷作用得到碘代烷, 它将三级胺烷基化。季铵盐一旦形成则作为相转移催化剂。



Reeves 等人 1976 年报导了三级胺类催化腈类的形成^[32], 硫代氰酸酯的形成^[33], 烷基化作用^[34]以及卡宾的形成^[34]。这些反应亦涉及在反应过程中形成季铵盐的催化作用。Normant 等人亦报导了乙酸钾和氯苄在乙腈中于两相体系的反应被胺类所催化^[35]。

Isagawa 等人^[36]报导了关于被三级胺类催化的有趣情

况，两相卡宾反应不仅能被季铵正离子所催化，而且亦能被胺类所催化。Makosza 提出在反应过程中形成季铵离子来解释^[37]。他假设氯仿的去质子化作用发生于水-有机界面^[38]，由于三氯甲基负离子分解形成的二氯卡宾与三烷基胺配位结合得到鏰内盐，它在大量有机相中起着碱的作用。鏰内盐与氯仿反应得到季铵盐正离子和三氯甲基负离子的离子对。他进一步提出能与烯反应形成二氯环丙烷的反应历程。

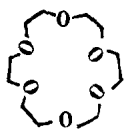


3. 冠醚类

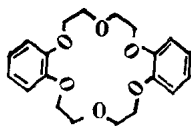
Pedersen 于 1967 年第一个合成了冠醚，并发现了它的有趣特性。冠醚具有特殊的络合性能，它们的结构特点是分子中具有 $(\text{Y}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ 重复单位，式中的 Y 为氧、氮或其它杂原子，由于它们的形状似皇冠，故称冠醚。冠醚能与碱金属形成络合物，这是由于冠醚的氧原子上的未共享电子对向着环的内侧，当适合于环的大小的正离子进入环内，则碳氧键由于偶极形成的电负性，和金属正离子借静电吸引而形成络合物。同时又有疏水性的亚甲基均匀地排列在环的外侧，使形成的金属络合物仍能溶于非极性有机介质中，这样

一来就使原来和金属正离子结合的负离子形成非溶剂化的负离子，即“裸负离子”(naked anion)，这种裸负离子能存在于非极性溶剂中，因而具有较高的活性。冠醚的这种特性引起人们的广泛兴趣，一些学者将冠醚应用于相转移催化反应^[39-44]，特别推荐用于固-液相转移催化反应。后来又有人将冠醚用于氧化^[39]、还原^[45]^[56]和取代反应^[46-48]等相转移催化反应。

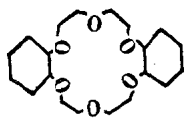
常用的冠醚有 18-冠-6，二苯基-18-冠-6，二环己基-18-冠-6 等。



18-冠-6



二苯基-18-冠-6



二环己基-18-冠-6

其中以 18-冠-6 应用最广泛，二苯基-18-冠-6 在有机溶剂

中溶解度小，因而在使用上受到限制。

由于冠醚价格昂贵并且有毒，

除了用于实验室外，到今天还没有

应用到工业生产中。上述三种冠醚

和钾能形成稳定的络合物，较小的

冠醚 15-冠-5 能与钠形成稳定的络



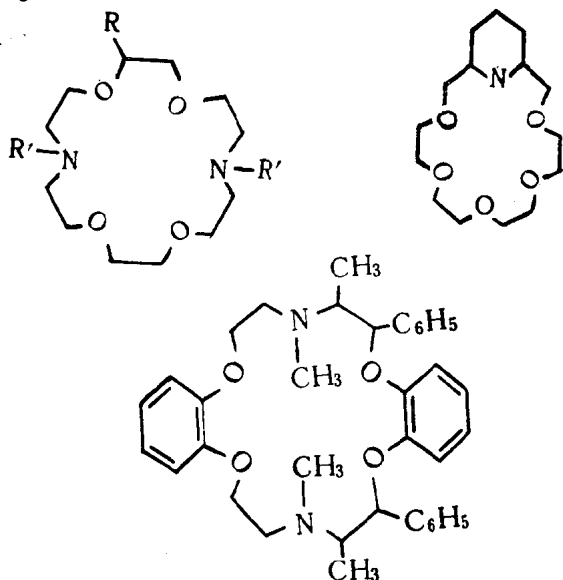
15-冠-5

合物。但直到今天 15-冠-5 一直被人们忽略。

关于上述四种冠醚的实验室制法目前都有详细介绍，18-冠-6 可参阅文献^[49, 50]二苯基 18-冠-6 和二环己基-18-冠-6 可参阅文献^[51]，15-冠-5 可参看文献^[49]。

近年来报导了更简单的制备方法，用环氧乙烷直接制备18-冠-6和15-冠-5⁽⁵²⁾。

冠醚环上的氧原子可被氮取代、被硫取代或被磷酰基取代⁽⁵³⁾。环能扩大或引入杂环⁽⁵⁴⁾，亦合成了手性冠氨基醚⁽⁵⁵⁾。



手性冠氨基醚

另一类双环多醚称为穴醚 (Cryptates)⁽⁵⁶⁾，为穴状的大环氨基醚类，这类化合物具有三度空间，能与金属离子络合和封闭在穴内的双重性能，这类化合物与金属离子、质子等结合的能力非常强，可用作相转移催化反应的催化剂。2, 2'-穴醚为其代表物，可用二氯三聚乙二醇与苯甲磺酰胺缩合得到。这类催化剂因为合成手续烦杂，目前尚未广泛