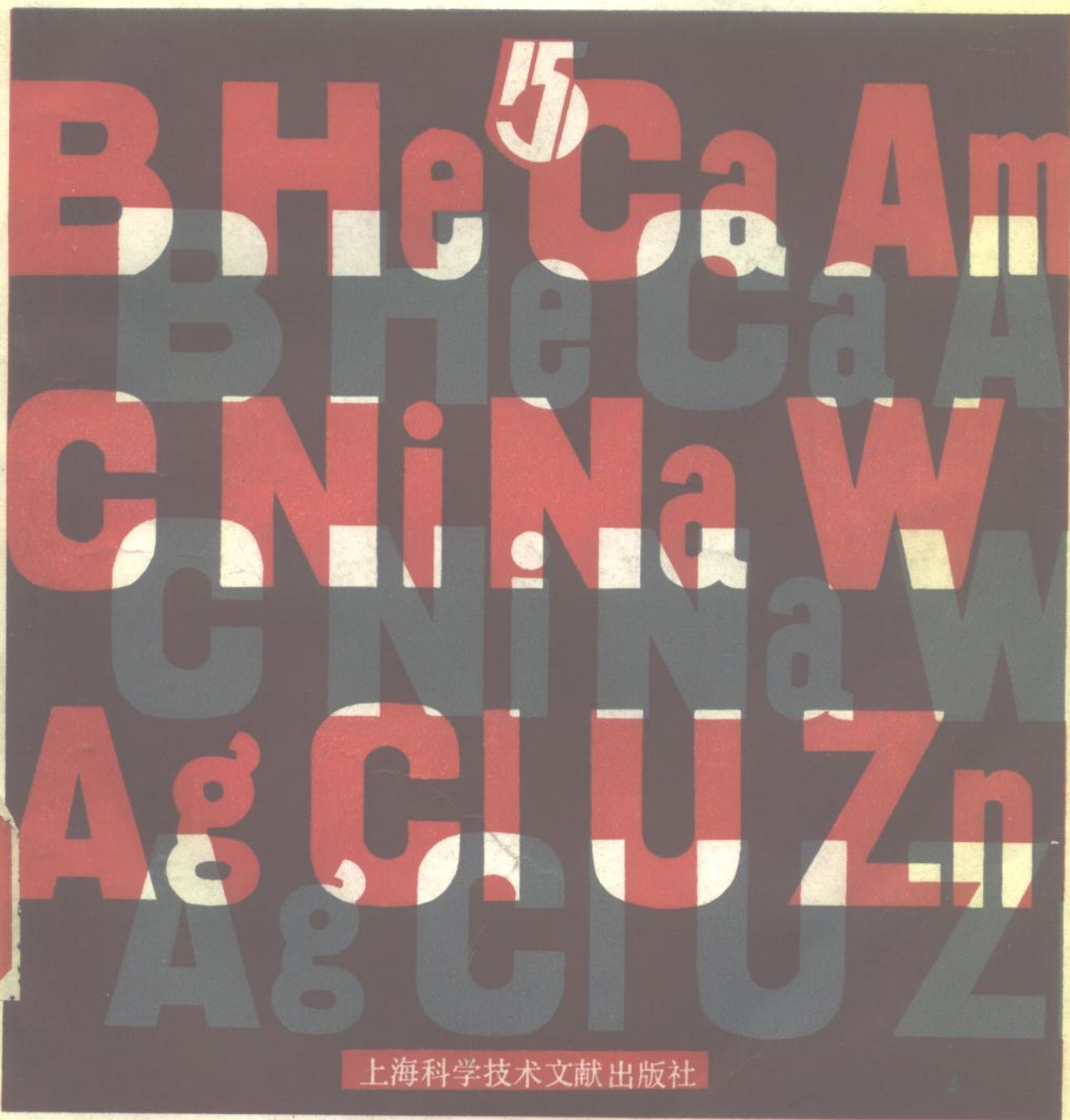


现代化学译丛



上海科学技术文献出版社

现代化学译丛
(第五辑)

上海科学技术文献出版社出版
(上海高安路六弄一号)
新华书店上海发行所发行
江苏省宜兴县南漕印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 6.5 字数 163,000

1981年10月第1版 1981年10月第1次印刷

印数: 1—3,450

书号: 15192·159 定价: 0.85 元

《科技新书目》4-248

54.083
528
:5

目 录

一、介子化学	(1)
二、四十年来氢化物还原的发展	(8)
三、亲电试剂的最新研究成果及其初步应用 (I)	(19)
四、新的有机合成方法的发现及进展 —— 羰基铁和多溴酮的反应 ——	(28)
五、三相催化作用	(37)
六、凯库勒 (August Kekule) —— 化学的建筑师	(47)

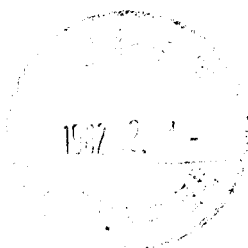
基础讲座

七、简单液体模型	(54)
八、论化学家使用的符号语言	(70)
九、能量的“通货” —— ATP (三磷酸腺甙)	(89)

化学试题

十、东京大学研究生院工学系研究科工业化学、合成化学专业试题	(98)
-------------------------------------	------

2K556/21



介子化学

富永健

化学工作者对介子是不太熟悉的,然而随着加速器的增加,介子的化学特性正日益受人注意。人们往往把正的介子看作为质子的放射性同位素,而把负的介子看成是重电子,它们各自为我们提供了原子世界的本质。

前言

本世纪三十年代中期,日本的汤川博士为了说明原子核的核子结合力问题,曾预言过原子核内有介子存在。不久,在用宇宙射线产生核反应过程中,发现了介子。汤川博士于1949年成为日本第一个诺贝尔物理学奖的得奖者。虽然如此,但对介子的研究在过去仍属于基本粒子论、核物理性能等的物理学范畴,几乎没有引起化学工作者的关心。最近,加拿大、美国、瑞士、苏联等都建立了发射介子束的大型工厂,用介子进行实验研究有了显著的进展,对介子化学特性的研究、介子磁矩测试物理性能研究、介原子X射线的分析化学应用等等,与化学有关的这些高深的课题现在也变得日益引人注目了。也可将其称为“介子化学”这样一个新的研究领域。在此领域中要由化学家从事的课题比物理学家为多,还有利用介子束的特性作人体深部癌症的放射线治疗等医学部门,也已经开始尝试将介子应用到生命科学方面来。

在日本,目前在筑波郡大学城中的高能物理研究所(KEK),用120亿电子伏特的质子同步加速器的试验通道,得到介子束。而且,如果正在建设中的东京大学理学院附属的介子科学实验装置的 $\pi\mu$ 介子通道在1980年秋完成的话,那么估计可得到世界上首屈一指具有瞬间强度的 μ 子脉冲状射线束。这

些介子实验装置建成后,日本在介子化学方面的研究,可望有很大的发展。因此借此机会就介子化学的主要课题进行介绍。

π 介子和 μ 介子(μ 子)

作为基本粒子的介子已知有好几种,不过 μ 介子和 π 介子不同,严格地讲是属于轻粒子,所以称之为 μ 子比称作 μ 介子的场合要多。包括介子在内的主要基本粒子的质量、电荷和寿命,见之于表1。

π 介子是一种具有大约为电子的270倍静止质量的粒子,要获得 π 介子需要很大的能量。KEK用120亿电子伏特的加速器将经过加速的质子轰击铍靶来发生介子。另外,还准备在介子实验装置上,用5亿电子伏特加速器将高速质子脉冲打到铍靶上,以每秒20次的平均频率发生脉冲介子束。

π 介子没有自旋,但却有三种带不同电荷的 π 介子,即 π^0 , π^+ , π^- , 并各以如下方式进行衰变(ν_μ 和 $\bar{\nu}_\mu$ 是中微子)。

$$\pi^0 \longrightarrow 2\gamma \quad (1)$$

$$\pi^+ \longrightarrow \mu^+ + \nu_\mu \quad (2)$$

$$\pi^- \longrightarrow \mu^- + \bar{\nu}_\mu \quad (3)$$

因为 π^0 的寿命极短为 8.4×10^{-17} 秒,所以无法分离出来。而 π^+ , π^- 的寿命为 2.6×10^{-8} 秒。从 π^+ 和 π^- 各生成的正负 μ 子(μ 介子), μ^+ 和 μ^- 具有1/2自旋,平均寿命为 2.2×10^{-6} 秒而衰变成为(4), (5)式那

表1 主要基本粒子的特性

名 称	符 号	自 旋($\hbar$)	磁 矩	电 荷	静 止 质 量 (百万电子伏)	寿 命 (秒)
中微子	ν	1/2	0	0	0	稳定
电 子	e^-	1/2	$1.00 \times (e\hbar/2m_e c) \uparrow^1$	-1	0.5110	稳定
正电子	e^+	1/2	$1.00 \times (e\hbar/2m_e c) \uparrow^1$	+1	0.5110	稳定
μ 子	μ^+, μ^-	1/2	$1.00 \times (e\hbar/2m_\mu c) \uparrow^2$	+1, -1	105.66	2.2×10^{-6}
π 介子	π^0	0	0	0	134.96	8.3×10^{-17}
	π^+, π^-	0	0	+1, -1	139.57	2.6×10^{-8}
质 子	p	1/2	$2.79 \times (e\hbar/2m_p c) \uparrow^3$	+1	938.28	稳定
中 子	n	1/2	$-1.91 \times (e\hbar/2m_p c)$	0	939.57	9.2×10^2

$\uparrow^1 e\hbar/2m_e c$ 为玻尔磁子, m_e 为电子质量

$\uparrow^2 m_\mu$ 为 μ 子质量, 用 $e\hbar/2m_p c$ 的单位表示, 其值为 8.89

$\uparrow^3 e\hbar/2m_p c$ 为核磁子, m_p 为质子质量

样的 e^+ 或 e^- 和中微子。

$$\mu^+ \longrightarrow e^+ + \bar{\nu}_\mu + \nu_e \quad (4)$$

$$\mu^- \longrightarrow e^- + \nu_\mu + \bar{\nu}_e \quad (5)$$

这样生成的高能介子, 和质子及 α 粒子一样, 在物质中由于碰撞、电离、激发等相互作用而失去能量, 以极短的时间(在凝聚相内为 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ 秒)而减速, π^- 、 μ^- 等负介子可以看作是重电子, 它们在减速以后, 为原子核的库仑引力俘获, 变成如后述那样的称为介原子的状态, 此后或者按式(5)那样衰变, 或者如式(6)那样为原子核吸收而释放大的能量。

$$p + \mu^- \longrightarrow n + \nu_\mu \quad (6)$$

尤其是吸收了 π^- 介子的原子核受到强烈激发, 放出 γ 射线, 中子, 重粒子碎片等。

另一方面, 正的介子 μ^+ 减速以后和物质中的电子相结合, 生成了称作 μ 介子素 ($M\mu$ 或 μ^+e^-) 的中性粒子。 μ 介子素可以看成是放出质子进行衰变的氢的轻放射性同位素。

μ 子自旋转动法 (μSR)

按式(2)从 π^+ 介子可生成正 μ 子 (μ^+), 成为自旋方向和运动方向相反(称作“极化了的”)的 μ 子束。极化了的 μ^+ 如式(4)那样进行衰变而放出正电子 e^+ , 而根据 μ 子自旋 θ 角的方向上测定的 e^+ 成如下的角度分布

$$W(\theta) = 1 + P \cdot A \cdot \cos \theta \quad (7)$$

式中, P 是 μ 子的极化度, A 是角分布系数(约为 $1/3$)。因 μ 子有磁矩, 所以如果在自旋的直角方向上加上磁场的话, 则会产生与此频率相应的拉莫尔进动。此时, 如果以一定的方向(θ), 测定 μ^+e^+ 衰变的时间频谱的话, 则如式(8)所示那样。

$$N(\theta, t) = N_0 \exp(-t/\tau_\mu) \{1 + P \cdot A \cdot \cos(\theta - 2\pi f t)\} \quad (8)$$

式中, τ_μ 是 μ^+ 的寿命 (2.2×10^{-6} 秒), f 是拉莫尔频率, μ^+ 的拉莫尔频率为每高斯磁场 13.544 千赫。

在图 1a 中, 将 μ^+ 射线束打进到 CCl_4 中去, 在加上 100 高斯的外界磁场下研究 μ^+e^+ 衰变时间频谱所得到的图形。在横轴上是取从 μ^+ 开始进入到检出为止的时间。在平均寿命为 2.2 微秒的衰减曲线上, 约 1.4 兆赫 ($=13.5$ 千赫 $\times 100$) 周期的 μ^+ 自旋的拉莫尔进动的信号变成了所描出的图形。图 1b 是打进到钴单晶的 μ^+ 图谱, 是在无外加磁场的情况下测得的。尽管外界磁场为零, 但还是可以探测到 μ^+ 的自旋的旋进运动, 由此可知在结晶内部是存在着环形的局部磁场的。因此可以将 μ^+ 的自旋旋进作为探针而用来研究物质中的内部磁场。这个方法叫做 μ 子自旋转动 (μSR) 法。 μSR 可与质子的核磁共振相对应, 不过 μ^+ 却象放射性同位素 (RI) 的示踪原子法那样, 只需极微量试样, 利用放

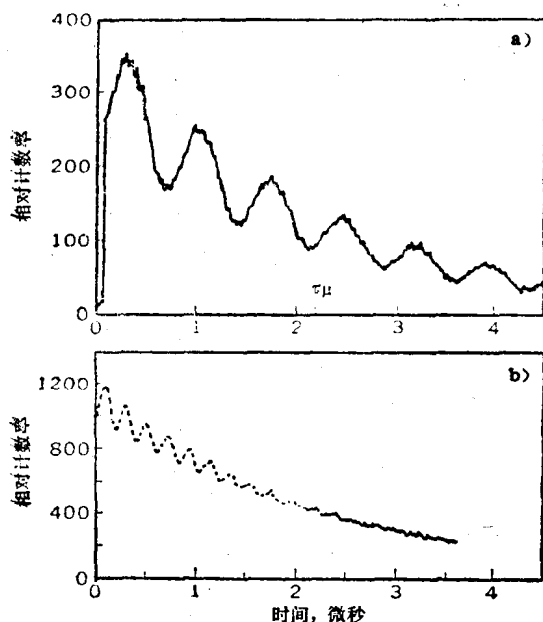


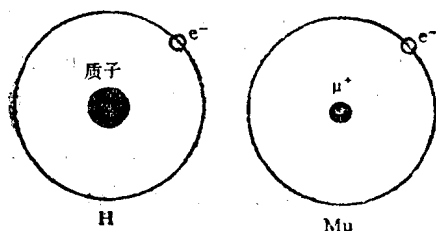
图1 μ^+e^+ 衰变的时间频谱图例
a—在 100 高斯的磁场下 CCl_4 中的 μ^+
b—外界磁场 = 0 时的钴单晶 (320°C) 中的 μ^+

射能而非常灵敏地一个一个检测出来的特长。这样,用 μSR 可以得到物质中存在的有关局部磁场以及扩散等物理性能的重要数据,不过 μ^- 与 μ^+ 用结品的晶格间隙成为磁场的探测手段不同, μ^- 如象以后所述的那样,因为被原子俘获,所以是从研究晶格位置的局部磁场着手的。

μ 介子素化学

——作为氢的轻同位素

氘, 氚等重要稀有气体以及 SiO_2 和半导体等中, μ^+ 和 e^- 结合, 生成和



作为氢的同位素的 μ 介子素

μ^+ 的静止质量为质子的 $1/9$,

Mu 可以说是氢的轻放射性同位素。

氢原子十分相似的中性 μ 介子素 (Mu)^①。如表 1 所示那样, 因为 μ^+ 的静止质量约是质子的 $1/9$, 所以 Mu 具有约为氢的 $1/9$ 的静止质量, 可以说是氢的轻放射性同位素。因此, 与 T, D, H 相比, 研究氢的反应同位素效应是比较方便的。

有三重线频谱状态的 μ 介子素 (μ 子自旋和电子平行), 加上磁场的话, 就会产生拉莫尔进动, 因为电子磁矩大, 每 1 高斯为 1.39 兆赫的拉莫尔频率, 这比 μ 子的拉莫尔频率 13.54 千赫约快 100 倍, μ^+ 和 Mu 从时间频谱上是易于识别的。因此, 加上几个高斯的弱磁场来研究 Mu 自旋的拉莫尔进动的信号, μ 介子素自旋转动法 (μSR) 正是应用于研究 Mu 的化学特性 (介子素化学) 的有力方法 (参见图 2a)。

μ 介子素气相反应

高能 μ^+ 射线束打到稀有气体 (26~50

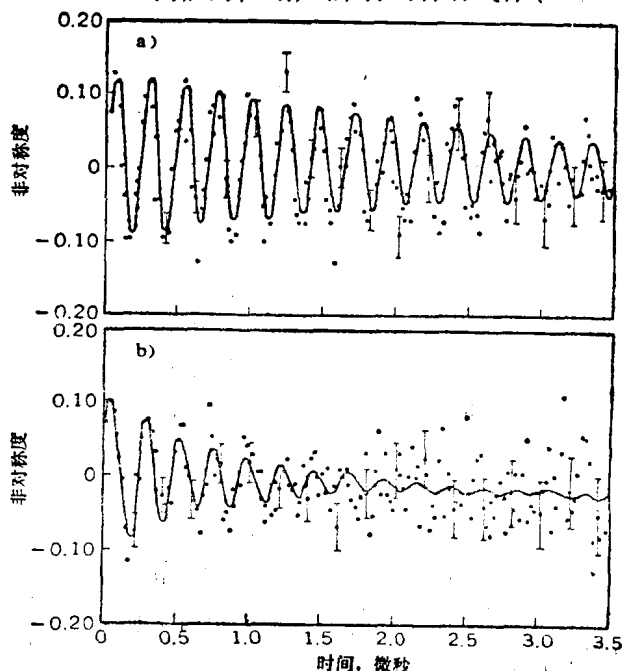


图2 在氩中的 μSR 信号

在 1 大气压、室温、3.0 高斯的磁场下进行测定

a—纯氩; b—氩中加入 1.9×10^{-3} 摩尔的 Cl_2

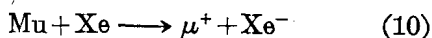
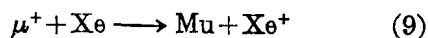
① μ^+ 被认为是除了轻稀有气体以及金属以外, 几乎会在所有物质中生成 μ 介子素。不过, 在凝聚相中, 因受传导电子和杂质等的影响, 所以往往不容易检测出它们的生成。

表2 稀有气体中生成的 Mu 和 μ^+ 的比率

稀有气体(靶)	压力 (大气压)	μ^+ (%)	Mu(%)
He	50	99 $\pm$ 5	1 $\pm$ 5
He+0.015% Xe	50	83 $\pm$ 15	—
He+0.09% Xe	50	25 $\pm$ 9	75 $\pm$ 9
Ne	26	100 $\pm$ 2	0 $\pm$ 2
Ne+0.15% Xe	26	19 $\pm$ 3	81 $\pm$ 3
Ar	30	35 $\pm$ 5	65 $\pm$ 5
Xe	44	10 $\pm$ 5	100†

† 没有将误差表示出来

大气压)中去时,会看到怎样的现象呢?表2列出了一些例子。在纯氦或纯氖中,即使加上了磁场也只能观察到 μ^+ ,而没能见到 Mu,不过在纯氙中则恰恰相反,观察到的几乎都是 Mu。甚至在氙中也有相当多的一部分 μ^+ 变成了 Mu。但如果在氦或氖中混入 0.15% 的氙的话,那么 μ^+ 的自旋转动的信号大多消失而出现了 Mu 的自旋转动。这些结果如果是在 μ^+ 变成 Mu 时,由于从介质夺取了电子之故,所以在电离势大 (Mu 的电离势在 13.5 电子伏特以上) 的稀有气体中难以生成 Mu 的这种说法,是不能进行充分的定性解释的,还不如根据在 μ 子的减速过程中和稀有气体的原子发生电荷交换碰撞的难易程度(截面积)来说明为好。例如具有足够能量的(超热的,即 1~10 电子伏特程度) μ^+ 和氙碰撞时,电荷交换碰撞反应因为 (9) 式的截面积比 (10) 式的截面积大得多,所以认为 Mu 容易生成。



式中,如把 μ^+ 的质量看成为 H^+ 的 1/9 的话,则原来质子和稀有气体的电荷交换碰撞的研究数据也就没有矛盾了。

研究气体中 Mu 的反应,只要在象氙那样的惰性介质中,加入微量的反应物质,在这样的系统中将 μ^+ 打进去,观察生成的 Mu 的自旋信号的振幅变化就行。从图 2 的例子来看,纯氙中用了高斯弱的外界磁场来观察缓

慢地衰减的 μSR 信号②,在此系统中,如果加入 1.9×10^{-3} 摩尔的 Cl_2 的话,则 Mu 的信号急剧消失是可以理解的,这是因为



在这样的反应中 Mu 消失了的缘故,生成了 MuCl, HCl 的质子被 μ^+ 所置换而形成一种反磁性分子,出现了和 μ^+ 相同的自旋转动。改变 Cl_2 的浓度,就可以求出反应速度常数 k ,再从 k 的温度变化可求出这一反应的活化能。对应于式 (11),将氢同位素 H、D、T 的反应,和氢的轻同位素 Mu 的反应进行比较,速度常数随质量差异的变化较之同位素效应要大。对于 Mu 来说,因隧道效应等所起的作用也与别的同位素效应有所不同。除了 Cl_2 以外,还有关于 F_2 , Br_2 等卤素及卤化氢和 Mu 的反应也正在进行同样的研究。

液相的 μ 介子素反应

在液相中测出 Mu 的生成没有象气相中那么容易,其原因之一是因为溶解在液体中的微量氧气和 Mu 发生自旋交换使 μSR 信号迅速消失,为此,溶液中的氧气,事前要加以彻底除去。在液相中打进去的 μ^+ 和介质中的电子结合生成高能量的热 Mu。热 Mu 在介质中失去能量变成了热平衡状态的 Mu,不过,除此以外,在 1~10 电子伏特的能量范围内,由于和介质分子发生了热取代反应等,生成了反磁性的物质和 Mu 游离基(含有 μ^+ 的常磁性分子)。在水中,20% 的 μ^+ 是 Mu,62% 的 μ^+ 为反磁性状态,其余 18% 则观察不到,不过这种东西估计是在热反应中生成了温和的并迅速消失的短寿命的游离基。在 CCl_4 中, Mu 100% 全部成为反磁性环境中的 μ^+ 而稳定下来,因热 Mu 反应而生成的这种反磁性 μ^+ 的比例则因物质而异,为分子中的 π 键的数目和卤素的组成等所左右。

含有 μ 介子素的游离基

在苯、丙酮、甲基丁二烯等有机化合物中

② 补偿因衰变而发生的衰减

入 μ^+ , 并施加 0.3~5 千高斯的高磁场时, 根据 μSR 频谱的傅里叶变换, 外加入 Mu 而生成 Mu 游离基, 也就是生成了 Mu 环己二醇, $(CH_3)_2COMu$, $CH_2=C(CH_3)\dot{C}HCH_2Mu$, 或 $CH_2Mu\dot{C}(CH_3)CH=CH_2$ 等, 来测定这类 Mu 游离基的 μSR 频率的例子最近有所报道。这是和 μ^+ 不对称电子的超微细相互作用力的大小有关。

在图 3 中所示, 是在 2- 甲基丁二烯中生成的二种 Mu 游离基。这种方法可望用于更多种类的游离基研究。

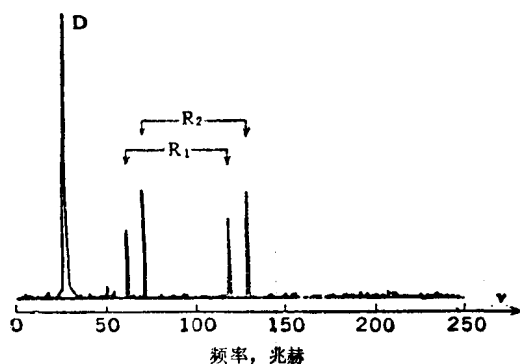


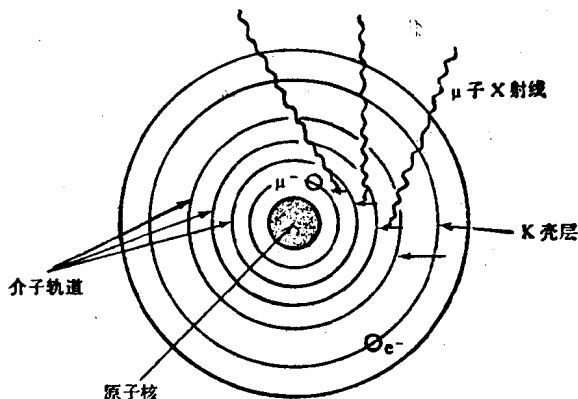
图 3 在 1 千高斯磁场下的 2- 甲基丁二烯-1,3 的 μ 子自旋转动频率

D: 反磁性状态的 μ 子 (μ^+ 及反磁性物质中的 μ^+)
 R_1, R_2 : 含有 μ 的游离基 $CH_2=C(CH_3)\dot{C}HCH_2Mu$ 及 $CH_2Mu\dot{C}(CH_3)CH=CH_2$

介原子和 X 射线

负 π^- 介子和 μ^+ 在物质中减速后, 为原子核的库仑引力俘获的话, 在电子壳层上, 一面俄歇受激^③, 一面发生 X 射线并逐渐落到内壳上, 终于从 K 层电子轨道进入到内层, 并称这种状态为介原子。在负 μ 子 (μ^-) 的情况下, 在介原子生成之际, 负 μ 子在 $n=14$ 那样高的介子轨道上, 经反复跃迁, 最后落到 $n=1$ 的基态上。 $n=1$ 的介子轨道半径约为 K 层电子轨道的 1/200, 是非常接近原子核的。由于介原子的结合能很大, 所以因跃迁而放出的 X 射线的能量 (几十万~1 百万电子伏特) 也比通常的 X 射线 (几千~几万电

子伏特) 的大得多, 不如说是在 γ 射线的范畴中, 所以用半导体检测器可以精密测定。



μ 子的 X 射线的发生

μ^- 为原子核的库仑引力所俘获的电子, 从 K 壳层进入内侧的状态, 并称为介原子, μ^- 经反复跃迁而放出 μ 子 X 射线

在化合物及合金中, 负介子为原子核俘获的几率, 过去曾认为是仅仅决定于原子的核电荷和组成, 当对许多物质进行研究之后, 弄清了俘获原子的化学状态也即弄清了化学效应的重要性。另外从俘获原子发生的 K_{α} , K_{β} , K_{γ} 等的 μ 子 X 射线的强度比的图谱上也能发现反映俘获原子的化学状态, 应用这种图谱可以进行非破坏性状态分析。而且由于 μ 子 X 射线的穿透力很大, 因此可以对原来体积很大的生物体试料进行非破坏性元素分析。

再说, 落在 $n=1$ 的介子轨道上的 μ^- , 或者是按 (5) 式自然衰变, 或象 (6) 式那样为原子核所吸收。那末, 按 (6) 式的过程的这种发生几率是随原子核的核电荷 Z 的增加而增大。所以在重原子中, 容易为原子核迅速吸收, 表现寿命比 μ^- 的平均寿命 2.2 微秒短得多。

在图 4a 的 MnO 例子中, 为 Mn 所俘获的 μ^- 的寿命短, 为 0.2 微秒, 但为轻原子打

③ 由于在内壳层产生了空穴等而使受激原子在脱离激发态时, 或放出光子 (X 射线), 或放出轨道电子, 后一过程即称俄歇效应

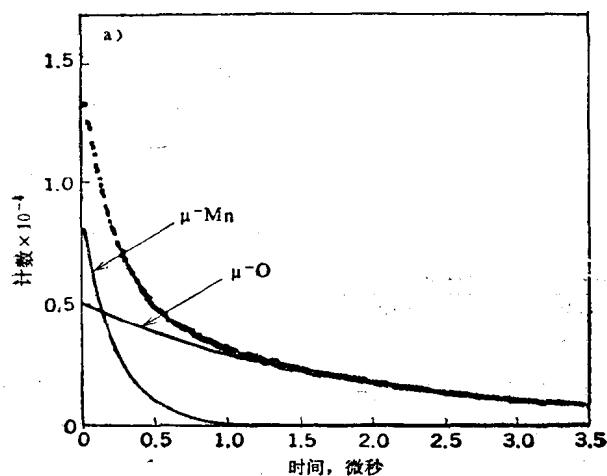
O所逮住的 μ^- 的寿命却与其平均寿命相差无几,为1.8微秒。对于这样轻的原子来说,绕着 $n=1$ 介子轨道旋转的 μ^- , 因为有磁矩,所以在磁场作用下,和 μ^+ 一样,发生拉莫尔进动(μ^-SR)。因此, μ^- 象 ^{12}C 和 ^{16}O 那样,作为核自旋为零的原子核的磁性探针是有用的。介原子 $^{16}\text{O}\mu^-$ 在表观上是和原子序数高1的氮的原子核一样,其频谱相当于在结晶中含有微量杂质的NMR(核磁共振)相当。如图4b所示, MnO 中的 $^{16}\text{O}\mu^-$ 与 $^{12}\text{C}\mu^-$ 相对,并将频率变化和 ^{17}O (用NMR)

进行比较,借此可得到有关俘获原子的电子状态的数据。

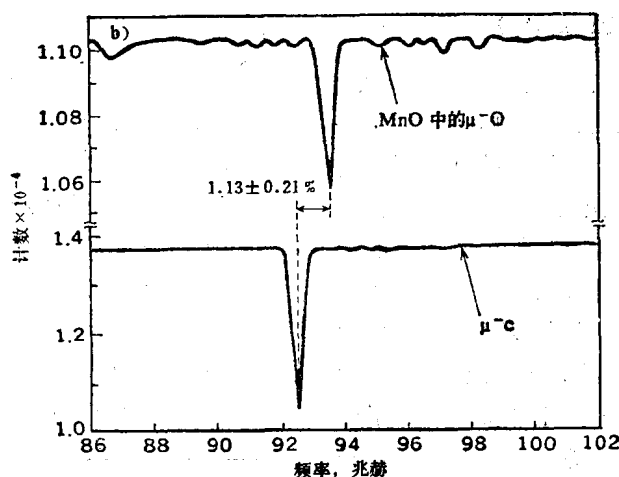
π^- 介子在医学上的应用

π^- 介子和 μ^- 不同,因为和原子核的相互作用力大,在尚未落到基态以前就被原子核所吸收,由于激发能大,原子核毁坏而放出重粒子碎片或核子(发生星裂)。

如图5所示,物质中打进去的 π^- 的线性能量转移值 LET (所赋予的能量=每单位飞行轨迹长度的吸收能),起初是不怎么大的,



注意 Mn 和 O 的介原子的寿命不同



以 C 的介原子为基准的频率移位现象,用 6.9 千高斯的磁场测定

图4 MnO 的 μ^-SR 时间频谱(a)和频率谱(b)

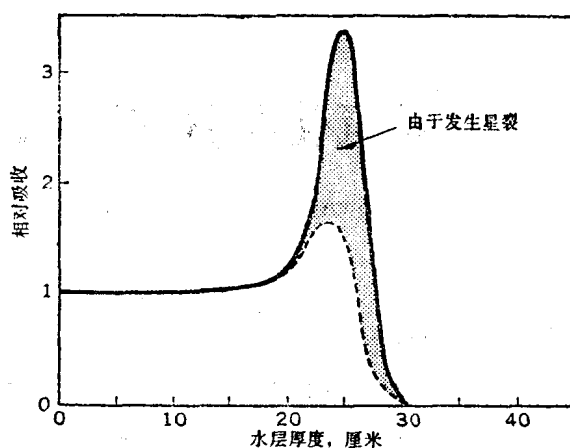


图5 从射入水中后的 π^- 介子所赋予的能量

不过在接近终点时,因为发生星裂而 LET 急剧增加。由于放射线能量会集中吸收,因此可应用于人体深部癌症的放射线治疗。美国洛斯阿拉莫斯的介子物理装置(LAMPF),自 1974 年以来用 π^- 介子治癌的准备性临床实验一直在继续进行中。加拿大和瑞士不久

也将开始此项研究工作。今后不仅在化学上而且在这样的生命科学中,也是介子科学的重要应用领域之一而会得到发展。

选自日本《现代化学》No. 108, p. 50~56,
1980 年 3 月

朱光德 译

四十年来氢化物还原的发展

Herbert C. Brown and S. Krishnamurthy

提要: 四十年前,发现一种氢化物——乙硼烷,即使在 0° 也能非常容易地还原醛和酮。为了方便地还原典型的有机官能团,此后又出现了各种氢化物试剂。氢硼化钠和氢化铝锂是亲核还原剂;甲硼烷和甲铝烷是亲电还原剂,其还原特点与亲核还原剂明显不同。经研究又发现了增强和减弱甲硼烷和甲铝烷亲电特性的方法,以及增强和减弱氢硼化物和氢铝化物亲核特性的方法。这类衍生物具有突出的特点,有可能完成以往不可能的选择性还原。这些发展已完全改变了有机化学中官能团还原的一般方法。

四十年前,在《美国化学会志》1939年3月号上有一篇论文,题目是《硼的氢化物 XI——乙硼烷与含羰基有机物的反应》,它报道了氢化物首次用于还原有机官能团。

在氢化物试剂发现之前,醛还原成相应的醇的方法有: 锌粉+醋酸, 钠汞齐+醋酸, 钠(在甲苯中)+醋酸或铁+醋酸; 简单的酮还原成醇的方法有: 钠(在乙醇中); 二芳基甲酮的还原法有: 锌+氢氧化钠(在乙醇中)。醛和酮的还原法还有米尔温-庞道夫-沃莱反应。羧酸酯还原成醇的方法有: 钠+乙醇(玻沃-布兰法)。这些方法通常要求高温,反应时间又长,且所需产物收率较低。然而氢化物的出现,使这种情况大为改观。

1942年氢硼化钠和1945年氢化铝锂的发现,使有机分子中官能团还原的方法发生了革命性的变化。它们提供了还原这些官能团的简便方法,应用很广。

1945~1953年先后发表了合成乙硼烷、氢硼化钠和氢化铝锂的工业方法,这使各国有机化学家对氢化物试剂产生了极大的兴趣。

氢化铝锂是非常强的还原剂,实际上能还原所有官能团。而氢硼化钠则非常温和,

只能还原醛、酮和酰氯。因此希望有一些方法来控制这些试剂的还原能力,使试剂具有高度的选择性。

母体氢化物还原能力的控制方法有五种:

1. 溶剂能影响络合氢化物的还原能力;
2. 络合氢化物中阳离子的变化会改变还原能力;
3. 在络离子中引入取代基,会对取代的络离子的反应性产生显著的空间和电子效应;
4. 甲硼烷和甲铝烷等酸性还原剂的出现,它们与官能团的相对反应性可能完全不同。
5. 将取代基引入这类酸性还原剂。

为确定每一新试剂的还原特点,可应用一组有代表性的有机物测定其反应性,这组化合物包括56至70余种,都含有对其还原反应感兴趣的普通官能团。反应在标准条件下进行(通常用四氢呋喃作溶剂,于 0° 反应)。一摩尔官能团通常用四当量氢化物。让溶液静置不同的时间,然后取样分析残余的氢化物。这样便能确定反应的近似速率和数量。本文将根据氢化物对十二种典型有机官

表 1 各种官能团与氢化物试剂的反应 (0~25°C) 总表

试 剂	(1) NaBH ₄ 于乙醇中	(2) H-BH ₂	(3) Li(O-t-Bu) ₃ AlH	(4) NaBH ₄ + LiCl 于二 甘醇二甲醚 中	(5) NaBH ₄ + AlCl ₃ 于二 甘醇二甲醚 中	(6) BH ₃ 于四氢呋 喃中	(7) SiH ₂ BH ₃ 于四氢呋 喃中	(8) 9-BBN 于四氢呋 喃中	(9) AlH ₃ 于四氢呋 喃中	(10) Li(OMe) ₃ AlH 于四氢呋 喃中	(11) LiAlH ₄ 于四氢呋 喃中	(12) LiEt ₃ BH 于四氢呋 喃中
醛	醇	醇	醇	醇	醇	醇	醇	醇	醇	醇	醇	醇
酮	醇	醇	醇	醇	醇	醇	醇	醇	醇	醇	醇	醇
酰 氯	R	—①	醇	醇	醇	—①	—①	醇	醇	醇	醇	醇
内 酯	—①	—①	士二醇(慢)	二 醇	醇	二 醇	羟基醛	二 醇	二 醇	二 醇	二 醇	二 醇
环氧化物	—①	—①	士醇(慢)	醇	醇	醇(慢)	士(很慢)	醇	醇	醇(慢)	醇	醇
酯	—①	—①	士醇(慢)	醇	醇	士醇(慢)	—①	士(中等速度)	醇	醇	醇	醇
羧 酸	—③	—①	—②	—②	醇	醇(很快)	—	士醇(很慢)	醇	醇	醇	—③
羧酸盐	—②		—②	—②	—②	—	—	—②	醇	醇	醇	—②
叔酰胺	—②	—①	—②	—②	胺	胺	醛	醇	胺	胺	胺	醇
腈	—②	—①	—②	—②	胺	胺	—①	士(很慢)	胺	胺	胺	胺
硝 基	—②	—②	—②	反 应	—②	—	—①	—①	—①	反应(偶氮 化合物等)	偶氮化合物等	反 应
烯 烃	—②	有机甲硼烷	—②	—②	有机甲硼烷	有机甲硼烷	有机甲硼烷	有机甲硼烷	—②	—②	—②	—②

说明: 写出还原产物表示反应迅速。

R=与溶剂反应; 在无羟基的溶剂中发生还原。

士=边界情况, 官能团的还原反应受空间和电子效应影响明显。

—=反应很慢或无明显反应; ① 反应缓慢; ② 无反应; ③ 有反应但不还原。

能团的作用来综述每一试剂的特点。

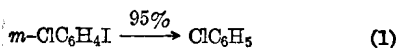
表1概括了在0~25°于标准条件下氢化物试剂对于各种有机官能团的反应性。写明产物者表示反应迅速；符号(±)表示边界情况，反应性易受化合物结构(空间和电子效应)的影响；符号(—)表示反应很慢或者不明显。查阅表1便能迅速选择适当的还原剂，以便在第二种官能团存在时可能选择性地还原一种官能团，反之亦然。

例如在酯基存在时可用氢硼化钠或9-BBN选择性地还原酰氯。反之，在酰氯基存在时用甲硼烷-THF可选择性地还原酯基。同样，在酯基存在时甲硼烷-THF可选择性还原羧酸基；反之，在羧酸基存在时可用氢硼化锂或三乙基氢硼化锂选择性地还原酯基。然而要保持谨慎。各官能团的反应性可因结构而有很大变化。因此对于变化很大的系统预测其反应性时，要谨慎地利用这些通性。

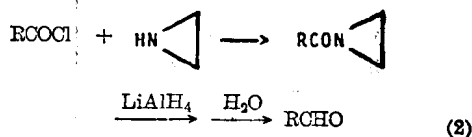
氢化铝锂

它由氢化锂与氯化铝在乙醚溶液中合成。它是非常强的还原剂，几乎能将所有官能团迅速地还原成较低或最低氧化态[表1(11)]。它可溶于多种醚类溶剂——乙醚、四氢呋喃、一甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚和三甘醇二甲醚。

芳香族卤化物能较快地还原，说明该还原剂还原能力很强。



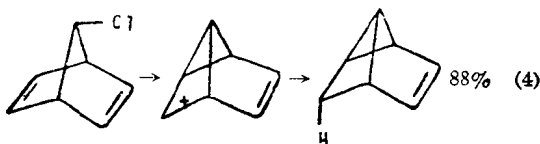
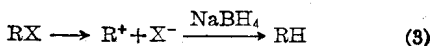
1-酰基吡丙环以氢化铝锂还原能在第一阶段中止，令人感到意外，这给相应的醛的合成提供了一条简便的途径。



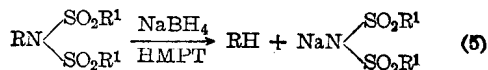
氢硼化钠

它可由硼酸甲酯于250°处理氢化钠而制得。它是十分温和的还原剂。它在含羟基的溶剂中于25°能还原醛和酮，而对其他官能团基本上是惰性的[表1(1)]。它与氢化铝锂代表着两个极端。

与能离子化的卤代烃及有关衍生物，氢硼化钠在含水溶剂中能生成相应的烃。此反应似包含氢硼化物阴离子夺取碳阳离子这一步，而碳阳离子是在溶剂分解作用中生成的。在研究溶剂分解作用中产生的碳阳离子的结构时，此反应十分有用。



最近已成功地应用氢硼化钠使伯胺经过磺酰亚胺衍生物还原脱氨。



溶剂效应

氢硼化钠与氢化铝锂相比，可在更多种类溶剂中应用。(1) 它易溶于水，且在碱性水溶液中也十分稳定。这类水溶液易还原醛和酮，即使这些化合物在水中的溶解度很小。(2) 氢硼化钠也易溶于种种醇溶剂。虽然它与甲醇反应，迅速放出氢气，但在乙醇中反应则慢得多。因此乙醇可使反应在均相溶液进行，且还原剂因与溶剂的副反应而损失较小。(3) 氢硼化钠在异丙醇中溶解度适中(于25°为0.1 M)。此溶液似乎无限稳定。在异丙醇中醛、酮与氢硼化钠反应速率的动力学研究表明，苯甲醛和乙酰苯酮反应性相差达

400 倍。显然在酮基存在时可选择性地还原醛基。(4) 氢硼化钠不溶于乙醚, 仅微溶于四氢呋喃, 但易溶于二甘醇二甲醚和三甘醇二甲醚。后两者的溶液可用于产生乙硼烷, 以及进行烯烃的硼氢化反应。然而这些溶剂不能增加氢硼化钠的还原能力, 反而使之降低。如丙酮在二甘醇二甲醚中未见明显还原反应, 而丙酮在水或醇溶液中可在数分钟之内定量地被还原。(5) 近来在氢硼化钠的某些反应中利用了偶极非质子溶剂如二甲基亚砜、砜茂烷(Sulfolane)和六甲基磷酰三胺。据报道这些溶剂能增强其还原能力。

氢化铝锂的高度反应性使溶剂的选择严格地限于烃类、醚类和叔胺。通常使用乙醚、四氢呋喃和二甘醇二甲醚, 这时它的还原能力很强, 其还原能力未见明显差异。

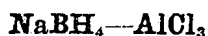
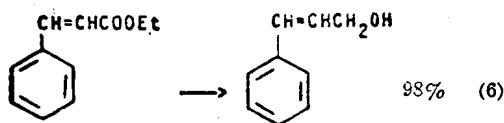
不同阳离子的影响

氢硼化锂

初步研究其还原特点, 表明反应性和氢硼化钠有明显差异。例如后者还原酯很缓慢, 而前者却很快。

氢硼化钠在二甘醇二甲醚中的 1M 溶液中加入当量的氯化锂或溴化锂, 便生成卤化钠沉淀, 同时在原处生成了氢硼化锂[表 1(4)]。

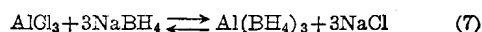
此试剂不除去盐沉淀即可直接使用。用 $\text{NaBH}_4\text{—LiBr}$ 试剂在 100° 经 1~3 小时能将许多典型的酯定量地还原成相应的醇。在同样条件下单用氢硼化钠只能使这些酯稍有还原。 $\text{NaBH}_4\text{—LiCl}$ 在一甘醇二甲醚中回流也十分有效。



将一当量氯化铝加入三当量氢硼化钠的

二甘醇二甲醚溶液, 生成一澄清溶液。未见氯化钠沉淀。但生成的溶液还原能力显著增强, 接近于氢化铝锂[表 1(5)]。

不形成氯化钠沉淀表明反应结果生成平衡量的氢硼化铝, 当氢硼化铝与有机物反应时, 平衡即发生移动。



其他氢铝化物

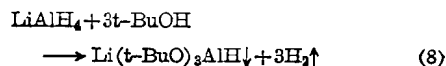
已合成了许多氢铝化物, 其阳离子不是锂。它们都显示很强的还原能力。

取代基的影响

烷氧基氢铝化物

(1) 三叔丁氧基氢铝化锂

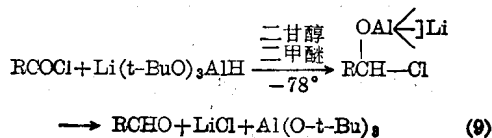
氢化铝锂在醚溶剂中的标准溶液易与伯、仲和叔醇反应。但加入四摩尔叔丁醇只生成三摩尔氢气。



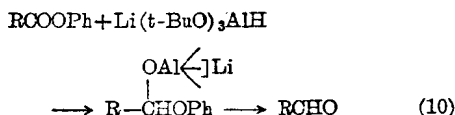
三叔丁氧基氢铝化锂在 25° 不能与过量叔丁醇反应, 暗示此试剂的还原性质可能与氢化铝锂十分不同。已证明这是正确的[表 1(3)]。

三个叔丁氧基大大降低了母体试剂的还原能力。该试剂的还原特点温和得更象氢硼化钠, 而与氢化铝锂却不太象。

它能在二甘醇二甲醚溶液中于 -80° 选择性地还原酰氯成为相应的醛。在芳香族酰氯的情况下, 醛收率很好 (60~90%)。此反应不影响硝基、氰基和乙酯基等取代基。此反应可用于脂肪族、杂环和不饱和酰氯, 以及二元酸和多元酸的酰氯。



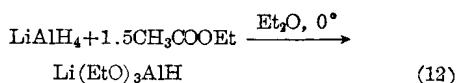
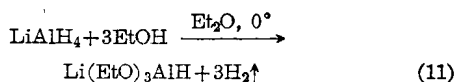
它与烷基酯如己酸乙酯反应虽然很慢, 但与芳基酯则反应完全; 它能把这些酯选择性地还原成相应的醛, 收率良好。



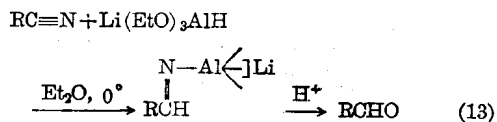
(2) 三乙氧基氢铝化锂

研究了二甲基酰胺和腈转化成醛的可能性。这两种情况用氢化铝锂收率不佳, 而用三叔丁氧基氢铝化锂则未见反应。因此研究了氢化铝锂的其他烷氧基衍生物。

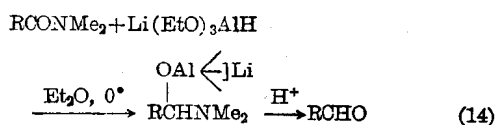
在乙醚中以 3 摩尔乙醇或 1.5 摩尔乙酸乙酯处理 1 摩尔氢化铝锂, 生成三乙氧基氢铝化锂粗品。



该试剂能选择性地还原芳香族和脂肪族腈成为相应的醛, 收率 70~90%。此反应简单, 而且是一般反应。

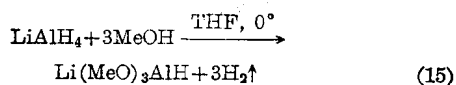


它也能将叔酰胺选择性地还原成相应的醛。



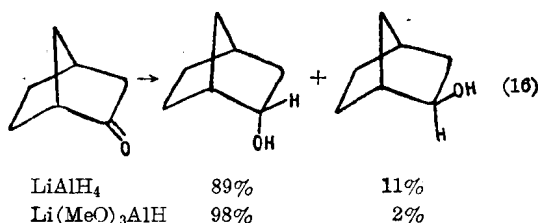
(3) 三甲氧基氢铝化锂

将三摩尔甲醇加入一摩尔氢化铝锂中, 则生成三甲氧基氢铝化锂。



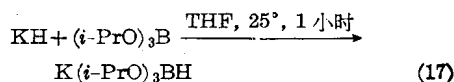
与三叔丁氧基氢铝化锂不同, 三甲氧基氢铝化锂与氢化铝锂十分相似, 是很强的还原剂 [表 1 (10)]。

在某些二环酮的立体选择性还原中, 它比氢化铝锂更好。

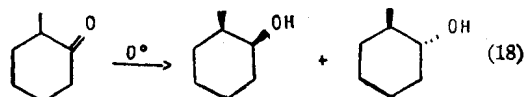


烷基氢硼化物

三异丙氧基氢硼化钾分子中位阻较大, 最近已用氢化钾路线在十分温和的条件下合成。



已简单地研究了三异丙氧基氢硼化钾在四氢呋喃中的还原特点。该试剂是非常温和的还原剂, 类似于氢硼化钠和三叔丁氧基氢铝化锂。它还原醛和酮既迅速又定量。在这种条件下, 它对其他几乎所有有机官能团都呈惰性。该试剂对环酮还原有明显的立体控制, 且与氢硼化钠和三叔丁氧基氢铝化锂不同。



(较不稳定)

NaBH_4	0°	31%	69%
$\text{Li}(t\text{-BuO})_3\text{AlH}$	0°	27%	73%
$\text{K}(i\text{-PrO})_3\text{BH}$	0°	92%	8%
PBPH	0°	97%	3%
TLBH	0°	94%	6%
$\text{Li}-\text{Bu}_3\text{BH}$	0°	>99%	<1%
BH_3		74%	26%
IPC_2BH		94%	6%

烷基氢硼化物

(1) 三乙基氢硼化锂

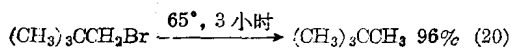
碱金属氢化物与三烷基甲硼烷的加成化合物, 最初在第二次世界大战期间 (1942~1945) 发现。



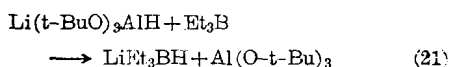
简单研究了三乙基氢硼化锂, 表明其还原能力比氢化铝锂和氢硼化锂都强得多 [表 1 (12)]。三烷基氢硼化物是目前可以得到的

最强的氢化物给予体, 它们称为“超氢化物 (Superhydrides)”。

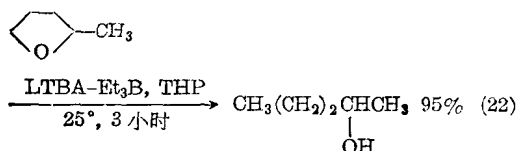
三乙基氢硼化锂能使卤代烷还原脱卤。此反应显示典型的 S_N2 亲核置换的特点。甚至新戊基和环烷基卤化物都能完全还原成所需产物而不发生重排。与氢化铝锂不同, 它对芳基卤化物是惰性的, 它还原烷基卤化物而不同时攻击芳香族卤素, 这很有价值。



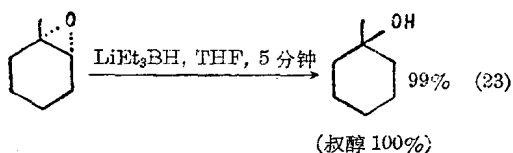
将三乙基甲硼烷加入三叔丁氧基氢铝化锂 (LTBA) 的四氢呋喃溶液, 能使四氢呋喃还原裂解。研究证明反应中生成了三乙基氢硼化锂中间体, 它能与四氢呋喃反应。



但四氢吡喃 (THP) 的反应却十分缓慢。因此也用上述系统在四氢吡喃溶剂中研究了反应性较大的环醚的还原裂解。已发现了某些很有趣的合成反应。

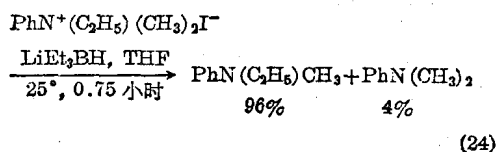


三乙基氢硼化锂在四氢呋喃中能轻易地使环氧化物还原开环, 按马尔科夫尼科夫规则生成醇, 反应有区域和立体特异性, 异构体纯度很高。

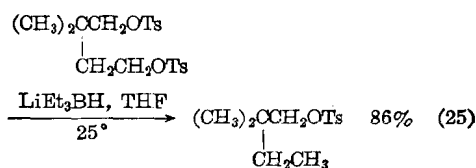


用以还原易于亲电重排的不稳定二环环氧化物, 优点特别明显。

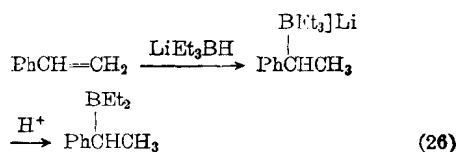
它能迅速而定量地将季铵盐还原成相应的胺。该试剂能够区别甲基和乙基。



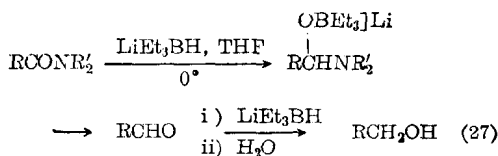
对于醇, 它提供了经对甲苯磺酸酯还原而脱氧的简便方法。此反应可用于无环的、环状的和受阻的醇的甲苯磺酸酯。



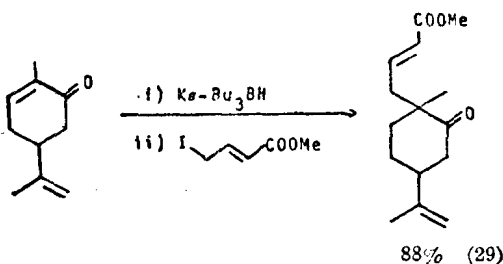
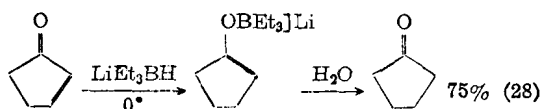
三乙基氢硼化锂加成于取代的苯乙烯, 条件较温和, 生成的相应四烷基硼酸盐易水解而生成相应的饱和烃, 或者经强酸的质子分解作用而生成含苯基的混三烷基甲硼烷。此方法制备符合马尔科夫尼科夫规则的三烷基甲硼烷, 十分方便。



三乙基氢硼化锂还原叔酰胺时, C—N 键发生裂解, 反应产物是相应的醇而不是胺。



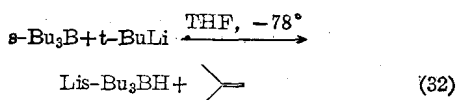
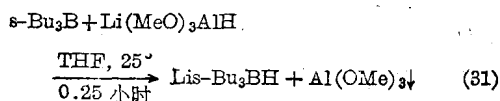
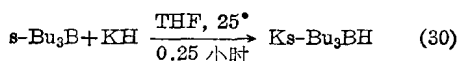
碱金属的三烷基氢硼化物, 能使 α, β -烯酮和 α, β -烯酸酯以 1, 4-还原方式还原。用此法能方便地产生烯醇盐供各种亲电试剂捕集。



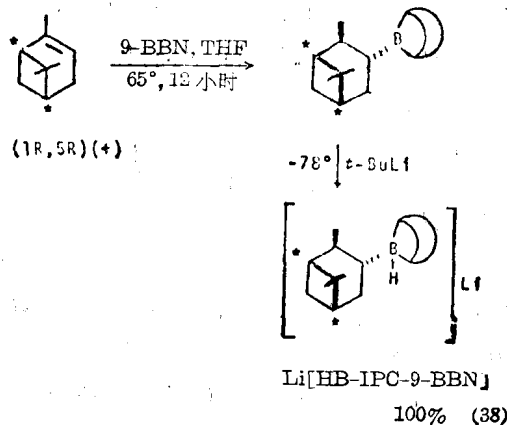
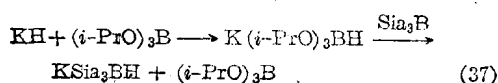
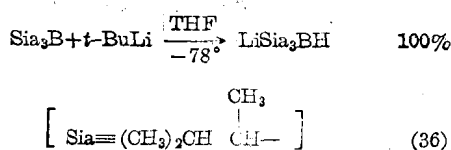
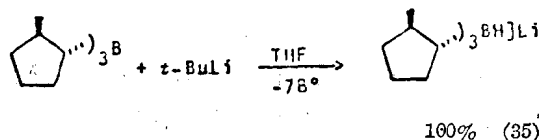
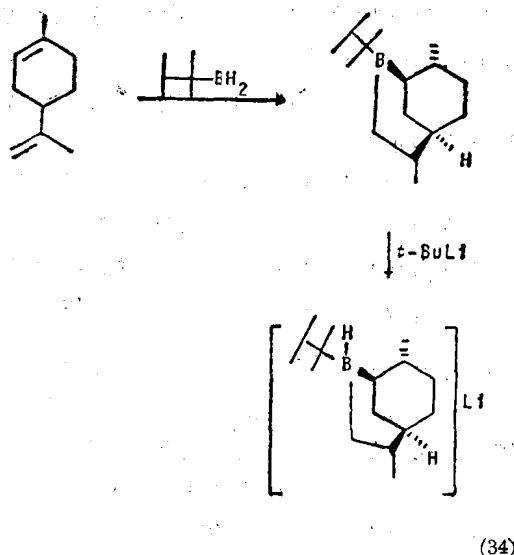
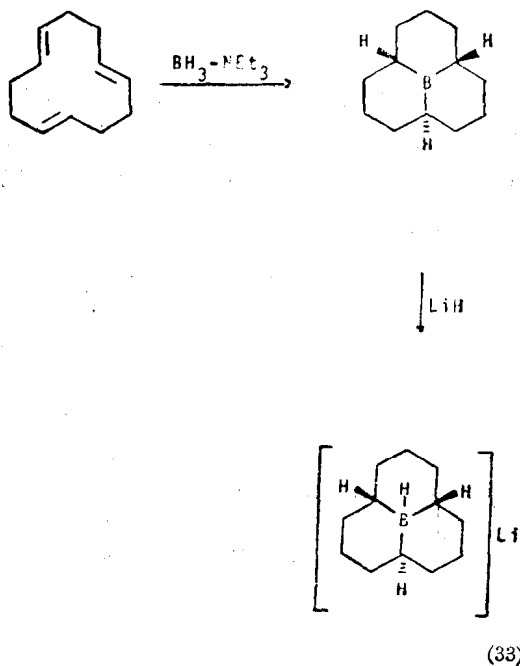
烷基和芳基的醛、酮,甚至在 -78° 也能被碱金属的三烷基氢硼化物迅速而定量地还原,生成相应的醇。

(2) 烷基有位阻的三烷基氢硼化物

这类三烷基氢硼化物,也有许多方法可定量地合成。



用这些方法已经合成了氢化全氢-9b-硼杂非哪烯锂(PBPH)、氢化(1, 1, 2-三甲基丙基)苄基硼锂(TLBH)、三个(反-2-甲基环戊基)氢硼化锂、三(1, 2-二甲基丙基)氢硼化锂(LiSi_3BH)及其钾类似物(KSi_3BH)和氢化B-异松茨烷基-9-硼杂二环[3, 3, 1]壬烷锂 $[\text{Li}(\text{HB-IPC-9-BBN})]$ 。



上述试剂在还原环酮时能形成明显的立体控制。PBPH 和 TLBH 已用于前列腺素的合成。三仲丁基氢硼化锂和钾还原环酮和二环酮成为相应的醇时,也有显著的立体选