

现代化学基础丛书·典藏版 35

---

# 碳负离子化学

徐建华◎编著



科学出版社

现代化学基础丛书·典藏版 35

# 碳负离子化学

徐建华 编著

科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

本书内容包含碳负离子化学的一些主要领域:碳负离子的结构和立体化学;碳负离子的稳定性(前体碳氢酸的酸性)以及影响碳氢酸酸性和碳负离子稳定性的结构因素,取代基效应和环境效应;碳负离子在溶液和固态中的聚集形态及其对反应活性的影响;碳负离子的来源和产生方法;碳负离子的一些基本反应(各类导致 C—C 键生成的缩合反应、重排反应等)及其机理;碳负离子的对映选择性反应等。对以碳负离子为反应中心的一些新型有机活性中间体,如通过 Lewis 碱对不饱和体系加成而产生的两性离子中间体的反应(如 Morita-Baylis-Hillman 反应、Rauhurt-Currier 反应、Lu(3+2)反应等)也着重进行了介绍。

本书可作为大学有机化学专业及相关专业(有机化工、精细化工、药物化学、生物化学、环境化学等)大学生和研究生学习有机化学、高等有机化学、物理有机化学和有机合成化学等课程的参考书,也可供从事有关课程教学的教师和在上述领域进行工作的研究人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

现代化学基础丛书:典藏版/朱清时主编. —北京:科学出版社,2016.1  
ISBN 978-7-03-046874-1

I. ①现… II. ①朱… III. ①化学 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 308944 号

责任编辑:周巧龙 丛洪杰 / 责任校对:郑金红

责任印制:赵德静 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京厚诚则铭印刷科技有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2016年1月第一版 开本:720×1000 1/16

2016年1月第一次印刷 印张:36 1/2

字数:706 000

定价:6000.00元(全42册)

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 《现代化学基础丛书》编委会

主 编 朱清时

副主编 (以姓氏拼音为序)

江元生 林国强 佟振合 汪尔康

编 委 (以姓氏拼音为序)

包信和 陈凯先 冯守华 郭庆祥

韩布兴 黄乃正 黎乐民 吴新涛

习 复 杨芑原 赵新生 郑兰荪

卓仁禧

## 《现代化学基础丛书》序

如果把牛顿发表“自然哲学的数学原理”的 1687 年作为近代科学的誕生日,仅 300 多年中,知识以正反馈效应快速增长,知识产生更多的知识,力量导致更大的力量。特别是 20 世纪的科学技术对自然界的改造特别强劲,发展的速度空前迅速。

在科学技术的各个领域,化学与人类的日常生活关系最为密切,对人类社会的发展产生的影响也特别巨大。从合成 DDT 开始的化学农药和从合成氨开始的化学肥料,把农业生产推到了前所未有的高度,以致人们把 20 世纪称为“化学农业时代”。不断发明出的种类繁多的化学材料极大地改善了人类的生活,使材料科学成为了 20 世纪的一个主流科技领域。化学家们对在分子层次上的物质结构和“态-态化学”、单分子化学等基元化学过程的认识也随着可利用的技术工具的迅速增多而快速深入。

也应看到,化学虽然创造了大量人类需要的新物质,但是在许多场合中却未有效地利用资源,而且产生了大量排放物造成严重的环境污染。以至于目前有不少人把化学化工与环境污染联系在一起。

在 21 世纪开始之时,化学正在两个方向上迅速发展。一是在 20 世纪迅速发展的惯性驱动下继续沿各个有强大生命力的方向发展;二是全方位的“绿色化”,即使整个化学从“粗放型”向“集约型”转变,既满足人们的需求,又维持生态平衡和保护环境。

为了在一定程度上帮助读者熟悉现代化学一些重要领域的现状,科学出版社组织编辑出版了这套《现代化学基础丛书》。丛书以无机化学、分析化学、物理化学、有机化学和高分子化学五个二级学科为主,介绍这些学科领域目前发展的重点和热点,并兼顾学科覆盖的全面性。丛书计划为有关的科技人员、教育工作者和高等院校研究生、高年级学生提供一套较高水平的读物,希望能为化学在 21 世纪的发展起积极的推动作用。

朱清时

## 前 言

碳负离子是基本的有机反应活性中间体之一;碳负离子化学在有机合成、有机化学结构理论和有机反应机理研究中都占有重要地位。因此,碳负离子化学不仅是基础有机化学的重要组成部分,也是有机合成化学和物理有机化学中的重要领域。

自 20 世纪 80 年代以来,碳负离子化学的研究在很多方面都取得了重大的进展,并出现了一些新的研究领域。例如通过建立碳氢酸的溶液和气相酸性的定量系统,扩大了碳氢酸强度的研究范围,为深入研究碳负离子结构与活性的关系建立了基础;通过引入超强酸化基团和超强碱体系,碳氢酸的结构类型更为广泛,从而扩展了碳负离子的来源和碳负离子反应的应用范围;借助低温技术和多核核磁共振等方法,对碳负离子的溶液结构和聚集形态及其对反应活性和立体化学的影响进行了深入细致的研究;在这些研究的基础上,发展和深化了对碳负离子反应机理的认识,在实现碳负离子的对映选择性反应方面也已成绩斐然。这些新的进展使碳负离子化学知识近年来迅速扩张,呈现出新的面貌。

在碳负离子化学方面,国外从 1965 年以来已有几本专著出版<sup>[1-6]</sup>,其中最新的出版于 2002 年<sup>[6]</sup>;而国内至今尚未出版过关于碳负离子化学的参考书。作者在长期讲授研究生高等有机化学和物理有机化学课程的过程中,深感目前国内缺少有关有机反应活性中间体的结构、性质以及反应机理的参考书。因此,作者在教学实践的基础上,撰写了本书。本书在讨论碳负离子化学的上述基础性内容的同时,注重介绍近年来的新成果。此外,近年来出现的一些新型碳负离子合成子,以及一些以碳负离子为反应中心的新型有机活性中间体的化学受到很多关注。例如,经膦、叔胺等 Lewis 碱对烯、炔等不饱和体系加成而生成的两性离子中间体的反应,包括 Morita-Baylis-Hillman 反应、Rauhut-Currier 反应和  $\text{Lu}(3+2)$  环加成反应等,都已取得了丰硕的成果,并开始在合成工作中崭露头角。本书也重点对这些极为活跃的新领域进行了较为系统的介绍。这些内容都是首次进入碳负离子化学参考书。

因此,本书的撰写意在为我国有机化学课程的教学提供一本当前较为缺少的有关反应中间体的参考书,并增进对上述可视为碳负离子化学中的新领域的认识 and 了解,促进有关研究工作的深入和这些新反应在有机合成中的推广应用。

需要指出的是,碳负离子化学的内容极为广泛,难以在一本书内全面涉及;因此目前已出版的有关碳负离子的专著<sup>[1-6]</sup>都是在讨论碳负离子化学的一些基础内

容之外,选择性地介绍部分课题。由于篇幅有限,本书也只能在介绍碳负离子化学的核心内容的基础上,对几个代表性领域进行重点介绍。在其他教科书和参考书中较为常见的一些内容(如烯醇负离子进行的羟化反应、Michael 加成反应等),以及近年来研究进展很大但内容过多且已有系列专著加以介绍的一些领域(如有机锂化合物化学等)未进行详细介绍。

胡宏纹院士和吴养洁院士对本书的撰写给予了大力支持和帮助;刘有成院士也给予了热情的鼓励和支持。南京大学化学化工学院为作者的工作提供了大力支持;化学化工学院张艳教授及其研究组也在书稿的撰写和整理过程中给予了很多帮助。本书得到中国科学院科学出版基金的资助;科学出版社的周巧龙和丛洪杰两位编辑为本书的出版做了很多工作,在此一并致以深切的感谢。

徐建华

# 目 录

## 《现代化学基础丛书》序

## 前言

|                                                     |     |
|-----------------------------------------------------|-----|
| 第 1 章 碳负离子的结构                                       | 1   |
| 1.1 中心碳原子为 $sp^3$ 、 $sp^2$ 和 $sp$ 杂化的碳负离子在气相和溶液中的结构 | 1   |
| 1.2 碳负离子结构的光谱研究                                     | 7   |
| 1.2.1 核磁共振谱                                         | 7   |
| 1.2.2 碳负离子结构的 X 射线结晶分析研究                            | 12  |
| 参考文献                                                | 12  |
| 第 2 章 碳氢酸的酸性和碳负离子的稳定性                               | 20  |
| 2.1 溶液中有机化合物的热力学酸性强度及其测量方法                          | 20  |
| 2.1.1 离子酸性                                          | 22  |
| 2.1.2 离子对酸性                                         | 26  |
| 2.1.3 离子对缔合对碳氢酸酸性的影响                                | 29  |
| 2.2 气相酸性                                            | 33  |
| 2.3 动力学酸性                                           | 39  |
| 2.4 质子转移反应的速率理论——Marcus 理论                          | 42  |
| 2.5 影响碳氢酸酸性和碳负离子稳定性的因素                              | 43  |
| 2.5.1 碳负离子的结构与稳定性的关系                                | 43  |
| 2.5.2 影响碳负离子稳定性的取代基效应                               | 46  |
| 2.5.3 卤素原子的效应                                       | 59  |
| 2.5.4 第三周期及以后周期元素的效应                                | 67  |
| 参考文献                                                | 75  |
| 第 3 章 碳负离子的产生                                       | 96  |
| 3.1 从碳氢酸脱质子产生碳负离子                                   | 96  |
| 3.1.1 用于碳氢酸脱质子反应的碱-溶剂体系                             | 96  |
| 3.1.2 超强碱                                           | 103 |
| 3.2 金属有机化合物作为碳负离子的来源或亲核试剂                           | 110 |
| 3.3 脂肪族羧酸的脱羧反应                                      | 111 |
| 参考文献                                                | 113 |

|                                             |     |
|---------------------------------------------|-----|
| 第4章 烯醇负离子参与的缩合反应                            | 124 |
| 4.1 Aldol 反应                                | 124 |
| 4.1.1 预生成的烯醇盐(preformed enolates)的 Aldol 反应 | 126 |
| 4.1.2 烯醇盐反应的立体化学                            | 131 |
| 4.1.3 Mukaiyama Aldol 反应                    | 133 |
| 4.1.4 Mukaiyama Aldol 反应中的非对映立体选择性          | 138 |
| 4.1.5 烯醇硼酸酯的反应                              | 143 |
| 4.1.6 Vinylogous Aldol 反应                   | 146 |
| 4.2 烯醇负离子参与的其他缩合反应                          | 150 |
| 4.2.1 Claisen 缩合                            | 150 |
| 4.2.2 Dickmann 缩合                           | 151 |
| 4.2.3 Knoevenagel 缩合                        | 152 |
| 4.2.4 Henry 反应                              | 153 |
| 4.2.5 Stobbe 反应                             | 154 |
| 4.2.6 Darzens 缩合反应                          | 154 |
| 4.2.7 Perkin 缩合反应                           | 155 |
| 4.2.8 Thorpe 反应                             | 156 |
| 参考文献                                        | 157 |
| 第5章 碳负离子的重排反应                               | 172 |
| 5.1 [1,2]-Wittig 重排                         | 172 |
| 5.1.1 [1,2]-Wittig 重排的机理                    | 173 |
| 5.1.2 [1,2]-Wittig 重排在有机合成中的应用              | 175 |
| 5.2 [2,3]-Wittig 重排                         | 178 |
| 5.2.1 [2,3]-Wittig 重排的立体化学                  | 179 |
| 5.2.2 不对称[2,3]-Wittig 重排                    | 180 |
| 5.3 Stevens 重排                              | 185 |
| 5.4 Sommelet-Hauser 重排                      | 192 |
| 5.5 Favorskii 重排                            | 197 |
| 5.5.1 Favorskii 重排反应的机理                     | 198 |
| 5.5.2 Favorskii 重排反应中的亲核性碱                  | 202 |
| 5.5.3 $\alpha$ -卤代酮亚胺的 Favorskii 重排         | 204 |
| 5.5.4 Oxy-Favorskii 重排                      | 205 |
| 5.5.5 Favorskii 重排的合成应用                     | 207 |
| 5.6 Ramberg-Bäcklund 重排                     | 210 |
| 5.6.1 Ramberg-Bäcklund 重排反应的机理              | 211 |

|                                                                |                                                                 |     |
|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----|
| 5.6.2                                                          | Ramberg-Bäcklund 重排反应的立体化学 .....                                | 212 |
| 5.6.3                                                          | Ramberg-Bäcklund 重排反应的一些改进 .....                                | 213 |
| 5.6.4                                                          | Ramberg-Bäcklund 重排反应的合成应用 .....                                | 220 |
| 参考文献 .....                                                     |                                                                 | 229 |
| <b>第 6 章 Lewis 碱与活化烯、炔加成而得两性离子中碳负离子参与的反应</b> .....             |                                                                 | 246 |
| 6.1                                                            | 两性离子中的碳负离子作为 Brønsted 碱参与的反应——膦催化的前亲核剂(NuH)对活化烯烃和炔烃的亲核加成 .....  | 247 |
| 6.1.1                                                          | 膦引发的对活化烯烃的 Michael 加成反应 .....                                   | 247 |
| 6.1.2                                                          | 膦催化的亲核剂对活化炔烃的加成反应 .....                                         | 252 |
| 6.1.3                                                          | 膦催化的亲核剂对联烯衍生物的 $\gamma$ -加成反应和 $\beta'$ -加成反应 .....             | 266 |
| 6.2                                                            | 膦催化的活化炔烃向 1,3-二烯的异构化反应 .....                                    | 269 |
| 6.3                                                            | 膦催化的活化炔烃和联烯的环加成反应 .....                                         | 273 |
| 6.3.1                                                          | 联烯酸酯和丁炔-2-酸酯与活化烯烃的[3+2]环加成反应 .....                              | 273 |
| 6.3.2                                                          | 联烯酸酯与 3-亚甲基吡啶-2-酮衍生物的[4+2]环加成反应 .....                           | 296 |
| 6.3.3                                                          | 膦催化的活化联烯和活化炔烃与活化亚胺的[3+2]环加成反应 .....                             | 297 |
| 6.3.4                                                          | 叔胺催化的联烯酸酯与活化亚胺的[2+2]环加成反应 .....                                 | 302 |
| 6.3.5                                                          | Lewis 碱催化的联烯和炔烃与水杨醛亚胺(salicyl <i>N</i> -tosylimine)的环加成反应 ..... | 304 |
| 6.3.6                                                          | 活化联烯与芳醛的环加成反应 .....                                             | 307 |
| 6.3.7                                                          | $\alpha$ -取代的联烯酸酯与活化烯烃、亚胺和醛的膦催化反应 .....                         | 310 |
| 6.3.8                                                          | $\gamma$ -取代的联烯酸酯与芳醛的[3+2]反应 .....                              | 319 |
| 6.3.9                                                          | 膦催化的炔酸酯和炔酮与亲电试剂的反应 .....                                        | 322 |
| 参考文献 .....                                                     |                                                                 | 330 |
| <b>第 7 章 Rauhut-Currier 反应和 Morita-Baylis-Hillman 反应</b> ..... |                                                                 | 343 |
| 7.1                                                            | Rauhut-Currier 反应 .....                                         | 343 |
| 7.1.1                                                          | 分子间 Rauhut-Currier 反应 .....                                     | 343 |
| 7.1.2                                                          | 分子内 Rauhut-Currier 反应 .....                                     | 348 |
| 7.1.3                                                          | 对映选择性的 Rauhut-Currier 反应 .....                                  | 352 |
| 7.2                                                            | Morita-Baylis-Hillman 反应 .....                                  | 359 |
| 7.2.1                                                          | Morita-Baylis-Hillman 反应的机理 .....                               | 360 |
| 7.2.2                                                          | Morita-Baylis-Hillman 反应中的活化烯烃 .....                            | 373 |
| 7.2.3                                                          | MBH 反应中的亲电试剂 .....                                              | 406 |
| 7.2.4                                                          | Morita-Baylis-Hillman 反应中的催化剂 .....                             | 419 |
| 7.2.5                                                          | MBH 和 aza-MBH 反应的反应条件 .....                                     | 431 |

---

|            |                                                                          |     |
|------------|--------------------------------------------------------------------------|-----|
| 7.2.6      | Aza-Morita-Baylis-Hillman 反应 .....                                       | 433 |
| 7.2.7      | 分子内 MBH 反应和 aza-MBH 反应 .....                                             | 455 |
| 7.2.8      | 离子液体在 MBH 反应中的应用 .....                                                   | 460 |
| 7.2.9      | 不对称 MBH 反应和 aza-MBH 反应 .....                                             | 464 |
| 参考文献 ..... |                                                                          | 510 |
| 附录 I       | 本书中使用的一些缩写词的全称 .....                                                     | 551 |
| 附录 II      | 一些有机化合物的气相酸性 ( $\Delta H_A, \Delta G_A$ ) 和在溶液中的平衡酸性<br>( $pK_a$ ) ..... | 553 |
| 索引         | .....                                                                    | 565 |

## 第 1 章 碳负离子的结构

### 1.1 中心碳原子为 $sp^3$ 、 $sp^2$ 和 $sp$ 杂化的 碳负离子在气相和溶液中的结构

碳负离子( $R^-$ )可视为碳氢酸( $RH$ )的共轭碱,中心碳原子外围有 8 个电子,带有负电荷。由于碳原子的电负性较低,碳负离子远不如一些高电负性元素的负离子(如氧负离子、卤素负离子)稳定。并且碳负离子的稳定性也在更大程度上依赖于本章后面将要讨论的各种能导致负电荷去局部化和能为负电荷提供静电相互作用的稳定因素。

按照价层电子对互斥理论(valence shell electron pair repulsion theory, VSEPR 理论)<sup>[1-6]</sup>,在三配位的碳负离子( $R_3C^-$ )中,为使三个连接配位基团的键与碳原子上未用于成键的电子对之间具有最小的斥力,碳原子应采取四面体构型,相当于  $sp^3$  杂化。一对未共用电子占据  $sp^3$  杂化轨道中的一支。由于简单碳负离子的不稳定性,虽然在实验上较难直接研究它们的结构细节,但很多高等级的计算结果都支持三配位碳负离子的四面体构型<sup>[7-13]</sup>。例如,最简单的原型碳负离子——甲基负离子( $CH_3^-$ ),计算的  $H-C-H$  键角为  $109.4^\circ$ ,与甲烷中接近;而  $C-H$  键键长则为  $1.101 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ,下同)<sup>[10]</sup>。 $CH_3^-$  的这一四面体构型在实验上已为其在气相中的光电子能谱的振动结构研究证实<sup>[14,15]</sup>。光电子能谱研究还表明, $CH_3^-$  构型翻转(图 1-1)的活化能很低,仅为  $2.14 \text{ kcal/mol}$ <sup>[16,17]</sup>。这比其等电子体  $NH_3$  的构型翻转能垒还要低约  $4 \text{ kcal/mol}$ 。其他简单的饱和碳负离子也都采取  $sp^3$  杂化的四面体构型。

与碳原子的较低的电负性相应,在气相中用光电子能谱法测定的甲基负离子  $CH_3^-$  的电子结合能仅约为  $1.8 \text{ kcal/mol}$ <sup>[14,15]</sup>。而很多计算结果<sup>[18-21]</sup>和



图 1-1  $sp^3$  杂化的碳负离子的四面体构型及构型翻转

从实测的气相酸性进行的估计结果<sup>[18]</sup>都表明,其他一些简单的伯碳负离子(如乙基碳负离子、正丙基碳负离子)和一些仲碳负离子(如异丙基碳负离子,  $MeCH^-Me$ ; 仲丁基碳负离子,  $MeCH_2CH^-Me$ )的电子结合能为负值。这意味着在气相中,它们是不能稳定存在的物种,将自动排出一个电子而转变为相应的自由基。实际上,在气相中用碰撞引发脱羧的方法使相应的羧基负离子脱去二氧化碳而产生碳负离子并用质谱进行观察时,也确实未能检测到这些简单碳负离子的存在<sup>[22-24]</sup>。在这

些实验中,能够检测到的简单烷基碳负离子有新戊基、环丙甲基等少数几种伯碳负离子,环丙基等仲碳负离子和 $\alpha$ -甲基环丙基等叔碳负离子。与较早的估计<sup>[22]</sup>相反,最近的高等级计算(G3(MP2)//B3LYP/6-311G(d)和6-311+G(d)方法)结果建议叔丁基碳负离子的电子结合能可能为正值( $(1.5 \pm 2)$  kcal/mol)<sup>[21]</sup>,但至今在气相中仍未成功地观测到它。虽然简单烷基碳负离子在气相中很不稳定或甚至不能存在,但在溶液中,由于正离子(如金属离子)的存在以及溶剂化,它们可变得较为稳定。

烷基碳负离子的翻转能垒很小,表明其四面体结构与平面结构的能量差很小。因此,当碳负离子上连有一个或多个芳基、烯基、羰基、硝基等共轭基团时,则中心原子可采取  $sp^2$  杂化,具有平面构型,如苄基负离子( $\text{PhCH}_2^-$ )即具有平面结构(图 1-2)<sup>[25,26]</sup>。此时孤对电子在  $p$  轨道中,可与邻近的共轭基团共轭,使负电荷向后者转移而去局部化,使碳负离子能量降低。例外的是 $^- \text{CH}_2\text{CN}$ 和 $^- \text{CH}_2\text{NC}$ ,它们具有介于平面和四面体之间的构型。这是由于氰基和异氰基(NC)是较弱的共轭拉电子基团。它们不具备较强的使  $\text{C}^-$  从  $sp^3$  转变为  $sp^2$  平面构型并经共轭去局部化而稳定碳负离子的能力,而主要通过自身较大的极化度,经离子-偶极相互作用以及极性效应来稳定碳负离子<sup>[27-29]</sup>。

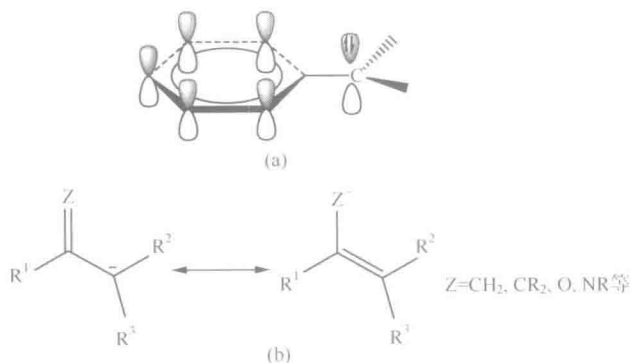


图 1-2 (a) 苄基负离子; (b)  $sp^2$  杂化碳负离子中负电荷的去局部化

乙烯式碳负离子,如乙烯基负离子( $\text{CH}_2=\text{CH}^-$ ),中心碳原子也是  $sp^2$  杂化,具有平面结构。但未共用电子对是在  $sp^2$  杂化轨道中的一支内(图 1-3 中的(a))<sup>[30-32]</sup>。由于  $sp^2$  轨道比  $sp^3$  轨道具有更多的  $s$  轨道成分, $sp^2$  轨道中的一对电子受 C 原子核的维系作用更强。这使乙烯式碳负离子具有较高的电子结合能,如用光电子能谱测定的乙烯基负离子( $\text{CH}_2=\text{CH}^-$ )的电子结合能为 15.4 kcal/mol<sup>[30]</sup>。同时,在  $sp^2$  杂化碳负离子中由于构型翻转时需要断裂  $\pi$  键,因此构型翻转的活化能较高,如乙烯基负离子的构型翻转活化能为 31 kcal/mol<sup>[31-33]</sup>。

炔基碳负离子(如  $\text{CH}\equiv\text{CH}^-$ )的中心碳原子为  $sp$  杂化,具有直线结构(图 1-3

中的(b))。由于未共用电子对所在轨道的 s 成分更高,乙炔基负离子具有很高的电子结合能(68 kcal/mol)<sup>[30]</sup>。



图 1-3 (a)乙烯基负离子; (b) 乙炔基负离子

简单的烯基碳负离子和炔基碳负离子中,一对未成键电子分别处在与烯基和炔基的  $\pi$  体系正交的  $sp^2$  和  $sp$  杂化原子轨道中,负电荷不能向  $\pi$  体系去局局部化,是动力学上高度不稳定的活性中间体。

在溶液中,碳负离子与金属正离子处于结合状态。结合程度除与碳负离子的结构和金属离子(一般为碱金属离子或镁离子)有关外,与溶剂极性也有很大关系。在电离(ionization)能力很高的溶剂,如六甲基磷酰三胺(hexamethyl phosphoramide, HMPA)、二甲基亚砜(DMSO)等中, C—Li 和 C—Mg 键具有很强的离子键性质,电离程度可以很高。如果同时溶剂的离解(dissociation)能力也很强,则碳负离子能以显著数量存在于较为松弛的离子对中,如溶剂分离离子对(solvent separated ion pair, SSIP)和自由离子(free ions)中。但在常用于研究碳负离子锂盐的四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF)等极性较小的溶剂中, C—碱金属键可视为具有不同程度离子键性质的极性共价键,或视为极性共价键与离子键的共振杂化体(式(1-1))<sup>[34-42]</sup>。可以把碳原子与金属原子的电负性之差用作近似判断 C—金属键的离子性的一个指标。因此 C—Li 键的离子键性质依次比 C—Na、C—K 和 C—Cs 键小。虽然最近的一些理论计算结果提示 C—碱金属键有很强的离子键性质<sup>[34-40]</sup>,但关于 C—Li 等键本质的准确描述,现在仍有较大争论<sup>[34-42]</sup>。



取决于 C—金属键的电离和离解程度,碳负离子与其金属离子在溶液中可存在于从紧密离子对(contact ion pair, CIP)到自由离子的不同紧密程度的离子对中。离子对之间还有不同程度的缔合。离子对的形式和离子对之间的缔合程度对碳负离子的反应性能和反应的立体化学都有重要的影响<sup>[43-50]</sup>。虽然我们通常把有机锂化合物写成单体的形式(RLi),实际上在 THF 等极性较小的醚型溶剂以及在烃类溶剂中,由于碳负离子和  $Li^+$  的较高电荷密度以及溶剂的较低的介电常数,碳负离子锂盐的离子对之间有较强的静电相互作用,而处于缔合状态,并存在于其单体、二聚体、四聚体以及更高缔合度的缔合体之间的动态平衡中。离子对的状态,离子对间缔合作用的平衡位置以及各种缔合物之间的转变速率与 RLi 的结构、溶剂、外加金属配体和外加盐(LiCl, LiBr, LiI 等)、温度等因素有关。例如,甲

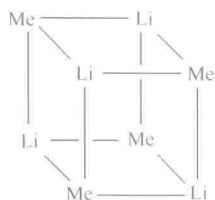
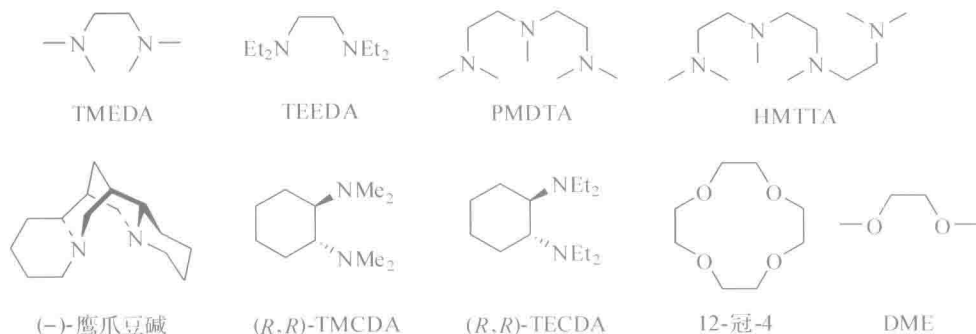


图 1-4 甲基锂在乙醚溶剂中的四聚体结构

基锂( $\text{MeLi}$ )、乙基锂( $\text{EtLi}$ )和正丁基锂( $n\text{-BuLi}$ )在乙醚和四氢呋喃(THF)溶液中,以及叔丁基锂( $t\text{-BuLi}$ )和五甲基镁锂( $\text{Me}_5\text{Li}_3\text{Mg}$ )在烃类溶剂中都主要存在于四聚体<sup>[51-58]</sup>。在乙醚溶液中,甲基锂的四聚体形式如图 1-4 所示,每一个甲基负离子都可与三个锂离子相互作用,反之亦然<sup>[54-56]</sup>。

烷基锂的缔合使它们难溶于低极性的烃类溶剂,也降低了它们在溶液中的反应活性。配位型溶剂,如醚型溶剂,以及外加叔胺配体,如  $N,N,N',N'$ -四甲基乙二胺( $N,N,N',N'$ -tetramethylethylenediamine, TMEDA)等 Lewis 碱的存在,倾向于把大的缔合体拆解为缔合程度较小的缔合物,因此有利于提高碳负离子的溶解度和反应活性。除了 TMEDA 以外,常用于与烷基锂( $\text{RLi}$ )中的锂原子配位以促进  $\text{RLi}$  缔合体解缔合的配体 Lewis 碱还有  $N,N,N',N'$ -四乙基乙二胺( $N,N,N',N'$ -tetraethylethylenediamine, TEEDA)、 $N,N,N',N'',N'''$ -五甲基二亚乙基三胺( $N,N,N,N',N''$ -pentamethyldiethylenetriamine, PMDTA)、 $N,N,N',N'',N''',N''''$ -六甲基三亚乙基四胺( $N,N,N',N'',N''',N''''$ -hexamethyltriethylenetetramine, HMTTA)、 $(R,R)$ - $N,N,N',N'$ -四甲基环己基-1,2-二胺( $(R,R)$ - $N,N,N',N'$ -tetramethylcyclohexane-1,2-diamine,  $(R,R)$ -TMCD A)、 $(R,R)$ - $N,N,N',N'$ -四乙基环己基-1,2-二胺( $(R,R)$ - $N,N,N',N'$ -tetraethylcyclohexane-1,2-diamine,  $(R,R)$ -TECDA)、 $(-)$ -鹰爪豆碱( $(-)$ -sparteine)、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)等叔胺,以及六甲基磷酰三胺(HMPA)、乙二醇二甲醚(DME)、12-冠-4(12-crown-4)等。



配位型溶剂和叔胺等使有机锂化合物解缔合的程度取决于  $\text{RLi}$  和 Lewis 碱的结构、溶剂和  $\text{LiX}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 等盐的存在。作为最小的烷基锂,  $\text{MeLi}$  中正负电荷之间的静电作用很强,它在固体和乙醚或四氢呋喃溶液中都以四聚体形式存在。加入 TMEDA 也不能使四聚体解缔合,而只是生成  $(\text{MeLi})_4(\text{TMEDA})_2$  的聚合结构。只有鹰爪豆碱(sparteine)<sup>[57]</sup> 和  $(R,R)$ -TMCD A<sup>[58]</sup> 可以把四聚体解缔合为二聚结构。 $\text{RLi}$  和配体叔胺中有大位阻基团有利于形成缔合度较小的结构。例如,有机合成中最常用的有机锂-Lewis 碱组合——(正丁基锂-TMEDA)在溶液中

以二聚体形式存在<sup>[59,60]</sup>。(正丁基锂-TMEDA)二聚体的晶体结构见图 1-5。两个 Li 原子分别被两个 TMEDA 配位,由 Li1—C1—Li2—C5 四个原子组成的四元环不是一个平面,而两个正丁基对于这个环为 *cis*-排列。碱性最强的烷基锂——叔丁基锂由于叔丁基较高的立体要求,较易解缔合。它在配位型溶剂乙醚的溶液中存在于二聚体形式<sup>[61]</sup>;而二元叔胺鹰爪豆碱则更可将 *t*-BuLi 解缔合为单体<sup>[62]</sup>。图 1-6 为从戊烷溶液中析出的 *t*-BuLi-鹰爪豆碱单体的晶体结构。PhLi 在乙醚与 TMEDA 的混合液中生成 (PhLi)<sub>2</sub> · (TMEDA)<sub>1</sub> 和 (PhLi)<sub>2</sub> · (TMEDA)<sub>2</sub> 两种二聚体<sup>[63]</sup>;后者的晶体结构也已测定。其中,两个苯基被两个锂原子桥连,而锂原子是四配位的(分别与两个苯基和一个 TMEDA 中的两个氮原子配位)。两种 C—Li 键键长分别为 2.208 Å 和 2.278 Å<sup>[64]</sup>。

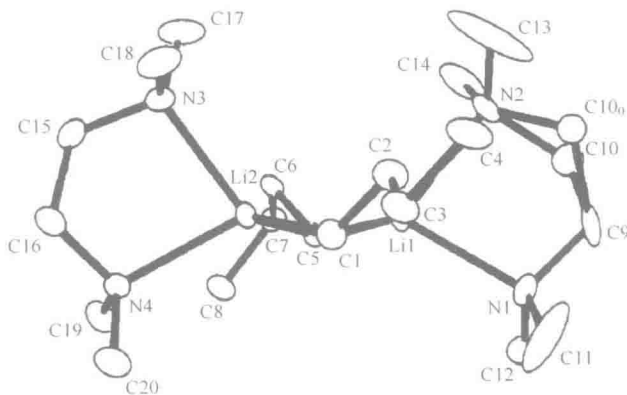


图 1-5 (*n*-BuLi · TMEDA)<sub>2</sub> 的晶体结构

(Copyright 1993 American Chemical Society, Nichols M. A.; Williard, P. C. Solid structures of *n*-butyl lithium-TMEDA, -THF, and -DME complexes. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115: 1568-1572.)

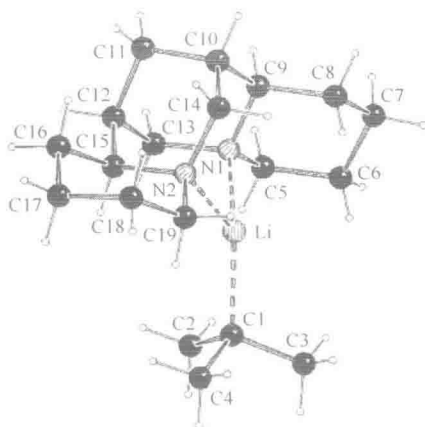
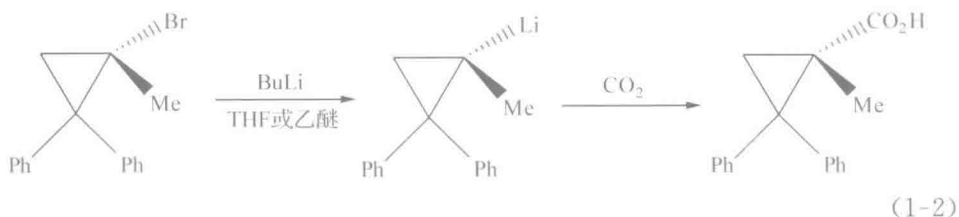


图 1-6 *t*-BuLi · 鹰爪豆碱的晶体结构

(Copyright 2003 Wiley. Strohmman, C.; Seibel, T.; Strohhfeldt, K. [*t*-BuLi · (–)-sparteine]; Molecular structure of the first monomeric butyllithium compound. Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42: 4531-4533.)

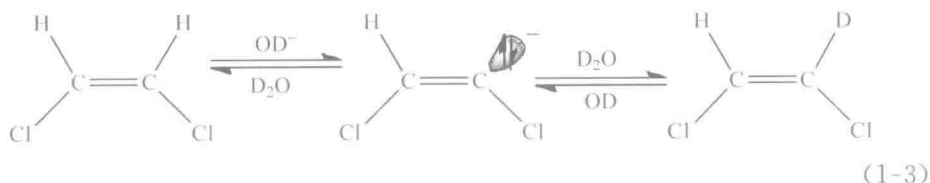
前已述及,简单饱和烃的碳负离子具有  $sp^3$  杂化的四面体构型,且构型翻转的能垒很低,仅为  $2\sim 5$  kcal/mol。而为了保持构型的稳定性,室温时的翻转能垒应在 16 kcal/mol 以上。因此,饱和烃碳负离子在室温时即处于快速的构型翻转平衡中。如果中心碳原子是手性的,而在其他碳原子上又没有手性辅助基团的话,它们在反应中将不能保持手性,而是得到外消旋的产物。翻转能垒随着 C—M 键的共价性的增强而提高。因此,有机汞化合物中的 C—Hg 键是极性共价键,它们在室温时反应可以保持构型<sup>[65]</sup>。碳负离子的构型翻转能垒也与它们的离子对形态和离子对的缔合状况有关。在离子对中,与金属离子结合得更紧密时,翻转能垒也提高。

环丙基碳负离子中带负电荷的碳原子的杂化情况处于  $sp^2$  和  $sp^3$  之间,为  $sp^{2.28}$ 。它具有较高的构型翻转能垒(计算的气相中翻转能垒约为 16 kcal/mol)<sup>[66-71]</sup>。这主要是由于翻转有较大的空间位阻。翻转中需经过  $sp^2$  杂化的平面过渡态。此时三个键夹角为  $120^\circ$ ,而环丙烷环中键角仅为  $60^\circ$ ,比四面体构型碳原子中的  $109^\circ$  要小得多。因此不易通过平面构型过渡态而翻转。例如,(S)-2,2-二苯基-1-甲基环丙基负离子的锂盐在 THF 或者乙醚中在  $-8\sim 29^\circ\text{C}$  被亲电试剂二氧化碳捕获时,得到 100% 构型保持的产物(式(1-2))<sup>[71]</sup>。2,2-二苯基-1-氟(或氯、甲氧基)环丙基负离子的钠盐在质子化时也都得到构型保持的环丙烷产物。当环丙烷负离子  $\alpha$ -碳上接有苯基、硝基、羰基、烯基等共轭取代基时,有利于  $\alpha$ -碳采取平面构型,此时翻转能垒可以降低。



乙烯基碳负离子中,一对未成键电子在  $sp^2$  杂化轨道中,轨道中 s 成分的增加使碳负离子的构型稳定性提高。因此烯基碳负离子构型翻转的能垒较高<sup>[72,73]</sup>。

例如,E-或 Z-1,2-二氯乙烯在  $\text{OD}^-/\text{HOD}$  溶液中经碳负离子中间体而进行的 H/D 交换反应中,都各自完全保持构型(式(1-3))<sup>[72]</sup>。



$\alpha$ -碳原子上有羰基等经共轭效应使负电荷去局部化的基团时,乙烯基碳负离