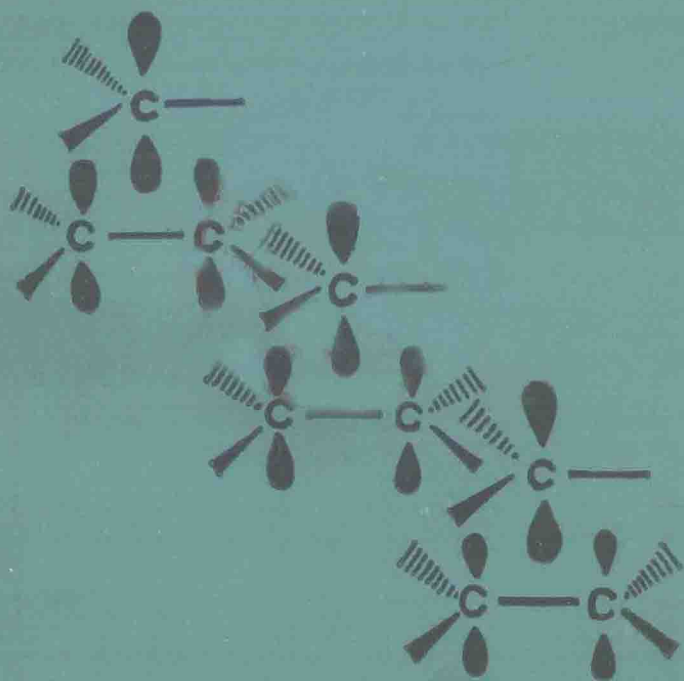


游离基化学基础

杨世柱 编



广东高等教育出版社

游离基化学基础

杨世柱 编

广东 高 出版社

游离基化学基础

杨世柱编

•

广东高等教育出版社出版发行

广东琼山印刷厂印装

•

开本: 787×1092 1/32 印张: 5.1 字数: 103,000

1986年12月第1版 1986年12月第1次印刷

印数 1—2500册

书号: 13343·4 定价: 1.20元

前 言

游离基化学是有机化学中一个比较新的领域，近几十年来，游离基化学迅速发展，并明确了进一步研究的方向，而游离基反应历程的研究，已经成为有机化学结构理论的重要组成部分，又是有机化学基础理论之一。

本书是为配合高等学校学生学习有机化学课程而编写的教学参考书，用以补充和巩固所学课程的内容。本书适合高等学校化学系的青年教师、学生和中学教师以及从事有机化学工作的同志阅读参考。

本书对游离基化学的基本理论和知识作了一般介绍后，较详细地讨论了有机化学中的一类重要反应——游离基反应。书中从有机反应的基本类型开始，较系统地阐述了游离基类型、产生、反应特征以及游离基的各种反应，讨论了反应历程、反应活性及其反应产物等等，以期读者能更好地理解 and 掌握游离基反应规律和特点。

本书承伍宣池、梁致诚两位老师审阅并提出了许多宝贵意见，特此敬致谢意。

由于编者水平所限，书中缺点和错误在所难免，希望读者批评指正。

编 者

1984年9月

目 录

一、有机化学反应的基本类型.....	(1)
二、游离基.....	(4)
1. 概 述.....	(4)
2. 三苯甲基游离基.....	(5)
3. 甲基游离基.....	(7)
4. 含氧游离基.....	(8)
5. 含氮游离基.....	(9)
6. 离子游离基.....	(11)
三、游离基的检定.....	(14)
1. 化学方法.....	(14)
2. 光谱法.....	(15)
四、游离基反应的特征.....	(22)
1. 游离基反应的分类.....	(22)
2. 游离基链反应历程.....	(24)
3. 链反应动力学.....	(26)
4. 键离解能.....	(29)
5. 游离基的构型.....	(34)
五、游离基的产生.....	(39)
1. 有机化合物的热分解.....	(39)
2. 有机化合物的光分解.....	(40)
3. 有机化合物的电解.....	(41)

4. 氧化还原反应.....	(43)
5. 用金属钠处理卤代烃.....	(43)
六、游离基取代反应.....	(45)
1. 卤代反应.....	(45)
2. 硝化反应.....	(52)
七、自动氧化反应.....	(54)
八、游离基加成反应.....	(63)
1. 卤代氢的加成反应.....	(64)
2. 多卤代烃的加成反应.....	(68)
3. 硫醇、硫酚的加成反应.....	(69)
4. 醇、醛的加成反应.....	(71)
5. 加成反应的立体化学.....	(75)
6. 游离基加成反应的方向.....	(76)
7. 分子内的游离基加成反应.....	(81)
九、游离基聚合反应.....	(83)
十、芳香族游离基取代反应.....	(90)
1. 芳基化反应.....	(90)
2. 烷基化反应.....	(95)
3. 羟基化反应.....	(96)
4. 酰胺化反应.....	(98)
5. 卤化反应.....	(98)
6. 直接胺化反应.....	(99)
十一、游离基的分解和碎裂.....	(102)
十二、偶联和歧化反应.....	(110)
1. 偶联和歧化反应.....	(110)
2. 偶联反应.....	(112)

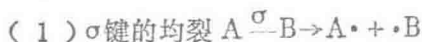
十三、游离基重排.....	(118)
1. 桥型游离基.....	(118)
2. 1,2—芳基的迁移 ...	(120)
3. 氢的迁移.....	(122)
4. 卤素迁移.....	(125)
5. 高丙烯型游离基重排.....	(128)
6. 游离基链1,3—迁移 ...	(130)
7. 1,2—酰氧基迁移 ...	(131)
十四、卡宾.....	(133)
1. 卡宾的结构.....	(133)
2. 卡宾的形成.....	(135)
3. 卡宾的反应.....	(137)
4. 卡宾的结构和反应活性.....	(140)

一、有机化学反应的基本类型

在讨论游离基反应之前，先简单介绍一下在有机反应中，经常遇到的二种基本反应类型。

我们知道，绝大多数有机化合物都是共价化合物。有机化学反应包括共价键的断裂和形成。假定反应中心是反应分子中的AB两个原子间的共价键，那么，A—B或A=B共价键的断裂，根据不同的反应条件，可以有以下两种方式：

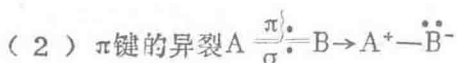
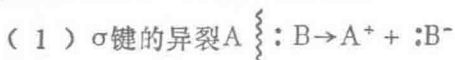
1. 均裂——反应是通过共价键均裂的方式进行的，这个反应叫均裂反应。共价键均裂之后，产生了不带电荷的游离基（含有孤电子的原子或原子团），通常就把通过游离基进行的反应叫做游离基反应。



(2)式均裂方式，保持着AB之间的 σ 键， π 键破裂产生双游离基。

2. 异裂——反应是通过共价键发生异裂的方式进行的，这个反应叫做异裂反应。共价键异裂之后，产生了带电荷的离子，其中一个原子得到一对共用电子，成为负离子，而另一个原子则失去一对共用电子，成为正离子。这种通过

离子参加的反应，叫做离子型反应。



要了解一个反应属于游离基还是离子型反应，首先就必须了解共价键在反应过程中的裂解方式，而要直接了解共价键的断裂方式，常常是困难的。不过，在一般情况下，可以根据反应条件和反应特征加以判断。因为两种反应在不同的条件下进行，并且表现出显著不同的反应特征。从表 1—1 中，可以大体上看出两种反应之间的不同了。

表 1—1 游离基反应和离子型反应的特征

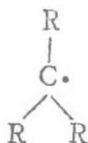
游离基反应	离子型反应
1. 在气相或非极性溶剂中进行。溶剂对反应没有显著影响。	1. 很少在气相中进行，溶剂对反应有显著影响。
2. 反应一般是在光或容易分解生成游离基的物质催化下进行。	2. 光和游离基对反应没有影响，但往往被酸或碱所催化。
3. 反应被阻止剂所阻止。	3. 不受阻止剂的影响。
4. 反应开始时，往往出现一个诱导期。	4. 无诱导期。
5. 芳环上的取代反应不服从定位规律。	5. 芳环上取代反应服从定位规律。

当然，在不同的条件下，即使是同样的反应物，也能发生不同的反应类型。例如，丙烯与氯作用时，在高温（500—600℃）或光作用下，发生 α -c 上氢原子的取代，而在

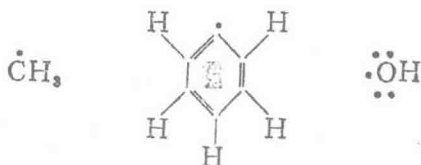
FeCl_3 作用下则发生双键的加成。前者属游离基反应，后者属离子型反应。又如，当甲苯与氯作用时，在光或加热条件下，发生侧链的取代反应，而在 FeCl_3 作用下，则发生苯环取代。两者虽都是取代反应，但前者属游离基反应，后者则是离子型反应。

二、游 离 基

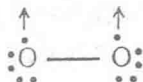
1. 概 述 具有未配对电子的任何物质称为游离基。典型的有机游离基是具有七个价电子的三价碳原子。七个价电子中，必有一个电子为未配对电子。



游离基的最简单例子是甲基、苯基及羟基游离基。

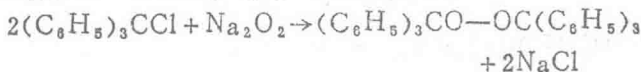


各种结构的游离基的类型很多。简单的有烷基游离基 $\text{R}_3\dot{\text{C}}$ 和芳基游离基  及它们的衍生物，如烷氧基游离基 $\text{R}-\dot{\text{O}}$ ，羟基烷基游离基 $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{OH}$ 或卤代烷基游离基 $\text{Cl}_3\dot{\text{C}}$ 等。许多原子游离基，它们都具有一个未配对电子，如碱金属 $\text{Na}\cdot$ 和卤素 $\text{F}\cdot$ ， $\text{Cl}\cdot$ ， $\text{Br}\cdot$ ， $\text{I}\cdot$ 。而氧化氮 NO 和二氧化氮等为具有未配对电子的分子游离基。分子氧在基态时，是具有两个未配对电子的双游离基。



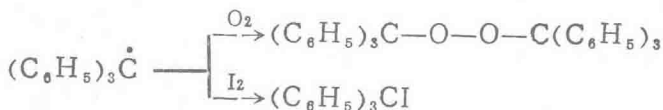
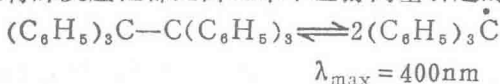
2. 三苯甲基游离基 1900年贡必格 (Gomberg) 首先发现了三苯甲基游离基。他在苯溶液中使三苯氯甲烷和分子银 (细银粉) 作用, 得到一个熔点为 185°C 的白色晶体。这种晶体在有机溶剂中的溶解度很小。最初认为, 这是六苯乙烷:

$$2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}_3 + 2\text{Ag} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 + 2\text{AgCl}$$
但元素分析数据与计算值不符合。碳和氢的含量加起来只有 94%。再三仔细分析, 仍然得到同样结果。用三苯溴甲烷代替三苯氯甲烷进行实验, 或将产物从不同的溶剂中重结晶, 都得到同样结果。这就使他确信得到的化合物不是六苯乙烷, 而可能是一个含氧化合物 $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{O}_2$ 。后来, 贡必格在二氧化碳气流中进行上述实验和处理, 才得到一种熔点为 $145-147^{\circ}\text{C}$ 的白色晶体, 元素分析的数据与六苯乙烷相符合, 但具有一般烃类所没有的特殊性质。它的苯溶液呈黄色, 与空气作用得到熔点为 185°C 的含氧化合物。这种含氧化合物的结构可用三苯氯甲烷与过氧化钠作用, 证明为: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CO}-\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 。其反应如下:

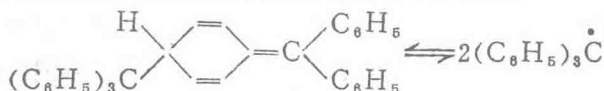


如果使六苯乙烷与氯、溴或碘作用, 分别得到三苯氯甲烷、三苯溴甲烷和三苯碘甲烷。贡必格又用冰点降低法测定所得的分子量为 477 (六苯乙烷的分子量为 486 而三苯甲基为 243)。由此得出结论, 熔点 $145-147^{\circ}\text{C}$ 的固体为六苯乙

烷，但在溶液中有小部分离解成三苯甲基游离基，溶液的颜色和特殊反应性都是由三苯甲基游离基引起的。

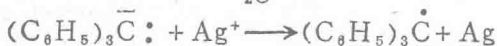
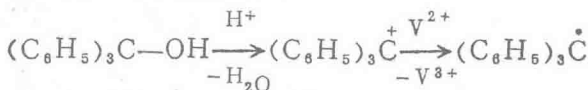


贡必格的实验证明了游离基的存在。但所谓六苯乙烷结构经近代核磁共振谱研究证明具有醌式的结构：

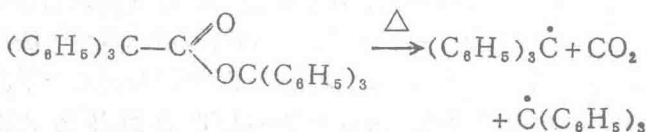


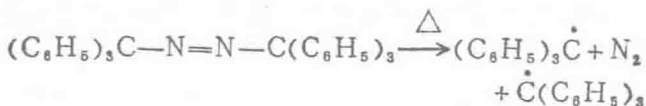
这两个体积很大的三苯甲基游离基很难彼此接近形成六苯乙烷，而是以较小空间的方式形成醌式二聚体。这种醌式二聚体的结构，在贡必格的工作发表不久后，就由雅可布森（Jacobson）提出，但一直没有引起人们的注意，直到后来才被接受。

三苯甲基游离基也可以通过三苯甲基正离子的还原或三苯甲基负离子的氧化得到：

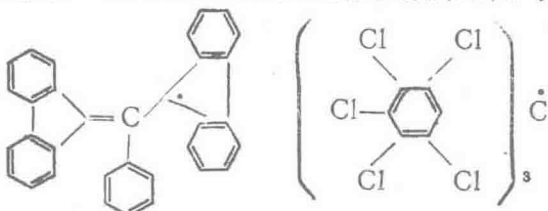


或通过酯以及偶氮化合物的热分解得到：





在此之后，许多稳定的游离基也相继合成出来。例如：



3. 甲基游离基 1929年潘尼斯 (Paneth) 等发现了脂肪族的游离基，他们用如下的方法，制得了寿命极短的甲基游离基和乙基游离基。

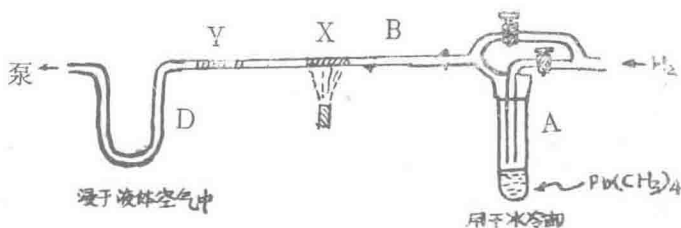
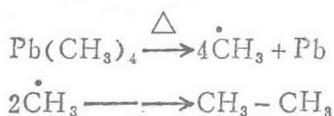


图 2—1 证明甲基游离基存在的装置

装在A管中的四甲基铅蒸气和氢气在减压下(1—2毫米)，同时通过一个长的石英管B(见图2—1)，在管y处加热(800—1000℃)，使四甲基铅分解而析出金属铅——铅镜y。并能在管口处收集到乙烷。等y处的铅镜冷却后，再在离y处不超过30毫米的x处加热，则在此处产生了第二个铅镜。当x处的铅镜生成时，y处的铅镜便消失，同时在冷却的U形管D中能收集到四甲基铅。

以上实验说明了游离甲基的存在。潘尼斯等人认为，四甲基铅受热分解时生成甲基游离基和金属铅。金属铅聚集而成铅镜，而甲基游离基又互相作用生成乙烷等化合物：



因第二次加热的x处离第一铅镜(y处)比较近，所以第二铅镜生成时所产生的甲基游离基到达y处时，还没有完全变成其他的稳定产物(如乙烷)时，即与第一铅镜作用生成四甲基铅，此时，第一铅镜就逐渐失消了。

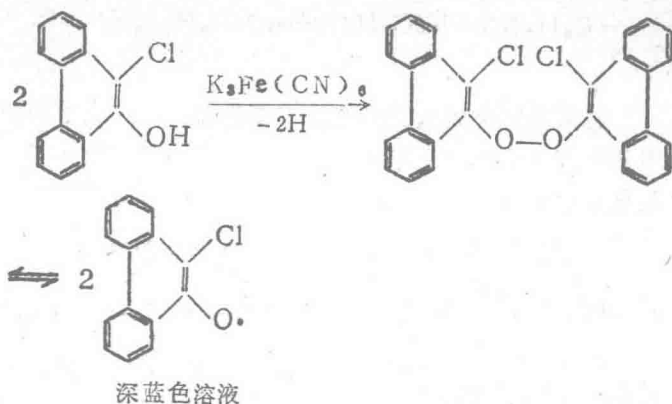


根据两个铅镜的距离，第一铅镜完全消失所需的时间以及气体的流速等，可以算出甲基游离基的半衰期为0.006秒。

若用其它金属(如汞、铋、锑、锌等)的烷基化合物代替四甲基铅，也能得到相似的结果。从而证明了游离烷基的存在。

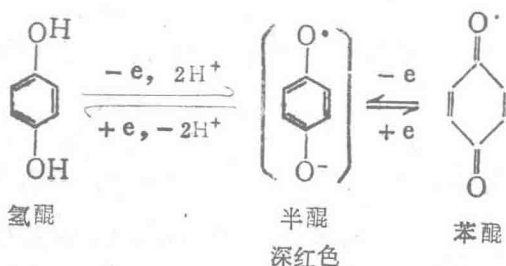
脂肪族游离基一般都是活性高而寿命短的物质，可以作为反应的活性中间体，在反应历程的研究中颇有意义。

4. 含氧游离基 碳以外的其它元素的游离基也已相继发现。例如，许多酚类化合物，在冷的干燥醚中用过氧化铅氧化时，能得到不稳定的有色溶液，这是由于形成了中性一价氧游离基 $\text{R}-\text{O}^\bullet$ 的缘故。当9-氯-10-羟基菲用铁氰化钾氧化时，得无色过氧化物，将此无色过氧化物离解得深蓝色溶液。



用 9-溴(甲氧基或乙氧基)-10-羟基菲进行实验,也可得到相似的结果。

半醌亦可看作有机含氧的游离基,氢醌可逆氧化为苯醌是双电子过程,电子转移为两个单电子步骤,形成中间体游离基半醌。半醌就是一个稳定的深红色的化合物。

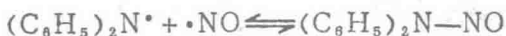


5. 含氮游离基 四苯基肼的游离基可作为含氮游离基的例子。它的许多性质和“六苯乙烷”相似。在通常温度时为稳定的无色晶体物质。当它在甲苯的无色溶液中加热时就发生离解,生成绿色的二苯基氮游离基:

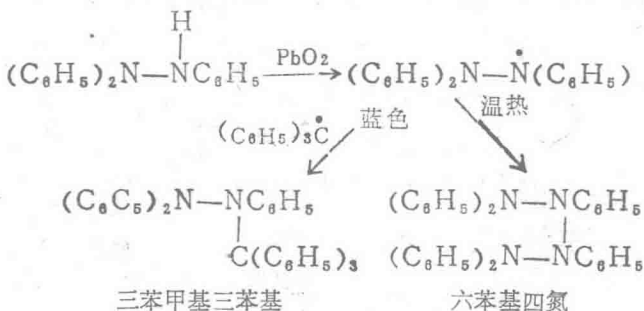


绿色

二苯基氮游离基能迅速地和氧化氮反应，也可以同三苯甲基游离基作用得到稳定的三级胺。这些反应都证明了二苯基氮是游离基。



若把三苯基肼在低温的干燥醚中用二氧化铅氧化时，则得到一个蓝色的顺磁性物质。离析后得绿色的固体。它在 -80°C 时稳定。证明三苯基肼基游离基的存在。当三苯基肼基游离基温热时，则发生双聚合，得到红色的六苯基四氮，当它同三苯甲基游离基偶联时，则得到三苯甲基三苯基肼，进一步证明了它的游离基性质。



1,1-二苯基-2-均三硝基苯肼基游离基(简称DPPH)为具有二价氮的比较稳定的游离基。在室温时,没有发现有聚合作用的倾向,而是以比较稳定的紫色的结晶固体存在。