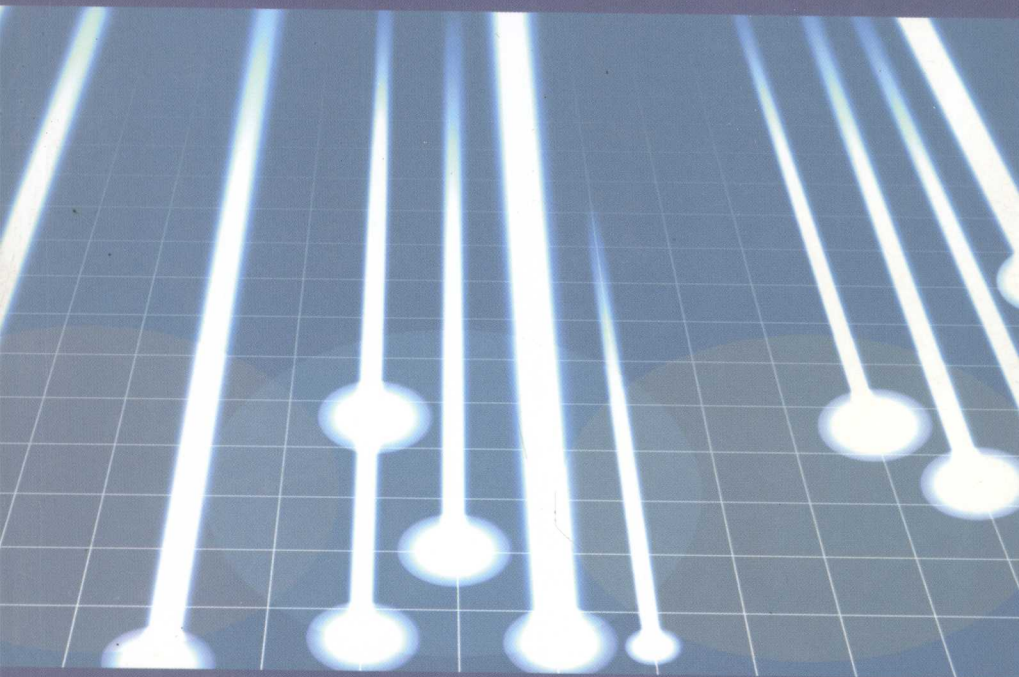


YOUJI FANYING HUOXING ZHONGJIAN TI

有机反应活性中间体

(下 册)

张景龄等 编著



5
华中师范大学出版社

YOUJI FANYING HUOXING ZHONGJIAN TI

有机反应活性中间体

(下 册)

张景龄等 编著

华中师范大学出版社

(鄂)新登字 11 号

图书在版编目(CIP)数据

有机反应活性中间体(下册)/张景龄等 编著.

—武汉: 华中师范大学出版社, 2004. 1

ISBN 7-5622-2818-3/O · 138

I. 有… II. 张… III. 有机化合物-化学反应-中间体

IV. O621. 25

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 109898 号

有机反应活性中间体 (下册)

© 张景龄等 编著

华中师范大学出版社出版发行

(武昌桂子山 电话: 027-67863040 邮编: 430079)

新华书店湖北发行所经销

武汉理工大印刷厂印刷

责任编辑: 王 胜

封面设计: 罗明波

责任校对: 张 钟

督 印: 姜勇华

开本: 850 mm×1168 mm 1/32

印张: 10.875 字数: 264 千字

版次: 2004 年 1 月第 1 版

2004 年 1 月第 1 次印刷

印数: 1-1 000

定价: 22.50 元

本书如有印装质量问题,可向承印厂调换。

前 言

本书上册是1989年由华中师范大学出版社出版的,因著者张景龄教授不幸于1993年9月逝世,故下册未能按期出版。现在,在华中师范大学出版基金的资助下出版下册是对张景龄教授的一个纪念。

本书是他的学生们在他的原稿基础上整理补充完成的。鉴于近年来主族元素中间体化学日益受到重视和1989年以来国内同类著作的出版情况,结合我们在含磷活泼中间体方面的研究成果,依据张景龄教授生前的想法,在本书中补写了硅宾(7.6节,陈卫兵)、磷宾(8.5节,黄天宝、何良年)、磷自由基(9.5节,丁明武)和磷烯正离子(第10章,黄天宝)。

本书完成中得到了华中师范大学领导的关怀和支持。还特别得到了黄文芳教授和汪义慰教授的指导和关心。部分在读研究生参加了校核工作。谨此一并表示深切的谢意。

尽管我们已尽了最大的努力,但限于我们的学识,本书中的不足和错误之处在所难免,恳请读者多提宝贵意见。

黄天宝

目 录

5 碳负离子/.....	1
5.1 碳负离子概述	1
5.2 碳负离子强度及其稳定性	2
5.2.1 超强碳素酸和强碳素酸	3
5.2.2 弱碳素酸强度及其测定方法	5
5.2.3 影响碳负离子稳定性的因素	17
5.3 离子对.....	23
5.4 碳负离子的立体化学.....	28
5.5 碳负离子的生成和反应.....	36
5.5.1 两可离子	37
5.5.2 碳碳双键和碳氧双键的亲核加成	44
5.5.3 E1cB 消除机理	47
5.5.4 碳负离子重排	56
5.5.5 脂肪亲电重排	60
5.5.6 芳香亲核取代反应	67
6 苯 炔.....	75
6.1 苯炔的提出.....	75
6.2 苯炔的结构.....	78
6.3 苯炔的生成.....	79

6.3.1	由芳香负离子生成苯炔	80
6.3.2	由自由基生成苯炔	82
6.3.3	从取代基中失去氮生成苯炔	83
6.3.4	从环状体系脱去氮形成苯炔	87
6.3.5	由其他环状体系生成苯炔	90
6.4	芳炔的反应	92
6.4.1	亲核加成	92
6.4.2	亲电加成	95
6.4.3	环加成	96
6.4.4	烯过渡态反应	102
6.5	五元杂环苯炔	103
6.5.1	含氧五元芳炔	104
6.5.2	含氮五元芳炔	107
6.5.3	含硫五元芳炔	109
6.5.4	二氮五元芳炔	115
6.6	五元碳芳炔	116
6.6.1	双脱氢二茂铁	116
6.6.2	双脱氢环茂二烯负离子	118
6.6.3	七元环芳炔	120
7	卡宾和硅宾	121
7.1	卡宾的结构	122
7.2	卡宾的生成	126
7.2.1	由 α 消除生成卡宾	127
7.2.2	由活泼分子分解生成卡宾	130
7.3	卡宾的反应	132
7.3.1	插入氢与夺取氢	133

7.3.2 加成反应	137
7.3.3 重排反应	145
7.4 类卡宾	148
7.5 卡 炔	163
7.6 硅 宾	164
7.6.1 硅宾的生成	164
7.6.2 硅宾的结构	166
7.6.3 硅宾的反应	167
8 乃春和磷宾	170
8.1 乃春的概况	170
8.1.1 乃春的生成	170
8.1.2 乃春的反应	171
8.2 羰基乃春	173
8.2.1 羧酯基乃春	173
8.2.2 Curtius 重排	177
8.2.3 Hofmann 重排	179
8.2.4 Lossen 重排	181
8.3 芳基乃春	181
8.3.1 芳基乃春的制备	181
8.3.2 芳基乃春的反应	185
8.4 其他乃春	198
8.5 磷 宾	203
8.5.1 前 言	203
8.5.2 磷宾的制备和结构证明	205
8.5.3 磷宾的反应	209
8.5.4 端式络合磷宾	214

9 自由基	223
9.1 有机自由基的特征	223
9.1.1 自由基结构的研究	225
9.1.2 电子自旋共振	227
9.1.3 化学诱导动态核极化(CIDNP)	240
9.1.4 化学热力学	249
9.2 自由基的生成和终止	254
9.2.1 热均裂	255
9.2.2 光解反应	263
9.2.3 双自由基	275
9.2.4 链的终止	277
9.2.5 笼效应	280
9.3 链反应	284
9.3.1 聚合的动力学	286
9.3.2 乳液聚合	289
9.3.3 共聚	289
9.4 自由基取代	291
9.4.1 S_H2 过程的举例	291
9.4.2 卤代	292
9.4.3 自动氧化	292
9.4.4 立体化学	295
9.4.5 相对活性	296
9.5 磷自由基	298
9.5.1 7-电子磷自由基	298
9.5.2 9-电子磷自由基	301
10 磷烯正离子	308
10.1 前言	308

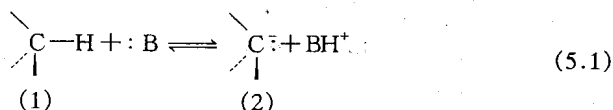
10.2 磷烯正离子的生成	309
10.2.1 氯化磷和 Lewis(路易斯)酸反应	309
10.2.2 氯化磷和三氟甲磺酸三甲基硅烷酯的缩合反应	315
10.2.3 氯代磷烯正离子和三甲基硅烷试剂反应	316
10.2.4 二配位磷杂烯与亲电试剂的加成	317
10.2.5 胺基磷和超强质子酸作用	317
10.2.6 其他方法	318
10.3 磷烯正离子的物理性质	319
10.3.1 X-射线单晶结构	319
10.3.2 量子化学计算	321
10.3.3 磷烯正离子的核磁共振数据	322
10.3.4 摩尔电导率	325
10.4 磷烯正离子的化学性质	325
10.4.1 磷烯正离子的路易斯酸性	325
10.4.2 插入 C—H、C—C、C—Cl 键	327
10.4.3 与不饱和化合物反应	328
10.4.4 分解反应	334
10.5 磷烯正离子的金属络合物	335
参考文献	337

5 碳负离子

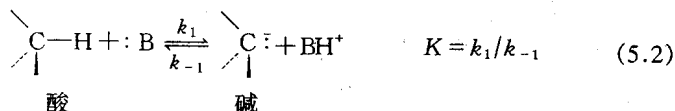
碳负离子是活性中间体的一个重要类型。

5.1 碳负离子概述

许多有机反应都决定于在一定条件下 C—H 键异裂的能力。异裂后将质子给予碱,自身形成带有一对孤立电子对的碳负离子,中心碳是带有负电荷的三价碳原子。



碳负离子本身是碱,一般可以用作亲核试剂,它也是碳素酸的共轭碱,碳素酸的强度通常用离解平衡常数 K 来表示。碳负离子的稳定性可以等同于它的碱性和碳素酸的酸性,因此可以用平衡常数 K 。或者用离解速率 k_1 来表示碳负离子的稳定性。



原则上讲,碳素酸中起主要作用的是碳氢键, C—H 键的酸性范围分布很广,相差 50 个数量级以上。除特殊情况外,游离的简单烷基碳负离子是不可能单独存在的。

碳负离子可以在两种不同的条件下生成。一是在碱性条件下形成碳负离子中间体,常见于碱催化的 H—D 交换反应、E1cB 消除反应和 α -消除反应中。在这些反应里有其他物质能作为质子给

予体,通常是溶剂起这种作用。碳负离子经常和它的共轭酸处于平衡状态,一般只能以低浓度存在,寿命短,活性高;二是能在溶液中形成寿命较长、浓度较高的碳负离子或者相近的有机金属化合物。在形成这种离子时,溶液必须不易发生亲核进攻,酸性也必须比离子的共轭酸低,无水醚类溶剂能满足这些条件。

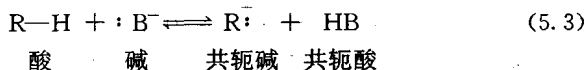
当负离子与金属结合时,形成金属化合物,如烷基锂和烷基镁。有些配位体能与过渡金属,特别是低氧化态金属形成紧密结合,结合的方式是通过形成 σ -配键或 π -配键。若为烯烃则用 π -电子对之一与金属结合,并同时存在 $d\pi \rightarrow p\pi$ 反馈键。

除了在C—H键上带有两个到三个强吸电子基的化合物外,在水溶液中很难形成高浓度的碳负离子。在二甲亚砜、乙腈、六甲基磷酰胺等非质子极性溶剂中,一些活泼的碳负离子也能达到一定的浓度,有时以游离离子存在,更多是以离子对形式存在。四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二甲氧基乙烷(DME)、乙醚等低酸性溶剂,常用于强碱体系。

5.2 碳负离子强度及其稳定性

C—H键的酸性可作为共轭碱碳负离子稳定性的粗略度量。而C—H键的酸性变化很大,分布在50个数量级上,从与矿酸性相当的强碳素酸至几乎不呈酸性的石蜡烃。为了了解碳负离子的强度,必须讨论C—H键的酸性。

按Bronsted的定义,能供给质子的是酸,能接受质子的是碱。酸碱常处于平衡中,可以写成(5.3)式。 $R-H$ 和 $:B^-$ 在正反应中分



别是酸和碱,在逆反应中 R^- 为碱,HB则为酸,因此常将 $R-H$ 和 R^- 互称为共轭酸和碱, $:B^-$ 和HB互称为共轭碱和酸。若酸

R—H是比 HB 更强的酸,则其共轭碱 R^- 是比 B^- 更弱的碱,反之也是如此。(5.3)式的平衡常数最好用活性 a 表示, $a=rc$, r 是活性系数, c 是浓度,在水溶液中, B^- 是大量的,因此酸性平衡常数为

$$K_a = \frac{[R^-][HB]}{[RH]} \cdot \frac{r_{R^-} r_{HB}}{r_{RH}} \quad (5.4)$$

同样可以求得碱性平衡常数为

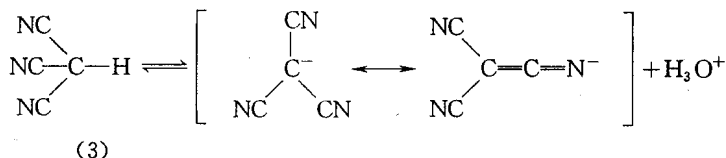
$$K_b = \frac{a_{RH^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{B^-}} = \frac{[BH^+][OH^-]}{[R^-]} \frac{r_{BH^+} r_{OH^-}}{r_{R^-}} \quad (5.5)$$

由于 $K_a \cdot K_b = K_w$,因此对任何一个共轭酸碱对都是只用一个数值表示,常用 K_a ,更常用的是它的负对数值,只是要记住这是表示它的共轭酸的酸性。

$$pK_a = -\log K_a = pH + \log \frac{[R^-]}{[RH]} \quad (5.6)$$

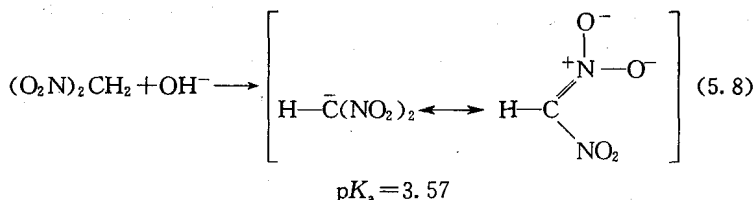
5.2.1 超强碳素酸和强碳素酸

一些氰基取代的碳素酸能在水中完全离解,其强度可以和矿酸相当,最简单的例子是三氰基甲烷(3),在三个强吸电子的氰基影响下,C—H键变弱,容易脱去氢,通过共轭可以使碳负离子稳定存在。因为它在水中能全部离解,在水中不能测定它的酸度,常需加入强酸,通过同离子效应抑制它的部分离解,才能测出它的酸性。表5-1是在 $HClO_4$ 水溶液中测得的各种超强酸的相对酸性。

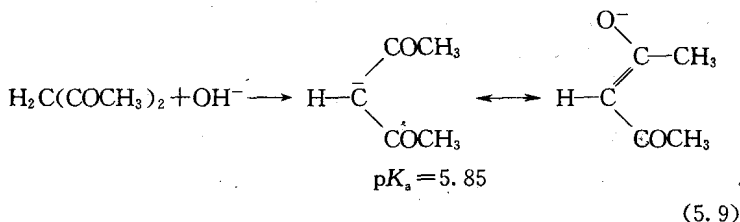


(5.7)

许多碳素酸可以在水中离解,或者是在碱存在下离解,几乎所有这样的碳素酸都在吸电子基作用下,电荷不是定域在碳上,而是更多地分散在邻近的杂原子上。如:

表 5-1 氰基碳素酸的相对酸性(在含水 HClO_4 中)

氰基碳素酸	pK_a^* (rel)
$(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CN})_2$	0 (参考)
$(\text{NC})_2\text{CHCOOMe}$	-1.2
$(\text{NC})_3\text{CH}$	-4.5
$(\text{NC})_2\text{CHC}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2$	-8.5
$[(\text{NC})_2\text{CH}]_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$	-8.5

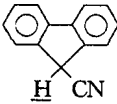


可以用一般测定水中弱酸(如羧酸或酯等)的技术测定这些物质的酸性, 如当

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} [\text{H}^+], \text{ 而 } [\text{A}^-] = [\text{HA}] \text{ 时} \quad (5.10)$$

$\text{pK}_a = \text{pH}$, 即测定在中和状态下溶液的 pH, 表 5-2 是一些这样强酸的 pK_a , 其中由纯碳氢组成的最强酸是三(9-次苄基甲基)甲烷, $\text{pK}_a = 6.2$ 。

表 5-2 一些强碳素酸的酸性强度

碳素酸	pK _a	碳素酸	pK _a
$\text{CH}(\text{NO}_2)_3$	0	$\text{CH}_3\text{COC}\underline{\text{H}}\text{BrCOCH}_3$	7.0
$\text{CH}(\text{CN})_3$	0	$\text{CH}_3\text{COC}\underline{\text{H}}_2\text{COCH}_3$	9.0
$\text{CH}(\text{SO}_2\text{Me})_3$	0	$\text{C}\underline{\text{H}}_2(\text{CN})_2$	11.2
$\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$	3.57	$\text{CH}_3\text{COC}\underline{\text{H}}\text{EtCOCH}_3$	12.7
$\text{CH}_2(\text{CHO})_2$	5.0		11.4
$\text{CH}_3\text{COC}\underline{\text{H}}_2\text{COCF}_3$	4.7		14
$\text{CH}(\text{COCH}_3)_3$	5.85		
$\left[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2=\text{CH} \right]_3$	6.2		
$\left[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2=\text{CH}_2 \right]_2$	8.8		

5.2.2 弱碳素酸强度及其测定方法

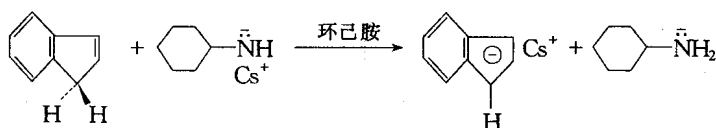
如同在水中不能测定强酸一样,对 pK_a 在 16 以下的弱酸也不能直接在水中测得,然而,目前已有多种测定方法。

5.2.2.1 平衡法——热力学酸性

在水中加入强碱所形成的介质可以用于测定较弱的酸。如乙醇钠的乙醇溶液是碱性很强的介质,从中可以观察到某些弱酸的

离解平衡常数。但是这种介质对 pK_a 小于 16 的酸来说,溶剂的酸性仍然太大。

另一种方法是用环己胺作为溶剂,用它的铯盐为碱。环己胺本身的酸性是 41.6,因受到本身酸强度的限制,可以测出的 pK_a 只能达到 38。环己胺是一种质子性的中等极性溶剂,离子对以及其他复杂性的干扰不太重要,加上有铯这样一个大的正离子作为反离子,更可以抑制这些不利现象。但是也有人认为在环己胺中测得的是离子对酸性,不过有共轭体系的离子对酸性不同于有离域电荷的离子对,前者的酸性和游离离子的酸性很接近。



(5.11)

表示氢离子浓度的 pH 不能用于非水介质中,解决的办法是用一对弱酸的平衡来得到对比酸性。



若是 RH 的酸性是已知的, R^1H 是比 RH 略为弱些的酸,它的 pK_a 是未知时,就可以按(5.13)式求得。若是每个酸的离解范

$$pK_{RH} - pK_a = \Delta pK = -\log \frac{[R^-]}{[RH]} + \log \frac{[R^1-]}{[R^1H]} \quad (5.13)$$

围或程度,也就是溶液中的四种物质的浓度是可以测出的时候,(5.13)式中的未知数就只余下 pK_{R^1H} 。常用光谱法测定各种酸的离解程度,因为在大多数情况下,共轭烃和它的碳负离子的吸收光谱很不相同,给这种测定带来很大方便,见图 5-1。实际上并不需要分别测出两对共轭酸碱的浓度,只要一个是已知的,从加入到溶剂中另一种物质的量就可以求出。

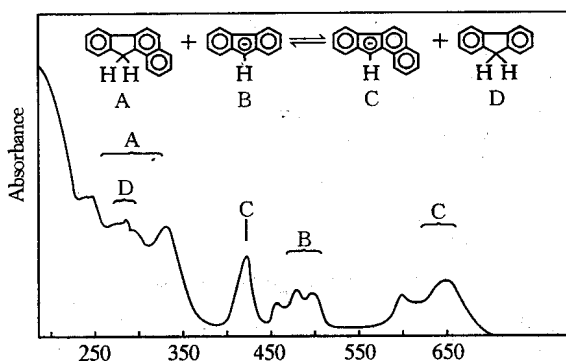
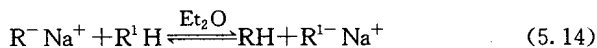


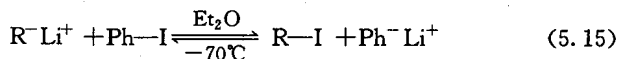
图 5-1 碳负离子和它们的共轭酸的典型紫外光谱

若 $\Delta pK_a > 2$, 这时 $[R^-]/[RH]$ 可能非常大, 或 $[R^{1-}]/[R^1H]$ 非常小, 这会使得测定的精确性偏低。为了测出较大范围的弱酸性, 取一已知强度的酸, 将它与一较弱的碳素酸进行对比, 测得这一较弱的酸的强度后, 再与另一更弱的酸进行对比, 直到达到介质本身提供的限度, 不能再得到足够的离解为止, 这样可以求得许多碳氢化合物的弱酸强度。这一测定法需要取一种能够单独测定其酸强度的物质作为标准, 现在常用的是 9-苯基芴 (见表 5-3), 它的 $pK_a = 18.5$ 。与此法相似的是用酸的钠盐或钾盐在乙醚中进行测定:

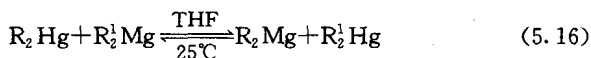


这样测得的是离子对酸性而不是游离碳负离子的酸性, 因此结果与环己胺法略有差别。

现在能用的介质的碱性都不足以测定超弱碳素酸如烷烃、简单的烯烃或苯衍生物等的酸性, 它们的酸强度在三苯甲烷附近 $10pK \sim 15pK$ 单位。已经找到一种能测定这些超弱酸的热力学酸度的方法, 就是使用金属锂有机化合物的平衡点。如在 (5.15) 式的体系中, 当 R^- 的稳定性加大时, 平衡可以更向左移, 这样可以求

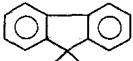
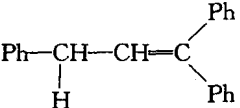
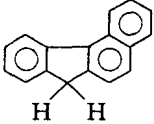
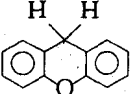
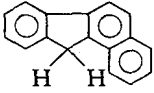
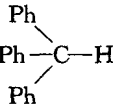
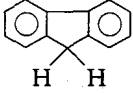
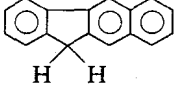
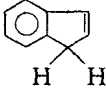
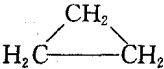


得与苯相当的酸性平衡常数。同样还有(5.16)式的平衡体系,因为有机镁化合物的离子性较强,有些类似碳负离子,比相应的有机



汞化合物更强。 R^{1-} 比 R^- 更稳定时,平衡更偏向右边,运用这些平衡求得的酸性见表5-3。

表 5-3 弱碳素酸的离解强度

编号	碳素酸	pK_a	编号	碳素酸	pK_a
1.	 Ph H (9-苯基茚)	18.5	8.		26.4
		标准			
2.		19.4	9.		29.0
3.		20.0	10.		31.5
4.		22.9	11.	$(\text{Ph})_2\text{CH}_2$	33.0
5.		23.2	12.	PhCH_3	~35
6.		21.0	13.		~36
7.	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	25	14.	$\text{Ph}-\text{H}$	~37
			15.		~39
			16.	环己烷	~45