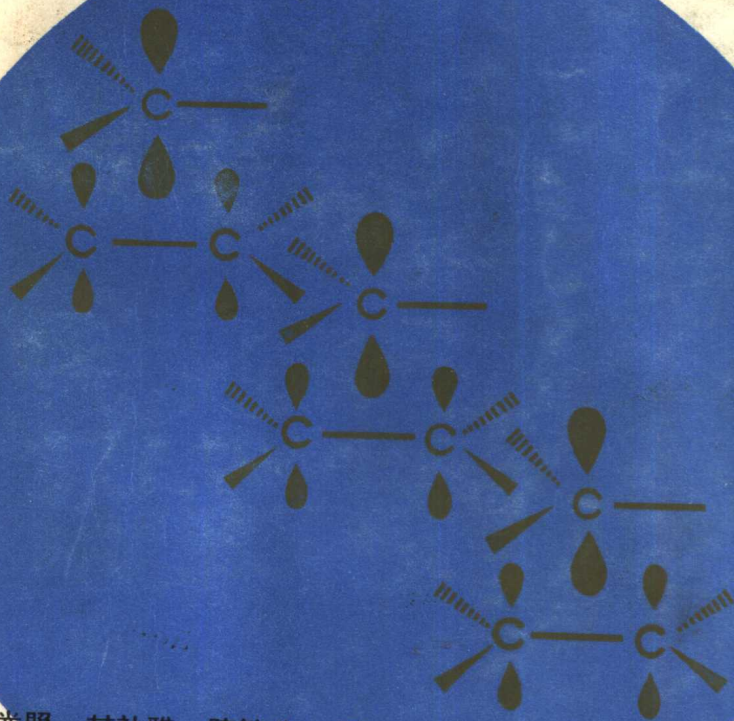


自由基化学

R.L.HUANG S.H.GOH S.H.ONG

The Chemistry of Free Radicals



14
穆光照 甘礼雅 陈敏为 译
上海科学技术出版社

自由基化学

Rayson L. Huang

S. H. Goh 著

S. H. Ong

穆光照 甘礼骅 陈敏为 译

上海科学技术出版社

封面设计 卜允台

The Chemistry of Free Radicals

R. L. Huang S. H. Goh S. H. Ong

Edward Arnold (1974)

自由基化学

Rayson L. Huang S. H. Goh S. H. Ong 著

穆光照 甘礼骝 陈敏为 译

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷十二厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 8.375 字数 183,000

1983年9月第1版 1983年9月第1次印刷

印数 1—9,700

统一书号: 13119·1083 定价: (科五)0.87元

内 容 提 要

本书首先扼要地论述了自由基(游离基)化学的基础知识,然后分章阐明了自由基化学方面的近代理论和它们的应用,以及具体探讨了各类典型自由基反应的反应历程。章末还附有参考文献,供读者进一步研究时选读。

本书内容丰富,取材新颖,重点突出,层次清楚,可供大专院校化学系、化工系有关专业高年级学生、研究生、青年教师和有关科研人员阅读参考。

译者序

自由基(游离基)化学,一度曾被称为“新的”有机化学,是有机化学发展中一个比较新的领域。1900年M. 刚伯格(Gomberg)第一次制得了稳定的三苯甲基自由基,从而确立了自由基的概念。1929年F. A. 帕内斯(Paneth)制得了简单而十分活泼的甲基自由基。1937年M. S. 卡拉奇(Kharasch)进行了几百次实验以后,第一次突破和发现了所谓的“过氧化物效应”(Peroxide effect),解释了溴化氢和不对称烯烃的反-马尔柯夫尼可夫加成的原因,阐明了所谓“反常”现象,在过氧化物存在下,实质上是一种正常现象。从那以后,自由基化学不断发展并指出了进一步探索的方向,而自由基反应历程的研究,已经在有机化学的理论中揭示了一种新的展望,发展更为迅速。

目前,在大学有机化学教材中,有专章讨论自由基化学,这不仅说明对自由基化学的日益重视,也反映了自由基化学迅速发展的客观事实。但遗憾的是,往往因为限于篇幅或教学时数,以致对自由基化学的介绍无论在内容上或系统上都有一定的局限性。

本书的特点在于阐明近代理论和这些理论的应用,这是十分必要的,因为只有这样才能使读者了解和预测自由基的性能和反应,以收“举一反三”之效。再加上本书引用了作者自己进行研究工作的大量数据,以论证所阐明的基本原理,这样在处理数据、推导论证等方面更有利于问题的阐述。此外,

在每章之后均附有大量的参考文献,以引导读者根据各自的爱好和兴趣选择其中的某一部分进行重点阅读或作进一步的研究。当然,可能由于篇幅限制,作者对于自氧化反应仅以一节而不是以一章进行处理,内容似觉偏少,这与自氧化反应的重要性不相适应,此外,作者对于离子基(自由基离子 Radical ion)未作进一步的介绍,这些都可看作是本书“美中不足”之处。

本书的部分内容曾在研究生选课中两次试用,效果较好。本书有上述这些优点,是一本比较实用的教学参考书,可适合高年级大学生的要求,基本上满足学习上十分迫切的需要。译本的出版,有助于读者对自由基化学基础的了解和重要性的认识,有助于推动和促进对自由基化学的学习和研究。由于我们水平有限,译文中可能有不妥、甚至错误之处,诚恳欢迎读者提出宝贵的意见,谨先在此表示衷心的感谢。

译者 1982年5月

目 录

译者序

1	导论——“新的”有机化学	1
2	自由基的检定	7
2.1	化学方法	7
2.2	顺磁共振	8
2.3	化学诱导动态核极化(CIDNP)	16
2.4	其他方法	19
	参考文献	20
3	自由基反应的特性	22
3.1	自由基反应的分类	22
3.2	自由基连锁反应的特点	25
3.3	过渡态	27
3.4	自由基的结构和活性	37
3.5	自由基反应中的动力学氘同位素效应	41
3.6	自由基连锁反应动力学	45
3.7	有机反应中的轨道对称性守恒	47
	参考文献	49
4	烷基自由基的构象	51
	参考文献	57
5	自由基的产生	58
5.1	光照	58
5.2	氧化还原反应	59
5.3	热均裂	61

5.4	其他生成自由基的反应	63
5.5	引发剂效率	64
	参考文献	68
6	热均裂	69
6.1	过氧化物	69
6.2	偶氮化合物	76
6.3	有机金属化合物	79
	参考文献	82
7	光化学过程	84
7.1	光化学过程的基本理论	84
7.2	羰基化合物的光化学	89
7.3	光敏反应	95
7.4	光离解——低温引发	98
7.5	巴顿(Barton)反应	100
	参考文献	102
8	氧化还原反应	104
8.1	电解	104
8.2	过渡金属离子的氧化还原反应	107
8.3	用溶解金属还原	110
	参考文献	112
9	影响自由基反应的因素	113
9.1	稳定性对极性影响的关系	113
9.2	哈米特(Hammett)关系对极性效应的评价	121
9.3	位阻效应(Steric effects)	129
9.4	溶剂效应(Solvent effects)	132
	参考文献	135
10	夺氢反应	137
10.1	烷氧基自由基的夺氢反应	137
10.2	烷基自由基的夺氢反应	140

10.3	苯基自由基的夺氢反应	144
10.4	自氧化反应	146
	参考文献	150
11	卤素取代反应	152
11.1	卤素的取代反应	152
11.2	N-溴代丁二酰亚胺	154
11.3	次卤酸酯	157
11.4	溴三氯甲烷	159
11.5	其他卤化剂	159
	参考文献	160
12	自由基加成反应	161
12.1	溴化氢的加成	161
12.2	自由基加成反应的历程	162
12.3	加溴化氢以外的其他物质	167
12.4	加成反应的立体化学	174
12.5	自由基加成反应中的定位(取向)	175
12.6	分子内的加成反应	178
12.7	自由基聚合	179
12.8	环加成反应	187
	参考文献	188
13	自由基芳香族取代	190
13.1	芳香族化合物的芳基化作为联芳基的合成方法	190
13.2	影响芳香族化合物芳基化过程的因素	195
13.3	芳香族化合物芳基化的历程	198
13.4	芳香族化合物的烷基化	201
13.5	分子内的芳香族取代	203
	参考文献	206
14	自由基碎裂反应	208
14.1	烷氧基自由基的碎裂反应	208

14.2	环状自由基中的碎裂反应	211
14.3	酰基和酰氧基自由基的碎裂反应	212
14.4	烷基过氧化氢自由基的碎裂反应	213
	参考文献	214
15	自由基的二聚反应	215
15.1	自由基的偶联速率	216
15.2	偶联与歧化之间的竞争	217
15.3	自由基偶联的立体化学	218
15.4	作为合成路线的二聚反应	222
	参考文献	224
16	自由基重排反应	225
16.1	桥式自由基	225
16.2	芳基的 1, 2-迁移	227
16.3	卤素迁移	229
16.4	高-烯丙基自由基重排	233
16.5	1, 2-重排到碳负离子中心	235
16.6	自由基链 1, 3-迁移	236
16.7	其他重排反应	237
	参考文献	238
17	碳烯(卡宾)	240
17.1	碳烯的结构	240
17.2	碳烯的产生和反应	241
17.3	碳烯的结构和活性	244
17.4	氮烯和其他活性中间体	254
	参考文献	257

1

导论——“新的”有机化学

在化学史上,自由基(游离基)是一个比较新的领域。第一个真实的自由基已在本世纪初制得,直到三十年以后,才认识到自由基在化学反应中所起的作用。由于自由基是具有未成对电子的实体,因此它非常活泼,并且只能瞬时存在。早先,对于制备自由基并将其分离出来的尝试没有一次是成功的,直至1900年,刚伯格(Gomberg)才第一次制得了著名的三苯甲基自由基,并取得实验证据以证明他的断定是正确的。又经过了二十八年,才制得简单的甲基自由基和乙基自由基。这些自由基仅能存在几分之一秒。

但是发现自由基作为化学实体是一回事,而认识它们的化学反应规律则又是另一回事。在刚伯格的发现之后,其他科学家合成新自由基的尝试先后获得成功,其中主要是和三苯甲基有关的。多年来自由基仅是一个化学新奇物,直到1937年发表了一系列论文以后,才认识到自由基作为实体而参与化学反应。当时发表论文的:在美国有M. S. 卡拉奇(Kharasch)和P. J. 弗洛莱(Flory),在英国D. H. 海伊(Hey)和W. A. 沃特斯(Waters)。事实上,这种认识却标志着有机化学家对自由基的兴趣,已从静态转变到动态的阶段,他们面对有机化学新分支的浩瀚领域,恰当地、慎重地首次称它们是“新的”有机化学。

因此,“新的”有机化学的“新的”意义并不在于以往未涉

及到自由基反应，而在于认识到这种自由基反应是一种新概念。事实上，从有机化学的极早时期起，就已经涉及到许多自由基反应，但当时对下列的事实还不能正确的评价。例如，热解过程在当时是非常热门的技术，能产生自由基。这种技术曾一度作为化合物降解的标准方法，并且几乎所有的天然产物都一度通过早期化学家之手经受这种严峻的降解处理。其他包含自由基的反应，长期以来也均已涉及，有应用光引发的大量反应、氧化过程、电解反应、油漆和清漆的“干燥”等等。当时化学家认为这类反应并不具有任何理论价值也不具有任何实用兴趣。这里需要提一下，由于自氧化作用而变质的有关化合物，因为自氧化反应对有机化学家的影响不仅在研究所中而且在工业上也产生影响。一瓶苯胺如果不加以特别注意，让它和阳光及空气接触，则很快就会变成棕色，然后变青色和黑色，一瓶苯甲醛样品很快会生成一层苯甲酸硬壳。氯仿如不添加乙醇使它稳定，就会迅速氧化生成有毒的光气。乙醚是一种必不可少的溶剂，会生成高度爆炸的过氧化物，这种过氧化物已成为许多实验室爆炸的原因。

如果在实验室中偶然一次的爆炸对化学家是一件讨厌的事故，而使他们更厌烦的倒是那些难以捉摸和无法预测的，若干已经研究过并认为充分了解的化学反应，都能产生这种变化。这些反应本质上都是自由基反应。早期的化学家并不这样认识，当这些自由基反应适合于流行理论时，他们却完全迷惑不解。可以回忆一下，在过去很长一段时间内，化学家对有机化学的普遍印象是，有机化学只是包含大量实验事实而没有理论根据的实验性极强的科学。如果要在有机化学上取得成就，那就只需要有异常的记忆力和对于有害污染的免疫性即可。从本世纪初，随着有机反应一般理论的发展，这种情况

开始发生了变化。有机化学的电子理论是和伟大开辟者的名字 A. 拉普沃思 (Lapworth)、罗伯特·鲁宾逊爵士 (Sir Robert Robinson)、克里斯托弗·英戈尔德爵士 (Sir Christopher Ingold) 联系在一起的。就在二十年代后期, 电子理论已经到达发展的高级阶段, 并能逐渐满意地总结化学家过去积累的大量有关资料。有机化学家无可非议地对这种成就感到自豪, 他们也许可根据理论来解释许多化学性能, 甚至在有些情况下, 可以预测化学反应中的变化过程。但是, 对于已经建立的一些规律还有许多不符合的例子。在化学反应中这些“害群之马”, 似乎都违反所有规律。这些“害群之马”不是别的反应, 就是我们现在知道的自由基反应。由于早期有机化学家所知道的大多数反应是离子型的, 因此电子理论的发展就成为观察这些反应的基础。这种理论在当时还处于发展状态, 是不适用于处理极不相同的反应物种所发生的反应的。

既具有理论兴趣, 又具有历史意义的所谓“反常”反应中的经典例子, 是溴化氢对烯烃的加成。当溴化氢加到不对称烯烃上去时, 可能有两种加成方式, 加成所取的途径由著名的马尔柯夫尼可夫 (Markovnikov) 规律所规定, 这个规律在数十年之前早已发表。十分遗憾, 随着时间的推移, 先后发现, 有许多例子不符合这条规律。更糟糕的是, 这些规律适用哪些范围, 或则是否根本不适用, 似乎对每个实验都不同, 并随每个实验者而异。显然, 对这条规律来说, 有些是十分错误的。这种事物的混乱状态, 促使卡拉奇和他的同事们在芝加哥大学进行了历经几年的广泛研究。他们对于一个单一的反应, 即溴化氢对烯丙基溴的加成, 在进行了五百多次实验以后, 才作出了第一次突破, 发现了所谓的“过氧化物效应”。这个效应

说明了溴化氢的“反-马尔柯夫尼可夫”加成的原因,并在不久以后提出了一个目前大家都接受的反马应程。他的建议的依据是:当反应发生是按非-离子型过程时,就不服从马尔柯夫尼可夫规律。有时不慎地从反应物把自由基引入到反应体系中,或则在某些情况下,甚至通过和空气接触,都容易发生这种情况。事实上,这种“反常”途径可以通过在反应体系中仔细加入自由基,即加入过氧化物而成为主反应。所谓“反常”现象,在过氧化物存在下,实质上是一种正常现象。

承认自由基在化学反应中作为参与者在有机化学中具有深远的意义。其一,自由基开发了对新反应的研究。其二,自由基具有较大的基础重要性,它在化学理论方面开辟了一个新的前景。自由基可由两种基本方法之一产生,在这个方法中,共价键会被断裂,因此,迄今为止,如果化学家在研究化合物时只考虑离子型试剂,而不去检查自由基的影响的话,则他的研究工作,只完成了一半。

我们可以回忆一下这种理论发展和实验探索的相互依赖关系;例如,在十九世纪末期的芳香族化学,虽然由于煤焦油工业的发展而兴起,但确实还应该把它的不断激增和有条理的发展归功于芳香族取代理论的发展。同样,对于自由基化学来说,只有在提出理论基础以后,才能获得大量的成就。这可认为大约在1937年就已经实现了。从那时起,“新的”有机化学不断发展,并象芳香族化学一样,也应该把它的许多成就的促进归功于工业(石油工业)。正确理论的迅速出现,与实验探索密切相关,并进一步指出了探索的方向。

现在,我们可以相当满意地概括评述过去二十五年的成就。在这些成就中,最突出的,是二十世纪四十年代完成的,无疑是在石油化学方面的极大进展,有机化学家称石油的组成

为烷烃。对于十九世纪的化学家来说，这些烷烃似乎相当缺乏化学活性，以致称它们为“烷烃”或可解释为具有很少亲和力的烃。这些早期的实践者对这些化合物当然只会应用离子试剂（酸、碱等等）。但事实上完全相反，这些烷烃如果被自由基所进攻，则反应活性极大，并且能进行持续的连锁反应。连锁反应通常是自由基反应最特殊的性能。例如关于烷烃的化学，在四十年前，我们知识的总和只能写成一章，而现在已积累了许多资料，实际上它本身已形成一门新的化学。通过化合物的基团所发生的大量反应，通常都可适用于其他有机化合物，而这些反应历程的研究已经在有机化学的理论中产生了一个新的前景。

下面列举几个自由基反应的例子，着重举一些在我们日常生活中有实际意义的例子。如燃烧的化学过程的研究，汽油或其他燃料以及“抗震剂”和其他添加剂的发展，都有利于燃烧过程，并因而制得了更好的燃料。通过自氧化过程的研究，就能理解为什么脂肪和油以及某些其他食物会变质，因而发展了“抗氧化剂”或“抑制剂”。抗氧化剂和抑制剂能阻滞这些化学变化，并可用作食物的防腐剂。应当指出，这种反应类型（自氧化）除了前面谈到的化学试剂（苯胺、苯甲醛、乙醚）发生分解外，还会对未加工的天然橡胶的“老化”或变质产生同样的作用。例如加入少量的抑制剂便能使这些化合物在不同程度上得到稳定。由于自氧化往往是一种破坏性的（有害的）过程，因此已经采用特殊方法进行测定，并在某些例子中已经得到利用。例如，以工业规模进行的异丙苯的空气氧化可生产防腐的苯酚和用作溶剂的丙酮。油漆和清漆的干燥也是一个涉及自由基反应的过程。因而在这个领域的研究中已经设计生产了适合特殊需要的新材料。此外，采用所谓“裂解”过程，即

在控制条件下的热解，使石油中用处不大的较大的烃分子断裂，生成适合于用作发动机燃料的较小分子。在这种情况下，可以从原油中获得二倍产率的燃料。相反，聚合过程可使小分子根据规格要求结合成巨大分子，生成所希望大小和形状的“对口”或“定做”分子，以便应用于各种不同的目的。

还必须指出，自由基反应的重要基团是在气相或液相中发生的，是由日光、紫外光或 γ 射线的照射而引发的。所有这些都导致共价键的断裂，产生自由基。光化学已经成为发展最快的研究领域之一，最新的光化学研究已经对化学键的本性和反应作出了贡献。

自由基反应的这种简介如果不扼要提到自由基在生物体系中所发生的作用，将是不全面的。这是长期以来作过大量探索的课题，但是这方面的研究，直到最近特别是从几年前顺磁共振(e.s.r.)技术发展以来，才获得进展。借助于这种新技术，明确了自由基是生物过程的活泼参与者，这个问题的重要性就显而易见了。这些反应包括酶催化的氧化和还原、光合成、化学发光和通过对恶性肿瘤的照射，毁坏活细胞等。此外，自旋标记技术，即采用稳定的氧化氮自由基，可以对细胞的结构和功能获得更深入的了解。

最后，还应该提及，近代仪器在解释自由基反应历程的错综复杂事物中所起的作用。这些有力的工具，如气相色谱、质谱、核磁共振(n.m.r.)和顺磁共振(电子自旋共振)已使二十年前意想不到的详细和精密的分析方法成为现实。新的研究途径仍然继续敞开，涌现新知识的洪流，始终不息。

2

自由基的检定

除了天然的自由基(例如 O_2 或 NO)和那些由于共振稳定的自由基外,一般自由基是非常活泼的,仅能瞬时存在。目前已经设计了许多检定和鉴定自由基的方法,包括捕集法、化学分离法和用分光镜的直接检定法。

2.1 化学方法

化学反应中的自由基中间体,通常具有非常高的活性,因此不能用物理方法进行分离或检定。但是它们的瞬时存在,具有高度的亲和力,可以用和它们化合生成稳定产物的试剂进行捕集,对这些稳定产物能进行分离,并加以鉴定。例如,在用碳烯作为捕集剂的情况下,如果会生成环丙烷,则可推断它含有碳烯中间体。同样,在自由基反应中加入甲苯,就会使中间体自由基夺取甲苯的 α -氢原子,生成较稳定的苄基自由基。苄基自由基将持续存留在反应体系中,直至它们二聚生成二苄基为止。二苄基是一个易于鉴定的产物。如果并不生成这种捕集产物,则看来似乎并不象含有中间体自由基。但是,仍然不能排除含有中间体自由基的可能性。

通常,从化学反应所得产物的性质便可提供反应是否包含自由基的线索,一般,均裂反应会从夺氢、加成、二聚、碎裂和其他过程中生成许多产物,经过对产物的仔细分析,则往往