

有机化学中的电子转移反应

YOUJI HUAXUE ZHONGDE DIANZI ZHUANYI FANYING

丁辰元 编著

首都师范大学出版社



有机化学中的电子转移反应

丁辰元

编著

定价

5.00元

封面设计：王征发

责任编辑：赵永明

ISBN 7-81039-461-4



9 787810 394611 >



有机化学中的 电子转移反应

丁辰元 编著

首都师范大学出版社

(京)新208号

图书在版编目(CIP)数据

有机化学中的电子转移反应/丁辰元编著.-北京:首都师范大学出版社, 1994.10

ISBN 7-81039-461-4

I.有… II.丁… III.有机化学-电化学反应 IV.0621.25

中国版本图书馆CIP数据核字(94)第08407号

首都师范大学出版社

(北京西三环北路 105 号	邮政编码 100037)
北京昌平兴华印刷厂印刷	全国新华书店经销
1994年10月第 1 版	1994年10月第 1 次印刷
开本: 850×1168 1/32	印张:
字数: 154	印数: 0,001—1,500册
定价:	5.00 元

前 言

自本世纪四十年代开始,关于电子转移过程的研究逐渐发展。近年来,无论是在无机体系、有机体系,还是在生物体系;无论是在实验方面,还是在理论方面,都取得了令人瞩目的成就。其突出的标志是:1983年, H. Taube因在金属络合物中电子转移反应机理的研究,获诺贝尔化学奖;1992年, R. A. Marcus 又因创立和发展电子转移反应理论获诺贝尔化学奖。电子转移过程已经成为化学研究的前沿课题之一。

本书侧重讨论有机化学中的电子转移过程,包括理论问题,研究方法,代表性的反应及电子转移过程的应用。也注意了介绍我国研究工作者在这方面的工作和成绩。

承蒙邢其毅教授、邹宪法教授、俞凌肿教授、吴永仁教授认真审阅书稿,提出了不少宝贵的意见和建议,谨致诚挚的谢意。限于水平,书中可能还会有一些错误和不足,欢迎读者批评指正。

作者 1994.3

目 录

一 引言.....	(1)
二 内界机理和外界机理.....	(7)
1. 有机分子单电子转移的一般特征.....	(7)
2. 内界机理和外界机理.....	(9)
2.1 外界机理	(11)
2.2 内界机理	(14)
2.3 有机化学中的电子转移过程	(17)
三 研究电子转移过程的实验方法.....	(22)
1. 用ESR谱检测自由基.....	(22)
2. 自由基中间体的捕捉.....	(24)
3. 立体化学.....	(27)
4. 预期的自由基产物生成.....	(30)
5. 与确定的电子转移反应作比较.....	(30)
6. 化学发光.....	(33)
7. 光激发.....	(34)
8. 电荷转移络合物的出现.....	(34)
9. 动力学方法.....	(34)
四 有机化学中的电子转移反应.....	(39)
1. 有机物和无机非金属物种间的反应.....	(39)
1.1 含氧物种	(39)
1.2 含硫物种	(40)
1.3 含氮物种	(41)
1.4 含卤物种	(42)
1.5 其他	(44)

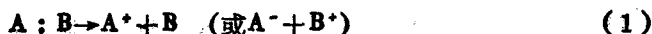
2. 有机物和金属离子物种间的反应	(44)
2.1 单电子试剂和双电子试剂	(44)
2.2 外界机理的实例	(47)
2.3 特殊体系	(49)
3. 有机物种间的电子转移反应	(55)
3.1 芳香族硝化反应	(56)
3.2 格氏试剂与酮的反应	(57)
3.3 锂、铝氢化物作为电子转移试剂	(62)
3.4 芳香酮被醇铝还原	(63)
3.5 脂肪族RX与亲核试剂的反应	(67)
3.6 醇醛缩合反应	(69)
3.7 克莱森缩合反应	(71)
3.8 康尼查罗反应	(72)
3.9 过氧化物衍生物作为电子转移试剂	(75)
3.10 碱金属、碱土金属作为电子转移试剂	(77)
4. 生物体系中的电子转移反应	(80)
五 电子转移催化反应	(84)
1. 自由基链式亲核取代反应($S_{RN}1$ 反应)	(85)
2. $S_{RE}2$ 机理	(103)
3. $S_{OE}1$ 机理	(105)
4. $S_{ON}2$ 机理	(106)
5. 电子转移催化的重氮化合物的分解	(107)
6. 电子转移催化的环翻转	(108)
7. 电子转移催化的绕键旋转	(109)
8. 电子转移催化的周环反应	(110)
9. 电子转移催化的张力杂环反应	(111)
10. 电子转移催化的有机金属化合物的反应	(112)
六 电子转移反应和极性反应的联系	(116)
1. 如何区别两种历程	(117)

2. 影响反应机理的主要因素.....	(122)
2.1 立体位阻	(122)
2.2 反应物的电子结构	(123)
2.3 电子供体的电离电位(IP_D)和电子受体的 亲电性(EA_A)	(124)
2.4 D-A键的强度	(124)
2.5 D^+ 和 A^- 的离域程度	(124)
七 电子转移反应的理论.....	(126)
1. Marcus理论的物理模型	(126)
2. Marcus方程式	(128)
3. 电子转移反应的速率表示式.....	(130)
3.1 不可逆电子转移反应	(130)
3.2 可逆电子转移反应	(133)
4. Marcus反转区	(135)
5. 用自交换反应数据计算电子转移反应速率.....	(140)
6. Marcus理论的应用	(142)
6.1 关于 E° 和 λ 值	(142)
6.2 应用Marcus方程的实例	(145)
八 外界电子转移反应的应用.....	(157)
1. 电子转移反应的合成应用.....	(157)
2. 光化学燃料的生产.....	(161)
3. 化学发光.....	(165)
4. 有机导体.....	(167)
4.1 阳离子基盐	(167)
4.2 电子转移氧化或还原的高聚物	(168)
5. 木浆和电子转移.....	(170)
6. 毒性和电子转移.....	(172)
7. 有机物的降解机理.....	(172)
九 电子转移化学的新进展.....	(174)

1. 空穴催化的Diels-Alder反应(176)
2. 烯炔的空穴催化二聚环丁烷化.....(183)
3. 空穴催化的环丙烷化反应.....(186)
4. 空穴催化的 σ -迁移反应(186)
5. 空穴催化的生物和模拟生物周环反应.....(188)

一 引 言

有机化学传统上从反应机理的角度，将有机反应分为离子型反应和自由基反应两大类。这是基于共价键的两种断裂方式：异裂和均裂。离子型反应通过共价键异裂，产生离子进行（式1）；自由基反应通过共价键均裂，产生自由基进行（式2）。



离子和自由基都是活性中间体。现在已经有一系列手段，用以对这些活性中间体以及两大类反应机理进行研究。

还有一类有机反应，没有通过上述活性中间体，而是通过一个四或六中心的过渡状态，使电子重新组合来进行的。这种协同完成的多中心反应，称为周环反应。例如，丁二烯和乙烯之间的Diels-Alder反应（式3）



周环反应机理研究在1965年Woodward-Hoffmann提出分子轨道对称守恒原理以来有了很大发展。

异裂的离子型反应和多中心的周环反应，都被认为是双电子或在更一般的意义上说是偶电子转移过程。通常在图示中用弯箭头来表示这种电子转移。

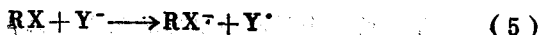
事实上，很多有机反应还有另外的途径，那就是单电子转移（Single Electron Transfer, SET）。

单电子转移过程是由单电子转移引发（式4），形成离子自由

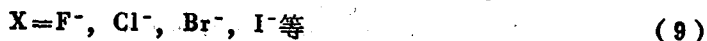
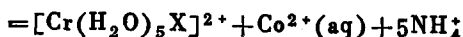
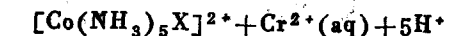
基中间体，然后按自由基历程进行的



反应。通常单电子转移是从亲核试剂转移到底物。例如，六十年代Kornblum、Russell和Bunnett等^[1]提出了著名的 $S_{RN}1$ 机理——单分子自由基亲核取代反应(式5-8)

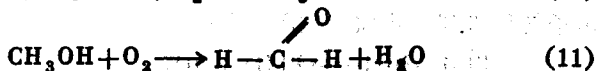


步骤(5)是从亲核剂 $Y^{\cdot}$ 到底物 RX 的单电子转移，生成阴离子基 $RX^{\cdot}$ 。步骤(6)是该阴离子基迅速离解得到自由基 $R^{\cdot}$ 。步骤(7)是自由基 $R^{\cdot}$ 与亲核剂 $Y^{\cdot}$ 反应生成阴离子基 $RY^{\cdot}$ 。 $RY^{\cdot}$ 在式(8)的链过程中作为单电子供体与底物 RX 反应，又得到阴离子基 $RX^{\cdot}$ ，同时生成亲核取代产物 RY 。这里 R 可以是脂肪族或芳香族， X 为离去基，如卤素。 $Y^{\cdot}$ 为适当的亲核剂。在缩写 $S_{RN}1$ 中 S 代表取代反应， R 表示反应具有自由基性质， N 表示亲核性， 1 表示类似于单分子型反应。单电子转移机理在无机化学中早已占有重要地位。许多氧化还原反应是经过这种途径进行的。例如式9所示 $Co(III)$ 和 $Cr(II)$ 络合物间的反应



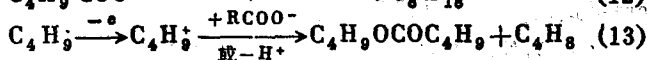
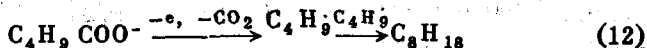
无机单电子转移反应的研究相当深入，已有专著出版^[2]。H. Tanabe因在金属络合物中电子转移反应机理的研究获1983年诺贝尔化学奖。但是，有机化学中的单电子转移反应，在相当长的时间内，并未受到重视，有机氧化还原反应就是一个例子。众所周知，氧化还原反应的本质是电子转移。从一个物种移走一个或数个电子称为氧化，反之，得到电子称为还原。对于式9中 Cr^{2+} ， Co^{3+} 这些金属离子等，电子转移很明确，这一定义显然十分适

合。但在说明有机反应中的氧化还原变化时，就不很明确了。例如甲醇与甲醛之间的氧化还原关系（式10，11）



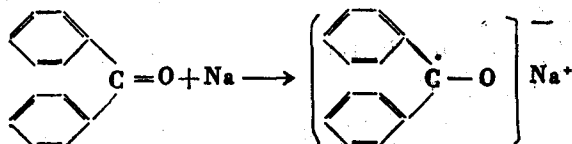
因此，常常用原子或基团的转移，例如氧原子、氢原子、氢负离子的转移来描述有机氧化还原过程。如一般教科书中所述，有机分子中加入氧或移去氢称为氧化，反之，加入氢或移去氧称为还原。

其实，人们很早就已经发现基于单电子转移的有机反应。例如，19世纪初，法拉第用醋酸盐进行电解实验时，就发现在阳极有一种有机气体生成。现在人们称醋酸盐电解反应为Kolbe反应。1854年，Kolbe发现在铂阳极戊酸盐氧化不仅分离出辛烷（他当时称为丁基），而且也分离出戊酸丁酯和丁烯。现在看来，这涉及自由基和碳正离子，如式12、13所示



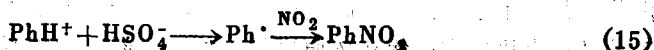
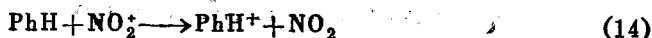
当然，在价键理论和电子激发的概念形成以前，人们是不可能提出电子转移的概念的。所以，有机电化学作为有机电子转移现象的重要源泉，在长时间内也只是经验性的。

自由基离子化学的早期发现之一是本世纪初Schlenk关于羰基离子基盐 R_2CONa 的研究^[3]。当金属钠和二苯甲酮在乙二醇二甲醚中反应时，得到蓝色物质。这是二苯甲酮阴离子的钠盐



1940年左右关于离子基在氧化还原机理中的反应性能的研究已经

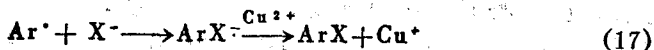
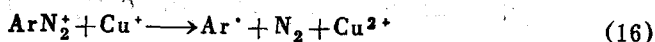
出现。例如Dimroth^[4]关于醛和易氧化的有机分子间作用的研究。本世纪四十年代是有机电子转移化学的活跃时期。Weiss合成了第一个芳香烃自由基阴离子盐^[5]，Lewis报道了第一例光化学电子转移氧化^[6]。1943年，Kenner就提出了芳香硝化反应的电子转移机理如式14，15所示^[7]



Weiss将这一机理扩展到芳香卤化和磺化反应。显然，Kenner的机理与人们所熟知的Ingold等人的极性机理不同。

对传统的双电子机理的又一挑战出现在60年代。即Kornblum、Russell和Bunnett研究了电子转移催化的自由基链式亲核取代反应，提出了 $S_{RN}1$ 机理^[11]。这一类反应现在已有很多研究，而且范围不断扩大。

因为许多金属离子可以有不同的价态，人们很容易想到金属离子参与的有机氧化还原过程可能涉及单电子转移机理。一个经典的例子是Sandmeyer反应， Cu(I) 在反应中起重要作用。Waters用式16，17加以解释^[8]：



Kochi深入研究了金属离子氧化剂与烷基金属化合物或烃类之间的反应，确定了有机电子转移化学的许多问题，为此获得1982年美国化学会颁发的物理有机化学奖^[9]。Kochi工作的一个特点是用Marcus理论分析实验数据，结果表明这一在无机化学中已成功地被运用的理论，同样适用于有机电子转移过程，并使之条理化。Eherson在用Marcus理论处理有机电子转移过程方面也做了不少工作^[10]。

光化学是电子转移现象的又一丰富源泉，激发态可以作为强的电子转移氧化剂或还原剂起作用，从而开辟了有机化学的一个

新领域。

以上,我们简要地介绍了有机电子转移化学发展的脉络。时至今日,有机电子转移反应在基础和应用化学的许多领域都显示出其重要意义。如光化学,有机电极过程,有机金属化学,化学荧光,电子转移催化,离子基化学,辐射化学,生物电子转移,光能收集与贮存,有机导体,工业催化,煤化学等等。

在理论上,有人认为我们现在又回归到单电子机理的时代。Pross建议,单电子转移作为有机化学的基本过程,并提出了存在着在极性机理和单电子转移步骤之间整个机理谱的可能性^[11]。

有机电子转移化学在我国已受到有机化学工作者的关注。离子基化学和单电子转移反应在教科书中已有反映^[12]。近年来已有多篇评论文章^[13]。研究工作也很活跃,下文中将有所介绍。

参 考 文 献

1. a. Russell, G.A., Danen, W.C., J. Am. Chem. Soc., 1966, 88, 5663; *ibid*, 1968, 90, 347
b. Kornblum, N., Boyd, S.D., Ono, N., J. Am. Chem. Soc., 1974, 96, 2580.
2. Cannon, R.D., "Electron Transfer Reaction" Butterworths, London, 1980
Taube, H., "Electron Transfer Reaction of Complex Ions in Solution" New York and London, Academic Press 1970
3. Schlenck, W., Ber. dtsch. Chem. Ges., 1911, 44, 1182
4. Dimroth, O., Angew. Chem., 1933, 46, 571
5. Weiss, J., Nature, 1941, 147, 512
6. Lewis, G., J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, 2801
7. Kenner, J., Nature, 1945, 156, 369
8. Waters, W.A., J. Am. Chem. Soc., 1942, 266
9. Kochi, J.K., Dull. Appl. Chem., 1980, 52, 571
J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 2928, *ibid*, 1984, 106, 3567,
ibid, 1984, 106, 7100
10. Ebersson, L., "Advanced in Physical Organic Chemistry" Vol. 18, P79 Ed by Cold, V., Bethell, D. Academic Press, London, 1982

- Ebersson, L. "Electron Transfer Reaction in Organic Chemistry" Springer, 1987
11. Pross, A., Acc.Chem.Res.1985, 18, 212
 12. 东北师范大学等 "有机化学" 下册, P42, 高等教育出版社, 北京, 1986
俞凌翥, "基础理论有机化学" P97, 人民教育出版社, 北京, 1981
王积涛, "高等有机化学" P307 人民教育出版社, 北京, 1980
高振衡, "物理有机化学" 上册, P196, 人民教育出版社, 北京, 1982
 13. 赵成学, 蒋锡夔, 有机化学, 1983, 44, 466
陈庆云, 有机化学, 1984, 45, 165
夏炽中, 陈兆斌, 化学通报, 1986, 7, 20
沈玉金, 有机化学, 1988, 49, 381
龚跃法, 赵成学, 有机化学, 1988, 49, 481
陈兆斌, 张昭, 夏炽中, 有机化学, 1991, 52, 113
龚跃法, 有机化学1991, 52, 360
郭庆祥, 王隼, 刘有成, 化学通报, 1993, 8
张宝文, 佟振合, 吴世康, 大学化学, 1993, 8, 1

二 内界机理和外界机理

1. 有机分子单电子转移的一般特征

通常，在供体和受体之间发生的电子转移是很快的过程，比

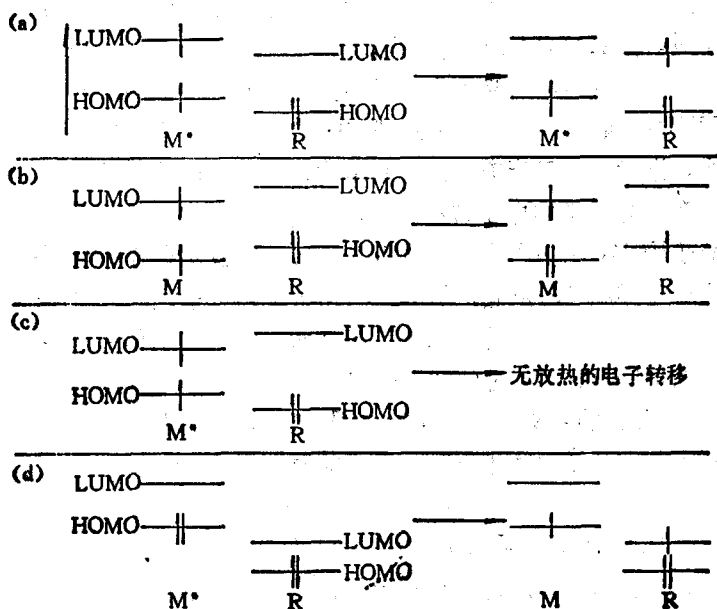


图2.1 两个分子M和R之间电子转移的热力学

(a) M是电子激发态，电子供体

(b) M是电子激发态，电子受体

(c) 电子激发态M和R之间不可能发生放热的电子转移

(d) 基态M是电子供体

核移动要快得多(10^{-13} 秒和 10^{-16} 秒)。所以,在电子转移时,没有机会出现能量变化——增加或减少。这样,将失去电子的供体轨道能级与将进入电子的受体轨道能级必须相同,而且它们在电子开始转移时必须相同。因为在电子转移时没有发生核重组的时间,而核重组是可以改变能级的。那么,是否电子转移就只在基态轨道能级严格匹配的供体和受体之间发生呢?事实并非如此。电子转移确实只在互相匹配的能级间发生,但是,这种匹配是通过供体和受体二者在电子转移之前的键重组和溶剂重组而实现的。正是这种重组,造成了电子转移的活化能垒。

因为随着过程放热的增加,活化能垒降低。所以,激发态与基态分子之间的电子转移,比两个基态分子之间的电子转移更为常见。图2.1可以说明这一点。

图2.1(a)中,激发态分子半充满的LUMO比基态分子空的LUMO能量高,从激发态到基态的电子转移是放热的。图2.1(b)中,激发态分子半充满的HOMO比基态全充满的HOMO能量低,向激发态分子电子转移放热。只有在图2.1(c)的状态:激发态分子HOMO比基态分子HOMO能量高,而激发态分子LUMO比基态分子LUMO能量低,从而基态和激发态分子之间的电子转移是吸热过程。当两个分子都处于基态时,则只当供体的HOMO较受体的LUMO能量高时(图2.1(d)),电子转移才是放热的。

图2.1的意义可以用两个方程式定量地说明。当电子转移在两个基态分子之间进行时,自由能改变用式1表示

$$\Delta G^0 = E(D/D^+) - E(A^-/A) \quad (1)$$

式中 $E(D/D^+)$ 是供体的氧化电位,而 $E(A^-/A)$ 是受体的还原电位。只有当受体的还原电位比供体的氧化电位大时, ΔG^0 才是负值。

当一个分子处于激发态时,用Weller方程式表示(式2)

$$\Delta G^{0*} = E(D/D^+) - E(A^-/A) - E_{00} \quad (2)$$

式中 E_{00} 是激发分子的激发能。因为 E_{00} 是正值,所以当对于相