

科学 专著丛书

中国

有机氟化学研究

ORGANOFLUORINE
CHEMISTRY
IN CHINA

黄维垣 主编

上海科学技术出版社

科学 专著丛书

中国有机氟化学研究

黄维垣 主编

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书主要介绍近年来我国有机氟化学学术性研究的进展情况,全书共 10 章,每章扼要地综述了作者在各个研究专题中进行的比较系统的研究成果,并辅以必要的背景材料,执笔者都在氟有机化学或有关学科进行了多年研究工作,所以这些内容也体现了氟有机化学在我国生根发展的概况。

本书可供从事有机化学科研和教学人员,以及研究生、大学高年级学生阅读参考。

责任编辑 计 斌

科学专著丛书

中国有机氟化学研究

黄维垣 主编

上海科学技术出版社出版、发行

(上海南京东路 450 号)

新华书店上海发行所经销 江苏如东印刷厂印刷

开本 787×1092 小 1/16 印张 22 插页 4 字数 353,000

1996 年 11 月第 1 版 1996 年 11 月第 1 次印刷

印数 1-1,200

ISBN 7-5323-3742-1/O·186

定价: 40.00 元

本书编撰人员名单

- 蒋锡夔 孙思汛(第1章)
计国桢(第2章)
黄耀曾 李基森(第3章)
沈延昌(第4章)
陈庆云(第5,6章)
胡昌明 卿凤翎 邱遥龄(第7章)
黄维垣 吕 龙(第8章)
黄维垣 张汉忠(第9章)
徐元耀 金富强(第10章)

《科学专著丛书》序

如果说科学研究论文是创造性科学工作的发表性记录,那末科学技术学术专著则是创造性科学工作的总结性记录。前者注重的是优先权,后者注重的是系统化。

在大量科学研究的基础上,对一个专题或一个领域的研究成果,作系统的整理总结,著书立说,乃是科学研究工作不可少的一个组成部分。著书立说,既是丰富人类知识宝库的需要,也是探索未知领域、开拓人类知识新疆界的需要。特别是在科学各门类的那些基本问题上,一部优秀的学术专著常常成为本学科或相关学科取得突破性进展的基石。所以,科学技术学术专著的著述和出版是一项十分重要的工作。

近20年来,中国的科学事业有了迅速的发展,涌现了许多优秀的科学研究成果,为出版学术专著提供了坚实的基础。值此20世纪90年代,在出版学术专著方面,中国的科学界和出版界都在抓紧为本世纪再加些积累,为迎接新世纪多作些开拓。我高兴地看到,作为这种努力的一个部分,《科学》杂志的出版者——上海科学技术出版社推出了这套《科学专著丛书》。

上海科学技术出版社是科学技术界熟悉和信赖的一家出版社,历来注重科学技术学术专著的出版。《科学》杂志的编者组织编辑学术系列丛书,也不是第一次。在本世纪三四十年代,就曾推出过《科学丛书》,其中不乏佳作,对当时的学术研究起了很好的作用。

《科学》在中国是一份历史最长的综合性科学刊物,80年来与科学技术界建立了广泛的密切联系。现在推出的这套《科学专著丛书》正是这种

联系的产物。我相信,加强这种联系,著者与编者、出版者,科技界与出版界共同努力,精心选题,精心编辑,精心出版,一定能使这套专著丛书反映出中国科学技术研究的最新水平,为本世纪多留下几本中国学者的优秀专著,为迈向新世纪多铺下几块引路的基石!

周光召

(《科学》杂志编委会主编)

1994年8月

本书序

我国的有机氟化学研究始于 50 年代后期,当时是为了满足建设的需要。经过 30 余年的努力,我国已经能够生产许多含氟产品,如氟塑料、氟橡胶、氟里昂、含氟表面活性剂、含氟油脂、氟碳代血液等等。回顾我国氟化学的发展,大体可分为三个阶段。初期是集中力量建立氟技术,合成含氟单体及聚合物(如四氟乙烯、六氟丙烯、偏氟乙烯及其聚合物和共聚物)和致冷剂,并进行小批量生产。其后与化工部门一起扩大产量和增加品种。同时,氟化学也迅速伸展至其他领域,如含氟表面活性剂、特种含氟油、氟碳代血液、含氟医药农药。氟化学的基础研究实际上开始于 70 年代后期。本书所收集的资料,便是第三阶段工作的汇集。应该强调的是,本书的每一章内容,并不是在这一方面的国内外工作的综述,而是突出我们自己的成绩,只有在必要时,才引用国外相关文献。我们所谓第三阶段工作的汇集,并不意味着与第一、二阶段的工作没有联系,相反,却是“任务带学科”的“产物”。如第 1,2 章(有机氟化物反应中某些有用规律性概念及非自由基型反应的反应规律,若干含氟有机化合物的反应)便是多年来对含氟烯烃和含氟卤代烃与亲核试剂反应研究的总结。利用金属和非金属对含氟化合物的作用,可方便地合成各种新的含氟化合物。这便是第 3 章过渡金属催化氟化物的一些反应和第 4 章含氟膦叶立德及其盐的化学新进展的内容。通过多种途径使全氟卤代烃进行单电子转移反应(第 5 章全氟碘代烷的单电子转移反应、第 7 章氧化还原体系在有机氟化学中的应用)显示出在机理研究中有有机氟化物是极好的电子受体。独特而有用的亚磺化脱卤反应(第 8 章)及其相关的全氟烷基亚磺酸盐及其磺酰卤的化学(第 9 章)是合成全氟磺酸及其衍生物的总结。二氟甲基化和三氟甲基化(第 6 章)和应用含三氟甲基的砌块合成含氟有机化合物(第 10 章)的目的是为将二氟甲基,三氟甲基引入有机化合物提供了好的方法。本书

的出版固然是汇聚以往的成绩,更重要的是为了激励同行,奋发进取,使我国氟化学在世界上始终占有一席之地。

黄维垣

1996年5月 上海

目 录

《科考专著丛书》序

本书序

第 1 章	有机氟化物反应中某些有用的规律性概念及非自由基型反应的反应规律	[1]
§ 1.1	氟原子的各种电子效应	[2]
§ 1.2	规律假设的基本内容	[4]
§ 1.3	亲电试剂正面进攻 F 原子造成的 C—F 键的异裂	[5]
§ 1.4	由于 β -电子对的背面进攻造成的 C—F 键的断裂	[8]
§ 1.5	多氟或全氟型烯烃加成反应的定位问题	[18]
§ 1.6	α -氟代效应对全氟环氧化合物的开环反应定位选择性的影响	[20]
§ 1.7	含氟化合物的其他特殊性	[24]
	参考文献	[25]
第 2 章	若干含氟有机化合物的反应	[29]
§ 2.1	全氟及多氟型氟卤烷与亲核试剂的反应	[29]
§ 2.2	全氟和多氟酰基过氧化物的合成、热分解和单电子转移反应	[38]
	参考文献	[47]
第 3 章	过渡金属催化氟化合物的一些反应	[51]
§ 3.1	π -二芳烃铬(0)催化氟烯烃、氟炔烃的聚合	[51]
§ 3.2	镍族金属催化氟化合物的一些反应	[62]
	参考文献	[69]
第 4 章	含氟磷、胂叶立德及其盐的化学	[73]
§ 4.1	应用分子内 Wittig 反应合成带有官能团的含氟炔类化合物	[74]
§ 4.2	含氟 β -酮基磷盐用于合成多官能团的含氟化合物	[88]
§ 4.3	含氟叶立德阴离子在有机合成中的应用	[100]

§ 4.4 有机钾盐的消去反应在有机合成中的应用	[104]
参考文献	[108]
第 5 章 全氟碘代烷的单电子转移反应	[111]
§ 5.1 全氟烷基碘在铜催化下与不饱和受体的 SET 反应	[112]
§ 5.2 在锌催化下与烯烃的反应	[119]
§ 5.3 在镁催化下与烯烃的反应	[120]
§ 5.4 在钨催化下与烯烃的反应	[121]
§ 5.5 在铂催化下与烯烃的反应	[123]
§ 5.6 在铈(II)、铈(II)配合物下与烯烃的反应	[123]
§ 5.7 在铁、镍等催化下与烯烃的反应	[125]
§ 5.8 除金属及过渡金属配合物引发外的一些反应	[125]
§ 5.9 氟烷基碘的 $S_{RN}1$ 反应	[129]
§ 5.10 光诱导下电子转移(PET)反应	[140]
§ 5.11 有关机理的讨论	[147]
参考文献	[149]
第 6 章 二氟甲基化和三氟甲基化	[153]
§ 6.1 二氟卡宾新前体	[153]
§ 6.2 羟基的二氟甲基化	[155]
§ 6.3 <i>N</i> -H 的二氟甲基化	[159]
§ 6.4 二氟卡宾对 H—X 和卤-卤的插入	[162]
§ 6.5 三氟甲基化	[163]
参考文献	[173]
第 7 章 氧化还原体系在有机氟化学中的应用	[175]
§ 7.1 氧化还原体系引发氟卤烃与重键的自由基加成 反应	[176]
§ 7.2 氧化还原体系引发氟卤烃与羰基的亲核加成反应 ..	[195]
§ 7.3 关于氧化还原体系引发氟卤烃反应的一些思考	[199]
参考文献	[201]
第 8 章 亚磺化脱卤反应	[203]
§ 8.1 亚磺化脱卤反应的发现	[204]
§ 8.2 连二亚硫酸钠——最为有效的亚磺化脱卤试剂	[205]
§ 8.3 亚磺化脱卤试剂体系的形成	[210]
§ 8.4 亚磺化脱卤反应的机理研究	[215]

§ 8.5 亚磺化脱卤体系在有机合成中的应用	[216]
参考文献	[260]
第 9 章 全氟烷基亚磺酸盐及磺酰卤的化学	[269]
§ 9.1 全氟烷基亚磺酸盐的合成及反应研究	[269]
§ 9.2 全氟烷基磺酰溴、碘的反应研究	[289]
参考文献	[301]
第 10 章 应用含 CF₃ 基团的砌块合成含氟有机化合物	[305]
§ 10.1 含 CF ₃ 基砌块作为合成含氟化合物的中间体	[307]
§ 10.2 3,3,3-三氟-2-重氮丙酸乙酯	[310]
§ 10.3 三氟异丙烯基锌试剂	[321]
§ 10.4 三氟乙酰基三苯基硅烷	[329]
参考文献	[337]

第 1 章 有机氟化物反应中某些有用的规律性概念及非自由基型反应的反应规律

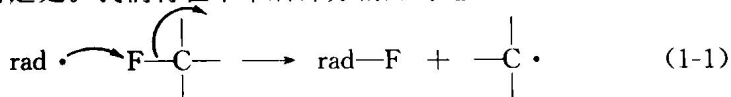
一挥手,21 世纪就在眼前。回头看百年,有机氟化学工作者们不禁感叹万千! Swarts 的基础研究,30 年后即开始导致氟利昂型化合物的应用。原子能等工业的需要,又大大促进了含氟材料的研制和生产。想当年,氟利昂曾被誉为理想的冷冻剂、喷雾动力剂,不愧为我辈心目中的天之骄子。看今朝,它们已成为破坏臭氧层的罪魁祸首! 岂不是,早知今日,何必当初?

不然,事物变化多因素,贵在寻其规律。不妨马后一炮:如果数十年前,我们对有机氟化合物(例如氟利昂)的物性和反应进行了更多的基础研究(例如其气相自由基反应及其动力学),也许我们早就预见今日之“灾难”,并换上了无害之代用品了。

因此,我们欲与有机氟化学的同仁们借本章园地讨论一些规律性的东西^[1],无非是想抛一砖而引百玉也。

本章标题突出的是非自由基型反应的反应规律的概述。为什么不包括自由基型反应呢? 主要是在 50 年代末、60 年代初我们提出规律设想时,目的在于把当时大量文献的全部事实整理成有指导性、预见性的规律。对于非自由基型反应我们找到了这些规律,并解释了当时文献中不少未经合理解释的实例(见后文)。这些规律,经过 30 年大量实践的检验,已被证明是基本正确的。我们深信这些规律概念加上本文将提及的新的补充,对广大有机氟化学工作者,特别是初学者,将是很有用的。另一方面,就当时看来,对自由基型反应而言,除了 C—F 键特别强而难于均裂以及 α -氟代效应(见后文)之外,有机氟化物的自由基化学似乎并没有太多独特有趣之处。具体来说,当时觉得值得强调的只是:在一般条件下(如温度

小于 150℃), 一般自由基 $\text{rad} \cdot$ 是没有能力参与下列攫氟反应的[式(1-1) $\text{S}_{\text{H}}2$ on F 或 F-atom abstraction]。实际上, 全氟或多氟烯烃的自由基反应也有其独特之处。我们将在本章后部分稍加讨论。



除了本章要讨论的离子型、多中心型、自由基型反应继续受到重视之处, 近 20 余年来有机氟化物化学的热点, 却主要是涉及单电子转移、金属有机催化、亲卤进攻、含氟卡宾等方面。我国的黄维垣、陈庆云、胡昌明等教授都做出了杰出、重要的贡献, 特别是亚磺化脱卤反应的发现及其系统细致研究, 更是氟化学界无人不知, 为国争光的工作。因此, 希望读者细读本书其他各章。

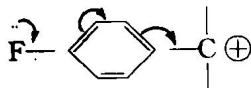
§ 1.1 氟原子的各种电子效应

1.1.1 极性电子效应

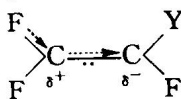
多少年来, 许多有关教科书都会提到, 氟的特色是其极性电子效应 (polar electronic effect) 之双重性或两面性, 即: ①源于其极大电负性而产生的吸电子场或诱导效应; ②源于其 p-未共享电子对而产生的共轭性给电子效应。实际上, 后者又可一分为二, 这点教科书并不经常提到。其一为 p-电子对对空轨道的反馈, 如 **1** (CF_2 卡宾) 和 **2** 所示; 其二则为氟之 p-电子对与 α, β -位 π -电子对之间的相互排斥^[2], 如 **3** 所示。可以设想, 正是这一种排斥决定了 π -电子云的移动或极化方向, 而此极化方向又决定了亲核试剂的进攻地位(见后文氟烯亲核加成的定位选择性问题的)。



1



2



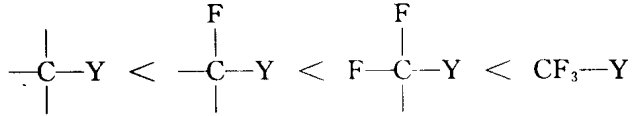
3

($\text{Y} \neq \text{OR}, \text{NR}_2$ 等)

1.1.2 α -氟代效应

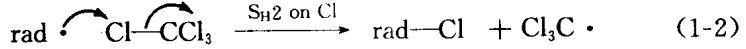
除上述氟原子的极性效应外, 在有机氟化学中还有一个非常重要和

基本的概念,那就是 α -氟代效应。说起来很简单(要解释清楚却很困难),那就是:一般来说,一根 C—F 键能使其 α -位 C—Y 键更强,Y 主要是 F, O, Cl 等原子,而两根 α -C—F 键的作用更大,三根 α -C—F 键就最大。换言之,下列 C—Y 键的均裂键能往往按下列顺序递增。



例如,当 Y=F 时,其键能(kJ/mol)分别为 CH_3F (456.1), CH_2F_2 (510.4), CHF_3 (535.6), CF_4 (542.7)^[3]。

α -氟代效应的概念可以帮助我们组织、联系和理解大量涉及有机氟化学的事实。例如,我们由此可以估计, CF_4 可能是热稳定性最高的有机分子之一。又如,做自由基反应或聚合的人都知道,用 CCl_4 或 CHCl_3 做溶剂往往不合适,因为它们 C—Cl 键会受到自由基 $\text{rad}\cdot$ 的进攻,即会发生下列攫氯反应(chlorine-atom abstraction 或 $\text{S}_{\text{H}2}$ on Cl)而使反应体系复杂化,见式(1-2)。

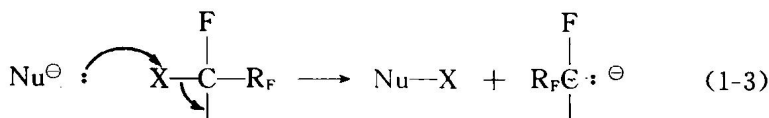


但 F-113,即 $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$,却是一个很好的做自由基反应的溶剂。说明一般自由基难于迎面进攻 F-113 中的氯原子,即一个 α -氟就能使 C—Cl 键有所增强。

在自由基化学中,几乎所有的已知取代基(Y)都能使 α -位的自旋(spin)或孤电子离域或稳定化(stabilization by spin-delocalization),这一特性之本质也不会因为同一碳上的 C—Y 键数目的改变而改变。在此问题上,氟原子又独树一帜。多年前我们曾大胆猜测:一根 α -C—F 键可能使甲基的自旋($\text{FCH}_2\cdot$)稍稍稳定化,而三根 α -C—F 键则可能使相应甲基($\text{CF}_3\cdot$)的自旋反稳定化(destabilizing),以后用五年的细致工作证明了下列各甲基的稳定性顺序为^[4]: $\text{CF}_3\cdot < \text{CH}_3\cdot < \text{FCH}_2\cdot < \text{F}_2\text{CH}\cdot$ 。换言之,对 α -自旋来说,氟原子取代效应的本质真的随 C—F 键的数目而发生了倒转!至今我们还没有找到这种倒转的他例。上述事实也可帮助我们理解,要均裂断去 CF_4 中的第一根 C—F 键(即 $\text{CF}_4 \longrightarrow \text{CF}_3\cdot + \text{F}\cdot$)将是最困难的。

值得指出的是,由于 α -氟代效应不但使 α -C—X (X=Cl, Br 等)键增强,同时也使 C—X 键的极化度减小,并使整个分子(如 $\text{R}_\text{F}\text{---CF---X}$,

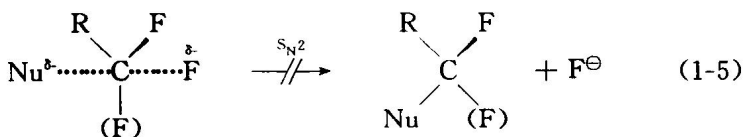
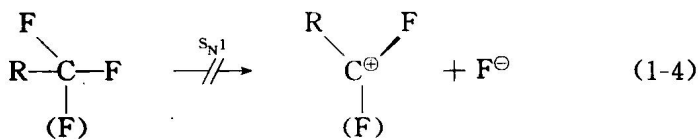
R_F 为全氟全卤型烷基) 的接受电子能力增加。因此,像后文所讨论的全氟型 C—F 键的反应规律所指出的一样,全氟全卤型的 C—X (X 为卤素) 键也往往不能参与 S_N1 或 S_N2 型反应。但它们却往往乐于参与向卤素正面进攻的亲卤反应,见式(1-3),或参与单电子转移^[1c,4b]。请读者细阅本书其他有关章节。



应该着重指出的是,上述 α -氟代效应是一般所讲的 α -氟代效应,它是针对 $\alpha\text{-C}-\text{Y}$ 键的均裂键能而言的。另外还有一种本质上是极性电子效应的 α -氟代效应,也可归类于 α -氟代效应,如前述 α -氟代对碳正离子的反馈或稳定化作用(见 1 和 2)。在后文讨论环氧化物化学时,我们将同时运用这两种 α -氟代效应概念。

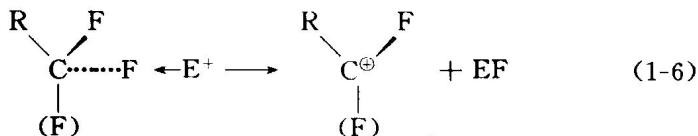
§ 1.2 规律假设的基本内容

在一般反应条件下(例如,温度在 120~150℃ 之间),由于 C—F 键固有的强度, α -氟代效应以及其他 C—F 键的空间屏蔽效应等因素的作用,多氟和全氟 C—F 键和其他类型的碳—卤键之间,在化学特性上有突出的差别。除了表现在高度的化学稳定性和热稳定性外,多氟和全氟型饱和化合物的 C—F 键(以后简称 C—F 键)既不能参与自发的 S_N1 反应,见式(1-4),也不能参与 S_N2 反应,即亲核试剂不能通过背面的进攻(back-side attack)造成 C—F 键的异裂,见式(1-5)。

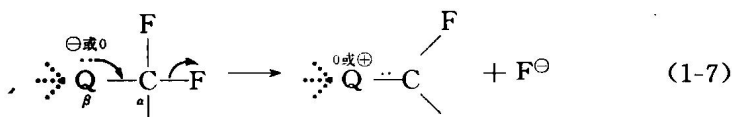


因此, C—F 键的异裂一般只在下述两种情况产生:①由亲电试剂正面(或侧面)进攻 F 原子造成 C—F 键的异裂或部分异裂,从而导致阳离子

型反应,见式(1-6),或多中心型(协同或分步)反应;②出现了“ β -电子对”规律可以生效的条件,在形式上可以看作是 β -电子对可以从背面进攻所造成的 C—F 键的异裂的条件,见式(1-7)。



R = 饱和基团; E^+ = 亲电试剂



§ 1.3 亲电试剂正面进攻 F 原子造成的 C—F 键的异裂

与其他含卤化合物相比,多氟和全氟化合物由于要实现真正的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 型反应极为困难,则正面(或侧正面)进攻型的反应在此便显得更为重要,这一观点对合成方法的研究和有机氟化合物反应的研究可能有用。

在一般条件下, F 原子以正离子形式(F^+)出现的可能性几乎为零,因此,只能由一亲电试剂正面进攻 F 原子从而促使 C—F 键通过两种途径断裂,其一为离子型反应,即氟原子带一对电子离去,留下的碳原子以阳离子(C^+)形式存在,其二为多中心(协同或分步)型反应。

1.3.1 离子型反应

根据 α -氟代效应可以猜测全氟型 C—F 键的均裂强度以下述顺序递增: $(\text{R}_{\text{F}})_3\text{C—F} < (\text{R}_{\text{F}})_2\text{CF—F} < \text{R}_{\text{F}}\text{CF}_2\text{—F} < \text{CF}_3\text{—F}$; 而根据氟对空轨的供电子对反馈作用则可猜测全氟型碳阳离子的稳定性次序可能是 $\text{CF}_3^+ > \text{R}_{\text{F}}\text{CF}_2^+ > (\text{R}_{\text{F}})_2\text{CF}^+ > (\text{R}_{\text{F}})_3\text{C}^+$ 。因此,要预测各类全氟

C—F 键异裂的难易程度是不太有把握的,但有一点可以肯定,即多氟或全氟型 C—F 键形成碳正离子将远比其他 C—X 形成碳正离子困难,因此饱和多氟及全氟型 C—F 键不会自动异裂而参与 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应,它需要很强酸(质子酸或路易斯酸)的正面进攻(或侧面进攻),这就是 $\text{CF}_3\text{—}$ 及 $\text{—CF}_2\text{—}$ 基酸催化水解的本质。例如,它要求浓硫酸加热条

件下反应,见图 1-1。

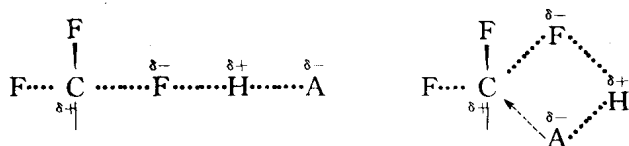
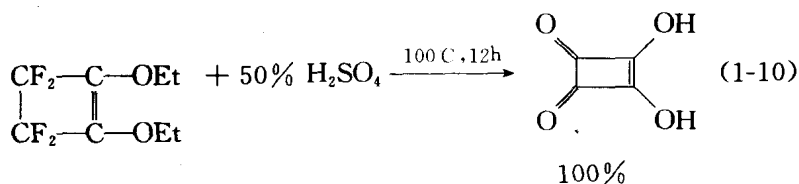
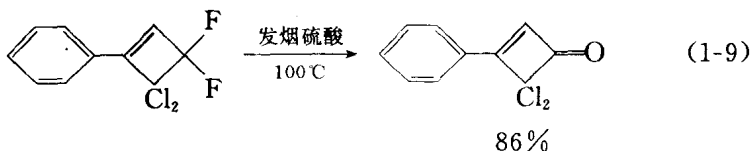
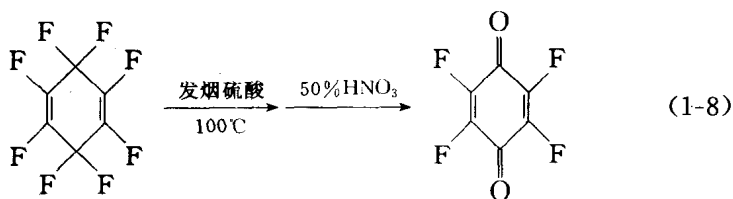


图 1-1 CF_3- 或 $-\text{CF}_2-$ 基酸的水解

而事实上并非所有的 CF_3- 或 $-\text{CF}_2-$ 基在一般条件下经强质子酸催化就能水解,这一反应一般也需要 β -电子对的存在,例如 β - π 键,来促进水解的进行。早在 50~60 年代就已有例子^[5],如式(1-8)^[6], (1-9)^[7], (1-10)^[8]。以后的例子则不计其数,就不一一列举。



1.3.2 多中心协同或分步型反应

前面提到过多氟和全氟型碳正离子较难形成,同时由于 $\text{C}-\text{F}$ 键中带有未共用电子对的 F 原子具有对路易斯酸提供电子对的能力, F 原子还具有形成桥键的能力,以二配价形态出现于过渡态或中间体,因此在酸性试剂,特别是 Lewis 酸 MX_n ,如 AlX_3 , SbX_3 , SbX_5 等的作用下,多中心型的反应比离子型反应更容易实现。

Lewis 酸催化的卤交换反应的过渡态可能类似于式(1-1)(协同或分步)所示。