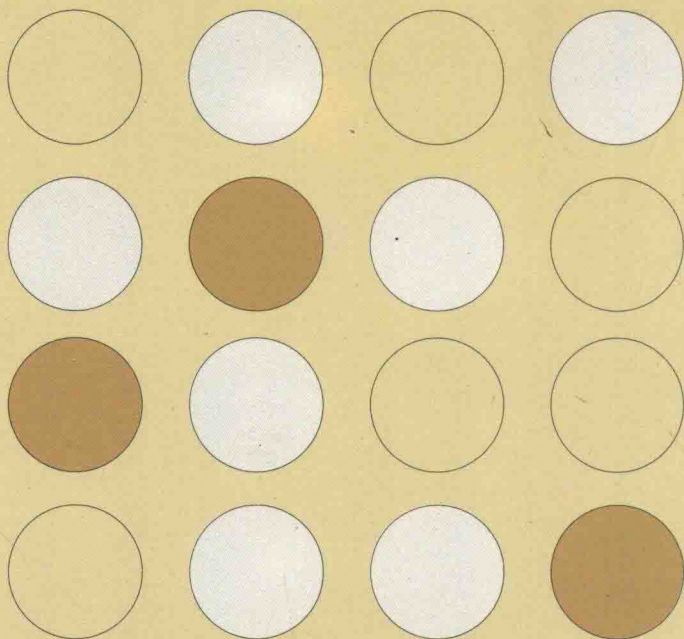


高等学校教材

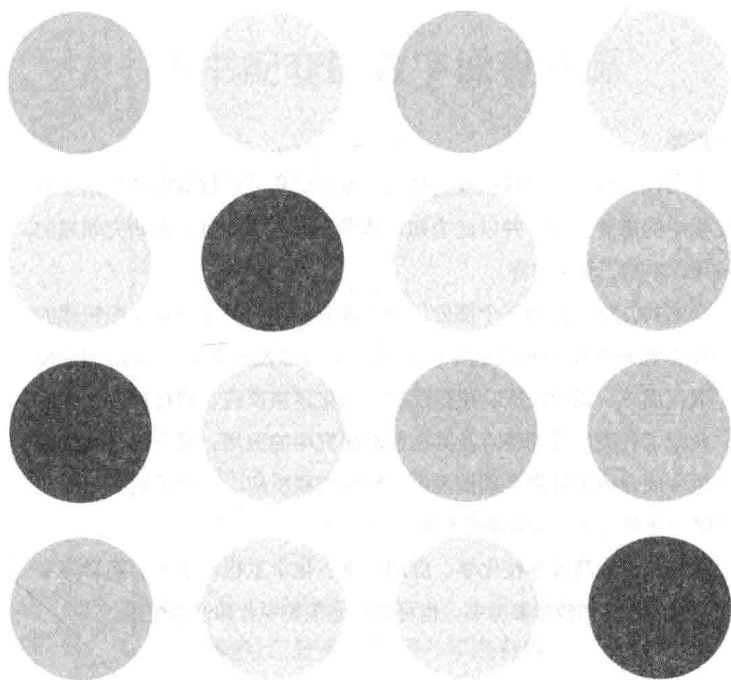


中级有机化学 ——反应与机理

吕萍 王彦广 编著

高等教育出版社

高等学校教材



中级有机化学 ——反应与机理

ZHONGJI YOUJI HUAXUE FANYING YU JILI

吕萍 王彦广 编著

高等教育出版社·北京

内容提要

本书以有机反应及其机理为核心,按不同反应机理编排和归纳了有机化学中的重要反应,并以此为知识体系,汲取了大量学科研究领域的新成果,丰富了教学内容。

全书共九章,分为三个部分。绪论部分着重介绍了理解反应机理的基础知识和研究反应机理的手段;第二部分以反应类型(包括加成反应、取代反应、消除反应、重排反应、氧化还原反应、周环反应)为主线,介绍了各类反应的特点及其在前沿研究中的应用;第三部分结合现代有机合成介绍了过渡金属催化的反应和串联反应。每章后附有习题,各节附有参考文献,可供读者参考。

本书可作为高等学校化学、应用化学、化学工程与工艺、药学等专业的本科生教材和教学参考书,也可供其他相关专业和读者使用。

图书在版编目(CIP)数据

中级有机化学:反应与机理 / 吕萍, 王彦广编著.

— 北京: 高等教育出版社, 2015.3

ISBN 978-7-04-041900-9

I. ①中… II. ①吕… ②王… III. ①有机化学—高等学校—教材 IV. ①O62

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第015948号

策划编辑 李颖 责任编辑 李颖 封面设计 张志奇 版式设计 张杰
插图绘制 郝林 责任校对 刘春萍 责任印制 田甜

出版发行 高等教育出版社
社址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印刷 三河市吉祥印务有限公司
开本 787mm×1092mm 1/16
印张 24
字数 580千字
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598
网址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
版次 2015年3月第1版
印次 2015年3月第1次印刷
定价 36.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物料号 41900-00

与本书配套的数字课程资源发布在高等教育出版社易课程网站，请登录网站后开始课程学习。登陆网站流程如下：

本书配套的数字课程资源 使用说明

1. 访问 <http://abook.hep.com.cn/1248761>
 2. 输入数字课程账号（见封底明码）、密码、验证码
 3. 点击“进入课程”
 4. 开始课程学习
- 账号自登录之日起一年内有效，过期作废。
使用本账号如有任何问题，请发邮件至：
zhangshan@hep.com.cn



中级有机化学——反应与机理

吕萍 王彦广 编著

用户名 密码 验证码 6086

使用说明

数字课程介绍

纸质教材

版权信息

联系方式

中级有机化学——反应与机理数字课程与纸质教材一体化设计，紧密配合。数字课程涵盖课程介绍、教学大纲、电子教案、全程教学录像等板块。充分运用多种形式媒体资源，极大地丰富了知识的呈现形式，拓展了教材内容。在提升课程教学效果同时，为学生学习提供思维与探索的空间。



用户名：输入教材封底的16位明码；密码：刮开“增值服务”涂层，输入16位暗码；输入正确的验证码后，点击“进入课程”开始学习。

前 言

有机反应是有机化学教学的核心内容和难点之一。经典的有机反应数量众多,而且随着有机化学学科的迅猛发展,新反应、新试剂、新方法不断产生,于是死记硬背这些反应便成为学生们的“苦差事”,而且教学效果往往不佳。因此,如何提高教学效率,让学生在较短的时间里掌握较多有机反应,并掌握学习有机反应的方法,成为有机化学教学改革的一项重要课题。2008年以来,我们为浙江大学化学、应用化学、化学工程、药学等专业已初步掌握有机化学基本知识的本科生开设了一门旨在提高有机化学基础的课程,即中级有机化学课程。该课程以有机反应及其机理为核心内容,按照不同的反应机理编排知识体系,且许多内容涉及学科发展前沿。多年的教学实践表明,这门课程能够有效地启发学生深入思考,能够帮助学生把大量零散的有机反应通过为数不多的反应机理进行归纳、分类和总结,起到了事半功倍的效果。本书正是在我们原有讲义的基础上,经过精心整理、修改和提高,并汲取了大量国际前沿领域新成果的基础上编写而成。

本书以反应机理的类型为主线,依次讨论了加成反应、取代反应、消除反应、重排反应、氧化还原反应、周环反应六大类经典反应类型。在此基础上,结合当代有机化学发展前沿,介绍了一些已得到广泛应用的过渡金属催化的有机反应。此外,作为应该了解的高效合成策略,本书还介绍了一些典型的有机串联反应。书中许多内容引自国内外新近研究成果,其中包括作者自己的成果,各章节均附有参考文献,以便读者查阅。

本书各章后附有习题,读者可及时自我检查所学知识。所有习题均不附答案,但部分习题附有参考文献。通过查阅相关文献,读者不仅可以获得答案,而且可全面了解这些题目的背景和相关知识。希望教师在教学过程中指导学生掌握这样的学习方式,注意培养学生自我获取知识的能力。

为便于自学和更好地理解与思考,本书各章均配备一定数量的数字课程资源,并不断更新和完善。这些资源包括:电子教案、课程录相、拓展材料等。读者可方便地通过手机、计算机等通信工具获取这些资源。

本书由浙江大学吕萍教授(第1~5章)和王彦广教授(第6~9章)编写。在教材编写过程中,许多同事和学生提出了宝贵的修改意见和建议,在此一并表示感谢。

由于作者水平有限,书中错误之处在所难免,敬请同行及读者批评指正。

编 者

2014年8月

目 录

第 1 章 绪论 / 1

1.1 共价键的断裂方式与有机反应中的活泼中间体	1
1.1.1 共价键的异裂和均裂	1
1.1.2 有机反应中的活泼中间体	1
1.1.2.1 碳正离子	1
1.1.2.2 碳负离子	3
1.1.2.3 碳自由基	6
1.1.2.4 卡宾	8
1.1.2.5 乃春	9
1.2 有机反应机理	10
1.2.1 有机反应机理的描述	10
1.2.2 有机反应的类型	11
1.3 有机反应机理的研究方法	15
1.3.1 反应进程图	15
1.3.2 有机反应速率和反应动力学	16
1.3.3 动力学同位素效应	16
1.3.4 中间体的检测与捕获	18
1.3.5 反应的选择性	19
1.4 酸和碱	20
1.4.1 Brønsted 酸碱理论和 Lewis 酸碱理论	20
1.4.2 软硬酸碱理论	25
1.5 亲核试剂和亲电试剂	26
1.5.1 亲核试剂和亲电试剂的定义	26
1.5.2 亲核性和碱性的关系	27
1.5.3 亲核性的相对强弱	27

1.5.4 软硬亲核试剂	30
习题	32

第 2 章 加成反应 / 35

2.1 亲电加成反应	35
2.1.1 烯烃和炔烃与 Brønsted 酸的亲电加成反应	36
2.1.1.1 烯烃和炔烃加卤化氢	36
2.1.1.2 烯烃和炔烃的水合	39
2.1.2 烯烃和炔烃与 Lewis 酸的亲电加成反应	39
2.1.2.1 烯烃和炔烃与卤素的亲电加成反应	39
2.1.2.2 烯烃和炔烃与过渡金属的亲电加成反应	44
2.1.2.3 烯烃与硼烷的亲电加成反应	47
2.2 亲核加成反应	49
2.2.1 羰基与杂原子的亲核加成反应	50
2.2.1.1 羰基的水合	50
2.2.1.2 半缩醛(酮)和缩醛(酮)的形成	50
2.2.1.3 缩硫醛(酮)的形成	52
2.2.1.4 亚胺及相关化合物的形成	53
2.2.2 羰基与碳亲核试剂的加成反应	54
2.2.2.1 羰基与金属有机试剂的加成反应	54
2.2.2.2 羰基与叶立德的反应	56

2.2.2.3 羰基与烯醇负离子、烯醇和烯胺的加成反应	59	3.2.1.1 碱性条件下的 α -卤化反应 ...	107
2.2.2.4 安息香缩合	65	3.2.1.2 酸性条件下的 α -卤化反应 ...	108
2.2.2.5 Michael 加成	67	3.2.2 羰基化合物的 α -烷基化反应	109
2.2.3 亚胺与碳亲核试剂的加成反应	70	3.2.2.1 经由烯醇负离子的 α -烷基化反应	109
2.2.4 腈的亲核加成反应	73	3.2.2.2 经由烯醇硅醚的 α -烷基化反应	112
2.2.5 烯酮的亲核加成反应	74	3.2.2.3 经由烯胺的 α -烷基化反应 ...	113
2.2.6 烯酮亚胺的亲核加成反应	76	3.2.3 羰基化合物的 α -酰基化反应	114
2.2.7 苯炔的加成反应	77	3.2.3.1 Claisen 缩合反应	114
2.3 自由基加成反应	81	3.2.3.2 经由烯胺的 α -酰基化反应 ...	115
2.3.1 自由基的产生方法	81	3.3 羧酸及其生物的亲核取代反应 ...	116
2.3.2 烯炔的自由基加成反应	82	3.3.1 羧酸衍生物的水解	117
2.3.2.1 烯炔与溴化氢的自由基加成反应	82	3.3.2 羧酸及其生物体的醇解	119
2.3.2.2 烯炔与卤代烷的自由基加成反应	83	3.3.2.1 羧酸的酯化反应	119
2.3.2.3 烯炔与含硫化合物的自由基加成反应	85	3.3.2.2 酰氯、酸酐和酯的醇解	121
2.3.2.4 烯炔的自由基环化	85	3.3.3 羧酸衍生物的胺解	122
2.3.3 炔炔的自由基加成反应	86	3.4 芳环上的亲电取代反应	123
2.3.4 亚胺的自由基加成反应	87	3.4.1 芳环上亲电取代反应的机理	123
2.4 卡宾及乃春的加成反应	88	3.4.2 芳环上亲电取代的反应活性	127
2.4.1 卡宾与碳碳双键的加成反应	88	3.4.3 芳环上亲电取代的区域选择性	128
2.4.2 氮杂环卡宾与碳氧双键的加成反应	90	3.4.4 芳环上亲电取代相关反应	132
2.4.3 乃春与碳碳双键的加成反应	91	3.4.4.1 Gattermann-Koch 甲酰化反应	132
习题	92	3.4.4.2 Gattermann 甲酰化反应	133
		3.4.4.3 Vilsmeier-Haack 甲酰化反应	135
		3.4.4.4 Reimer-Tiemann 反应	137
		3.4.4.5 Fries 重排	137
		3.4.4.6 Scholl 反应	138
		3.4.4.7 芳香炔同位亲电取代反应	139
		3.5 芳环上的亲核取代反应	140
		3.5.1 加成-消除机理(S_NAr)	140
		3.5.2 消除-加成机理	142
		3.5.3 芳基碳正离子机理	146
		3.6 自由基取代反应	147
		3.6.1 烷烃的自由基卤代反应	147
		3.6.2 芳香烃的自由基取代反应	148

第3章 取代反应 / 96

3.1 饱和碳原子上的亲核取代反应	96
3.1.1 S_N1 机理	96
3.1.2 S_N2 机理	97
3.1.3 S_Ni 机理	100
3.1.4 邻基参与效应	101
3.2 羰基化合物 α-碳原子上的亲电取代反应	106
3.2.1 羰基化合物的 α -卤化反应	106

3.6.2.1 Sandmeyer 反应 148
 3.6.2.2 Gomberg-Bachmann 反应 ... 149
 习题 150

第4章 消除反应 / 155

4.1 α -消除反应 155
 4.1.1 卤代烷的 α -消除反应 155
 4.1.2 烯酮、重氮化合物、叠氮化合物的光解或热解 156
 4.1.3 α -卤代金属化合物的 α -消除反应 ... 157
 4.1.4 N-烷基胺衍生物的 α -消除反应 158
 4.2 β -消除反应 159
 4.2.1 E1 机理 159
 4.2.2 E2 机理 160
 4.2.2.1 Zaitsev 消除反应 161
 4.2.2.2 Hofmann 消除反应 163
 4.2.3 E1cb 机理 165
 4.2.4 E_i 机理 168
 4.3 其他消除反应 172
 4.3.1 羧酸及其衍生物的消除反应 172
 4.3.2 环氧化合物的脱氧反应 172
 4.3.3 Shapiro 反应 173
 4.3.4 α -氯代- β -羟基酰胺(酯)的消除反应 174
 4.3.5 醛和酮的光解 175
 习题 176

第5章 重排反应 / 179

5.1 重排到缺电子性碳原子上 179
 5.1.1 Wagner-Meerwein 重排 179
 5.1.2 频哪醇重排 182
 5.1.3 安息香重排 184
 5.1.4 二苯乙酸重排 184
 5.1.5 环己二烯酮-酚重排 185

5.1.6 Wolff 重排 185
 5.1.7 Favorskii 重排 187
 5.1.8 Stevens 重排 188
 5.2 重排到缺电子性氮原子上 189
 5.2.1 Stieglitz 重排 189
 5.2.2 Beckmann 重排 190
 5.2.3 Neber 重排 192
 5.2.4 Hofmann 重排 193
 5.2.5 Lossen 重排 194
 5.2.6 Curtius 重排 195
 5.2.7 Schmidt 重排 196
 5.3 重排到缺电子性氧原子上 198
 5.3.1 Hock 重排 198
 5.3.2 Baeyer-Villiger 氧化 198
 5.3.3 Dakin 氧化 199
 习题 200

第6章 氧化还原反应 / 203

6.1 催化氢化 203
 6.1.1 非均相催化氢化 203
 6.1.2 均相催化氢化 204
 6.1.3 催化转移氢化 206
 6.1.3.1 酮的催化转移氢化 206
 6.1.3.2 炔烃的催化转移氢化 207
 6.2 用金属还原剂还原 208
 6.2.1 用碱金属还原 208
 6.2.2 用锌还原 210
 6.2.2.1 醛和酮的还原 210
 6.2.2.2 炔烃的还原 211
 6.2.3 用镁还原 212
 6.3 用负氢还原剂还原 213
 6.3.1 用硼氢化物还原 213
 6.3.1.1 醛和酮的还原 213
 6.3.1.2 亚胺、亚胺盐和烯胺的还原 ... 214
 6.3.2 用氢化铝锂和烷氧基氢化铝锂还原 216
 6.3.2.1 醛和酮的还原 216

6.3.2.2 羧酸及其衍生物的还原	217	6.8 用有机氧化剂氧化	247
6.3.3 用硼烷还原——硼氢化还原 反应	218	6.8.1 Oppenauer 氧化	247
6.3.3.1 烯烃的硼氢化-质子解	218	6.8.2 Swern 氧化	248
6.3.3.2 炔烃的硼氢化-质子解	219	6.8.3 Dess-Martin 氧化	249
6.3.3.3 醛和酮的硼氢化还原反应	220	6.8.4 用过氧羧酸氧化	250
6.3.3.4 羧酸的硼氢化还原反应	221	6.8.4.1 Baeyer-Villiger 氧化	250
6.3.3.5 酰胺的硼氢化还原反应	221	6.8.4.2 烯烃的环氧化反应	251
6.3.4 用硅烷还原——硅氢化反应	222	6.8.5 Cannizzaro 反应	251
6.4 用其他有机还原剂还原	223	习题	252
6.4.1 用肼还原	223		
6.4.2 用甲酸及其盐作还原剂	224		
6.5 脱氢反应	225		
6.5.1 催化脱氢	225		
6.5.2 用 DDQ 脱氢	226		
6.6 用氧气氧化	227		
6.6.1 醇的氧化脱氢	227		
6.6.2 醛和酮的氧化脱氢	229		
6.6.3 烯烃的氧气氧化	231		
6.7 用无机氧化剂氧化	232		
6.7.1 用臭氧氧化	232		
6.7.2 用铬氧化剂氧化	234		
6.7.2.1 用铬酸氧化	234		
6.7.2.2 用三氧化铬-吡啶配合物 氧化	235		
6.7.2.3 用氯铬酸吡啶盐氧化	236		
6.7.3 用二氧化锰氧化	237		
6.7.4 用高锰酸钾氧化	238		
6.7.4.1 烯烃和炔烃的高锰酸钾 氧化	238		
6.7.4.2 芳烃侧链的高锰酸钾氧化	239		
6.7.5 用四氧化钨氧化	240		
6.7.6 用二氧化硒氧化	241		
6.7.7 用高碘酸氧化	243		
6.7.8 用四醋酸铅氧化	244		
6.7.9 用卤素氧化	245		
6.7.9.1 用溴氧化	245		
6.7.9.2 用碘氧化	245		
		第7章 周环反应 / 254	
		7.1 电环化反应	256
		7.1.1 具有 $4n$ 个 π 电子体系的电环化 反应	257
		7.1.2 具有 $[4n+2]$ 个 π 电子体系的 电环化反应	262
		7.1.3 Nazarov 环化反应	263
		7.2 环加成反应	263
		7.2.1 $[2+2]$ 环加成反应	264
		7.2.2 $[4+2]$ 环加成反应	268
		7.2.3 Diels-Alder 反应的特征及应用	270
		7.2.4 1,3-偶极环加成反应	276
		7.2.4.1 叠氮化合物的环加成反应	278
		7.2.4.2 重氮化合物的环加成反应	281
		7.2.4.3 腈氧化物的形成与环加成 反应	284
		7.2.4.4 硝酮的制备和环加成反应	285
		7.2.4.5 亚甲胺叶立德的形成与 环加成反应	285
		7.2.4.6 羰基叶立德的形成与环加成 反应	287
		7.3 σ -迁移反应	288
		7.3.1 H $[1, j]$ 迁移	288
		7.3.2 C $[1, j]$ 迁移	291
		7.3.3 $[3, 3]$ 迁移	293
		7.3.3.1 Cope 重排	293
		7.3.3.2 Claisen 重排	295

7.3.3.3 Claisen-Ireland 重排	298
7.3.3.4 Carroll 重排	299
7.4 Ene 反应	300
习题	302

第 8 章 过渡金属催化的反应 / 305

8.1 过渡金属配合物的结构	305
8.2 过渡金属配合物的四个基元反应 ..	307
8.2.1 配体的配位和解离	308
8.2.2 氧化加成反应和还原消除反应	309
8.2.3 插入反应和反插入反应	310
8.2.4 配合物中配体接受外来试剂的 进攻	311
8.3 过渡金属催化的 C—C 偶联反应 ..	312
8.3.1 Ullmann 反应	313
8.3.2 Suzuki 反应	314
8.3.3 Sonogashira 反应	315
8.3.4 Stille 反应	316
8.3.5 Kumada 反应	317
8.3.6 Negishi 反应	318
8.3.7 Hiyama 反应	321
8.3.8 Fukuyama 反应	321
8.3.9 Heck 反应	322
8.4 过渡金属催化下 C—N 和 C—O 偶联反应	324
8.4.1 Ullmann 缩合	324
8.4.2 Buchwald-Hartwig 交叉偶联 反应	324
8.5 过渡金属催化的复分解反应	326
8.5.1 烯烃复分解反应	326
8.5.2 烯炔复分解反应	327
8.6 过渡金属催化的羰基化反应及 相关反应	328
8.6.1 卤代芳烃及相关化合物的 羰基化反应	328

8.6.2 卤代芳烃及卤代烯烃的还原 羰基化反应	328
8.6.3 烯烃和炔烃的 Reppe 羰基化 反应	330
8.6.4 烯烃和炔烃的还原羰基化反应	332
8.6.5 Pauson-Khand 反应	333
习题	335

第 9 章 串联反应 / 337

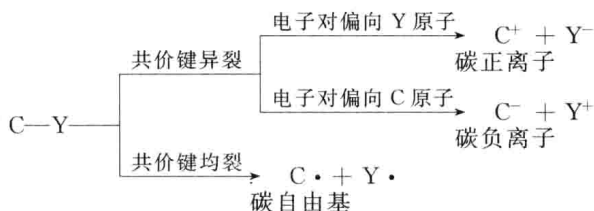
9.1 单组分串联反应	337
9.1.1 Bischler-Napieralski 反应	337
9.1.2 环氧和烯烃的单组分串联亲电环化 反应	339
9.2 双组分串联反应	341
9.2.1 Robinson 成环反应	341
9.2.2 Fischer 吲哚合成法	342
9.2.3 Bartoli 吲哚合成法	344
9.2.4 Larock 吲哚合成法	346
9.2.5 Combes 喹啉合成法	347
9.2.6 Skraup 喹啉合成法	348
9.2.7 Paal-Knorr 吡咯合成法	349
9.2.8 其他典型实例	350
9.3 三组分串联反应	351
9.3.1 Mannich 反应	351
9.3.2 Biginelli 反应	354
9.3.3 Strecker 反应	356
9.3.4 Povarov 反应	356
9.3.5 Passerini 反应	357
9.4 四组分及以上的串联反应	359
9.4.1 Ugi 反应	359
9.4.2 Hantzsch 二氢吡啶合成	361
习题	362

第 1 章 绪 论

1.1 共价键的断裂方式与有机反应中的活泼中间体

1.1.1 共价键的异裂和均裂

化学反应的本质可以归结为电子的转移,有机反应中的加成反应、取代反应、消除反应、氧化还原反应、重排反应、周环反应等均涉及电子的合理转移,即从富电子性的反应位点转移到缺电子性的反应位点。电子转移有两种方式,一种是电子对转移,另一种是单电子转移。如下所示,碳原子和 Y 原子共价键的异裂是电子对转移,当电子对离开碳原子移向 Y 原子,碳原子成为碳正离子;当电子对移向碳原子,碳原子成为碳负离子。碳原子和 Y 原子共价键的均裂是单电子转移,碳原子保留一个电子成为碳自由基。



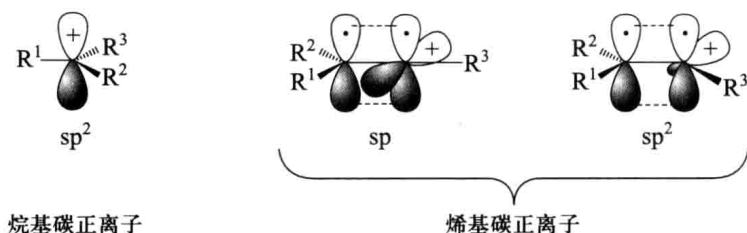
1.1.2 有机反应中的活泼中间体

根据共价键的断裂方式,碳的存在形式有碳正离子、碳负离子和碳自由基。这些带电荷或不带电荷的碎片存在于反应过程中,并具有一定的寿命,称为反应活泼中间体。不带电荷的中间体,除了自由基外,还有六电子的卡宾等。

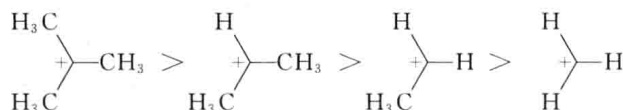
1.1.2.1 碳正离子

带正电荷的碳正离子的原子核最外层有六个电子,是缺电子性体系,属于 Lewis 酸,可与富电子性的 Lewis 碱结合,被用作亲电试剂。烷基碳正离子的中心碳原子采用 sp^2 杂化,具有平面

结构特征,三个取代基处于平面三角形的顶点,剩下一个未参与杂化的空 p 轨道。烯基碳正离子的中心碳原子则采取 sp 杂化或 sp^2 杂化,或介于两者之间。若为 sp 杂化,剩下两个未参与杂化的 p 轨道相互垂直,其中垂直于烯基碳正离子平面的 p 轨道与相邻碳原子的 p 轨道平行,构成 π 键,而另一个 p 轨道则是空的,它正好处于烯基碳正离子的平面上。



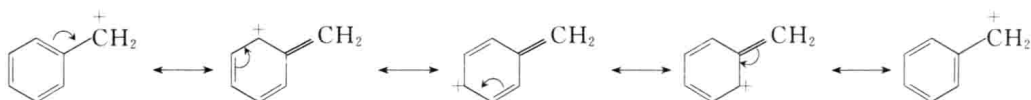
碳正离子是缺电子性体系,随着中心碳原子杂化轨道中 s 轨道成分的增加,碳正离子的稳定性急剧下降,烯基碳正离子的稳定性一般不如烷基碳正离子。烷基的超共轭效应和给电子诱导效应能够共同稳定碳正离子。与中心碳原子相连的烷基越多, $\sigma-p$ 超共轭效应和给电子诱导效应越强,碳正离子越稳定。叔丁基碳正离子、异丙基碳正离子、乙基碳正离子和甲基碳正离子的相对稳定性顺序如下:



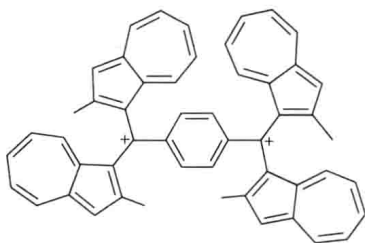
若中心碳原子与芳基、烯基相连,由于 $p-\pi$ 共轭效应分散了正电荷,从而稳定了碳正离子。从共振结构式可以看出,烯丙基碳正离子的正电荷可分散到末端两个碳原子上:



而苄基碳正离子的正电荷可分散到四个碳原子上:



实际上,二苯基甲基碳正离子和三苯基甲基碳正离子相当稳定,它们的六氟锑酸盐或四氟硼酸盐是稳定的固体,可被分离出来进行结构鉴定^[1]。由于共轭效应,一些双(三芳基甲基)碳正离子也是稳定的^[2],例如^[3]:



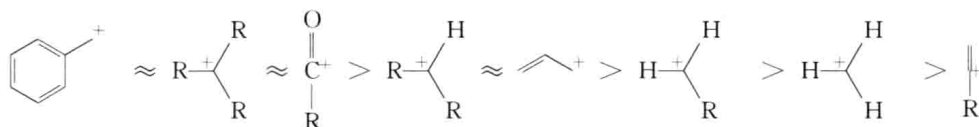
杂原子对碳正离子的稳定性也有很大影响。含有孤对电子的杂原子(如卤素原子、氧原子、硫原子或氮原子等)直接与碳正离子的中心碳原子相连,由于强的给电子共轭效应,稳定了碳正离子。例如,氧原子对甲氧基甲基碳正离子的稳定作用可从如下共振结构式得到解释,而它的六氟锑酸盐是一个稳定的固体^[4-5]。



杂原子因给电子共轭效应而稳定碳正离子的例子还包括了酰基碳正离子^[5]。酰基碳正离子与一些烯基碳正离子具有相似的直线形结构(sp 杂化),但它比烯基碳正离子稳定得多,其中 CH_3CO^+ 的稳定性与 $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ 相当。酰氯和酸酐在 Lewis 酸存在下能形成酰基正离子,这使得 Friedel-Crafts 酰基化反应成为可能。酰基碳正离子的稳定性同样应归功于共振:



一些常见碳正离子相对稳定性的大致顺序如下:



参考文献

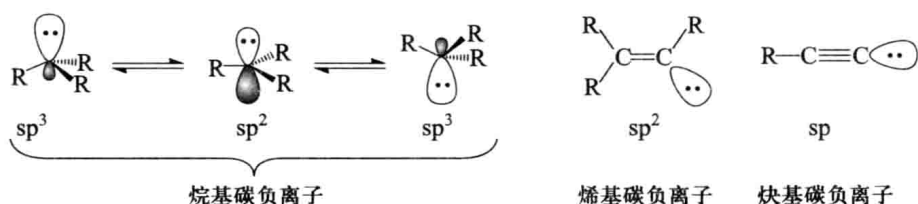
- [1] (a) Olah G A, Porter R D, Jeuell C L, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94: 2044-2052.
(b) Volz H, Schnell H W. *Angew Chem Int Ed*, 1965, 4: 873-874.
- [2] Prakash G K S. *Pure Appl Chem*, 1998, 70: 2001-2006.
- [3] Ito S, Morita N, Asao T. *Tetrahedron Lett*, 1992, 33: 3773-3774.
- [4] Olah G A, Svoboda J J. *Synthesis*, 1973: 52-53.
- [5] Smith M B, March J. *March's Advanced Organic Chemistry*. 6th ed. New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2007: 235-249.

1.1.2.2 碳负离子

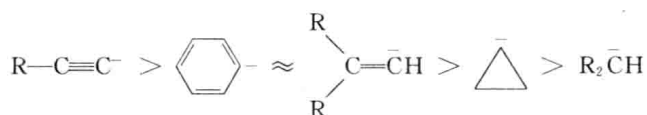
带负电荷的碳负离子,其中心碳原子的原子核最外层电子数是 8,具有富电子性质,故属于 Lewis 碱和亲核试剂。碳负离子的稳定性可由其共轭酸的 pK_a 值来描述。碳负离子越稳定,碱性越弱,其共轭酸的 pK_a 越小。

虽然没有直接的实验证据,但一般认为简单的烷基碳负离子的中心碳原子采用 sp^3 杂化,是三角锥形的结构,一个 sp^3 杂化轨道被孤对电子占据。这种三角锥形构型在室温下可以翻转,经过一个平面结构的过渡态,此时碳原子为 sp^2 杂化,能量最高,电子对占据 p 轨道。烯基碳负离子的中心碳原子采用 sp^2 杂化,孤对电子占据一个 sp^2 杂化轨道。因此,在发生亲核反应时烯基

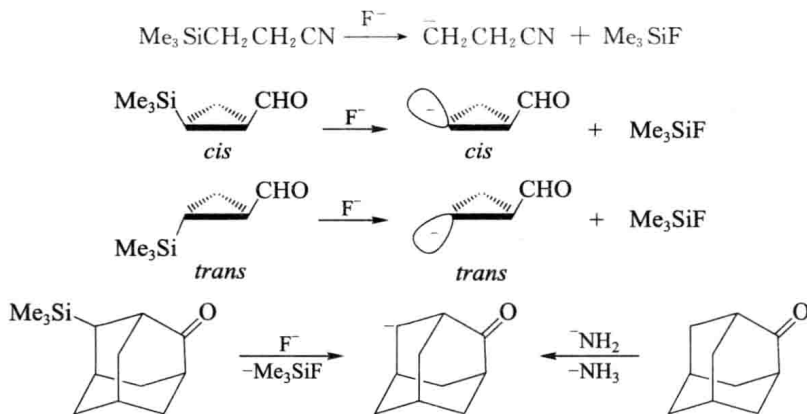
碳负离子的构型可以保持。芳基碳负离子的结构与烯基碳负离子相似。炔基碳负离子的中心碳原子采用 sp 杂化, 孤对电子占据一个 sp 杂化轨道。



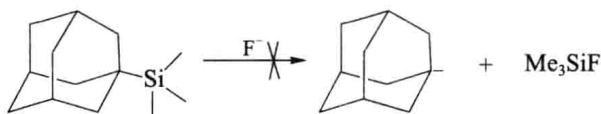
碳负离子属于富电子性物种, 故杂化轨道的 s 轨道成分越多越稳定。炔基碳负离子的中心碳原子为 sp 杂化, s 轨道成分占 50%, 一般要比芳基碳负离子和烯基碳负离子稳定, 后者的中心碳原子为 sp^2 杂化。因此, 乙炔的酸性 ($pK_a = 25$) 要比乙烯 ($pK_a = 44$)、苯 ($pK_a = 43$) 和乙烷 ($pK_a = 50$) 大得多。芳基碳负离子和烯基碳负离子较烷基碳负离子稳定。环丙基碳负离子(共轭酸的 $pK_a = 46$) 与烯基碳负离子有些相似, 且在亲核取代反应中构型可以保持。这些碳负离子的相对稳定性顺序如下:



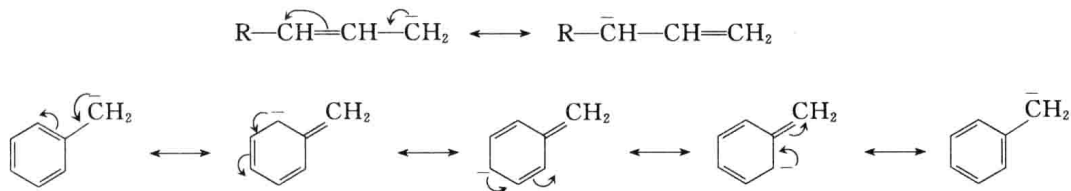
简单的烷基碳负离子一般极不稳定, 很难制备和研究, 但在其负电中心的 β 位引入吸电子基团(CN 和 $C=O$) 时, 吸电子的诱导效应有利于稳定烷基碳负离子。例如, β -氰基乙基碳负离子、顺式和反式 β -甲酰基环丙基碳负离子与 β -金刚烷酮碳负离子相对比较稳定, 能够通过 DePuy 反应由相应的三甲基硅基烷烃来产生, 后者亦可通过 2-金刚烷酮的去质子化产生^[1]:



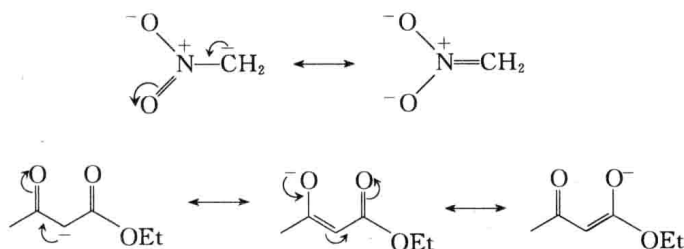
无取代基的 1-金刚烷基碳负离子极不稳定(碱性太强), 用 DePuy 反应难以形成。



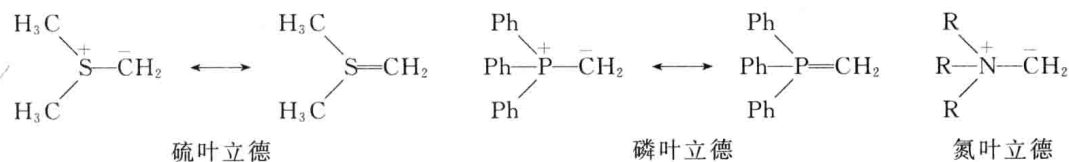
共轭效应能够增加碳负离子的稳定性。如烯丙基碳负离子和苄基碳负离子比简单的烷基碳负离子稳定得多。中心碳原子与苯基或烯基直接相连,则采用 sp^2 杂化,剩余的 p 轨道可与芳环或烯基的 π 键共轭,从而得以稳定。二苯甲基碳负离子和三苯甲基碳负离子甚至可在严格无水的溶液中保存。



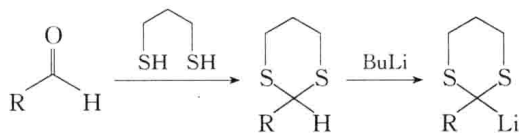
具有吸电子共轭效应的基团如 NO_2 , COR , CO_2R , CHO , SO_2R , CN 等能够增加碳负离子的稳定性。通过共振,负电荷可分散在这些吸电子基团上,例如:



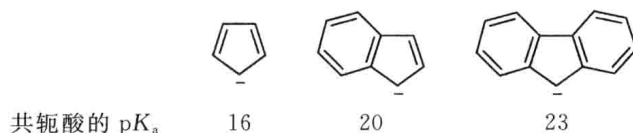
硫原子和磷原子对碳负离子有特别的稳定化作用,但其原因迄今尚有争论。一种理论解释认为,碳负离子的孤对电子与硫原子或磷原子的空 d 轨道交盖,形成 $p-d\pi$ 键^[2-3]。因此,磷叶立德和硫叶立德比氮叶立德稳定,后者不能形成 $p-d\pi$ 键。



硫代缩醛的形成使羰基碳原子的极性反转,可在强碱存在下形成稳定的碳负离子,后者是重要的合成子。



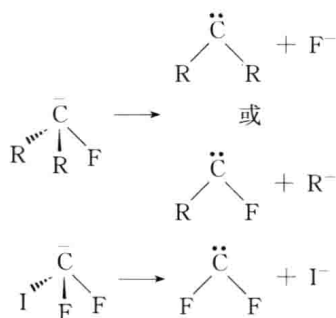
有些碳负离子具有芳香性,故特别稳定,如环戊二烯负离子、茛负离子和芴负离子:



烷基具有给电子诱导效应,因此能够导致碳负离子的稳定性降低。一些常见基团稳定碳负离子的能力大致顺序如下:



氟原子具有强吸电子诱导效应,对于碳负离子有稳定作用。因此,理论上含氟甲基负离子的稳定性顺序为: $^-\text{CF}_3 > ^-\text{CHF}_2 > ^-\text{CH}_2\text{F} > ^-\text{CH}_3$,但实验观察到的稳定性顺序正好相反,即: $\text{LiCF}_3 < \text{LiCHF}_2 < \text{LiCH}_2\text{F} \ll \text{LiCH}_3$ 。实际上,氟原子对碳负离子中心的取代个数越多,碳负离子的热稳定性及其亲核反应活性都会随之降低。这一规律称为负氟效应^[4](negative fluorine effect)。一个可能的原因是,氟原子取代的碳负离子容易形成卡宾^[5]:

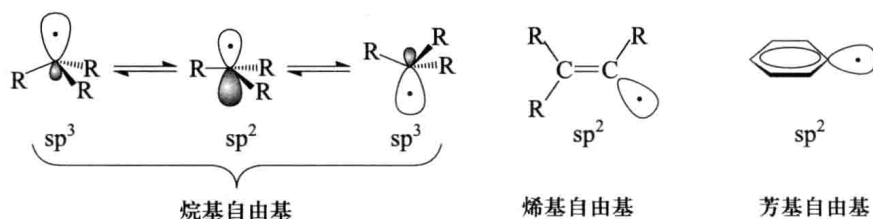


参考文献

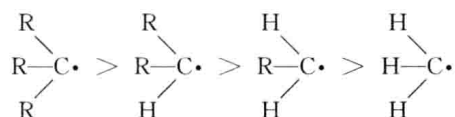
- [1] Tian Z X, Kass S R. *Chem Rev*, 2013, 113: 6986-7010.
 [2] Smith M B, March J. *March's Advanced Organic Chemistry*. 6th ed. New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2007: 249-264.
 [3] (a) Wolfe S, LaJohn L A, Bernardi F, et al. *Tetrahedron Lett*, 1983, 24: 3789-3792. (b) Wolfe S, Stolow A, LaJohn L A. *Tetrahedron Lett*, 1983, 24: 4071-4074.
 [4] Ni C, Liu J, Zhang L, et al. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 786-789.
 [5] (a) Ni C, Hu J. *Synlett*, 2011, 6: 770-782. (b) Prakash G K S, Hu J. *Acc Chem Res*, 2007, 40: 921-930. (c) Zhang W, Ni C, Hu J. *Top Curr Chem*, 2012, 308: 25-44. (d) Hu J, Zhang W, Wang F. *Chem Commun*, 2009: 7465-7478.

1.1.2.3 碳自由基

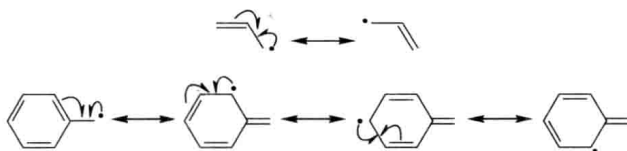
碳自由基价电子层的电子数为7,虽然是缺电子性体系,但它并不和富电子性的亲核试剂反应。简单的烷基自由基中心碳原子介于 sp^2 杂化和 sp^3 杂化之间,其构型在平面形和三角锥形之间迅速变化。变化过程中,单电子时而占据p轨道,时而占据一个 sp^3 杂化轨道。烯基自由基和苯基自由基的中心碳原子采用 sp^2 杂化,单电子占据一个 sp^2 杂化轨道。



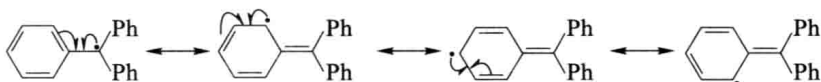
与碳正离子相似,烯基自由基和芳基自由基的稳定性不如烷基自由基。由于超共轭效应,简单烷基自由基的稳定性顺序如下:



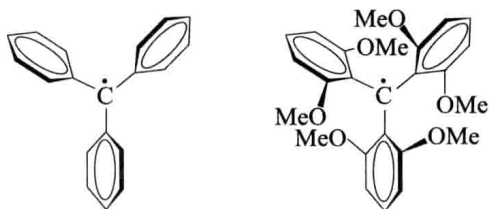
共轭效应能明显增加烃基自由基的稳定性。苄基自由基和烯丙基自由基的单电子由于共振而分散在其他原子上,使其比简单的烃基自由基稳定。



立体位阻对自由基稳定性的贡献很大。例如,三苯甲基自由基的苯溶液在室温下是稳定的,这是共轭效应和立体效应共同作用的结果^[1]。共轭效应可用如下共振结构来表示:



然而,三苯甲基自由基的三个苯环并非共平面,而是每个苯环都与中心碳原子所处平面有一定夹角(如同电风扇的叶片),由此而产生的立体位阻能抑制自由基的二聚。结构类似的三(2,6-二甲氧基苯)甲基自由基的位阻则几乎完全阻止了它的二聚^[2]。



尽管自由基是缺电子物种,一些实验结果表明含有吸电子基团的 $\cdot\text{CHF}_2$ 和 $\cdot\text{CH}_2\text{F}$ 比 $\cdot\text{CH}_3$ 稳定,但 $\cdot\text{CF}_3$ 不比 $\cdot\text{CH}_3$ 稳定^[3]。

参考文献

- [1] Smith M B, March J. *March's Advanced Organic Chemistry*. 6th ed. New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2007: 266-281.
- [2] Sabacky M J, Johnson C S, Jr., Smith R G, et al. *J Am Chem Soc*, 1967, 89: 2054-2058.
- [3] Jiang X, Li X, Wang K. *J Org Chem*, 1989, 54: 5648-5650.