

# 有机活性中间体

穆光照 编

科学出版社

# 有机活性中间体

穆光照 编

科学出版社

1988

## 内 容 简 介

这是一本全面介绍有机活性中间体的基础理论读物。全书共分九章,分别介绍了自由基、碳烯、氮烯、碳正离子、碳负离子、芳炔、亚甲基和离子基等有机活性中间体,它们的性质、制备和应用。书中还对内轡益做了介绍。

本书可供高等院校化学、化工系高年级学生和研究生阅读。

## 有机活性中间体

穆光照 编

责任编辑 赵世雄

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1988 年 10 月 第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1988 年 10 月 第一次印刷 印张: 15 1/4

印数: 0001—2,300 字数: 350,000

ISBN 7-03-000528-7/O·137

定 价: 5.90 元

# 目 录

第一章	自由基	1
1.1	基本概念	1
1.2	自由基反应	34
1.3	自由基的产生	46
1.4	取代反应	60
1.5	自由基加成反应	89
1.6	自氧化反应	107
1.7	自由基聚合反应	125
1.8	热裂	130
1.9	自由基碎裂反应	139
1.10	自由基重排反应	148
1.11	杂原子自由基和双自由基	176
第二章	碳烯(卡宾)	209
2.1	碳烯的结构	209
2.2	碳烯的命名	210
2.3	碳烯的产生	210
2.4	碳烯的反应	224
2.5	碳烯的结构和活性	233
2.6	原子碳	237
第三章	氮烯(氮宾)	240
3.1	引言	240
3.2	氮烯的形成	241
3.3	氮烯的反应	250
第四章	碳正离子	266
4.1	一般概念和历史发展	266

4.2	碳正离子的形成方法 .....	270
4.3	影响碳正离子稳定性的因素 .....	279
4.4	碳正离子的反应 .....	283
第五章	碳负离子 .....	299
5.1	结构和稳定性 .....	299
5.2	碳负离子的制备 .....	302
5.3	影响碳负离子稳定性的因素 .....	304
5.4	碳负离子的反应 .....	308
第六章	芳炔 .....	351
6.1	基本概念 .....	351
6.2	研究芳炔的方法 .....	355
6.3	芳炔的形成方法 .....	360
6.4	影响环状炔烃和芳炔的生成及稳定性的因素 .....	367
6.5	芳炔的反应 .....	373
6.6	杂芳炔 .....	384
第七章	亚甲硅基(西利伦) .....	388
7.1	亚甲硅基的形成 .....	388
7.2	亚甲硅基的结构和生成热 .....	398
7.3	亚甲硅基的化学性质 .....	399
第八章	离子基 .....	413
8.1	基本概念 .....	413
8.2	历史发展 .....	414
8.3	离子基的生成 .....	415
8.4	包含离子基的反应 .....	422
第九章	内镨盐 .....	436
9.1	引言 .....	436
9.2	磷的内镨盐 .....	438
9.3	氮的内镨盐 .....	453
9.4	硫的内镨盐 .....	461
9.5	锗内镨盐或砷的内镨盐 .....	470

9.6 铋的内盐	472
参考文献	474

# 第一章 自由 基

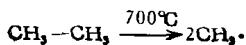
## 1.1 基本 概念

### 1.1.1 自由基的简史

自由基亦称游离基。研究自由基的化学——自由基化学，一度曾被称为“新的”有机化学，它是有机化学中的一个比较新的领域。1900年冈伯格(M. 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年帕内斯(F. A. Paneth)制得了最简单而非常活泼的甲基自由基。1931年诺里石(R. G. W. Norrish)提出，在羰基化合物的光解中，自由基可作为中间体。1934年赖斯(F. O. Rice)从烃的分解制得自由基，并用自由基连锁反应历程解释了热解反应。1937年卡拉希(M. S. Kharasch)经过几年努力，进行了几百次实验以后，发现了过氧化物效应(peroxide effect)，解释了溴化氢和不对称烯烃的反马尔可夫尼可夫(Марковников)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，自由基反应历程的研究成为有机化学理论研究中的一个重要方面，发展亦极为迅速。

### 1.1.2 自由基的生成

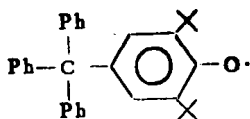
例(1): 乙烷在 700°C, C—C 共价键断裂, 热解生成甲基自由基。如下式所示:







苯基甲基-2,6-二叔丁基苯氧基自由基，则可以固体存在，且非常稳定。

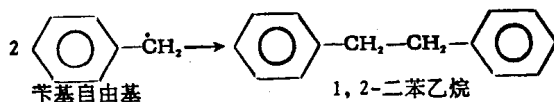


这个自由基的巨大的叔丁基，空间障碍大，因此这个自由基不易偶联。

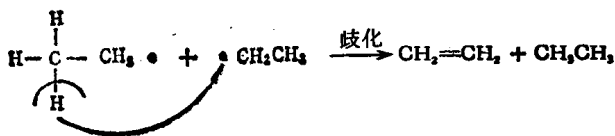
### 1.1.3 自由基的反应

#### 1. 失去自由基性质的反应

##### (1) 两个自由基化合



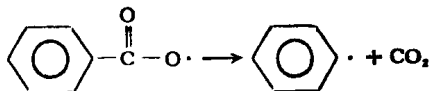
##### (2) 两个自由基歧化——一个自由基β位脱H，给另一个自由基，



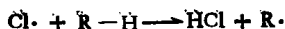
生成乙烷和乙烯。

#### 2. 自由基性质转移的反应

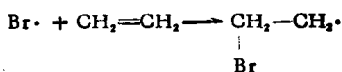
##### (1) 自由基的分解



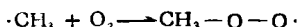
##### (2) 自由基的夺氢(或取代)



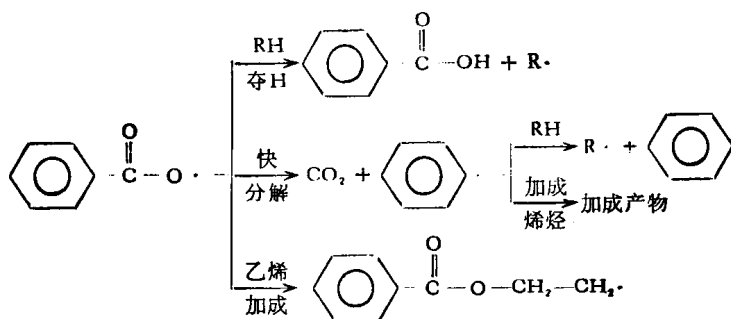
### (3) 自由基对双键的加成



### (4) 自由基和氧的反应



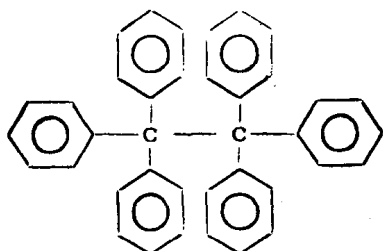
有时一个自由基会同时发生几个反应。例如，苯甲酰氧基自由基可发生夺氢、分解和加成反应，其中以分解放出  $\text{CO}_2$  的反应较快。



## 1.1.4 三苯甲基自由基 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>3</sub>C·

### 1.1.4.1 冈伯格的工作

1900年，冈伯格 (1866—1947) 在美国密执安 (Michigan) 大学工作时曾研究六苯乙烷。他用无色的三苯甲基氯化物，在惰性气体 ( $\text{CO}_2$ ) 的存在下和锌粉或银粉一起在苯中反应，生成三苯甲基自由基，溶液变成黄色。然后在隔绝空气下，将反应溶液蒸发，则得白色固体 ( $\text{C}_{38}\text{H}_{30}$ )。长期来一直认为这个化合物的结构式是 (I)，直到 1968 年，兰坎普 (H. Lankamp) 通过紫外光谱和核磁共振谱的研究，才肯定为 (II)。

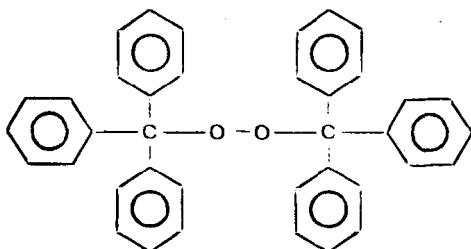


(I)



环己二烯衍生物 (II)

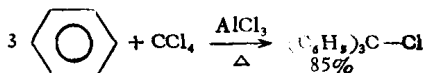
将白色固体再溶解在苯中，又出现黄色。如果让空气和三苯甲基反应，则生成含氧无色化合物 ( $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_2$ )。这个化合物的结构为 (III)。



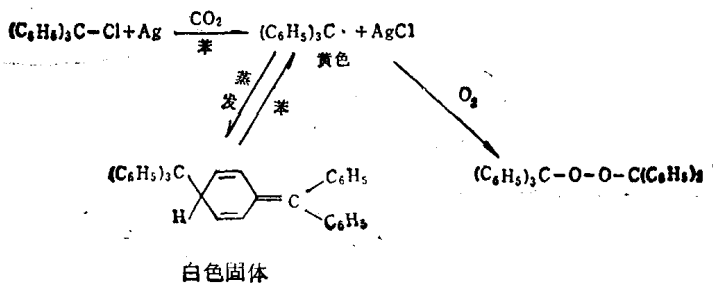
过氧化三苯甲基

(III)

这个反应的原料三苯氯甲烷可从下式制备：



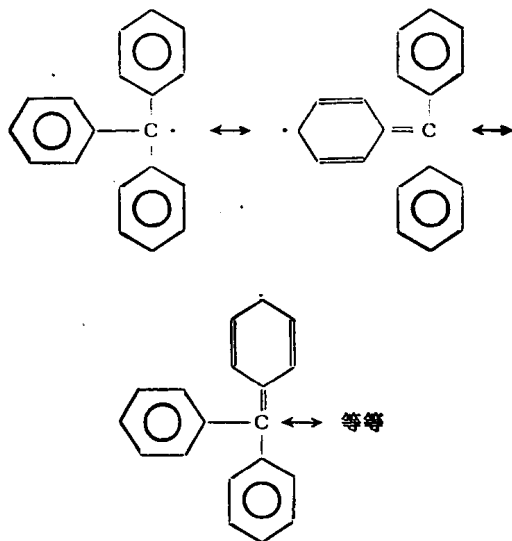
冈伯格试验的反应式如下：



• • •

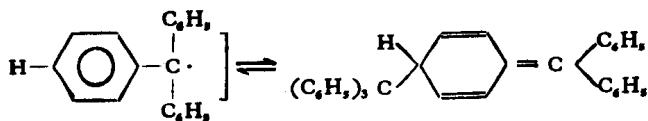
通过实验,冈伯格发现,三苯甲基虽然可和它的二聚体建立平衡,但在温和条件下,它是相当稳定的白色固体,并发表了题为“三价碳的例子——三苯甲基”的论文。他在论文中写道:“实验证明,……我们已经涉及到自由基  $(C_6H_5)_3C\cdot$ ”。

三苯甲基在苯溶液中的浓度约为 2% (室温)。这个自由基的二聚体在苯溶液中的电离常数很小,  $K = 2 \times 10^{-4}$  (室温下)。由于三苯甲基自由基的单电子离域分散到苯环上面而能量趋低(见下式),与甲基自由基(只能存在 0.001 秒)相比,三苯甲基自由基是很稳定的。自由基概念的确立,正是从三苯甲基开始的。



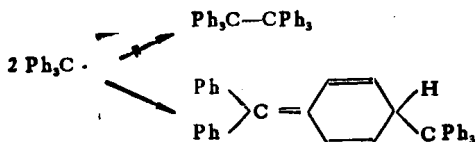
所以三苯甲基自由基的二聚反应实际上是一个  $(C_6H_5)_3C\cdot$  加到一个苯环的 4-位上,如下式:





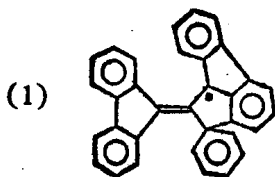
三苯甲基二聚体(环己二烯衍生物)

即

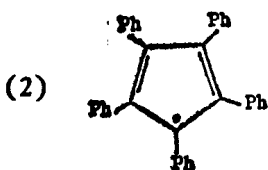


### 1.1.4.2 其它稳定的自由基

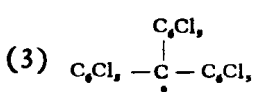
自从冈伯格发现三苯甲基自由基以后,又陆续发现了不少芳基自由基、烷基自由基以及含氧自由基,证明自由基的结构与自由基的稳定性有密切关系。下面列举一些稳定的自由基:



凯尔希(以 C. F. Koelsch 的名字命名)自由基在空气中无限稳定,以固体状存在。

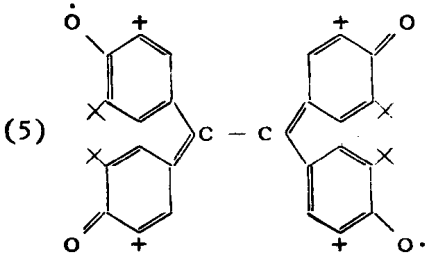
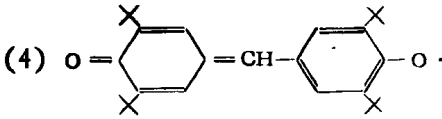


五苯基环戊二烯自由基,亦称齐格勒(Ziegler)自由基,结晶体并不迅速受氧攻击,在无氧存在下,对高温亦稳定。

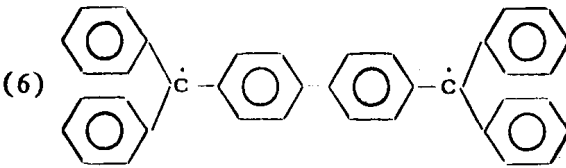


三-(五氯苯基)甲基自由基在空气存在下,在溶液中可保持数天,固态无限稳定,并可耐热到 300℃。

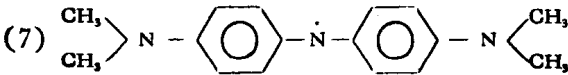
高尔文诺雪尔(Galvinoxyl) 自由基对氧稳定，固体储存时亦稳定，在溶液中缓慢分解。



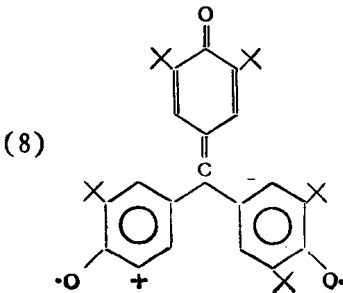
双-高尔文诺雪尔自由基。



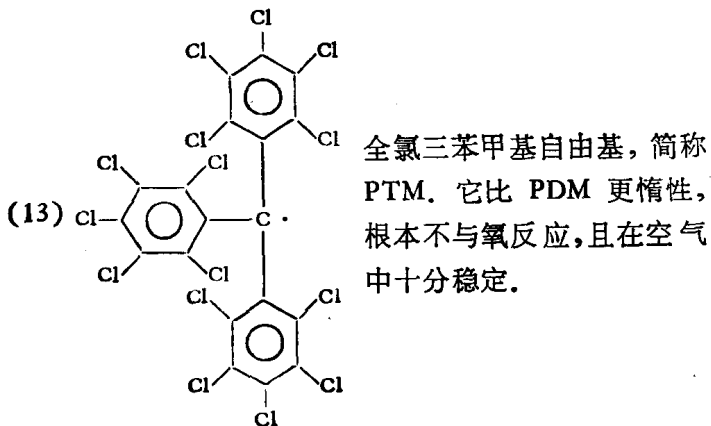
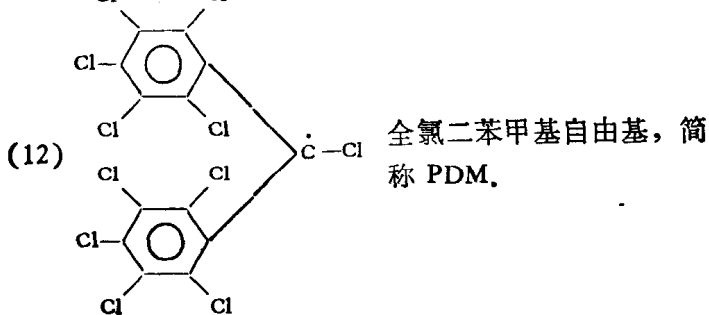
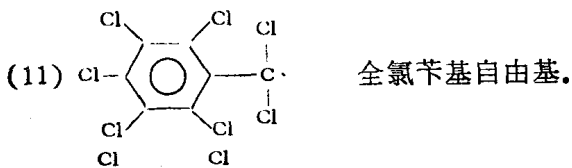
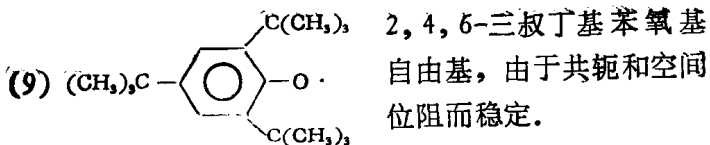
齐齐巴宾 (Чичибабин) 烃双自由基。

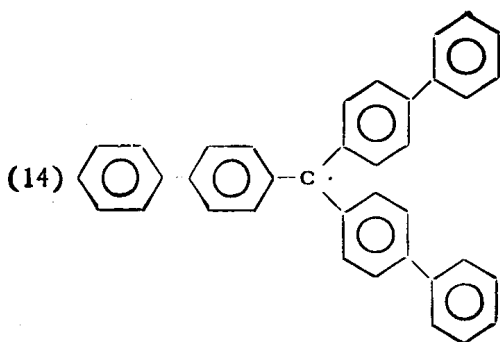


二(对二甲氨基苯)氨基自由基。

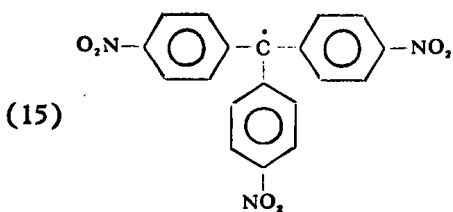


杨氏双自由基。

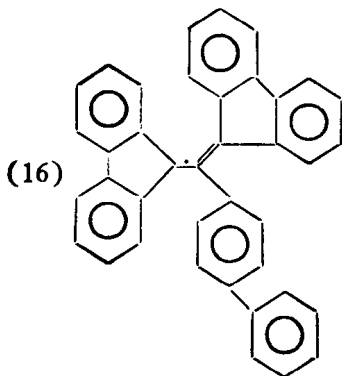




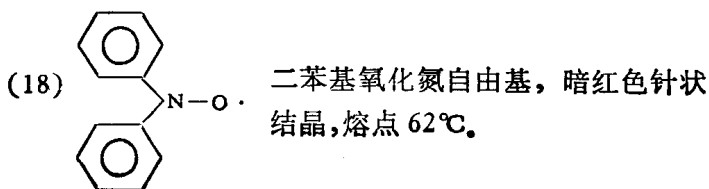
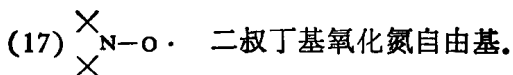
施兰克 (Schlenk) 三联苯基  
甲基自由基。



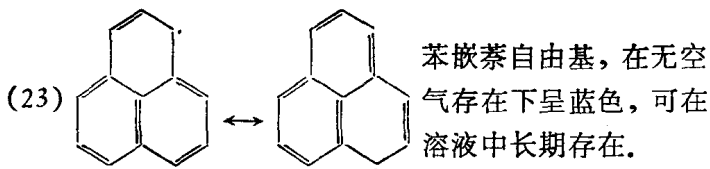
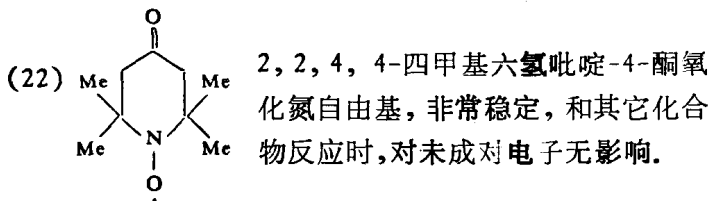
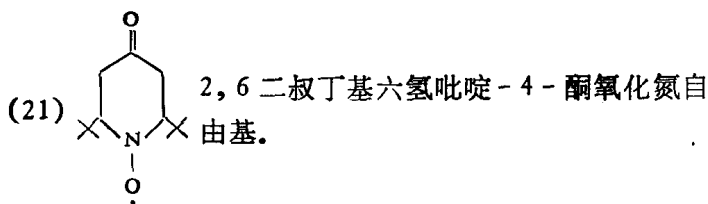
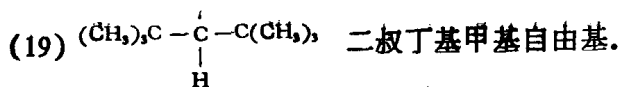
冈伯格三-对硝基  
苯基甲基自由基。



库恩 (Kuhn) 自由基。







可以看出, 以上这些自由基的稳定性和结构有密切关系。这是由于分子中单电子在自由基中心的离域(共振稳定)分散到许多碳原子上, 以及超共轭效应和空间障碍等因素决定的。

这些稳定的自由基能和活泼自由基迅速反应, 因此可用作典型的自由基清除剂 (scavenger) 或捕集剂, 广泛应用于