

高等学校教学参考书

自由基反应

穆光照 编

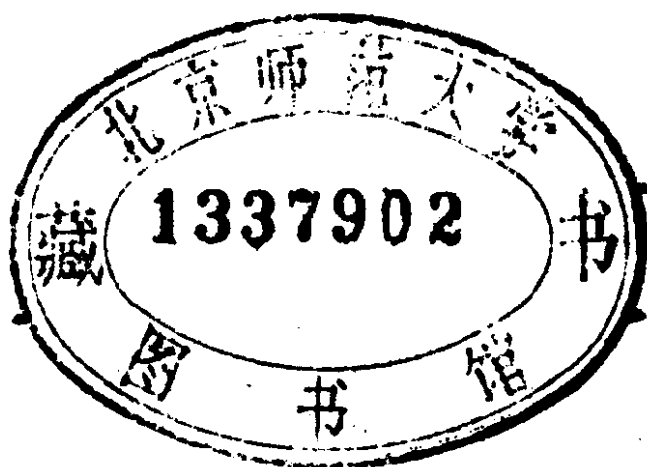
高等教育出版社

JY1/174/06

高等学校教学参考书

自由基反应

穆光照 编



高等教育出版社

本书是为高等工业学校“有机化学”课程编写的教学参考书之一。可供化工类各专业以及其它有关专业师生教学参考,也可供研究生及有关科技人员参阅。

本书专题讨论自由基反应。全书共分十二章,分别讨论自由基的结构与性质的关系。自由基反应的特点、分类和影响因素以及各类典型自由基反应的历程,包括取代反应、加成反应、自氧化反应、碎裂反应和重排反应等。

本书由浙江大学朱帼英初审,华东化工学院徐寿昌复审,同意作为高等学校教学参考书出版。

高等学校教学参考书

自由基反应

穆光照 编

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北香河县印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 7.75 字数 186,000

1985年7月第1版 1985年7月第1次印刷

印数 00,001—5,550

书号 13010·0975 定价 1.85元

前 言

在当前高等学校化工类有机化学教材中,对自由基反应的介绍内容,比起六十年代增加较多,比重不断增加,这不仅说明对自由基反应的日益重视,也反映了自由基反应迅速发展的客观事实。但往往因为限于篇幅或限于教学时数,以致对自由基反应的介绍,无论在内容上或系统上都有一定的局限性,不能满足学生学习上的要求。为此,1977年教育部召开的高等学校工科化学类有机化学教材编写会议,确定编写“自由基反应”的教学参考书,主要供化工类各专业学生作为课外阅读材料,以补充和巩固课内所学内容。也可供研究生作为自学辅助材料,或供青年教师备课时参考之用。

本书专题讨论有机化学中极为重要的自由基反应,希望通过综合性的讨论,能帮助读者在已经初步了解有机基本反应的基础上,对自由基反应有进一步的较全面的认识。

本书共分十二章,分别讨论自由基的结构和性质的关系,自由基反应的特点、分类和影响自由基反应的因素,以及各类典型的自由基反应的反应历程,包括取代反应,加成反应、自氧化反应、碎裂反应和重排反应等。

本书稿承浙江大学朱帼英同志初审,华东化工学院徐寿昌同志复审,他们在审查过程中,分别提出了许多宝贵意见,在此谨表衷心的感谢。

限于水平,书中一定存在不少缺点和错误,欢迎读者批评指正。

编者

1983.10

目 录

第一章 概论	1
一、自由基	1
二、三苯甲基自由基	4
三、甲基自由基	11
四、键离解能	13
五、自由基的检定	15
六、离子基	21
七、自由基的结构和性质的关系	26
第二章 自由基反应	38
一、自由基反应	38
二、自由基反应的特点	38
三、自由基反应的分类	39
四、影响自由基反应的因素	42
五、自由基反应中相邻基团的帮助	48
第三章 自由基的产生	50
一、热解法或热均裂法	50
二、光解法或光均裂法	55
三、氧化还原法	56
四、羧酸盐电解	56
五、有机方法	56
六、热裂法	57
七、诱导分解	57
八、笼蔽效应	59
第四章 自由基取代反应	64
一、取代反应的反应历程	64
二、卤代反应的反应历程——自由基连锁反应	64
三、卤代反应	68

四、酰氧基化反应	81
五、氯磺化反应	83
六、烷烃的硝化	83
七、亚硝化反应	84
八、氰化作用	84
九、偶联反应	85
十、芳基化反应	86
十一、含氮杂环化合物的烷基化和酰基化反应	89
十二、脂肪族碳原子上的酰基化	89
十三、重氮基的取代反应	90
十四、硼烷转变成硫化物	91
十五、格利雅试剂的偶联	92
十六、脱羧二聚——科尔比反应	93
十七、脱羧溴化——亨斯迪克反应	93
十八、脱羧氯化——科奇反应	95
十九、醛和酰卤的脱羧反应	96
二十、卤化物被三烷基锡还原——卤原子被氢取代	97
二十一、次卤酸叔酯的分解	98
第五章 自由基加成反应	99
一、自由基加成反应的反应历程	99
二、烯烃加卤化氢(过氧化物效应)	100
三、炔加卤素	102
四、烯烃加含硫化合物	104
五、烯烃加多卤烷烃	106
六、烯烃加醛	112
七、烯烃加醇	115
八、烯烃加酮	116
九、烯烃加羧酸酯或羧酸	117
十、烯烃加醚或缩醛	118
十一、烯烃加含氮化合物	118
十二、烯烃加含磷化合物	122
十三、烯烃加硅化合物	123

十四、烯烃加锆化合物·····	123
十五、烯烃加锡化合物·····	124
十六、分子内的自由基加成反应·····	124
十七、其它加成反应·····	125
第六章 自由基自氧化反应·····	127
一、自氧化的一般反应历程·····	127
二、氢过氧化物的生产·····	129
三、异丙苯的氧化·····	130
四、乙醛的氧化·····	132
五、醚的氧化·····	134
六、环己烷的氧化·····	135
七、丁烷和粗汽油的氧化·····	137
八、甲苯的氧化·····	138
九、对-二甲苯的氧化·····	139
十、环氧丙烷的生产·····	140
十一、异丙醇的氧化·····	141
十二、抑制剂·····	142
第七章 自由基聚合反应·····	145
一、高分子化合物(高聚物)·····	145
二、氯乙烯的聚合·····	146
三、聚合反应动力学·····	149
第八章 热裂·····	152
一、乙烷的热裂·····	153
二、丙烷的热裂·····	154
三、粗汽油的热裂·····	155
四、石蜡的热裂·····	157
五、丙酮的热裂·····	157
六、乙酸酯的热裂·····	158
七、卤烷的热裂·····	159
第九章 自由基碎裂反应·····	161
一、烷氧基自由基的碎裂·····	162

二、环状自由基的碎裂·····	164
三、酰基自由基和酰氧基自由基的碎裂·····	165
四、烷基过氧化氢自由基的碎裂·····	166
五、其它自由基碎裂反应·····	167
第十章 自由基重排反应·····	169
一 自由基重排反应的一般类型·····	169
二、烷基的 1,2-和 1,3-转移·····	171
三、芳基的 1,2-转移·····	173
四、乙烯基的 1,2-转移·····	177
五、杂原子的 1,2-转移·····	178
六、芳基的 1,3-、1,4-和 1,5-转移·····	180
七、氢的 1,4-和 1,5-转移·····	182
八、开环重排·····	185
九、从醇导得的碳自由基和氧自由基·····	188
十、环化重排·····	190
十一、其它重排反应·····	192
第十一章 杂原子自由基和双自由基·····	194
一、氧自由基·····	194
二、氮自由基·····	203
三、硫自由基·····	208
四、磷自由基·····	213
五、双自由基·····	217
第十二章 碳烯(卡宾)·····	222
一、碳烯的结构·····	222
二、碳烯的产生—— α -消除·····	223
三、碳烯的反应·····	225
四、阿恩特-艾斯特合成·····	228
五、碳烯的结构和活性·····	230
六、氮烯和其它活性中间体·····	234
参考文献·····	238

第一章 概 论

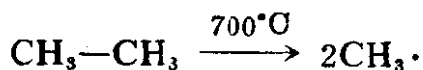
一、自由 基

1. 历史简介

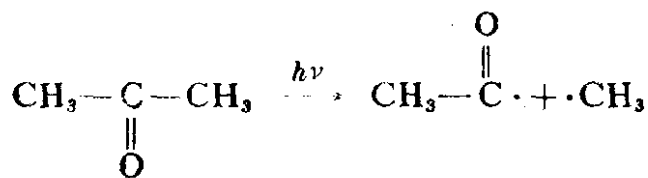
自由基亦称游离基。研究自由基的化学就是自由基化学^[1]。自由基化学一度曾被称为“新的有机化学”^[2]，是有机化学发展中一个比较新的领域。1900年刚伯格(Moses Gomberg)第一次制得了稳定的三苯甲基自由基，从而确立了自由基的概念。1929年帕内斯(F. A. Paneth)制得了最简单而非常活泼的甲基自由基。1931年诺里什(R. G. W. Norrish)指出，羰基化合物光解的中间体是自由基。1934年赖斯(F. O. Rice)从烃的离解中也制得自由基，并用自由基连锁反应历程解释了热解反应^[22, 23]。1937年卡拉奇^[23](M. S. Kharasch)经过几年努力，进行了几百次实验以后，第一次突破，发现了过氧化物效应，解释了溴化氢和不对称烯烃的反马尔科夫尼科夫加成的原因，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^[23]。从那以后，自由基化学不断发展，指出了进一步探索的方向，从而自由基反应历程的研究，在有机化学的理论中，揭示了一种新的展望，发展更为迅速。

2. 自由基的生成^[3]

例 1. 乙烷在 700°C 热解，C—C 共价键断裂生成甲基自由基。

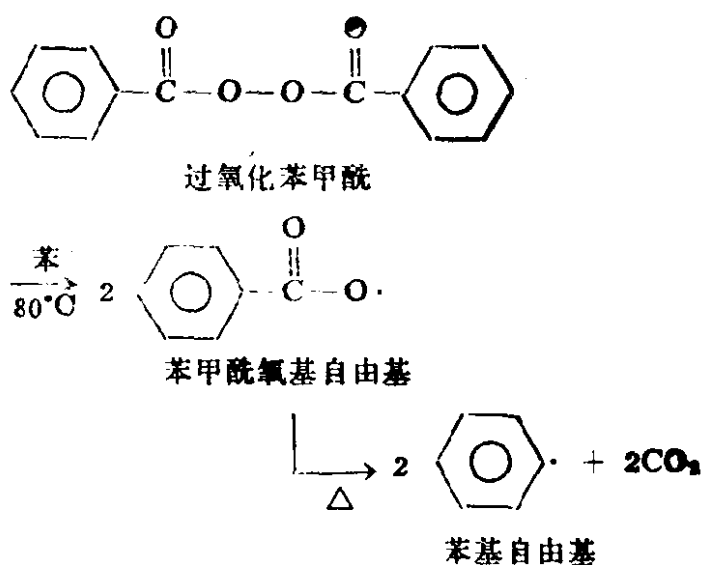


例 2. 丙酮在光照射下，C—C 共价键断裂，生成乙酰基自由基和甲基自由基。



这种由于共价键均裂而生成的带有未成对电子的碎片，称自由基。此外还包括卤原子(例如 Cl、Br 等)以及 NO、NO₂ 和 O₂ 等。

过氧化苯甲酰经加热也生成自由基，如下式：

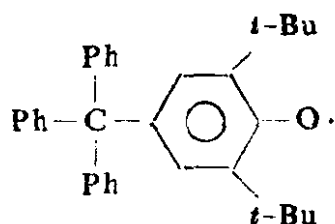


上述 $\cdot\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}\cdot$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}\cdot$ 等自由基以及

烷氧基自由基 RO· 和三氯甲基自由基 $\cdot\text{CCl}_3$ 等都是很活泼的，它们存在的时间极短，一般只有几分之一秒，称短寿命自由基。

这些活泼的自由基在有机化学中都是活泼的中间体。自由基具有的特性和自由基中存在的未成对电子有关。例如，由于自由基的未成对电子可被磁场吸引，因此自由基具有顺磁性。

此外也有一些自由基比较稳定，例如三苯甲基自由基 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot$ ，可以较长时间存留在溶液中^[4]。4-三苯基甲基-2, 6-二叔丁基苯氧基自由基，常以固体存在，非常稳定。



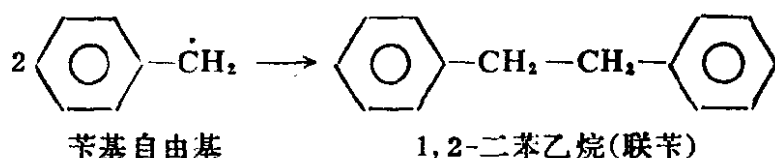
(*t*-Bu 代表叔丁基)

这个自由基中的叔丁基空间障碍较大, 因此, 这种自由基不易偶联。偶联亦称化合或称再化合。

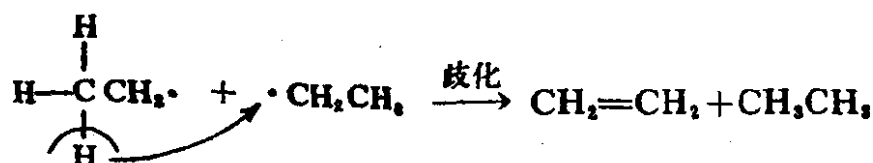
3. 自由基的反应^[5,6]

(1) 失去自由基性质的反应

(a) 两个自由基化合, 例如:



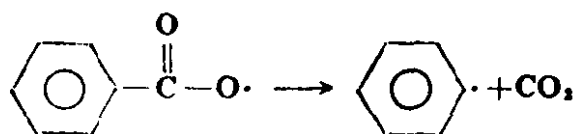
(b) 两个自由基歧化——一个自由基 β 位脱去一个氢给另一个自由基。例如:



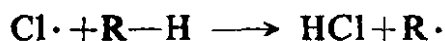
结果生成乙烷和乙烯(烷烃和烯烃)。

(2) 自由基性质转移的反应^[4,5]

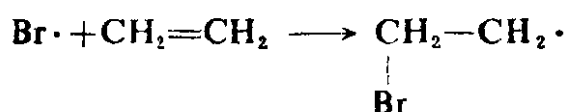
(a) 自由基的分解, 例如:



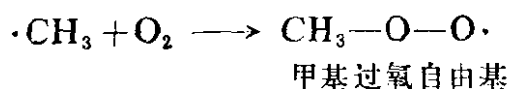
(b) 自由基的夺氢(或取代), 例如:



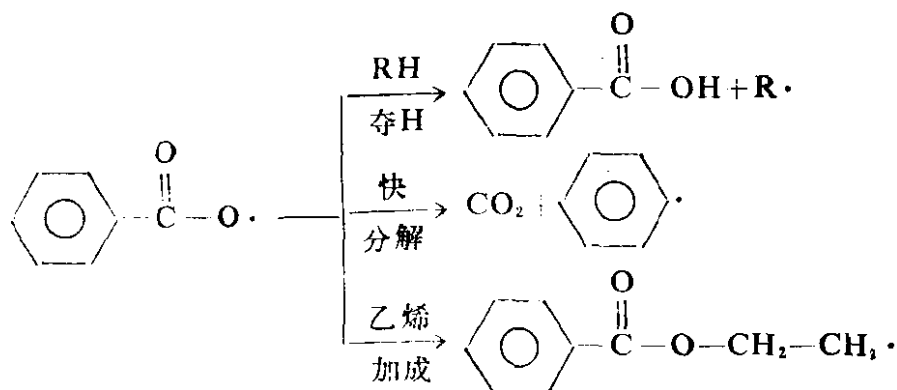
(c) 自由基对双键的加成, 例如:



(d) 自由基和氧的反应, 例如:



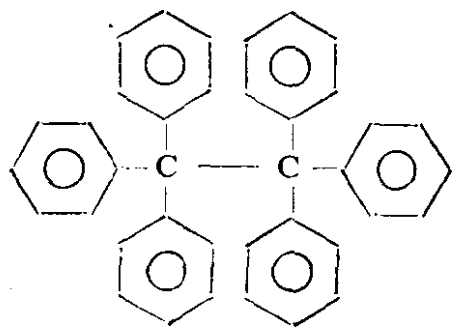
有时, 一个自由基会有几个反应相竞争。例如, 苯甲酰氧基自由基, 可以发生夺氢、分解和加成的竞争反应, 但其中以分解放出 CO_2 的反应较快。



二、三苯甲基自由基

1. 刚伯格的工作^[9]

1900 年, 刚伯格在美国密西根 (Michigan) 大学研究六苯乙烷。他用无色的三苯甲基氯化物, 在惰性气体 (CO_2) 的存在下, 和锌粉或银粉一起在苯中反应, 结果生成三苯甲基自由基, 并发现溶液变成黄色。然后他在隔绝空气下, 将反应溶液蒸发, 则得白色固体 ($\text{C}_{38}\text{H}_{30}$)。这个化合物的结构式, 长期来一直认为是 (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)。

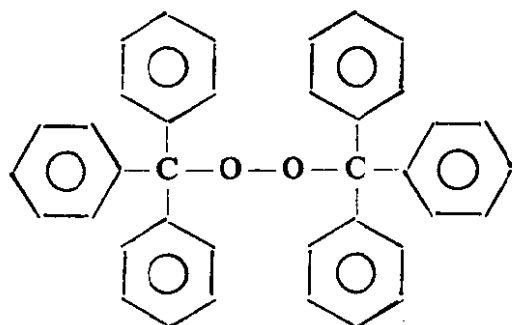


(I) 六苯乙烷



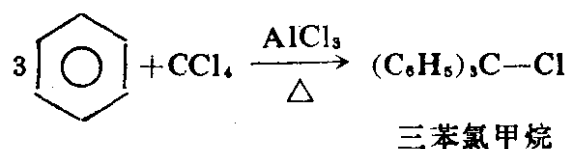
(II) 环己二烯衍生物

刚伯格再将白色固体溶解在苯中，又出现黄色。然后他让空气和三苯甲基反应，则生成含有氧的无色化合物($C_{38}H_{30}O_2$)。这个化合物的结构式加下：

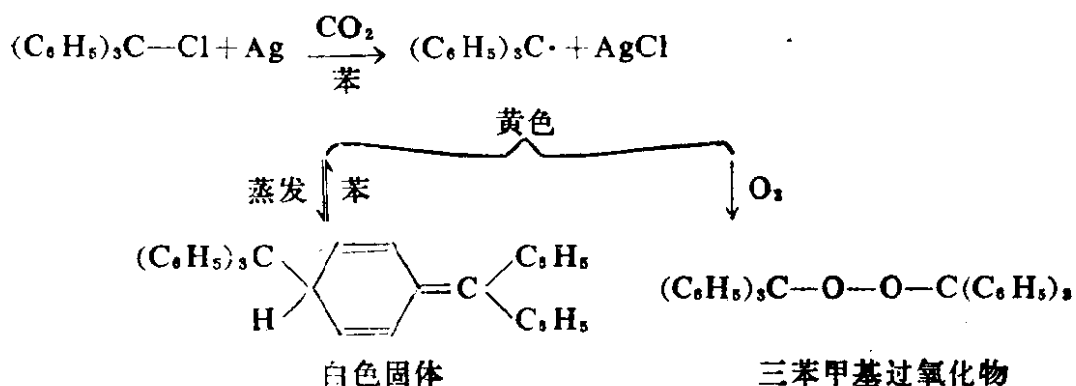


过氧化三苯甲基(三苯甲基过氧化物)

这个反应的原料三苯氯甲烷可从下式制备：



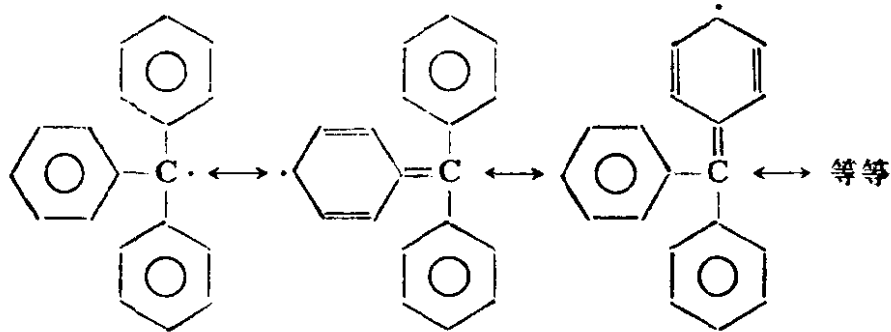
刚伯格进行的试验，可用反应式表示如下：



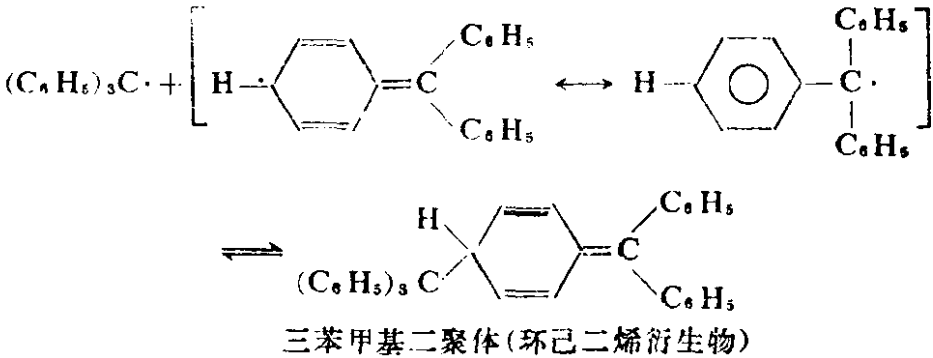
通过实验，刚伯格发现：三苯甲基虽然可与它的二聚体建立平衡，但在温和条件下，三苯甲基是相当稳定的，并发表了题为“三价碳的例子——三苯甲基”的论文。他在文中写道^[5]：“实验证明，……使我得出结论，我们已经涉及到自由基 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot$ ”。

三苯甲基于室温下在苯溶液中的浓度约为 2%。三苯甲基自由基的二聚体在苯溶液中的离解常数是很小的， $K=2 \times 10^{-4} M$ (室温下)。三苯甲基自由基由于它的单电子离域分散到苯环上而

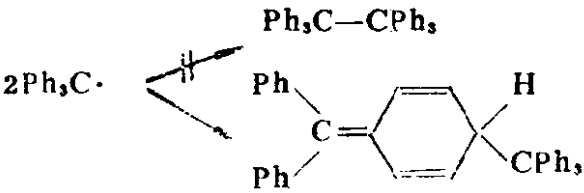
能量趋低,与甲基自由基(只能存在 0.001s)相比,三苯甲基自由基是很稳定的。三苯甲基自由基的共振结构式如下:



三苯甲基自由基的二聚反应可表示如下式:

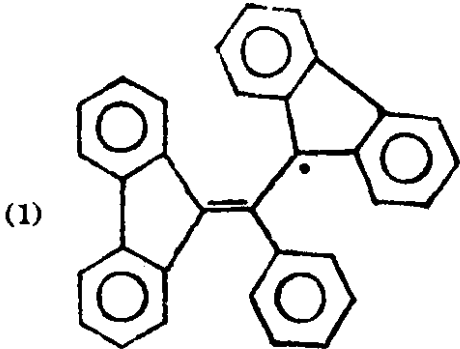


即

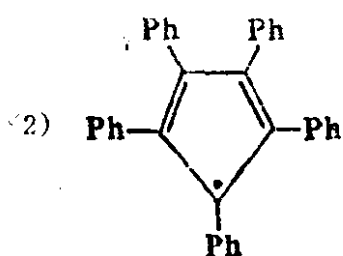


2. 其它稳定的自由基 [27-29]

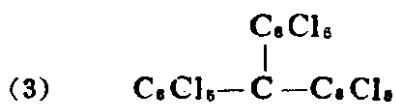
自从刚伯格发现三苯甲基自由基以后,又陆续发现不少芳基自由基和烷基自由基以及含氧自由基等,证明自由基的结构与自由基的稳定性有密切关系。下面列举一些稳定的自由基。



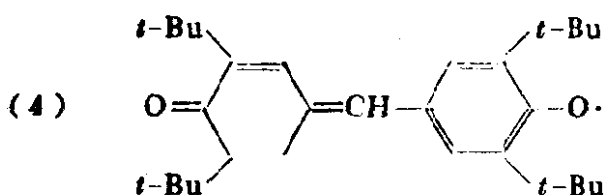
凯尔奇(以 C. F. Koe'sch 人名命名)自由基,在空气中无限稳定,以固体状态存在。



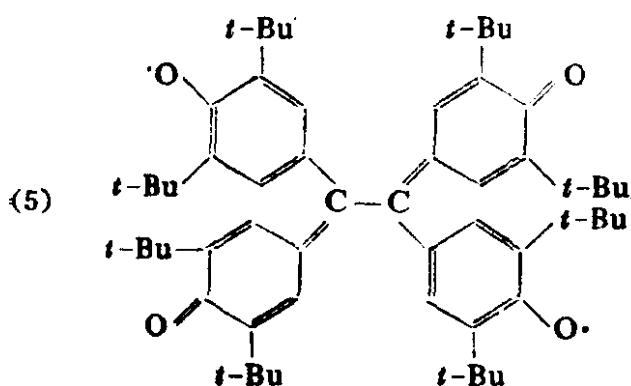
五苯基环戊二烯自由基, 亦称齐格勒 (Ziegler) 自由基, 结晶体并不迅速受氧攻击, 在无氧存在的情况下, 对高温亦稳定。



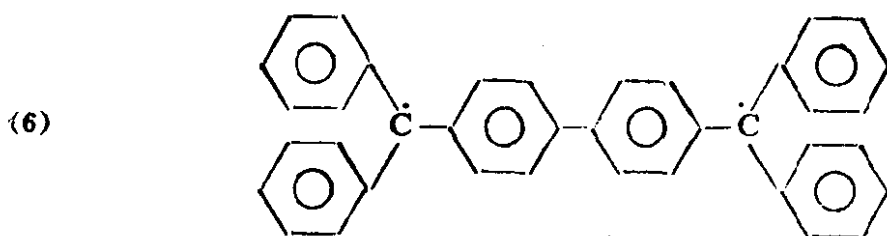
三-(五氟苯基) 甲基自由基在空气存在下, 在溶液中可保持数天, 固态无限稳定, 并可耐热到 300°C。



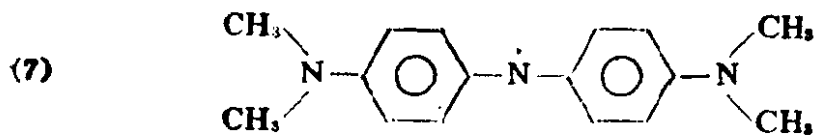
简称Galvinoxyl(加尔文诺西尔), 对氧稳定, 固体储存时亦稳定, 在溶液中缓慢分解。



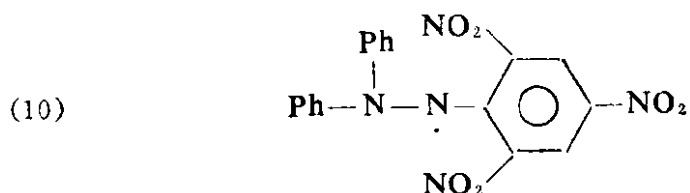
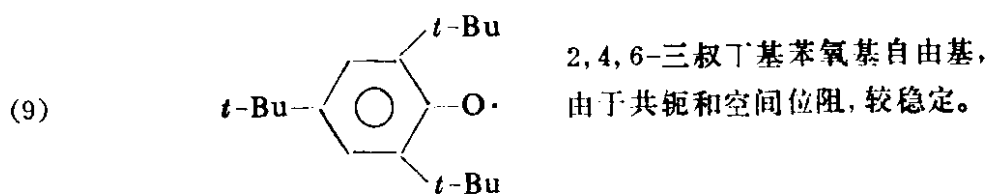
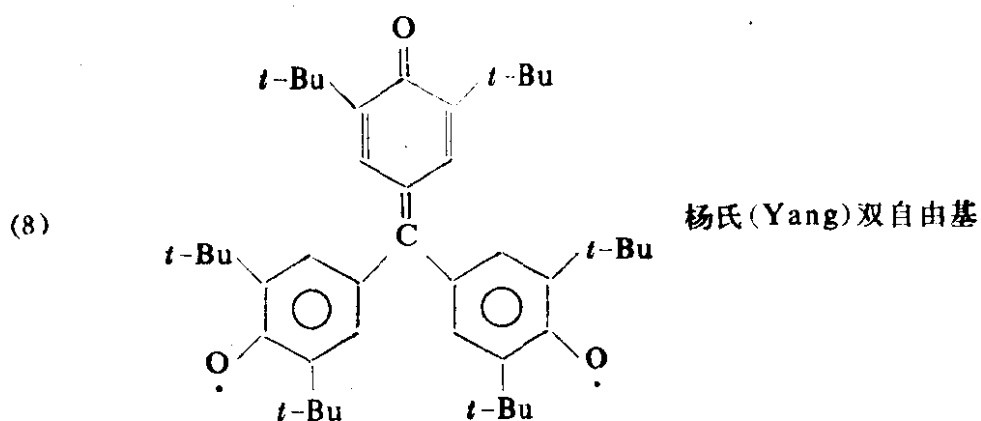
简称双-Galvinoxyl



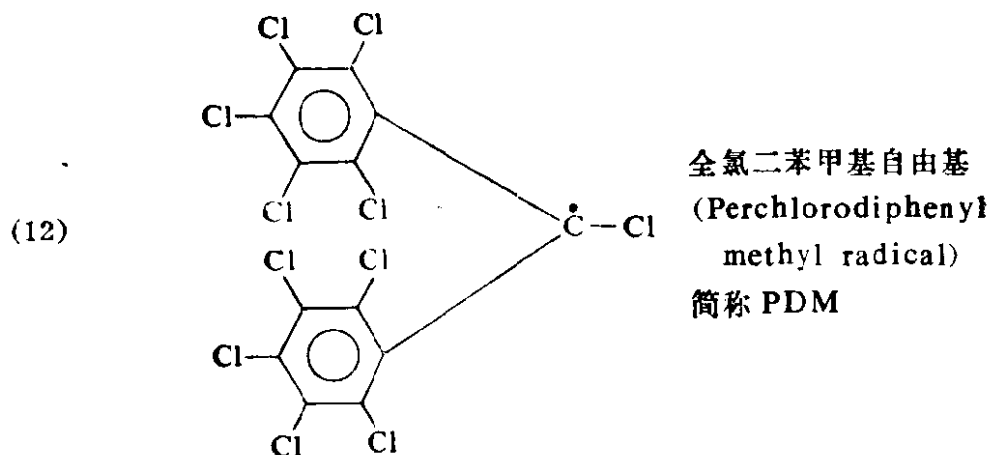
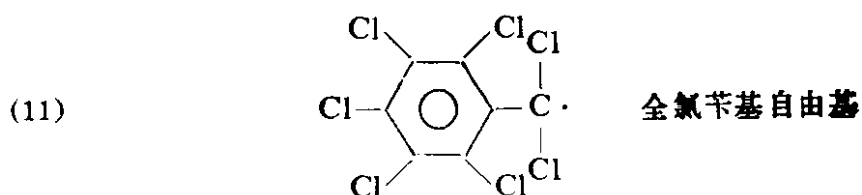
齐齐巴宾(Чичибабин)烃双自由基

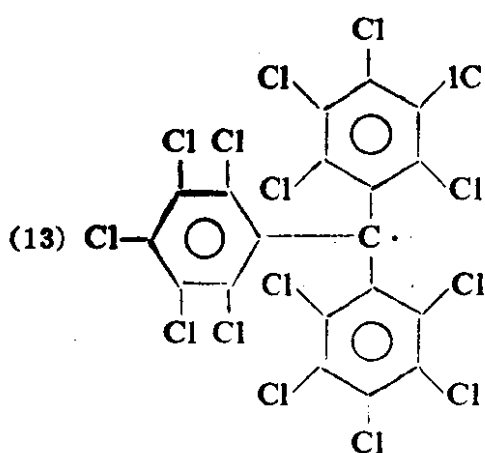


二-(对-二甲基氨基苯)氨基自由基

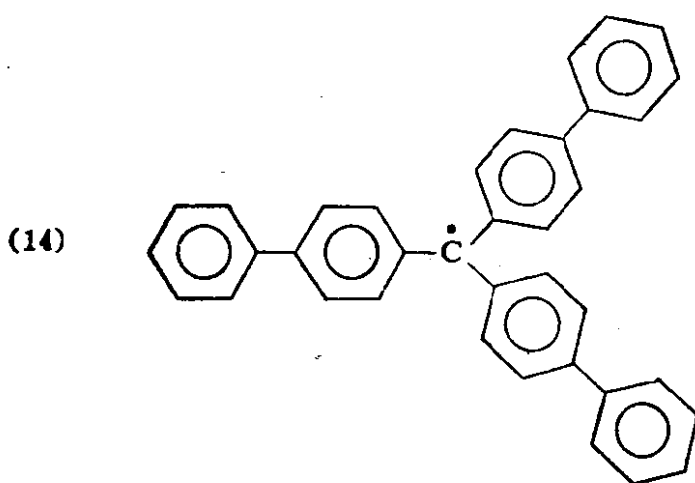


N,N-二苯基-N'-苦味基肼自由基
(N,N-Diphenyl picryl hydrazyl radical)
简称 DPPH, 可保存数年。

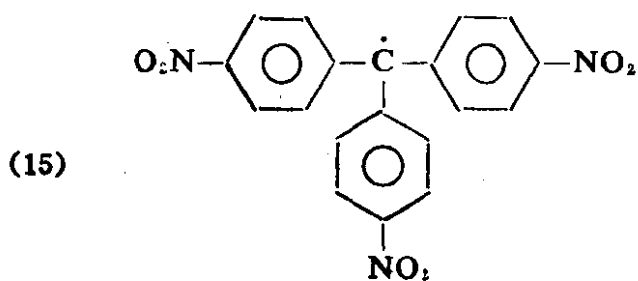




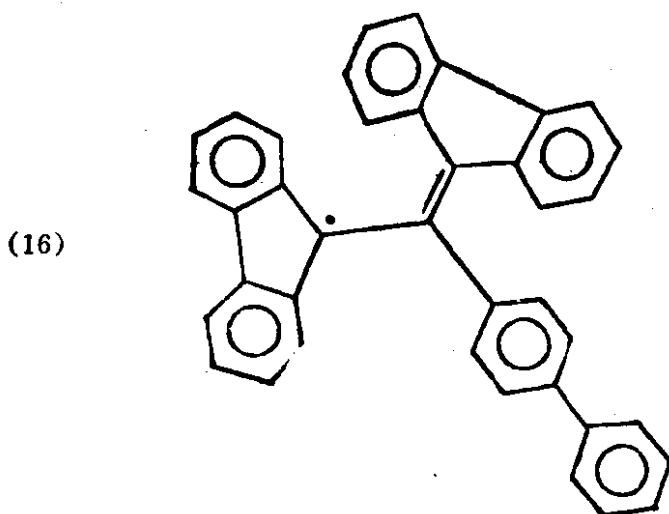
全氯三苯甲基自由基
(Perchlorotriphenyl methyl radical)
简称 PTM
比 PDM 更惰性, 根本不与氧反
应, 在空气中十分稳定。



希兰克(Schlenk), 即
三联苯基甲基自由基



刚伯格(Gomberg), 即
三-对硝基苯基甲基自由基



孔氏(Kuhn)自由基