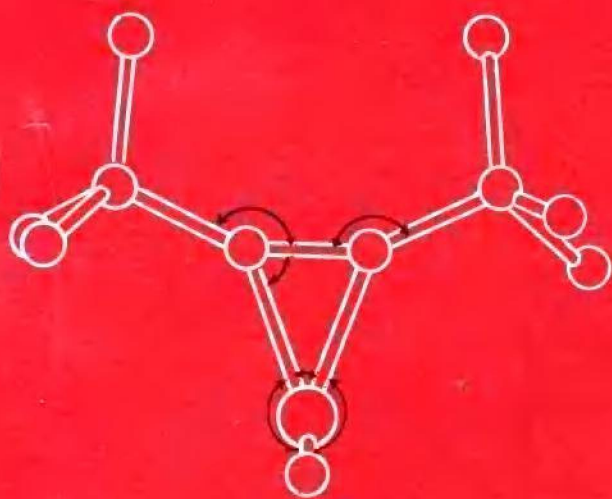


张景龄 编著

有机反应 活性中间体

(上册)



华中师范大学出版社

有机反应活性中间体

(上册)

张景龄 编著

华中师范大学出版社

有机反应活性中间体

(上册)

张景龄 编著

华中师范大学出版社出版
(武昌桂子山)

新华书店湖北发行所发行
华中师范大学印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张: 12.625 字数: 323千字
1989年12月第1版 1989年12月第1次印刷

ISBN 7-5622-0346-6/O·43

印数: 1—1300 定价: 3.25元

序

理论有机化学的参考性教学用书在我国已经有几种，专论活性中间体的静态和动态化学方面的参考书不多，张景龄教授编纂的《有机反应活性中间体》一书提供了一本很好的教学参考书，本书从有机化学原理角度阐述了活性中间体在反应中的形成、结构、性能证据和表征手段等各方面知识。

众所周知有机反应的学习可以从有机合成的角度出发，以合成目标和反应原料去求反应途径，也可以从有机反应的分类，根据反应机理的异同，归纳众多反应成若干类型去理解。本书则以活性中间体为目标着重讨论有机化学中的复杂反应，内容有定性的描述，还有定量的表述数据，是理论水平更高的一种处理方式。作者说明对一些简单反应在本书中从略，贯彻了求精而不求全的写作态度，我想这是很正确的。全书的表达尊重历史、尊重事实，对有争议性的问题客观地评述和介绍，这对学习一门尚待发展的有机理论学科尤为重要。因此，谨将本书推荐给对有机理论感兴趣的化学家们。

王积涛

1988年10月7日

前 言

本书是从物理有机化学的角度来讨论有机反应活性中间体。

有机反应活性中间体在有机化学中占有极其重要的地位。从有机合成方面来阐述有机活性中间体的不乏颇有见地的著作，而用物理有机化学原理来讨论有机活性中间体的尚不多见。Neil S. Isaacs 著的《有机化学中活性中间体》一书于1974年出版，十余年来，无论是物理有机化学还是有机反应活性中间体都有了很大的发展，已非该书所能概括。

本书也是用反应的观点来讲述物理有机化学。第一章介绍有关理论的基本原理，为以后各章深入探讨问题奠定基础，而关于活性中间体的物理化学的重点问题则分别在各章中逐步展开，即是以反应活性中间体为体系，将一些有着共同中间体的不同反应集中起来纳入同一章中进行研究，以便能更好地了解各个中间体的意义和作用。在内容的选择和处理上，力求充实和新颖，注意到现代科学的发展，还辟专章分别讨论烯基碳正离子和自由基离子。炔烃加成等也占有相当的篇幅。为使读者能了解物理有机化学的发展历史，将“非经典碳正离子”单列一章，介绍了有关邻位协助和非经典碳正离子结构的争论，或有裨益。

本书宗旨在于阐述有机活性中间体，因此主要是着重讨论有机化学中的复杂反应，而对一些简单反应和在其他著作中已作精辟论述的某些理论，如周环反应，价键理论基础等则从略。

南开大学王积涛教授审阅了本书初稿，并提出了编写本书的指导性意见，北京师范大学俞凌翀教授也对本书编写提出了许多宝贵意见并提供资料，谨此深表衷心感谢。

本书分上、下两册，上册包括理论原理，碳正离子、非经典碳正离子、烯基碳正离子四章，下册包括碳负离子、苯炔、卡宾、乃春，自由基和自由基离子六章，可作为大学高年级学生专业课程教材或研究生基础课教材，亦可作有机化学工作者参考用书。

本书所涉及的知识范围和内容很广，编写中的不足和错误之处在所难免，恳请读者多提宝贵意见。

张景龄 1988年8月

目 录

1 有关反应活性中间体的物理化学原理	1
1.1 活性中间体的特征和范围	1
1.2 活性中间体中心原子的价态	4
1.3 活性中间体的分离、直接观察和捕获	7
1.4 化学动力学和热力学	13
1.4.1 速率方程	13
1.4.2 复杂反应	16
1.4.3 相对速率常数	23
1.4.4 过渡态理论	26
1.4.5 活化焓与活化熵	28
1.4.6 活化体积	31
1.4.7 动力学盐效应	35
1.4.8 化学热力学	37
1.5 线性自由能关系	53
1.5.1 Hammett方程	54
1.5.2 σ^+ 和 σ^- 常数	60
1.5.3 脂肪体系的极性常数和取代基的立体常数	62
1.6 溶剂对速率的影响	65
1.6.1 溶剂与离子的作用——溶剂的极性	65
1.6.2 溶剂化	66
1.6.3 溶剂的分类	68
1.6.4 溶剂性质的测定	69
1.7 同位素效应	82
1.7.1 动力学一级同位素效应	82
1.7.2 动力学二级同位素效应	87
1.7.3 溶剂同位素效应	89
1.8 酸碱催化——质子化中间体	92
1.8.1 酸性的测定	93

1.8.2	酸催化机理	97
1.8.3	一般酸催化和专一酸催化	99
1.8.4	质子转移的速率	100
1.8.5	Brønsted 催化律	101
1.9	示踪法	103
2	经典碳正离子	108
2.1	碳正离子的分类	108
2.2	碳正离子的结构	109
2.3	碳正离子的观察和测定	110
2.4	碳正离子稳定性的研究	119
2.4.1	自由基的电离势(IP)	119
2.4.2	平衡研究	121
2.4.3	动力学和热力学测定	122
2.4.4	结论	125
2.5	离子对	126
2.5.1	离子对存在的证明	126
2.5.2	离子对的立体化学与同位素交换	128
2.5.3	紧密离子对和溶剂分离离子对	131
2.6	S_N1 溶剂解反应	136
2.6.1	脂肪亲核取代反应	136
2.6.2	S_N1 溶剂解反应的各种特征	146
2.7	双键的亲电加成	183
2.7.1	双键的水合	183
2.7.2	双键与氢卤酸加成	188
2.7.3	双键与卤素加成	193
2.8	消除反应中的碳正离子	199
2.9	芳香亲电取代	204
2.9.1	试剂	204
2.9.2	直接取代和多步骤取代	208
2.9.3	中间体的性质	210
2.9.4	取代基对速率的影响和定位规则	214

2.9.5	活性和选择性	216
2.9.6	芳环自身取代 (IPSO取代)	222
2.10	脂肪族其他亲核取代反应	222
2.10.1	S_{N1} 反应	222
2.10.2	$S_{N'}$ 反应	223
3	非经典碳正离子	227
3.1	非经典碳正离子的生成——邻位基团参预	227
3.1.1	研究邻位参预的方法	229
3.1.2	邻位参预的种类	236
3.1.3	σ -非经典碳正离子—— σ -1,2-迁移	239
3.1.4	1,2-迁移中的立体化学	243
3.1.5	有关芳基参预——苯鎓离子的争论	249
3.2	非经典碳正离子	256
3.2.1	高烯丙基碳鎓离子	256
3.2.2	环丙基甲基碳正离子	263
3.2.3	原冰片基碳正离子及其争论	273
3.2.4	质子化环丙基碳正离子	294
3.3	非经典碳正离子的重排	302
3.3.1	迁移趋势	305
3.3.2	记忆效应	307
3.3.3	1,2-迁移重排	309
3.3.4	向羰基碳的迁移	312
4	烯基碳正离子	317
4.1	烯基碳正离子的结构及其稳定性	317
4.2	生成烯基碳正离子的反应	324
4.2.1	不饱和化合物的亲电加成	324
4.2.2	烯基衍生物的溶剂解	331
4.2.3	溶剂解中的重键参预	338
4.2.4	其他生成烯基碳正离子的反应	346
4.3	与生成烯基碳正离子相竞争的反应	352
4.3.1	与 S_{N1} -E1 相竞争的取代和消除反应	353
4.3.2	亲电加成中的竞争反应	368

4.4	烯基碳正离子反应的立体化学	372
4.5	离子对和游离离子	380
4.5.1	以离子对作为中间体的溶剂解的立体化学.....	382
4.5.2	离子对的返回和重排	385
4.5.3	$k_{\alpha}-k_t$ 的证明.....	388
4.5.4	盐效应和溶剂效应.....	392

1

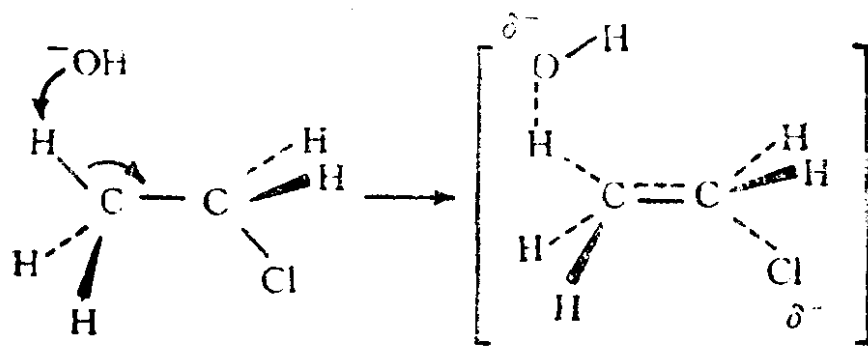
有关反应活性中间体的物理化学原理

有机反应活性中间体对阐明反应的机理有着极其重要的作用，每当一个新的反应活性中间体出现，都可为有机合成提供强有力的手段，也是对有机结构理论的挑战。如叶立德、苯炔、卡宾、自由基离子等中间体无一不对物理有机化学提出了新的课题。有些活性中间体，如非经典碳正离子的发现已有数十年历史，但其结构如何，至今犹有争论，这正是理论有机所需要解决的问题之一。

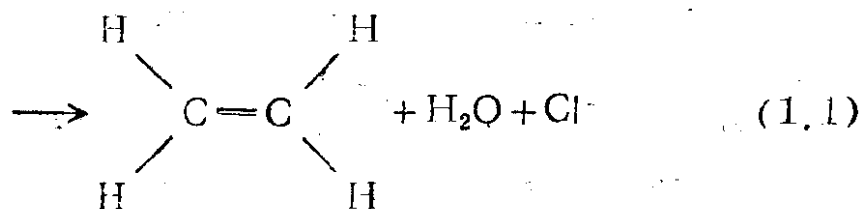
1.1 活性中间体的特征和范围

研究反应机理时，需要用一组基元反应来解释反应过程。基元反应是由反应物经过简单的过渡态直接形成产物的过程。只包含一个基元反应的有机反应称为简单反应。在有机化学中，除周环反应外，此类反应不多。要用几个基元反应才能描述整个反应过程的反应，称为复杂反应。在这些反应中常经过一个或多个基元反应才能形成反应活性中间体，然后再经过一个或几个基元反应达到最后产物。每个基元反应都有其自身的过渡态。

反应活性中间体不同于反应的过渡态。在简单反应中沿着反应坐标轴有一最高能垒，具有这种能垒的结构状态称为过渡态，它是由一组简单的核运动来完成的，在过渡态中表现为要断裂的键尚未完全断裂，要形成的键尚未完全形成。例如 β -消除反应中共价键的断裂和形成是按(1.1)式进行的。在复杂反应中，沿着反应坐标常出现多个最高能垒，在每两个最高能垒之间有一个



过渡态
(1)



最低能垒，具有这种最低能垒的结构即称为反应活性中间体。尽管如此，反应活性中间体的能量仍然高于反应物和产物的能量。由反应物至活性中间体，以及由活性中间体进一步反应至产物都需要经过一高能垒的过渡态。图1.1所列举的各类反应的反应坐标表明有的反应甚至可以形成多个活性中间体。

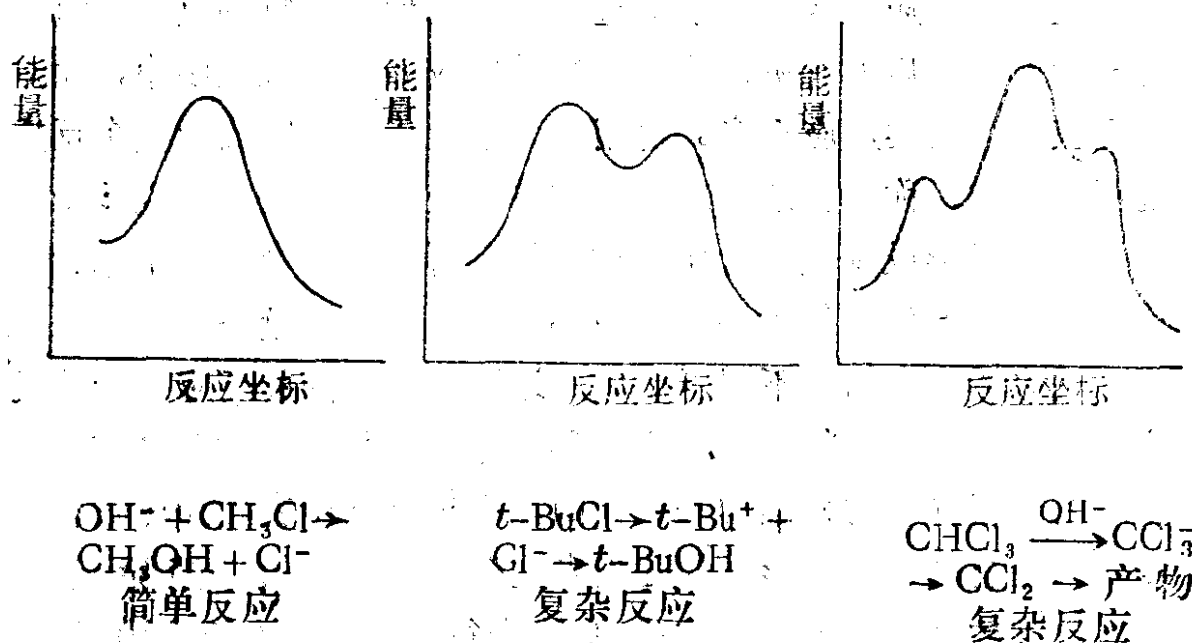
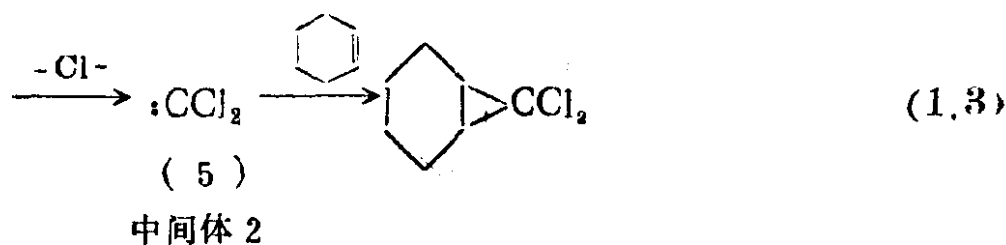
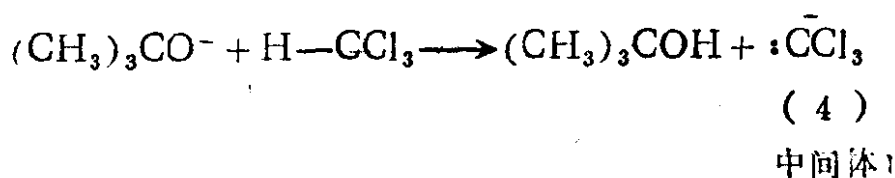
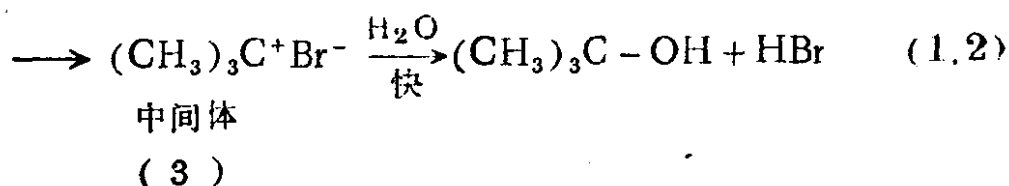
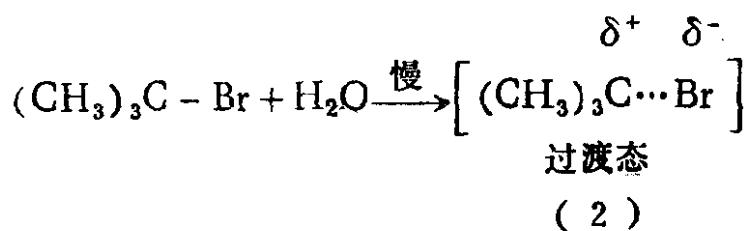
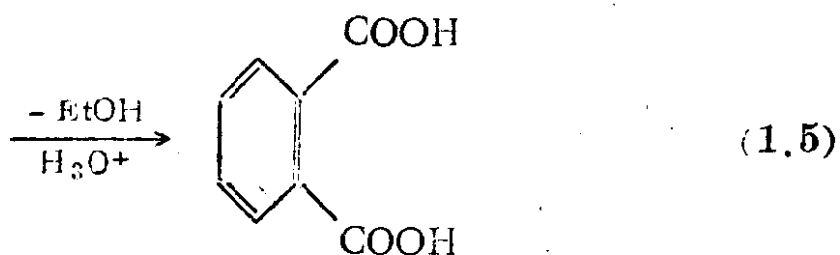
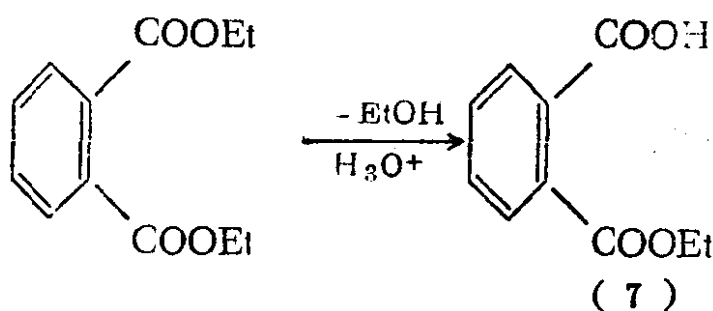
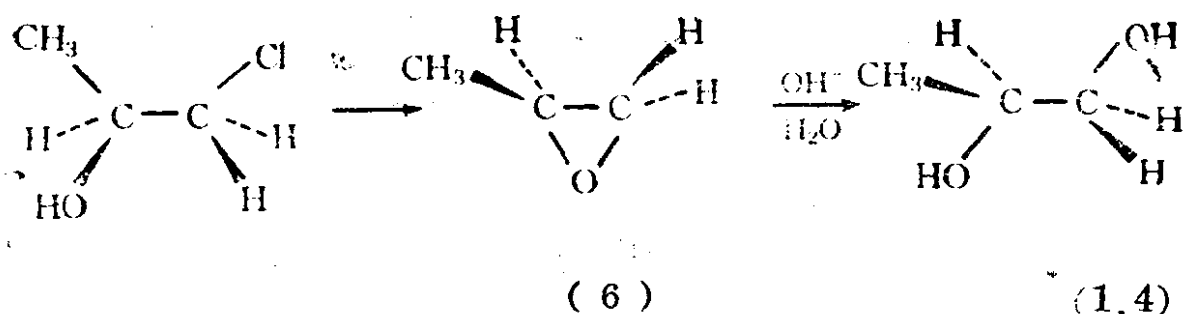


图 1.1 不同反应的反应坐标图解



(1.2)式和(1.3)式均为复杂反应实例。以上三个反应式中(1)(2)是反应的过渡态，(3)(4)(5)都是不同的反应活性中间体。由此得知活性中间体不同于过渡态，它有着一定的价键结构。过渡态的生命期极短，相当于振动能级的大小，约为 10^{-13} — 10^{-14} 秒。反应活性中间体则不相同，它们虽然非常活泼，却具有一定的生命期，比过渡态稳定，大都可用近代物理方法测得。对于生命期较长的中间体，甚至可以运用缩短反应时间，或改变其他反应条件等手段，直接将它分离出来。

有些反应有着稳定的中间体，它们在正常的反应条件下就能够分离出来，如(1.4)式中的环氧化物(6)和(1.5)式中的半酯(7)，实际上是些稳定的化合物，而不是活性中间体，不属于讨论范围，仅在需要用它说明某些原理时才涉及到。



此外，若是为了某一特定合成目的，需要用某几种稳定化合物作为中间体，而在另一些条件下，它们将会完全按另一种方式进行反应，如制备聚氯乙烯时，要用乙炔作中间体，它实际上不是真正的反应活性中间体，故亦不在本书讨论之列。

1.2 活性中间体中心原子的价态

本书主要讨论以碳为中心原子的一些活性中间体，因此需要了解中心碳原子的价态。

稳定化合物中碳原子均为四价。由于杂化的不同，它可以有不同的价态和形状。在饱和化合物中，它以 σ 键与配位体成键，是 sp^3 杂化，呈四面体。在不饱和化合物中出现重键，是 sp^2 杂化或 sp 杂化，分别呈平面形或线形。但不论那种价态，它的四个

价键轨道中都填满了一对电子，每个碳都满足了八隅体的要求。

反应活性中间体就不完全遵守这一规则，它们常具有不正常价态，含有很高的能量，极不稳定，能迅速地进行反应，转变成稳定的四价碳化合物。

已知有三价碳的活性中间体，它的三个配位体均以 σ 键与中心碳原子联系在一起。中心碳的剩余轨道上若没有电子，它就是碳正离子。若有一个孤立电子，即为碳自由基；若有一对孤立电子，即为碳负离子。它们分别具有+1, 0, -1的形式电荷。原则上这三种中间体的结构都是既可以用 sp^3 杂化来描绘，也可以用 sp^2 杂化来描绘，见图1.2。其形状均可四面体或平面形。

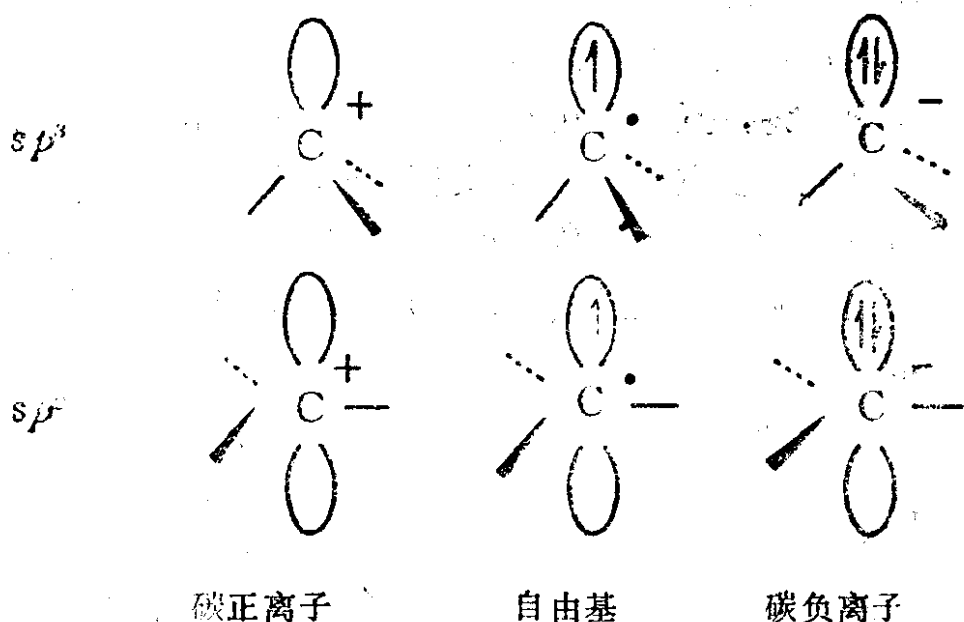
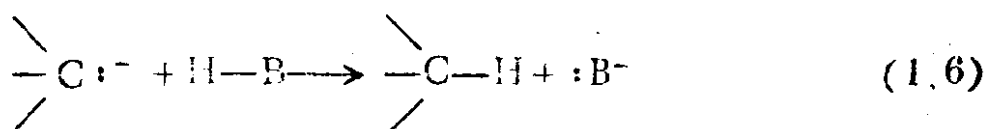
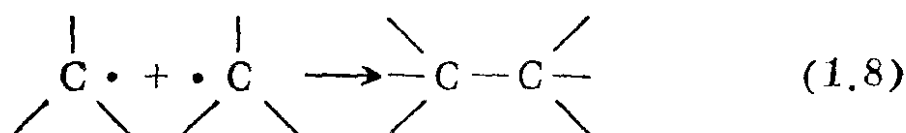
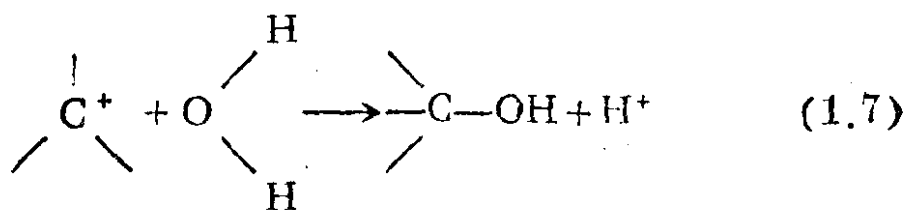


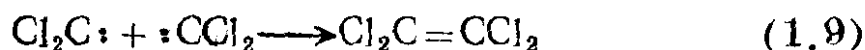
图 1.2 碳正离子、自由基和碳负离子的结构

在以上三种三价碳的类型中，碳正离子和自由基都是缺电子的，只有碳负离子的碳有填满的八隅体。在反应中碳负离子倾向于提供一对电子，是亲核试剂。碳正离子倾向于接受一对电子，是亲电试剂。自由基具有与另一些含有孤立电子的物体发生作用的能力，形成新的双电子键。





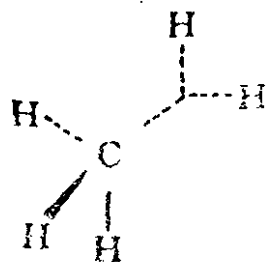
卡宾是具有两价碳的活性中间体，它有两个共价键和一孤立电子对，可与许多化合物作用。若没有其他化合物时，它可以二聚。



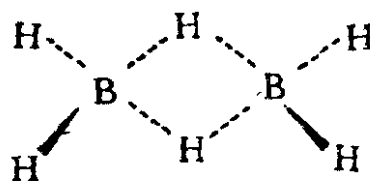
二氯卡宾

在高温反应中还可看到一价碳中间体，如R—C:。在温和条件下尚未曾出现过这类中间体。

传统观念认为，五价碳在能量上是极为不利的，因为这时需要使用碳的高能3s轨道成键。然而已经证实在很强的酸性介质中能出现五价碳的活性中间体，如CH⁵⁺(8)。这些活性中间体中似乎没有使用高能原子轨道成键，而是象B₂H₆(9)一样形成三中心双电子键。



(8)



(9)

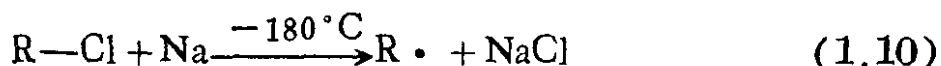
上面所讨论的均为活性中间体的最低电子状态，即基态。它们可以通过吸收光量子等方法，跃迁至激发态，形成了高能级价电子的重组。

在活性中间体中也有可能含有不正常价态的其它原子，如乃春中含有不正常价态的氮，磷叶立德中有着含不正常价态的磷原子等。

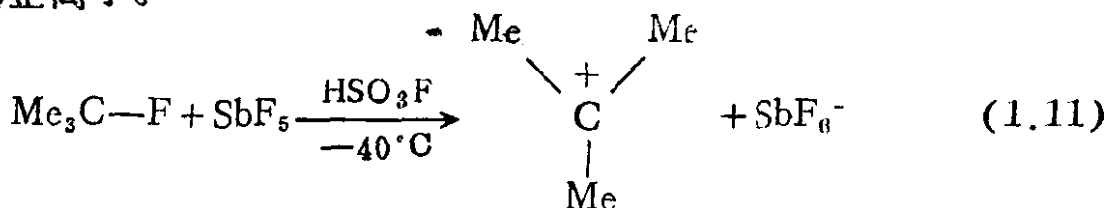
1.3 活性中间体的分离、直接观察和捕获

在正常反应条件下活性中间体通常极不稳定，这给研究带来了困难。必须创造各种条件，如适当改变反应物的附属结构或反应条件，使它能够在较长期地存在，以便用各种方法加以研究。或是将它们分离出来，或是用各种现代化的物理手段，直接对它们进行观察。也可以在不破坏活性中间体的基本结构的条件下，加入一种试剂与它起作用，使它变为稳定产品，以便能间接地加以研究，证明它的存在，这种方法称为捕获。

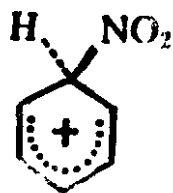
烷基自由基是不稳定的，只有在低温下才能稳定地存在于钠或氯化钠的基质中，不与周围介质发生作用，也不发生二聚。



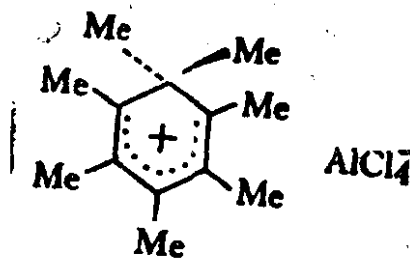
如今已经能够在极强的酸性介质中，如氟磺酸中直接制得烷基正离子。



有时从反应过程中不能直接分离出活性中间体，只能分离出一些相关物体。如认为硝基苯基正离子(10)及其类似物是芳香硝化反应的活性中间体，却不能直接分离出来，烷基取代的苯基正离子是稳定晶体物质(11)，它的存在可以作为有着芳基正离子的间接证明。



(10)



(11)