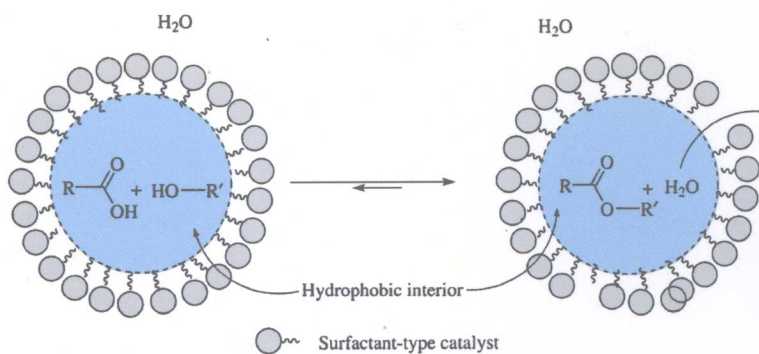


水相有机反应大全

Comprehensive Organic Reactions in Aqueous Media
(Second Edition)

〔加〕李朝军 〔加〕陈德恒 著
王 东 刘 利 陈拥军 译



“十一五”国家重点图书出版规划项目
现代化学基础丛书 18

水相有机反应大全

Comprehensive Organic Reactions in
Aqueous Media (Second Edition)

科学出版社

北 京

图字: 01-2009-2610

内 容 简 介

本书系统地介绍了水相有机反应研究的历史、最新成果和进展。全书共分 12 章, 内容包括烷烃、烯烃、炔烃、醇和醚、有机卤代物、芳香化合物、醛和酮、羧酸及其衍生物、共轭羰基化合物、含氮化合物等在水相中的各种反应以及水相周环反应。展现了水相有机反应的新理论、新动态和新的应用前景, 对有机化学基础理论的发展也起到了促进作用。

本书可供从事有机化学、绿色化学和化工以及化学生物学的科研人员、教师、研究生及相关行业的技术人员参考, 也可作为高等院校有机化学、精细化工、药物化学和材料化学的高年级学生的教材。

Comprehensive Organic Reactions in Aqueous Media, 2e

Chao-Jun Li; Tak-Hang Chan

Copyright © 2007 by John Wiley & Sons, Inc.

All rights reserved. This translation published under license.

版权所有。译本经授权译自威立出版的英文版图书。

图书在版编目(CIP)数据

水相有机反应大全/(加)李朝军,(加)陈德恒著;王东,刘利,陈拥军译. —北京:科学出版社,2009

(现代化学基础丛书:18)

ISBN 978-7-03-025252-4

I. 水… II. ①李…②陈…③王…④刘…⑤陈… III. 水相-有机化学-化学反应 IV. O621

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 143211 号

责任编辑:周巧龙 刘 冉/责任校对:郑金红

责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

丽源印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009 年 8 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2009 年 8 月第一次印刷 印张: 23

印数: 1—2 200 字数: 448 000

定价: 68.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈路通〉)

《现代化学基础丛书》编委会

主 编 朱清时

副主编 (以姓氏拼音为序)

江元生 林国强 佟振合 汪尔康

编 委 (以姓氏拼音为序)

包信和 陈凯先 冯守华 郭庆祥

韩布兴 黄乃正 黎乐民 吴新涛

习 复 杨芑原 赵新生 郑兰荪

卓仁禧

《现代化学基础丛书》序

如果把牛顿发表“自然哲学的数学原理”的1687年作为近代科学的誕生日，仅300多年中，知识以正反馈效应快速增长；知识产生更多的知识，力量导致更大的力量。特别是20世纪的科学技术对自然界的改造特别强劲，发展的速度空前迅速。

在科学技术的各个领域，化学与人类的日常生活关系最为密切，对人类社会的发展产生的影响也特别巨大。从合成DDT开始的化学农药和从合成氨开始的化学肥料，把农业生产推到了前所未有的高度，以致人们把20世纪称为“化学农业时代”。不断发明出的种类繁多的化学材料极大地改善了人类的生活，使材料科学成为了20世纪的一个主流科技领域。化学家们对在分子层次上的物质结构和“态-态化学”、单分子化学等基元化学过程的认识也随着可利用的技术工具的迅速增多而快速深入。

也应看到，化学虽然创造了大量人类需要的新物质，但是在许多场合中却未有效地利用资源，而且产生了大量排放物造成严重的环境污染。以至于目前有不少人把化学化工与环境污染联系在一起。

在21世纪开始之时，化学正在两个方向上迅速发展。一是在20世纪迅速发展在惯性驱动下继续沿各个有强大生命力的方向发展；二是全方位的“绿色化”，即使整个化学从“粗放型”向“集约型”转变，既满足人们的需求，又维持生态平衡和保护环境。

为了在一定程度上帮助读者熟悉现代化学一些重要领域的现状，科学出版社组织编辑出版了这套《现代化学基础丛书》。丛书以无机化学、分析化学、物理化学、有机化学和高分子化学五个二级学科为主，介绍这些学科领域目前发展的重点和热点，并兼顾学科覆盖的全面性。丛书计划为有关的科技人员、教育工作者和高等院校研究生、高年级学生提供一套较高水平的读物，希望能为化学在新世纪的发展起积极的推动作用。

朱清时

中文版序

无论过去、现在或将来，化学在开发新能源、新材料、新医药、新农药以及新日常用品等各个方面都起着核心的作用。几乎所有的现代工业产品的制备过程都需用到一个或多个化学反应及过程。在进行各种各样的化学反应的时候，人们常常首先需要考虑的一个问题是：需用什么样的溶剂？

传统概念上选用哪一种溶剂的最基本要求是，化学反应剂必须能够溶解在该溶剂中。因而，各种各样的无机化合物通常选用水作溶剂。因为一般有机化合物不溶解于水，因而为了进行有机化学反应，各种各样的非天然的合成有机溶剂被开发出来。这些溶剂对一百多年来整个有机化学的发展做出了重大贡献，但也带来了两个根本问题：一是整个有机化学反应被“定型”到有机溶剂中；同时有机化学和有机溶剂在制药工业、化工、农业、纺织、材料、涂料及日用品中的大规模使用也造成了污染问题。空气中的有机污染物主要是有机溶剂造成的。

然而亿万年来，自然界进化过程中的“天然”有机化学反应过程既不需有机溶剂也不需要“溶解”，而是通常在水介质中来进行的。同时，20世纪90年代初出现了一个新的学科：绿色化学。绿色化学的本质在于研究新的可行方法来根除和减少化学污染及危害，而同时保证工业经济的发展。开发洁净溶剂是绿色化学领域的一个最重要的组成部分。正是由于这些原因，本书作者于90年代中期首先出版了名为《水相有机反应》的专著。该书对早期绿色化学的发展起到了重要作用。十多年来，大量的水介质中的有机化学反应及研究被开发出来，新的化学现象，如“水上化学”反应（“on water” reaction）被发现，使得我们最近出版了这本更详细的《水相有机反应大全》。需要指出的是，用水作介质（溶剂）本身并不能保证该反应一定对环境有益。这些反应仅为使用者提供了一个有可能开发“绿色过程”的工具。我们衷心希望，本书能对化学工作者、化工人员、学生及科研人员的生产、学习和研究起到一些帮助，也能对绿色化学的进一步发展起到一些推动作用。

李朝军

2009年1月于 Montreal

译者的话

有机合成化学研究的一个主要方面是基于溶剂的化学，大量使用的有机溶剂是有机合成反应对环境的主要污染源之一，所以，绿色合成化学研究的一个重要内容是反应介质的选择。水相有机反应的研究是绿色合成化学的重要组成部分。

本书原著的第一版 *Organic Reaction in Aqueous Media* 于 1998 年出版。该书被认为是有关水相有机反应的经典之作，出版后受到极大的关注和好评。自那时起已过了十多年，水相有机反应研究的广度和深度有了突破性的进展。水相有机反应的特点和优点已被越来越多的有机化学家认可。同时，水作为非传统的反应介质，与经典的有机反应介质相比有许多特点，因而水相有机反应的研究对有机化学的发展起了推动作用。显然，第一版已不能适应该领域的发展，也不能满足广大读者对该书的要求。C. J. Li 和 T. H. Chan 两位教授在第一版的基础上撰写了第二版，即本书 *Comprehensive Organic Reactions in Aqueous Media* (《水相有机反应大全》)。与第一版相比，第二版的内容有了很大的扩展，由 7 章增加到 12 章。不仅突出了水相有机反应的特点和优点，而且综述了近十年来水相有机反应研究的进展。以有机官能团分类，既体现了当前水相有机反应的多样性，又与传统的有机化学相呼应。本书深入浅出，内容丰富，既有对水介质中有机反应的基础理论分析（包括反应机理的介绍），又有当前最新进展的综述，是一本总结水相有机反应理论和应用的大全。我们翻译该书，并推荐给中国的读者，希望能对中国的绿色化学和水相有机反应的研究起到促进作用。

在翻译过程中，译者力图尽可能地既忠实原著又保持原文的风格。对于某些暂无适当的、能与原文相对应的中文专用名词，本译著就直接引用了原著的英文。限于译者的水平，译文中定有不当之处，敬请读者予以指正。本书的翻译和出版得到原作者 C. J. Li 和 T. H. Chan 两位教授、黄志镠先生和戴立信先生两位前辈的关心和大力支持，以及中国科学院化学研究所分子识别与功能实验室的各位同事和研究生的鼎力相助，在此一并表示衷心的感谢。

译者

2009 年 7 月

第二版前言

近十年前，我们出版了第一本关于水中有机化学的专著，题名为 *Organic Reactions in Aqueous Media*（《水相有机反应》）。该书共分七章，包括：引言、周环反应、亲核加成和取代反应、金属参与的反应、过渡金属催化的反应、氧化和还原反应以及工业应用。那时，有关的文献报道还很有限，如此分类显得清晰而合理，内容也相当全面。对于后续的研究工作，该书起到了普遍的指导作用。但是，自该书出版后，在这个重要的研究领域里，相关的工作有了突破性的进展。现在，水相有机反应已成为某些最激动人心的研究课题。已见报道的水相有机反应种类繁多，其多样性与在经典的有机溶剂中进行的有机反应相当。在水中还发现有全新的独特的反应性能。目前，研究工作者很难跟踪该领域的发展，而学生也很难了解其全貌。由于所论及的范围如此之宽，我们决定以官能团为基础论述有关的课题，这也和大多数经典的有机化学教科书的分类相符。这样，该书的新版（第二版）共有 12 章，即引言、烷烃、烯烃、炔烃、醇和醚、有机卤化物、芳香化合物、醛和酮、羧酸及其衍生物、共轭羰基化合物、含氮化合物和周环反应。我们希望，第二版将成为致力于该研究领域的人员和学生的一本综合性的参考工具书。

李朝军 陈德恒

目 录

《现代化学基础丛书》序

中文版序

译者的话

第二版前言

第1章 引言	1
1.1 水的结构和形态	2
1.2 水的性质	3
1.3 溶剂化作用	4
1.4 疏水效应	5
1.5 盐效应	7
1.6 极端条件下的水	7
参考文献	10
第2章 烷烃	11
2.1 烷烃的氧化	11
2.2 烷烃的卤化	15
2.3 形成碳-碳键	15
2.4 水中烷烃的 D/H 交换	16
参考文献	17
第3章 烯烃	19
3.1 还原反应	19
3.1.1 氢化反应	19
3.2 亲电加成	21
3.2.1 与卤素的反应	21
3.2.2 与卤化氢的反应	21
3.2.3 与水的加成反应	22
3.2.4 羟汞化/羟金属化反应	22
3.2.5 环氧化反应	23
3.2.6 双羟基化和羟氨基化反应	27
3.2.7 Wacker 氧化反应	33
3.2.8 C=C 键的氧化断裂	34

3.2.9 形成 C—C 键	36
3.3 烯烃的自由基反应	37
3.3.1 烯烃的自由基聚合反应	37
3.3.2 自由基加成反应	38
3.3.3 自由基环化反应	38
3.4 卡宾反应	39
3.4.1 水介质中卡宾的生成	39
3.4.2 卡宾的稳定性	40
3.4.3 水介质中卡宾与烯烃的反应	41
3.5 烯烃异构化	41
3.6 过渡金属催化形成 C—C 键的反应	42
3.6.1 聚合反应	42
3.6.2 Heck 反应和相关的乙烯基化/芳基化反应	43
3.6.3 氢乙烯基化反应	45
3.6.4 与芳烃的反应	45
3.6.5 氢甲酰基化反应	45
3.6.6 与炔烃的反应	46
3.6.7 羰基化反应	47
3.6.8 烯烃的环加成反应	48
3.7 烯烃换位反应	48
3.7.1 开环换位聚合反应	48
3.7.2 环合换位反应	49
3.8 烯丙基 C—H 键的反应	51
3.8.1 烯丙基氧化反应	51
3.8.2 形成 C—C 键的反应	52
参考文献	53
第 4 章 炔烃	63
4.1 末端炔烃的反应	63
4.1.1 炔烃的氧化二聚反应	63
4.1.2 炔-炔加成反应	64
4.1.3 炔烃与有机卤化物的反应	67
4.1.4 炔烃与羰基化合物的反应	77
4.1.5 炔烃与含 C=N 键化合物的反应	78
4.1.6 与末端炔烃的共轭加成	80
4.2 C≡C 键的加成反应	81

4.2.1 还原反应	81
4.2.2 水的加成	81
4.2.3 醇和胺的加成	83
4.2.4 氢硅化和氢金属化反应	84
4.2.5 芳基的加成反应	86
4.2.6 内炔烃的羰基化反应	88
4.2.7 其他对炔烃的加成反应	90
4.3 过渡金属催化的环加成反应	91
4.3.1 Pauson-Khand 类型反应	91
4.3.2 $[2+2+2]$ 环三聚反应	92
4.3.3 $[2+2+2]$ 炔-腈环三聚反应	94
4.3.4 $[3+2]1,3$ -偶极环加成反应	95
4.3.5 $[4+2]$ 环加成反应	98
4.3.6 $[5+2]$ 环加成反应	99
4.3.7 其他环加成反应	99
4.4 其他反应	101
参考文献	101
第5章 醇、酚、醚、硫醇和硫醚	109
5.1 醇的氧化	109
5.1.1 二醇的解离	112
5.2 取代/消除反应	113
5.3 醇、酚和硫醇对烯键和炔键的加成反应	115
5.4 醇对 $C=O$ 键的加成: 酯化和形成缩醛的反应	115
5.5 醚和环醚的反应	116
5.5.1 醚和环醚	116
5.5.2 水中环氧化物的反应和“点击化学”	117
5.6 硫化化合物的反应	118
5.6.1 硫醇和硫醚的氧化	118
5.6.2 二硫化物的还原反应	119
5.6.3 多肽合成中“自然的”化学连接	120
5.6.4 其他反应	120
参考文献	121
第6章 有机卤化物	126
6.1 概述	126
6.2 还原反应	126

6.3	消除反应	128
6.4	亲核取代反应	128
6.4.1	杂原子取代	128
6.4.2	形成碳-碳键	131
6.5	还原偶联反应	134
6.5.1	Wurtz 类型偶联反应	134
6.5.2	Ullmann 类型偶联和相关的反应	135
6.6	有机卤化物的羰基化反应	137
6.6.1	烷基卤化物的羰基化反应	137
6.6.2	烯丙基和苄基卤化物的羰基化反应	137
6.6.3	芳基卤化物的羰基化反应	138
6.7	过渡金属催化的偶联反应	138
6.7.1	Heck 偶联反应	138
6.7.2	Suzuki 偶联反应	139
6.7.3	Still 偶联反应	143
6.7.4	其他过渡金属催化的偶联反应	144
	参考文献	145
第7章	芳香化合物	151
7.1	概述	151
7.2	取代反应	152
7.2.1	亲电取代反应	152
7.2.2	Friedel-Crafts 形成 C—C 键的反应	153
7.2.3	其他取代反应	158
7.3	氧化反应	158
7.3.1	简单的氧化反应	158
7.3.2	氧化偶联反应	159
7.4	还原反应	160
	参考文献	161
第8章	醛和酮	164
8.1	还原反应	164
8.1.1	氢化反应	164
8.1.2	其他还原反应	165
8.2	氧化反应	169
8.3	亲核加成: 形成 C—C 键的反应	171
8.3.1	烯丙基化反应	171

8.3.2 炔丙基化反应	197
8.3.3 环戊二烯基化反应	200
8.3.4 苄基化反应	200
8.3.5 芳基/乙烯基化反应	202
8.3.6 炔基化反应	203
8.3.7 烷基化反应	203
8.3.8 Reformatsky 类型反应	204
8.3.9 直接羟醛缩合反应	205
8.3.10 Mukaiyama 羟醛缩合反应	209
8.3.11 氰化氢的加成	213
8.3.12 Wittig 反应	215
8.4 频哪醇偶联反应	216
8.5 其他反应 (α -H 的卤代和氧化反应)	217
参考文献	218
第 9 章 羧酸及其衍生物	233
9.1 概述	233
9.1.1 α -氢的反应	233
9.1.2 还原反应	233
9.2 羧酸	234
9.2.1 酯化/酰胺化反应	234
9.2.2 脱羧反应	239
9.3 羧酸衍生物	239
9.3.1 酯和硫醇酯	239
9.3.2 酰卤和酸酐	240
9.3.3 酰胺	240
9.3.4 腈	241
参考文献	241
第 10 章 共轭羰基化合物	244
10.1 还原反应	244
10.1.1 氢化反应	244
10.1.2 不对称氢化反应	245
10.1.3 其他的还原方法	247
10.2 环氧化、双羟基化和羟氨基化反应	247
10.3 共轭加成: 杂原子	248
10.4 形成 C—C 键	251

10.4.1	氢化氰的加成	251
10.4.2	α -羰基化合物的加成	251
10.4.3	烯丙基的加成	253
10.4.4	烷基的加成	253
10.4.5	乙烯基和芳基的加成	255
10.4.6	炔基的加成	257
10.4.7	其他的共轭加成反应	257
10.5	其他反应	258
10.5.1	还原偶联反应	258
10.5.2	Baylis-Hillman 反应	259
10.5.3	炔酸酯的 γ -加成反应	262
	参考文献	262
第 11 章	含氮化合物	268
11.1	胺	268
11.1.1	烷基化反应	268
11.1.2	重氮化和亚硝化反应	269
11.1.3	氧化反应	269
11.1.4	与羰基化合物的反应	272
11.2	亚胺	272
11.2.1	还原反应	272
11.2.2	亲核加成	274
11.2.3	还原偶联反应	285
11.3	重氮化合物	286
11.3.1	取代反应	286
11.3.2	还原反应	286
11.3.3	环丙烷化反应	287
11.3.4	偶联反应	288
11.4	叠氮化合物	289
11.4.1	取代反应	289
11.4.2	点击化学	289
11.5	硝基化合物	291
	参考文献	291
第 12 章	周环反应	297
12.1	引言	297
12.2	Diels-Alder 反应	298

12.2.1	Lewis 酸催化的反应	301
12.2.2	不对称 Diels-Alder 反应	307
12.2.3	理论和机理研究	310
12.2.4	合成应用	311
12.2.5	杂 Diels-Alder 反应	319
12.2.6	不对称杂 Diels-Alder 反应	324
12.2.7	其他环化反应	326
12.3	σ -重排	328
12.3.1	Claisen 重排反应	328
12.3.2	Cope 重排反应	332
12.4	光化学环加成反应	332
	参考文献	334
附录	缩略语汇录	343

第 1 章 引 言

所有的无机物中，若未经改性或与其他物质结合，仅就其本身固有的特质而言，水是最奇妙的物质。如果我们认识到：在云间看到的所有变化和美妙景象的源头是水；水作为工具将我们关注的地球塑造得更趋对称，雕刻出美丽的峭壁；水以雪的形式为山峦披上长袍，闪烁着，如果不是亲眼看到，就不可能想象到的神秘光芒；水以大雨的形式出现在天空中，化为一道彩虹横跨其间；水存在于冉冉升起的晨雾中，存在于撒满倒影、深而清澈的池塘中，存在于宽阔的湖泊和奔腾的河流中；最后，在所有人的脑海里，水象征着不屈不挠和不可征服的权力，是难以驾驭、千变万化、无比奇妙和无拘无束的大海的组成单元……那么，这一切仿佛是在力图描画出一个心灵的圣物^[1]。

在太阳系中，水的化学是发生变化的最原始的驱动力之一，它始于太阳系星云中的气体开始凝聚成固态物质之后的两千万年之内^[2]。在彗星中，水同样是最丰富的挥发性分子。在地球上，仅海洋本身就含有约 1.4×10^{21} kg 或 320 000 000 立方英里的水。另有 0.8×10^{21} kg 的水以水合的形式存在于地球表层的岩石中。以质量计，人体约有 65% 的水。某些器官，如脑和肺，近 80% 由水组成^[3]。

水是生命的基础和载体。成千上万年间，水为地球上生命的进化打下了基础。正是以水为溶剂，才能发生一系列生化有机反应（和无机反应）。所有这些对生命体系有影响的反应，不可避免的都是在水介质中进行的。另一方面，现代有机化学的发展几乎都是以在有机溶剂中进行的有机反应为基础的。仅在近 20 年间，人们才，或者说，再次将注意力放在水相有机反应上。这个进展在很大程度上是基于 Breslow 关于 Diels-Alder 反应的研究工作^[4]。自那时起，很多传统上只能在有机溶剂中进行的有机反应，如 Barbier-Grignard 类型的反应，已成功地在水介质中进行。而且，发现了一些以水为溶剂才能进行的新反应，此时，对这些反应采用水为溶剂是至为关键的因素。

为什么我们应该考虑用水作为有机反应的溶剂呢？这里有许多潜在的优点：

(1) 成本低。水是在地球上所能提供的最廉价的溶剂；采用水为溶剂使许多化学过程更经济。

(2) 安全性高。很多有机溶剂是可燃的，有潜在的爆炸性，可能诱变畸形或致癌病变；而水就没有这些危险。

(3) 合成效率高。在许多有机合成中，应用水为溶剂有可能免除官能团的保

护和去保护，减少合成步骤。可以直接使用水溶性的底物，这在碳水化合物和肽化学方面将会特别有用。

(4) 操作简便。在大规模的工业过程中，能按简单的相分离操作分离有机产品。由于在所有物质中，水具有最大的热容，因此，以水为溶剂就能很容易地控制反应温度。

(5) 环境友好。由于水极易循环使用，同时，排放到环境时对环境是友好的（如果水中不含有害的残余物）。水的应用有可能缓解由有机溶剂引起的污染问题。

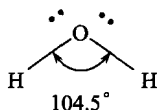
(6) 具有发展新合成方法的可能性。在有机化学中，与在有机溶剂中的反应相比较，水作为反应溶剂还较少被开发。这里就有很多机会去发展以往没有发现的新的合成方法。

本章将简要描述水的某些基本的物理和化学性质以及这些性质与水相有机化学[包括反应性、选择性（化学、区域和立体选择性）和相分离等]的可能的关联。

1.1 水的结构和形态^[5]

18 世纪 80 年代，Cavendish 和 Lavoisier 确认了水的组成是氢和氧。Gay-Lussac 和 Humboldt 在 1805 年发现，水分子中氢和氧的比例为 2 : 1。1842 年，Dumas 发现水分子中，氢和氧结合的质量比非常接近 2 : 16。

水有两个 σ 键，在氧上有两个孤对电子，氧的键角是 104.5° 。



水有三种基本的存在形式：气态、液态和固态。水的这三种形态之间的关系可用压力-体积-温度的相图（图 1.1）来描述。

液态水的结构非常复杂，直到目前仍然是研究的课题。和其他液体比较，液态水的分子以氢键连接在一起，其结构会引起某些反常现象^[6]。

但是，对水的固态来说，通常的六方晶冰（冰 I）的基本结构特点已被很好地确定。在这个结构（图 1.2）中，每个水分子通过氢键，以几近完美的四面体配位的形式与其他四个水分子相键合。这种排列导致开放的晶格，在其中，分子间的内聚力非常大。

气态水分子为互相离解的状态，能很容易地凝聚成小的团簇。升高温度和降低压力有助于分子离解；而同时升高温度和压力将增加液相的气化过程，并增加气相的凝聚。在极高的温度和高压下，水达到超临界态，在此状态下，不再存在