

10124
11月24日以前交

目 录

序		
第一章 结论	1	
I. 物理有机化学的重要性	1	
II. 物理有机化学在迅速发展	1	
(一) 结构与性能的关系	2	
(二) 反应历程	6	
III. 展望	7	
参考资料	8	
第一部分 分子结构的整体性与基团间的相互影响	11	
第二章 共价键	11	
I. 化学键的种类	11	
II. 共价键	11	
(一) 共价键的类型	11	
(二) 共价键理论	13	
(1) 电子配对法	13	
(2) 分子轨道理论	16	
(三) 共价键的属性	19	
(1) 键长	19	
(2) 键角	21	
(3) 键能	21	
(4) 键的刚度	24	
(5) 键的极性 & 偶极矩	25	
(6) 键的极化度	27	
III. 氢键	29	
IV. 金属-金属键	34	
参考资料	35	
第三章 立体化学	36	
I. 概说	36	
II. 分子的对称性: 镜影异构体	36	
III. 含有一个手征性中心的化合物	40	
IV. 构型	41	
V. 含有几个手征性中心的化合物	53	
VI. 含有手征性中心的环状体系	57	
VII. 分子的不对称性	60	
VIII. 影响旋光性的因素	65	
IX. 几何异构体	68	
(一) 顺反异构体	68	
(1) 含 $C=C$ 的化合物	68	
(2) 含 $C=N$ 的化合物	71	
(3) 含 $N=N$ 的化合物	73	
(4) 脂环化合物	73	
(5) 平面四方型的化合物	75	
(二) 内外异构现象	76	
参考资料	77	
第四章 构象与构象分析	78	
I. 乙烷及其衍生物	78	
II. 环状化合物的构象	84	
(一) 小环	84	
(二) 环己烷及其衍生物	85	
(三) 中环	91	
(四) 稠环体系	92	
(五) 环烯	96	
参考资料	98	
第五章 取代基效应	99	
I. 诱导效应	99	
II. 场效应	101	
III. 共轭效应	101	
(一) 在物理性质上的反映	101	
(1) 偶极矩	101	
(2) 分子折光率	103	
(3) 吸收光谱及体系的颜色	103	
(二) 在化学行为上的反映	104	
(1) 酸碱性	104	
(2) 加成反应	105	
IV. 超共轭效应	106	
V. 同共轭效应	107	
VI. 空间效应	112	
VII. 分子结构与化学活性间的定量关系	116	
(一) 诱导效应指数	116	
(二) Hammett 方程式	121	
(三) Taft 方程式	125	

(四) Swain-Scott 方程式	126
(五) Winstein and Grunwald 方程式	128
(六) 同系线性规律	129
参考资料	131
第六章 芳香性	133
I. 概说	133
II. 苯系的结构	138
(一) 苯	138
(二) 多苯稠环体系	141
(三) 联苯和联多苯	142
III. 小环芳结构	143
(一) 环丙烯衍生物	143
(1) 环丙烯离子盐	143
(2) 环丙烯酮	144
(二) 环丁烯衍生物	146
(1) 环丁烯离子盐	146
(2) 环丁二烯双负离子	146
(三) 环戊二烯衍生物	147
(1) 环戊二烯负离子	147
(2) 环戊二烯依律德	147
(3) 富烯衍生物	149
IV. 中环芳结构	149
(一) 萘离子	149
(二) 蒽烃	150
(三) 环壬四烯负离子	151
V. 大环芳结构	151
(一) $(4n+2)$ 轮烯和去氢轮烯	151
(1) [10]轮烯	152
(2) [14]轮烯	152
(3) [18]轮烯	153
(4) [22]轮烯和[22]去氢轮烯	153
(5) 一去氢[26]轮烯	153
(二) 带电荷的轮烯	154
(1) 含有奇数碳原子的	154
(2) 含有偶数碳原子的	155
(i) [12]轮烯二负离子	155
(ii) 八去氢[24]轮烯二负离子	155
(iii) [16]轮烯二正离子	155
VI. 同芳结构	155
VII. 螺芳结构	158
VIII. Y-芳结构	159
IX. 反芳结构	160
X. 二茂铁	163
参考资料	164

第七章 游离基	171
I. 游离烷基	171
II. 三苯甲基类	173
III. 杂原子游离基	174
(一) 含氮的游离基	174
(1) 二芳基胺基	174
(2) 三芳基肼基	175
(二) 含氧的游离基	175
(1) 半醌式游离基	175
(2) 氮氧化物游离基	176
(三) 含硫的游离基	176
IV. 游离基的稳定性	177
V. 自旋捕集	181
VI. 游离基的立体化学	183
VII. 找着的游离基	189
VIII. 多游离基	191
IX. 离子基	196
参考资料	199
第八章 碳正离子	203
I. 引言	203
II. 碳正离子的辨认	204
III. 在溶剂解反应里的碳正离子	205
IV. 碳正离子的生成	209
V. 非经典正离子	211
(1) $C \equiv C$ 作为邻位基团	213
(2) 环丙基作为邻位基团	215
(3) 碳-碳单键作为邻位基团	216
VI. 苯环作为邻位基团	219
VII. n -参与作用	225
VIII. 双碳正离子	229
IX. 离子对	232
参考资料	237
第九章 碳负离子	242
I. 引言	242
II. 在 EICB 中形成的碳负离子	242
III. 两可负离子	243
IV. 相反离子的螯合	245
V. 亲核芳香取代反应中形成的碳负离子	246
(一) 加成-退减历程中的碳负离子	246
(二) 退减-加成历程中的碳负离子	247
VI. 结构与稳定性	248
(一) 结构	248

(二) 稳定性	252
(1) 测定方法	252
(2) 影响碳负离子稳定性的因素	255
s性质效应	255
共轭效应	256
诱导效应	257
溶剂效应	258
VII. 离子对	258
参考资料	258
第十章 卡宾	261
I. 引言	261
II. 卡宾的结构	261
III. 单线态和三线态卡宾	263
IV. 卡宾的生成	267
V. 卡宾的反应	270
(一) 和负离子的反应	270
(二) 对多重键的加成	271
(三) 对单键的袭击	271
(四) 重排	272
(五) 二聚	273
VI. 卡宾络合物	273
VII. 卡炔	275
VIII. 硅杂卡宾和有关中间体	275
参考资料	278
第十一章 苯炔	281
I. 引言	281
II. 苯炔的生成	282
(一) 脱卤化氢	283
(二) 邻卤代金属有机化合物	283
(三) 脱掉中性基团	284
(四) 环状化合物的分解	284
(五) 光解	285
(六) 热解	285
III. 苯炔的结构	285
IV. 芳炔的反应	286
(一) 亲核加成	286
(二) 亲电加成	287

(三) 环加成	283
(四) 其他	291
V. 其他有关中间体	292
参考资料	290
第十二章 乃春	297
I. 引言	297
II. 乃春的生成	297
III. 乃春的反应	297
(一) 插入反应	297
(二) 对 C=C 键的加成	298
(三) 重排反应	298
(四) 氢提取	298
(五) 二聚	298
(六) 歧化反应	298
IV. 羰基乃春	298
V. 芳基乃春	303
VI. 氨基乃春	306
VII. 其他有关的乃春	307
参考资料	309
第十三章 酸碱理论	312
I. 引言	312
II. Brüsted 理论	312
III. 酸性和碱性溶剂	317
IV. 溶剂酸度的测定	318
V. 酸和碱催化	320
VI. Lewis 酸和碱 硬、软酸碱	322
VII. 结构对酸和碱的强度的影响	324
(一) 场效应	325
(二) 共轭效应	326
(三) 与周期表的关系	326
(四) 统计效应	327
(五) 氢键结合	327
(六) 空间效应	328
(七) 杂化	328
VIII. 介质对酸碱强度的影响	328
参考资料	330

第一章 绪 论

I. 物理有机化学的重要性

有机化合物数量巨大, 结构复杂, 种类繁多。仅就烷烃而言, 其组成成分虽仅为C和H两种原子, 但可能存在的同分异构体已为数不少: C_7H_{16} , 9; C_8H_{18} , 18; C_9H_{20} , 35; $C_{10}H_{22}$, 75; $C_{11}H_{24}$, 159; $C_{12}H_{26}$, 355; $C_{13}H_{28}$, 802; …… $C_{40}H_{82}$, 62, 491, 178, 805, 831; 何况碳与碳的结合可能形成开链的或环状的、饱和的或不饱和的化合物, 在这些化合物中碳原子又能与金属或非金属元素的原子相互结合, 而形成不同类型的衍生物, 构成不同种类的化合物。这些不同种类的化合物因其结构之不同, 均具有其一定的化学行为和物理性质(如偶极矩、摩尔折射、等张比容、旋光性等), 而在同一类型的化合物中又因取代基的性质及数量之不同, 个别的化合物又呈现其各自的特性。因此, 化学工作者面临的中心问题之一, 就是研究有机化合物的结构——形成分子的原子在分子中如何的相互结合, 如何地相互影响, 以及它们与该化合物的具体性质之间的相互关系。实践证明: 根据化学行为和物理性质的研究, 可以确定实物的化学结构; 根据对于结构的了解, 可以推断实物的化学行为和物理性质; 并且在大多数场合下可以预见实物的许多性质。

物理有机化学研究的目的是掌握有机分子结构的内在联系, 反应过程发生的变化、反应条件的影响等, 从而改进生产、寻找具有特殊性能的化合物(或合成材料)、改进医疗效果、提高农作物产量、掌握生理作用, 以及探讨生命起源等等。

十九世纪初期, 化学工作者在大量有机化学实验成果的基础上, 开始了结构理论的研究工作。德国的 Kekule、英国的 Cooper、俄国的 Бутлеров、荷兰的 Van't Hoff、法国的 Le Bel 等在化学结构理论方面作出重大的贡献。物理有机化学的成就, 在促进有机化学迅速发展, 起了巨大的作用。但发展到今天, 仍不能满足实践的要求。进一步对物理有机化学作深入的探讨, 是今后有机化学工作者和有关各方面的科学工作者的重要任务之一。

II. 物理有机化学在迅速发展

物理有机化学是在燃料(先是煤炭、后是石油、天然气)工业的发展和推动下, 在有机化学工业蓬勃发展的基础上, 经过长期的实践, 积累了大量的资料, 经过总结、判断和推理, 从而提高到理性认识; 并且在实践的过程中, 物理有机化学随着在实践中的考验和进一步探讨也就逐步地发展和提高。由低级到高级, 由定性至定量, 这样随着对客观现实的认识一次又一次的深化, 理论就一步再一步地发展。

物理有机化学研究的主要方法是依靠经典有机化学实验方法, 诸如中间体和生成物的分离、分析和鉴定, 以及动力学和热力学的研究; 应用近代的新技术, 诸如气液层析、紫外光谱、红外光谱、微波光谱、顺磁共振、核磁共振、质谱、旋光谱、X-射线衍射、中子衍射、电子衍射、折射、散射、

浊度计、荧光光谱、流变术、同位素技术等。探讨元素有机化合物的结构尤为重要应用最新技术,如光电离光谱、莫斯鲍尔光谱、激光拉曼光谱等。当前使用的新技术许多都是以量子力学为基础,以计算(机)技术为手段的。新技术的引用,为人们对化学结构有更深入的了解,为物理有机化学趋向于定量的研究,提供了条件。

例如,光的综合散射法以及其他许多光谱研究是分析分子构成与结构的有力工具。振动光谱理论方面已经得到了重要的成就,因而提出了计算多原子分子振动的方法,这个方法能够确定分子的结构与其振动光谱之间的关系。

运用物理研究方法可以得到分子的许多最重要的量的特征。

用现代的电子照像、X-射线照像和光谱分析等方法来研究有机化合物的分子中或晶体中原子的几何形状,能证明有机分子立体化学观念的正确性。这些方法能测定许多有机化合物分子中的原子间距离和键角的近似恒定性。关于分子和各个原子团的几何资料,可以用来预见许多化合物分子的几何形状,用来分析可能的空间障碍和环中键角的张力,以及用来估计这些因素对许多分子的化学结构和化学行为的影响。

光谱分析和电子照像研究方法的运用,偶极矩的量度,以及物质热容的测定,使得有可能使古典有机化学关于复杂分子中原子团围绕单键而自由转动的观念大为精确化。

燃烧热、化学转化热、热容的量度,引导到测定物质最重要的热力学特征——生成能、熵、自由能。知道了这些量便可以作出关于分子稳定性的有根据的结论,并测定化学反应平衡常数。

研究分子的转动光谱、振动光谱、电子光谱,可以测定分子能级,确定分子的化学结构与分子光谱之间的联系,量度分子折射可以测定许多分子的极化性,在有些场合下还可以指出极化性怎样反映在分子的反应性能上。

偶极矩的量度使得有可能测定分子和不同原子团的极性,得到关于分子中电荷分布的定性概念,在有些场合里还可以指出这种分布和反应性能之间的关系。

运用现代物理方法,可以说明许多化学反应的历程,证明不稳定的中间体的存在,以及研究这种中间体的形成过程和其基本的物理化学特性。

又如,运用标记原子,可以确定有机反应的规律,这些规律对于有机分子的结构与其反应性能的关系具有重要的意义。

(一) 结构与性能的关系

二十世纪20年代,化学工作者将物理学中的电子理论引用到有机化学中,形成了价键理论和近代结构学说,并且相继地揭示了取代基的电子效应(诱导效应和共轭效应)对分子的化学活性的影响。至30年代就已形成了比较有系统的理论⁽¹⁾。

40年代则又提出和发展空间效应,揭示了取代基通过空间的相互作用(相互吸引或相互排斥),以及其对有机分子的反应性能(反应速度、反应部位、以至反应能否发生)的影响。至50年代则逐渐随着构象分析的发展,而形成有系统的学说,相继地引用近代物理方法,对有机分子的拓扑型态及其能量进行测定,使得构象分析由50年代定性的进入60年代定量的处理⁽²⁾。

60年代发展起来的溶剂理论虽然还没有形成公认一致的完整的学说,但是溶剂的性质(极

性或非极性、以及非极性溶剂分子的形状、大小、软硬等)对于反应历程与反应速度的影响都是重要的结构因素。目前对液相反应中均相反应的了解有所进展⁽³⁾,特别是我国科学工作者提出了溶剂效应的层次模型,推导了反应速度方程,估计了熵的变化,并且提出了以等电位面的概念说明离子与溶剂间熵的变化规律,从而使溶剂效应的研究得到了进一步的发展⁽⁴⁾。

随着实践经验的发展和理论研究的深入,大量揭示了结构与性能的关系。最近关于有机化合物的晶体结构与化合物的性能的研究也已有了新的进展。例如,早在半世纪以前合成的联苯铬类型化合物的结构在分子轨道理论提出以后才建立起来⁽⁵⁾。联苯铬类化合物的特性,如:能升高玻璃化温度、能吸收紫外光、能消除光激化和具有光敏性等,也是经过长期实践揭示出来的。这个类型结构的芳香化合物是现在研究有机半导体、导体、超导体的主要对象之一。由二甲基均三嗪类与烃基取代硼氮六环在密闭系统中裂解,得到的线型聚合物是热稳定的,能耐高温达600°C⁽⁶⁾。从对苯二硼酸酯与联苯四胺作用形成的聚苯并硼杂咪唑啉,也是一类具有高度热稳定性的新型的含硼高聚物,在500~600°C是稳定的⁽⁷⁾。由二氯二茂钛和对苯二甲酸钠作用形成的聚酯能短时间内在1200°C保持结构不变,并维持一定的柔韧性⁽⁸⁾。芳香共轭链是一类具有热稳定性、辐射稳定性、电导性、光导性的高分子化合物。另外,某些芳基乙炔铜的络合型聚合物具有半导体和光电导性⁽⁹⁾。硼烷具有极高的燃烧热(15,000千卡/公斤以上),其中有的是近代发展的高能燃料。母体二硼烷⁽¹⁰⁾和其烷基取代衍生物⁽¹¹⁾以及碳硼烷⁽¹²⁾的结构已均经确定。晚近发展的有机闪烁剂⁽¹³⁾,在辐射线的激发下,发射暂短的荧光,为原子能、医学、采矿、考古、环境保护等方面事业提供了方便的条件,为激光技术的进一步发展也开辟了道路⁽¹⁴⁾。这些方面的有关结构与性能关系的研究,势必将为创新具有特殊性能的合成材料,以及日益更新的实践技术提供条件。

金属有机化合物的研究,已有大量的报导,除合成具有特殊性能的合成材料以外,过渡元素金属有机络合物,已成为有机催化剂的主要对象⁽¹⁵⁾。例如,以d轨道络合的均相催化剂:IrCl(CO)(PPh₃)₂, IrH(CO)(PPh₃)₃, RhCl(PPh₃)₃, Fe(CO)₅等⁽¹⁶⁾的结构均已经比较深入的研究,其中某些铑有机络合物RhX(CO)(PPh₃)₂加HI作助催化剂,能把过去需要在高温(300°C)高压(650公斤/厘米²)完成的由甲醇、一氧化碳合成乙酸的工艺,改进到在很低的压力(1~15公斤/厘米²)、温度(175~245°C)即可完成,为乙酸的生产提供了便利条件。三烷基铝和过渡金属化合物形成的混合催化剂,如三乙基铝-四氯化钛,能在低温低压使乙烯聚合,也能使烯烃定向聚合有规律的结晶状聚合物,密度大、机械性能强度高。这种混合催化剂引发的定向聚合,大大地改进了聚合产品的性质,是高分子领域的新发展。这方面的理论研究是有其重大意义的⁽¹⁷⁾。再有,某些金属菁、酞菁类化合物,是具有特殊性能的物质,成为发展机电敏材料的新苗头。夹心结构和多层结构金属有机化合物,在合成材料和国防事业上都是大有前途的。例如,二茂铁具有对γ-辐射稳定和吸收紫外辐射的性质,二茂铁衍生物已用作紫外辐射吸收剂,以防止涂层老化⁽¹⁸⁾,并且作宇宙飞船外壳涂料的添加剂,以保护表面及控制温度⁽¹⁹⁾。含有二茂铁基团的聚合物研究得也很多⁽¹⁵⁾,这类聚合物可能具有耐辐射的优点,在隔绝氧气的情况下,更具有极高的热稳定性,因而,可能可以用作外层空间中应用的防辐射及热稳定材料⁽²⁰⁾。另外,这类聚合物具有特殊的光、电性能,可能用作光敏剂、电子交换树脂,以及有机半导体等⁽²⁰⁾。

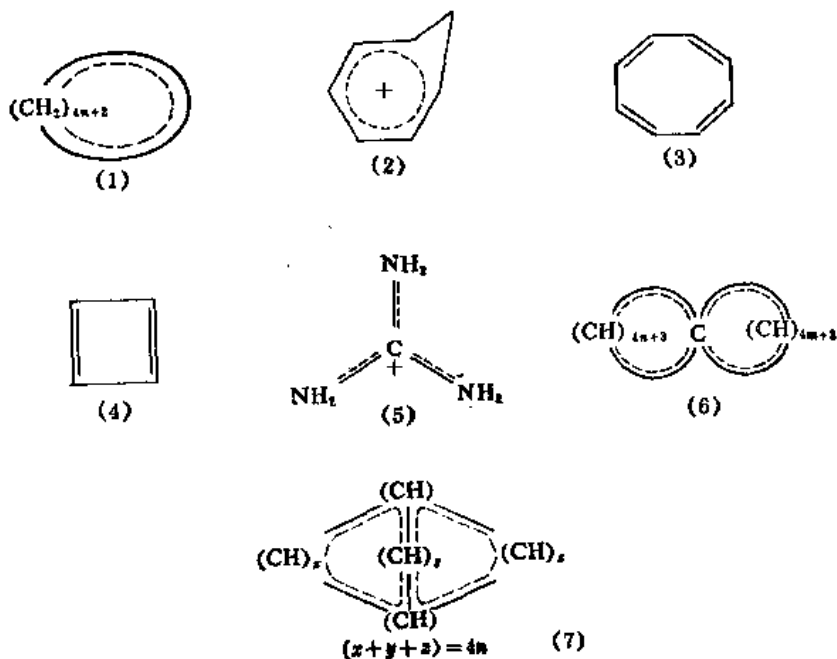
金属元素的原子结构不同,形成的金属有机化合物的价键结构,也是多种多样的。金属有机化合物的不断出现,对价键理论的发展,不断提供新的物质基础⁽²¹⁾。例如,有机铝化合物的缺电子桥键结构,二茂铁的夹心结构,过渡元素的 π -络合结构等,都是在这些类型金属有机化合物出现以后提出的。

稀土金属有机化合物的研究,虽有报导,但是不多。由于稀土元素的电子结构比较复杂,它们形成的有机化合物的结构特点及化学、物理性质已引起人们日益增多的注意和广泛的研究。

由于氢键、分子键及键段的构型、构象,以及金属有机化合物的配位、络合等理论的深入研究,导致分子生物学的发展。

有机反应是生理反应的雏形,生物活动是各种有机反应复合的高级表现。尽管曾有报导把取自各个不同的阿米巴的细胞核、细胞膜、细胞质复合,又重新产生了能生活繁殖的细胞⁽²²⁾,但合成具有生命现象的物质,研究其结构与性能的关系,从而探索生命的起源,仍是当前研究的重大课题之一。我国化学工作者关于胰岛素的合成及其结构的测定⁽²³⁾,是这方面的一个重大成果,在研究生命起源的路途上迈进了一大步。其他如生物催化(植物体中的光合作用和动物体中碳水化合物的新陈代谢),特别是酶催化反应过程的控制、酶活性区的结构、酶的降解与合成,立体结构的确定以及其结构与性能关系的探讨、金属离子对酶的作用等等,都是比较集中研究的领域⁽²⁴⁾。新兴学科“生物有机化学”主要是理论有机化学在生物酶领域中的应用⁽²⁵⁾。目前提出的“微环境效应”、“空间匹配效应”、“有机反应的多维效应”等新的概念,对进一步深入研究起了很大作用。例如,冠醚的⁽²⁶⁾“主-客”化学研究已为酶摹拟、受体手征性的辨认等,提出了深刻的启示。

晚近关于思维和记忆的物质及其性能(电磁现象)的研究也已提到日程上来。分离出来的十五肽(Scotophobin)据说是脑筋中学习讯息的组成部分⁽²⁷⁾。

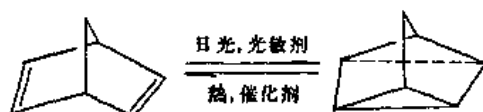


最近几年电子排斥的化学键理论、分子轨道理论等在有机化学结构理论研究中已日益深入。诸如以分子轨道理论为基础的结构分析,深入研究了許多芳香化合物的结构,也预测和推算了许多前所未有的结构,如:大芳结构⁽²⁸⁾(1),同芳结构⁽²⁸⁾(2),伪芳结构(3),反芳结构(4),Y芳结构^(30,31)(5),螺芳结构⁽³²⁾(6),双环芳结构⁽³³⁾(7)等其中前未知的有许多业已合成成功。

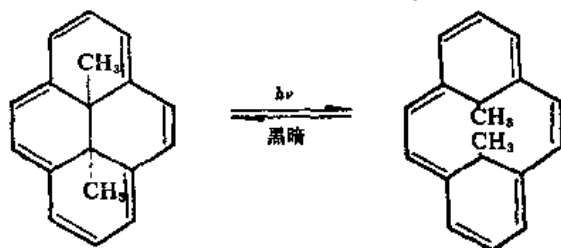
十余年来发展起来的 Woodward-Hoffmann 规则⁽³⁴⁾,也是在分子轨道理论上发展起来的。近年来我国化学工作者在这方面也进行了进一步的研究,取得了更新的发展⁽³⁵⁾。

利用原子轨道线性组合为分子轨道的自洽场(LCAO MO SCF)的近似计算已达到计算分子中键长、键角、力常数、形成热,误差分别在 0.01Å、1°、百分之几、每摩尔 1 千卡范围⁽³⁶⁾。

再有,运用量子化学理论及早已发现的化学反应,如:



实现光与热之间的能量转化,在直接利用太阳能作为可贮存能的新能源上展现了可能是意义深远的突破。又如,15,16-二甲基反-15,16-二氢苝也有类似的性能,用光照射其溶液,C-15—C-16键断裂,形成的产品在黑暗中放置,C-15、C-16之间又复成键,放出能量。



随着量子化学的发展,具有现实意义的位能表面图型的计算业已开始⁽³⁷⁾。我国化学工作者发展了的分子轨道图型理论⁽³⁸⁾,对量子有机化学方面的研究,作出了新贡献。

物理有机化学发展至今,对过去长期积累的大量的实验资料,进行了系统的整理、归纳、分析和总结,一次又一次地揭示了结构与性能间的内在联系。我国化学工作者系统地总结了有机化合物中取代基的电子效应,揭示了有机基团的诱导效应指数与化学活性形成相互连贯的直线关系⁽³⁹⁾;系统地总结了分子结构与物理化学性能的关系,揭示了共轭多烯链电子光谱的同系线性规律⁽⁴⁰⁾,以及分子轨道能级与相关性能的同系线性规律⁽⁴¹⁾,在结构与性能关系的研究中又迈进了一大步。

此外,饶有兴趣的是对许多设想可能存在的结构,目前有的也已经合成,诸如,具有笼状基本结构的化合物⁽⁴²⁾(8~23):





(12)



(13)



(14)



(15)



(16)



(17)



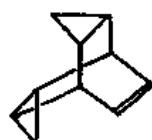
(18)



(19)



(20)



(21)



(22)




(23)

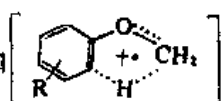
均已合成成功,并且对它们的性质进行了一定的研究。

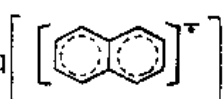
(二) 反应历程

反应历程是化学动力学应用在研究有机反应的过程中发展起来的。大约在二十世纪30~40年代发展了离子反应历程^(1,43),至40~50年代发展了游离基反应历程⁽⁴⁴⁾,至60~70年代还在深入研究分子反应历程^(34d,45)(分子的分子轨道中的最高层电子转移至另一最低层的空轨道中)。

发生化学反应的有机分子经过反应物中电子的共享或电子对的独属(离子反应);独电子的配对或电子对的折散(游离基反应)等达到新的平衡,通过不同的中间产物,形成新的产品。在研究反应历程的过程中,发现了许多不稳定的中间体,例如:带正电荷的碳正离子,如 R^+ ⁽⁴⁶⁾、亚氮正离子,如 $R_2\dot{N}^+$ ⁽⁴⁷⁾等;带负电荷的碳负离子,如 R^- ⁽⁴⁸⁾带两个正电荷的如 ^(49a),带两个负电荷的如

$\left[\begin{array}{c} \phi \\ \phi \end{array} \right] C-CH_2CH_2C \left[\begin{array}{c} \phi \\ \phi \end{array} \right]^{2-}$ ^(49b);依律德(Ylid),如 $Me_3N^+-\bar{C}H_2$ ⁽⁵⁰⁾等;有两个未结合的电子,但不带电荷的亚碳[或称卡宾(Carbene)],如 CF_2 ⁽⁵¹⁾、亚氮[或称乃春(Nitrene)],如 $R-N:$ ⁽⁴⁷⁾、芳炔,如去氢苯⁽⁵²⁾(或称苯炔)等;有一个独电子的游离基,如 CH_3 ⁽⁴⁴⁾,或同时又带电荷的离子游离基,如

基,如 ^(53b);和带两个以上的独电子的双基,如 $CH_2:$ 、三基,如 $R_2\dot{N}:$ ⁽⁴⁴⁾;两性离子,如

子,如 ⁽⁵⁴⁾;以至各种带电荷的离子分子如 CH_3^+ ⁽⁵⁵⁾、带多电荷的多电解质⁽⁵⁶⁾、活性高分子⁽⁵⁷⁾、激发态分子⁽⁵⁸⁾、热原子⁽⁵⁹⁾等。

由于这些中间体的发现,促进了近二十年有机合成方法的大发展,首先是游离基的发现促进

了高分子工业的新发展,其后是碳正离子和碳负离子的发现促进了借助强酸或强碱催化的有机合成的新发展。再次是亚碳、亚氮、苯炔等的发现,为合成化学又开辟了新途径,最近则是等离子化学、激发态分子、热原子等的确立,预期在有机合成化学中将有更新的发展。

这些不稳定中间体的发现,也都促进了化学键理论的发展,而化学键理论的新发展又为新型有机化合物的合成提供了理论基础。

反应历程的研究,从广度看,过去仅限于无生命界的,但今日已推广到有生命界的(生理上的),并能初步帮助设计药物和掌握健康的条件(如对磺胺药和维生素等在生理变化上的反应历程的研究⁽⁶⁰⁾);从深度看,过去主要是集中在了解多步骤反应中的慢步骤⁽⁶¹⁾(决定反应速度的步骤),但是慢步骤往往不是决定反应方向以及产品和产率的步骤,现今随着技术条件和仪器设备的发展和提高,物理有机化学的研究正试图探索多步骤反应中,每一个步骤的中间体的结构、各个能障的高度和各个反应分子中每个原子在反应过程中空间相对位置的变化⁽⁶²⁾(动态立体化学)。研究基态、过渡态和激发态的构象对化学活性的影响。

当前关于反应历程的研究虽然发展很快,但绝大部分是属于均相反应的,而非均相的催化反应,虽然在工业上(特别是在石油工业上)已广泛应用,对其历程的研究也有所报导,例如,在国际上关于硅铝胶或改性分子筛催化的烷基化、脱烷基、脱水、脱卤化氢、异构化、歧化、裂解、加氢、去氢、聚合、缩合、取代、重排等反应历程进行了一些理论探讨,⁽⁶³⁾在我国关于附载型氧化铬和氧化铌催化剂上炔类环聚芳构化催化反应历程也有所报导,提出由乙炔合成苯经过三中心键 π -络合物理论⁽⁶⁴⁾。但是,非均相催化反应历程的研究无论是从广度或深度看,理论远远落后于实际的需要,这方面的研究是当前急待大力开展的工作。

再有以光、电、磁等为动力的有机反应,有的正在发展,有的还在试探,是当前有机反应研究的生长点。例如,近年来发现的激光即能诱导化学反应的发生⁽⁶⁵⁾,如甲烷与氧在激光的照射下,即发生反应,形成甲酸;也能选择性地催化反应⁽⁶⁶⁾,如 N_2F_4 与异丁烯 $[(CH_3)_2C=CH_2]$ 在加热情况下,反应生成加成产品 $[(CH_3)_2C(NF_2)CH_2NF_2]$,而在激光激发(红外辐射引爆)情况下,则生成 CF_4 , N_2 , HF ;又如异丁烯 $[(CH_3)_2C=CH_2]$ 与二硼烷(B_2H_6),在加热情况下,反应生成三丁

基硼 $[B(C_4H_9)_3]$,而在红外辐射引爆情况下,生成1,1-二丁基二硼烷 $\left[\begin{array}{c} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & B & & B \\ & / & \diagdown \\ H & & H \end{array} \right] \begin{array}{c} C_4H_9 \\ & \\ C_4H_9 \end{array}$ 。

在激光激发下的定向反应的方向、速度、历程等方面的研究是饶有兴趣的。

III. 展 望

有机化学实践的不断发展,为物理有机化学的研究提出了与日俱增的新要求。物理有机化学研究的逐步深入,也为有机化学实践的发展提供了日益加深的理论基础。当前,物理有机化学发展的主要趋向,仍然是:在结构与性能的关系方面,合成具有特殊性能的新型有机化合物及高分子材料,研究它们的结构特点,揭示它们的性能(化学的、物理的或生理的)特色,研究具有特殊生理活性的天然高分子(如核酸、固氮酶、天花粉等)的结构与性能;探讨构型与构象对高分子化

合物性能的影响,从而寻找改进高分子化合物性能的新途径;合成金属有机化合物,特别是过渡元素和稀土金属有机化合物,研究它们的结构、性能和应用;以及应用现代技术和量子化学理论,研究有机化合物的结构与性能的关系等。在化学反应历程方面,研究均相和非均相催化反应(酸碱催化、络合催化等),使用的催化剂的制备、结构、活性以及它们之间的相互关系和催化反应的历程;探讨在电、磁、光,特别是激光激励下的激发态结构、反应方向、中间体结构、能量传递、反应速度、反应历程等;以及应用现代技术和量子化学理论研究有机反应过程中结构变化和结合途径等。

今后物理有机化学的研究,势必在这些方面出现突飞猛进的新发展。

参 考 资 料

- (1) C.K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell University (1953); G Bell and Sons Ltd. (1969).
- (2) M.S. Newman, "Steric Effects in Organic Chemistry", John Wiley and Sons, Inc., (1956); M. Hanack, "Conformation Theory", Academic Press (1965); E. L. Eliel, "Elements of Stereochemistry", John Wiley and Sons, Inc. (1969); G. Chiurdoglu, "Conformational Analysis", Academic Press (1971).
- (3) E. S. Amis, "Solvent Effects on Reaction Rates", Academic Press (1964); M. R. J. Dack, *Chem. Tech.*, 108 (1971); R. Drago, *Chem. in Britain*, 3, 516 (1967); V. Gutman, *ibid.* 7, 102 (1971).
- (4) 黄耀曾、陈镜泓, 量子化学学术讨论会报告 (1977)。
- (5) H. Zeiss and M. Tsutsui, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 3062 (1957).
- (6) A. L. McCleskey, et al., *U. S. Borax and Chem. Corp.*, Brit. Pat., 877, 324; C.A., 56, 4954 (1962); A. I. McCloskey, W. D. English and H. Goldsmith, 西德专利, 1, 136, 492 (1962); C.A., 58, 3520 (1963).
- (7) J. E. Mulvaney, J. J. Bloomfield, and C. S. Marvel, *J. Polymer. Sci.*, 62, 59 (1962); И. А. Адрианов и др., *ДАН, СССР*, 158, 130 (1964).
- (8) M. F. Hawthorne, *Accounts of Chem. Research*, 1, 281 (1968).
- (9) *Chem. Eng. News*, 49(40), 37 (1971).
- (10) W. Gerrad, "The Organic Chemistry of Boron", Academic Press, New York, 1961, pp12~14; 胡志盛, 化学通报, 1962 (12), 755; G. E. Coats, "Organic metallic Compounds", 2nd. Ed., London, Methuen, 1960, 44, 57, 131; L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 542 (1947); 徐光宪, 《物质结构》, 人民教育出版社, 1961, 393~408; 林克峰, 化学通报, 1960(1), 11~19; Я. К. Сыркин, 化学通报, 1960(6), 290; R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1327 (1947); *J. Chem. Phys.* 17, 671 (1949); *J. Phys. Chem.*, 61, 45 (1957); H. C. Longuet-Higgins, *Quart. Rev.*, 2, 121 (1957); W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, 22, 985, 989 (1954).
- (11) H. A. Levy and L. O. Brockway, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 2085 (1937).
- (12) R. N. Grimes, "Carboranes", 1970; R. Köster and M. A. Grassberger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 6, 1218 (1967); E. L. Muetterties (ed), "Boron Hydride Chemistry", 1975.
- (13) E. Schram, "Organic Scintillation Detectors", 1963; D. L. Horrocks, "Applications of Liquid Scintillation Counting", 1974.
- (14) F. P. Schäfer (ed.), "Dye Lasers", Springer-Verlag, Berlin. Heidelberg. New York, 1973.

- (15) C. W. Pittman, Jr., *Chem. Tech.*, 416(1971); *Chem. Soc. Revs.*, 1(3), 337(1972).
- (16) J. P. Collman et al., *Adv. Organomet. Chem.*, 7, 54(1968); *Chem. Eng. News*, 49(35), 19(1971); *Chem. Eng. Nov.* 29(1971).
- (17) A. Gumboldt, *Topics in Current Chem.*, 16, (3/4), 301(1971).
- (18) 本山, 佐藤, 有机合成化学协会志(日本), 29(7), 664(1971)。
- (19) C. U. Pittman, Jr., *J. Paint Technology*, 39, 585(1967).
- (20) E. W. Neuse and H. Rosenberg, "Metallocene Polymers", Marcel Dekker (1970); E. W. Neuse, *Adv. in Macromol. Chem.*, 1, 1(1968).
- (21) J. J. Eisch, "The Chemistry of Organometallic Compounds", Macmillan, New York, 1967, p. 4, p117.
- (22) *Science*, 167, 1626(1970); *C and En*, 48 (26), 80, (48)12(1970).
- (23) (a) 中国科学院生物化学研究所, 北京大学化学系, 中国科学院有机化学研究所, 科学通报, 17, 241(1966); 北京胰岛素结构研究组, 中国科学, 591(1974)。
- (24) *Chem. in Britain*, 7(2), 52(1971); *Chem. Soc. Revs.*, 1(3), 319(1972).
- (25) E. T. Kaiser and F. J. Kezdy, "Progress in Bioorganic Chemistry", 1, John Willy and sons (1971).
- (26) D. J. Cram, 大野悼吉, 化学(日本), 1976, 13; 小田良平, 化学(日本), 1977(3), 179.
- (27) *C and EN*, 49(2), 27(1971).
- (28) F. Sondheimer, *Accounts Chem. Res.*, 5, (3), 81(1972).
- (29) S. Winstein, *Chem. Soc.*, sp. publ. No. 21, 5((1967).
- (30) D. Uoyd, "Carbocyclic Non Benzoid Aromatic Compounds", p13, Elsevier(1966).; Snyder "Non-benzenoid Aromatics II" Academic Press(1972).
- (31) P. Gund, *J. Chem. Educ.*, 49(2), 100(1972).
- (32) R. Hoffmann, *Accounts Chem. Res.*, 4, 5(1971).
- (33) M. J. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 6357(1967).
- (34) (a) R. B. Woodward and Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 395(1965); (b) *ibid.*, 87, 2046 (1965); (c) *ibid.*, 87, 2511(1965); (d) R. B. Woodward and R. Hoffman, "The Conservation of Orbital Symmetry", Verlag Chemie GmbH, Academic Press, 1970; (e) R. B. Woodward and R. Hoffmann, *Angewandte Chemil Int. Ed.*, 8, 78(1969).
- (35) 唐敖庆, 中国科学, 2, 213(1975)。
- (36) *C & En*, 48(10), 53(1970); *Chem. in Britain*, 7(7), 297(1971); M. J. S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Reaction", McGraw Hill(1969).
- (37) *Annual Reports*, 68(B), 48, 83, 86(1971).
- (38) 唐敖庆, 江元生, 中国科学, 1, 49(1976); 3, 218(1977)。
- (39) 蒋明谦, 戴萃辰, «诱导效应指数»1963, 科学出版社。
- (40) 蒋明谦, 中国科学, 1977, (6), 547; 化学通报, 1977(4), 17; 中国科学, 1977(1), 39。
- (41) 蒋明谦, 中国科学, 1977(6), 547。
- (42) C. W. Jefford, *J. Chem. Education*, 53(8), 477(1976).
- (43) J. Hine, "Physical Organic Chemistry", 2nd ed. McGraw-Hill(1962); A. Streitwieser, "Solvolytic Reactions", McGraw-Hill(1962).
- (44) E. S. Huyser, "Free Radical Chain Reactions", Wiley-Interscience(1969); J. K. Kochi, "Free Radicals", Wiley-Interscience(1972).

- (45) M. J. S. Dewar, *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **10**, 76 (1971); R. Hoffmann, *Accounts Chem. Res.*, **4**, 1 (1971); K. Fukui, *ibid.*, 57; R. G. Pearson, *ibid.*, 152; H. E. Zimmerman, *ibid.*, 272; L. Salem, *ibid.*, 322.
- (46) G. A. Olah, *Chem. in Britain*, **8** (7), 281(1972); G. A. Olah and P. V. R. Schleyer, "Carbonium Ions", 4 Vols., Interscience (1968~1972).
- (47) W. Lwowski, "Nitrenes", Interscience (1970).
- (48) D. J. Cram, "Fundamentals of Carbanion Chemistry", Academic Press (1965); R. Waack, "Carbanions", Wiley-Interscience (1972).
- (49) (a) L. Ebersson, et al. *J. Org. Chem.*, **32**, 16(1967); (b) K. Takahashi, et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 231(1968).
- (50) A. W. Johnson, "Ylid Chemistry", Academic Press(1968).
- (51) W. Kirmse, "Carbene Chemistry", 2nd. ed., Academic Press (1971); L. Friedman, "Carbenes and Carbenoids", Wiley-Interscience(1972).
- (52) R. M. Stiles, "Arynes", Wiley-Interscience (1968).
- (53) (a) F. W. McLafferty, et al., *J. Org. Chem.*, **33**, 124(1968); (b) E. T. Kaiser and L. J. Kevan, "Radical Ions", Wiley-Interscience (1968); M. Szwarc, "Progress in Physical Organic Chemistry", **6**, 323(1968).
- (54) P. R. Hindle, et al., *J. Chem. Phys.*, **48**, 4703(1968).
- (55) B. H. Mahan, *Accounts Chem. Res.*, **1**, 217(1968), **3**, 393(1970); E. E. Ferguson, *ibid.*, **3**, 402 (1970); V. Cermak, et al., "Ion Molecule Reactions", John Wiley and Sons(1969).
- (56) H. Mark and N. Gaylord, "Encyclopedia of Polymer-Science and Technology", **10**, 781, Interscience (1969).
- (57) H. Mark and N. Gaylord, "Encyclopedia of Polymer-Science and Technology", **8**, 303, Interscience (1968).
- (58) E. F. Ullman, *Accounts Chem. Res.*, **1**, 353(1968).
- (59) A. G. Madack, *Chem. Brit.*, **6**(7), 287(1970).
- (60) *C & EN*, **49**(15), 35(1971); C. Hansch, *Accounts Chem. Res.*, **2**, 232(1969).
- (61) C. K. Ingold, "The Transition State", Sp. Publ. Chem. Soc., No. 16 (1962); R. Breslow, "Organic Reaction Mechanism", Benjamin (1969); J. March, "Advanced Organic Chemistry, Reaction, Mechanism and Structure", McGraw-Hill (1976).
- (62) C. Polanyi, *Accounts Chem. Res.*, **5**(5), 161(1972); W. F. Sheehan, *J. Chem. Educ.*, **47** (4), 254 (1970).
- (63) P. B. Venuto and P. S. Landis, "Advances in Catalysis and Related Subjects", Vol. 18, p259, Academic Press (1968); H. Heinemann, *Chem. Tech.*, 286(1971).
- (64) 厦门大学化学系催化教研室, 中国科学, 1973(4), 373; 第二次催化会议论文报告, 1974。
- (65) 国外激光, 1973(9), 9; V. S. Letokhov, *Physics Today*, 1977, 23; 《美国、加拿大激光技术发展情况》, 1975p104; 激光在化学研究中的应用(第一、二部分), 中国科学院化学研究所情报资料室, 1973。

第一部分 分子结构的整体性与基团间的相互影响

第二章 共价键

I. 化学键的种类

一般地说,依化学键的性质可以把化学键分为三类:电价键、共价键和金属键。但是这种分类只是按照它们的极端形式分的,因此不能作为一个严格的说法。每一个类型的化学键虽然有其特性,但是它们的性质是可变的,也就是说化学键可以由一种形式过渡到另一种形式。例如,在干燥的 HCl 中, H 与 Cl 是以共价键相互结合的;但是在氯化氢溶解水里以后,形成的 H 离子和 Cl 离子则是以离子键相互结合的。这里,很明显地发生了价键的结合由一种形式过渡到另一种形式。因此我们不当于过于机械地看一个化学键。在本章里我们将重点讨论有关共价键的一些问题。

II. 共价键

(一) 共价键的类型

共价键可以分为双原子共价键和多原子共价键。双原子共价键是由两个原子共有若干电子构成的。共有电子的数目通常是成双的。例如,单键、双键和叁键分别是由两个、四个和六个电子构成的。但是,也有共有一个或三个电子的,分别称为“单电子键”和“三电子键”。例如,由氢分子失去一个电子形成的氢分子离子 $(\text{H} \cdot \text{H})^+$ 含单电子键;由氮原子和氮离子化合形成的氮分子离子 $(\text{He} : \text{He})^+$ 含三电子键,又如氧分子 $(\text{:}\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}\text{:})$ 和一氧化氮 $(\text{:}\ddot{\text{N}}:\ddot{\text{O}}\text{:})$ 也含三电子键。

多原子共价键是由更多(两个以上)的原子共有若干电子构成的。

苯分子的六个碳原子和六个氢原子都在同一个平面里,六个 p 轨道在与这个平面垂直的方向,相互平行,交互重叠,形成一个包括六个碳原子共有六个 p 电子的 π 键体系(图 2.1)。这种多(两个以上)原子共有多(两个以上)电子的 π 键体系叫做共轭的多原子共价键。丁二烯-1,3、己三烯-1,3,5 等开链共轭体系和蔡、葱、菲等环状共轭体系分子中都含有共轭的多原子共价键。

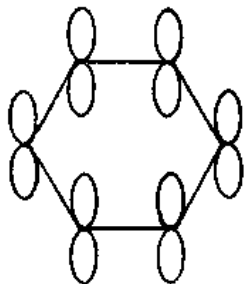


图 2.1 苯分子的共轭多原子共价键

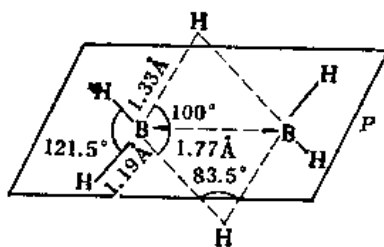


图 2.2 二硼烷的结构式

二硼烷(B_2H_6)分子中的两个硼原子和四个氢原子在同一平面(P)里, 其余两个氢原子在与平面(P)相互垂直的平面, 一个在平面(P)的上边, 一个在平面(P)的下边(图 2.2)。这里, 分子中两个硼原子各以两个不等性杂化 sp^3 轨道分别与四个氢原子的 $1s$ 轨道重叠, 形成四个 σ 键, 而每个硼原子以其另外两个 sp^3 轨道与另外两个氢原子的 $1s$ 轨道重叠, 形成两个二电子三中心键^(1,2)(非共轭的多原子共价键)。图 2.3 示意 B_2H_6 分子中电子云重叠情况。图 2.4 示意 B_2H_6 分子中形成的二电子三中心键。

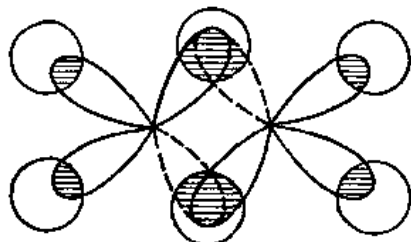


图 2.3 B_2H_6 中电子云重叠示意图

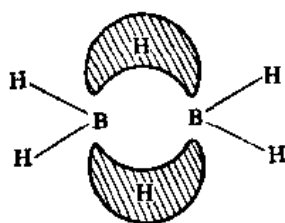


图 2.4 二电子三中心键

烷基二硼烷、二烷基二硼烷分子中都含有二电子三中心键。

另外, X-射线分析⁽³⁾证明在二茂铁类化合物中, 两个环戊二烯负离子环为相互平行的两个正五边形, 角边交错地排列在 Fe 原子的上下, C—C 键长 1.44\AA (图 2.5)。

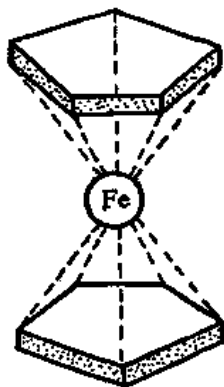


图 2.5 二茂铁的结构

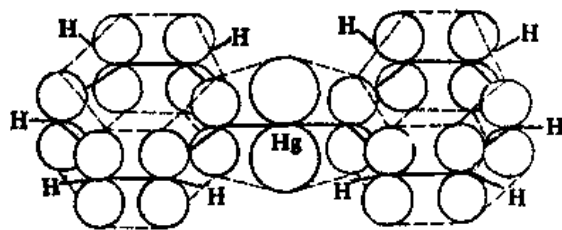
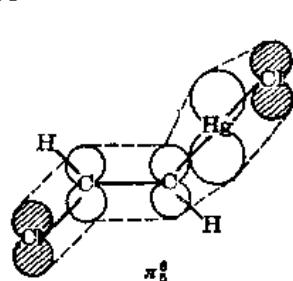


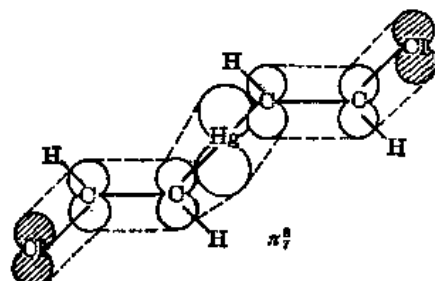
图 2.6 二苯基汞

在二茂铁中, 环戊二烯负离子的 p 轨道与 Fe^{II} 的 kd 轨道相互重叠, 形成多原子共价键。

在芳基汞如二苯基汞中, 汞原子的 $6p^0$ 轨道与苯环上 π 轨道相互重叠, 形成了大 π 键(π_{13}^{12})⁽⁴⁾ (图 2.6)。相似地, 在反式氯乙烯基氯化汞和反式双氯乙烯基汞中, 汞原子的 $6p^0$ 轨道与烯键 π 轨道相互重叠, 这样, 包括 Cl, C=C 和 Hg 在内, 分别形成了大 π 键, π_8^6 和 π_7^8 ⁽⁵⁾ (图 2.7)。



反式 $ClCH=CHHgCl$



反式 $(ClCH=CH)_2Hg$

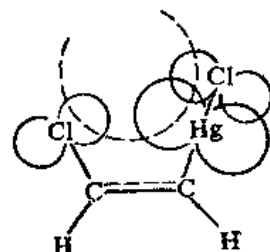
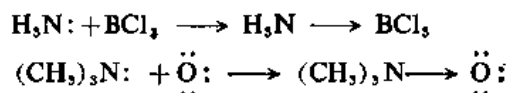


图 2.8 顺式氯乙烯基氯化汞

图 2.7 反式氯乙烯基氯化汞和反式双氯乙烯基汞

而顺式氯乙烯基氯化汞则似在与共轭体系垂直的平面里, Cl 的未共用电子对与 Hg 的空 p 轨道形成了一个四电子三中心键⁽⁵⁾(图 2.8)。对比 1,4-反应, 顺式氯乙烯基氯化汞没有相应的反式化合物那么活泼, 有力地支持了这种论点。

在共价键中共有的一对电子通常是由两个原子供给的, 但是也可以由一个原子单独供给。凡是共有的一对电子是由一个原子单独供给形成的共价键叫做共价配键。通常用 $A \rightarrow B$ 表示共价配键, 其中 A 是电子供给者, B 是电子承受者, 例如:



(二) 共价键理论

在应用量子力学处理氢分子的结构, 揭示了共价键的本质以后, 相继地发展起来了近代共价键理论。处理分子结构问题的近似法中最常用的是电子配对法和分子轨道法。

(1) 电子配对法 电子配对法又称价键法, 简称 VB 法, 是在 Heitler-London 处理 H_2 分子的基础上发展起来的。电子配对法认为自旋相反的成单电子相互接近时, 就可以相互配对, 形成稳定的化学键。这样自旋相反的两个电子相互配对构成的键叫做共价键。如果一个原子有几个未成对电子, 便可以 and 几个自旋相反的电子相互配对成键, 因而一个原子有几个未成对电子, 它的化合价就是几。

自旋相反的两个电子相互结合成键, 成键电子的原子轨道重叠愈多, 亦即电子云重叠愈大, 则形成的共价键就愈牢固。这样, 共价键的形成在可能范围内采取电子云重叠最大的方向。例

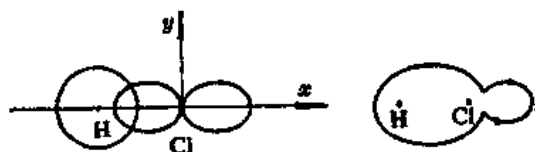


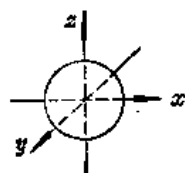
图 2.9 s 和 p 电子云沿 x 轴接近形成共价键

如, H 的 $1s$ 电子云与 Cl 的 $3p_x$ 电子云重叠, 如图 2.9 所示, H 与 Cl 沿 x 轴相互接近, 结合形成稳固的分子。

这样形成的共价键(σ 键), 由于原子轨道重叠的结果, 使电子云呈圆柱状的轴对称, 并且是一个以键向为轴的旋转体, 相互连接的原子(或基团)可以围绕这个轴相对的旋转。

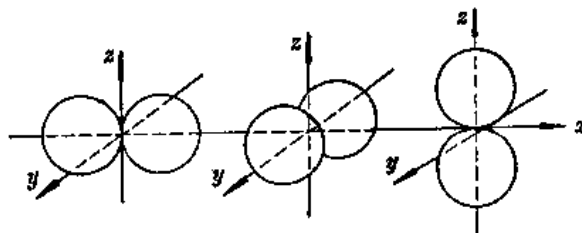
对多原子分子如四价碳化合物, 电子配对法也是适用的。

依据 Pauli 原理和量子力学计算, 主量子数等于 2($n=2$) 时, 价电子可以分为两个副层, 在一个副层里有 2 个 s 电子, 而在另一个副层里可以有 6 个 p 电子, s 电子的电子云以球形对称的, 所以 s 电子的原子轨道在空间没有选定的方向(图 2.10)。 p 电子的电子云具有“8”字的形状,



s 情态

图 2.10 s 电子云的形状



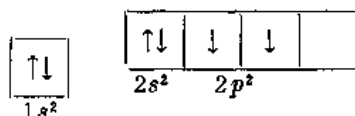
p_x 情态

p_y 情态

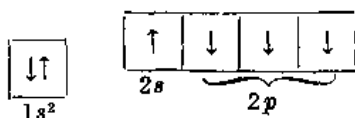
p_z 情态

图 2.11 p 电子云的形状

而 p 电子的原子轨道以固定的方式在空间分布, 三个 p 电子的电子云方向, 相当于空间垂直坐标的方向(图 2.11)。碳原子在其基态下, 有一对 $1s$ 电子, 一对 $2s$ 电子和两个未成对的 $2p$ 电子。



碳原子在形成化合物时, 若仅是这两个未成对的 p 电子作为成价电子, 则形成两价碳的化合物。当碳与四个原子或原子团相互结合, 形成四价化合物时, 碳原子必须在激化状态下, 一个 $2s$ 电子跳到 $2p$ 的空位里。



这样, 参与四价碳化合物中, 形成共价键的电子, 一个是 s 电子, 而其余三个是 p 电子。这种激化作用所需的能量 (80 千卡) 必须在形成键的时候求得补偿⁽⁶⁾。但是碳原子在和四个相同的原子或原子团相互结合, 形成化合物时, 它的四个价键是彼此相当的, 而且是分别导向正四面体的四个顶角的。这样就形成了价键的均匀对称状态。因此在形成价键的过程中这些电子的原子轨道发生了变化。在激化状态下, 碳原子的 s 电子和 p 电子的能量接近, 并且由于它们之间的相互作用, 使这些电子在中心原子核周围的对称分布和能量上最有利的状态, 就不再是相当于个别 s 电子和 p 电子, 而是相当于它们的某种结合状态, 并在空间均匀地分布形成 sp^3 电子云。这种几个原子轨道相互影响而重新组成复杂的原子轨道的现象叫做原子轨道的杂化, 在杂化过程中形成的新轨道叫做杂化轨道。

这样, 在四价碳化合物如甲烷的分子中, 在碳原子周围形成共价键的八个价电子分布在四个杂化轨道里, 这些杂化轨道在空间的定向是有固定的方式的。也就是说在形成甲烷的过程中, 碳原子 sp^3 杂化轨道的电子云, 与四个氢原子的电子结合形成四个 σ 键, 形成的键的键角是 $109^\circ 28'$, 相当于连结正四面体的中心和顶点的四个轴的方向(图 2.12)。



图 2.12 甲烷中碳原子的四个价键分布图示

有利于形成这样构形的原因是: (1) 正四面体构型的杂化的 sp^3 原子轨道能造成更大的电子云重叠, 因而形成的化学键的键能比较大; (2) 当发生反应的原子 X 接近碳原子时, 除了形成键的电子云重叠最大以外, X 原子的原子轨道和未与之成键的碳原子的原子轨道的重叠程度最小; (3) X 原子的相互排斥作用最小。电子衍射法分析的结果表明了碳原子的 sp^3 杂化轨道的键角等子或接近于 $109^\circ 28'$ 。

进行杂化的轨道可以有所不同, 因而可以构成不同的杂化轨道。

在乙烯分子里每一个碳原子以一个 s 电子和两个 p 电子杂化, 形成 sp^2 电子云, 而剩下一个

p 电子的原子轨道未经杂化。这样, 在构成乙烯分子的过程中, 每一个碳原子用三个 sp^2 电子分别与一个碳原子和两个氢原子相互结合, 形成三个 σ 键, 而每一个碳原子剩余的一个 p 电子则依“8”字形的轨道分布着, 有可能两个轨道相互重叠形成 π 键。

两个 p 轨道相互平行时, 当形成 π 键时电子云的重叠最多, 使 π 键的结合能最大, 所以在乙烯分子里, π 键是由“纯”的, 也就是说未经杂化的两个 p 轨道形成的。

这样, 每一个碳原子所结合的三个 σ 键在同一平面里, 互成键角 120° (图 2.13)。

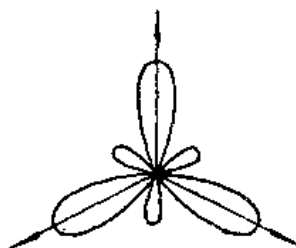


图 2.13 乙烯分子中键角图示

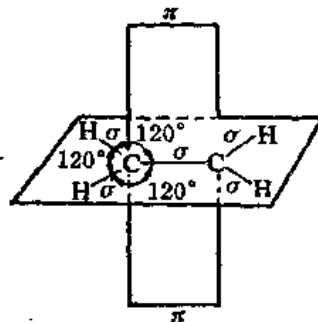


图 2.14 乙烯分子中 σ 键和 π 键分布图示

碳原子的 p 轨道形成的 π 键的方向垂直于 σ 键的方向; 而且上下均等地分布着。同时 π 键的两个“8”字形轨道相互平行, 因而乙烯的六个原子在同一平面里 (图 2.14)。

π 键的电子云没有轴对称, 是相互平行的。因而, 只有四个氢原子和两个碳原子在同一平面里时, 两个 π 电子的原子轨道重叠最多 (图 2.15)。 图 2.16 示意乙烯的电子云分布。

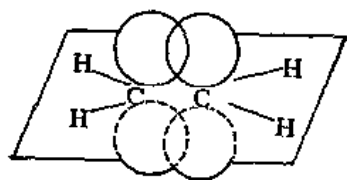


图 2.15 乙烯分子中 π 键图示

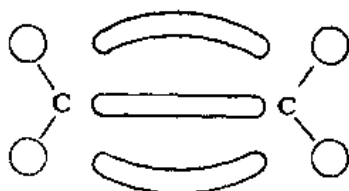


图 2.16 乙烯分子中电子云分布示意图

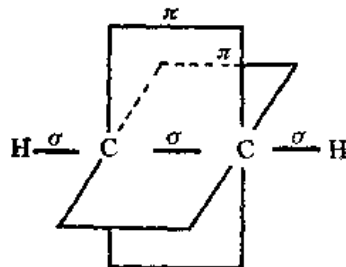


图 2.17 乙炔分子中 σ 键和 π 键分布图示

电子衍射法所得实验结果表明含双键的化合物的键角都接近 120° 。

在乙炔分子里, 每一个碳原子以一个 s 电子和一个 p 电子杂化, 形成 sp 电子云。这里, 每一个碳原子以两个 sp 电子分别与一个碳原子和一个氢原子相互结合, 形成两个 σ 键。每个碳原子的另外两个 p 电子与所结合的碳原子的两个 p 电子结合成对, 形成两个 π 键, 在与 $H-C-C-H$ 直线垂直的方向相互垂直 (图 2.17)。

在丙二烯分子里, 两个顶端碳原子 (C_1 和 C_3) 形成 sp^2 杂化电子云, 而中间碳原子 (C_2) 形成 sp 杂化电子云。 C_2 的两个未杂化的 p 电子, 分别和 C_1 和 C_3 的未杂化的 p 电子云结合成对, 并分别在 C_1C_2 之间和 C_2C_3 之间形成两个 π 键, 这两个 π 键在与 $C-C-C$ 垂直的方向, 相互垂直。丙二烯的四个氢原子不在一个平面里, 而两个 C_1-H 键的平面与两个 C_3-H 键的平面相互垂直 (图 2.18)。

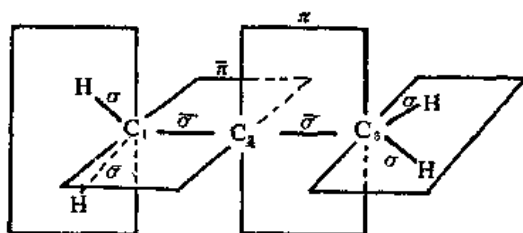


图 2.18 丙二烯分子中 σ 键和 π 键的分布图示

根据量子力学的推导,用等性杂化轨道理论的公式 $\cos\theta = -\frac{\alpha}{1-\alpha}$ 可以求得象在 s 电子与 p 电子这样简单杂化轨道中的轨道间的夹角。式中 α 代表 s 电子在杂化轨道中所占的成分, $1-\alpha$ 则代表 p 电子在杂化轨道中所占的成分。

表 2.1 列出 σ 键与 π 键的存在情况,成键电子轨道结合、电子云重叠及分布情况,以及键的性质的概况。

表 2.1 σ 键与 π 键的比较

σ 键	π 键
存 在 的 情 况	
(1) 可以单独存在 (2) 存在于任何含共价键的分子中	不能单独存在,必须与 σ 键共存 仅存在于双键及三键中
成 键 电 子 轨 道 的 结 合	
(1) 在直线上相互交盖 (2) 成键轨道方向重合	相互平行而交盖 成键轨道方向平行
电 子 云 的 重 叠 及 分 布 情 况	
(1) 重叠程度较大 (2) 分布成圆柱形 (3) 有对称轴,呈圆柱形对称 (4) 电子云密集于两个原子之间 (5) 对称轴上电子云最密集	重叠程度较小 分布成块状 通过键轴有一个对称面 电子云较扩散 对称平面上电子云密集最小
键 的 性 质	
(1) 键能较大 (2) 可沿键轴自由旋转 (3) 键的极化性较小	键能较小 较难旋转 键的极化性较大

(2) 分子轨道理论⁽⁷⁾⁽⁸⁾ 分子轨道理论简称 MO 理论。分子轨道理论认为原子相互结合形成分子以后,价电子不再定域于个别原子之内,而运动于整个分子之中。

分子轨道理论用原子轨道的线性组合(简称 LCAO)表示分子轨道——LCAO 分子轨道法。

分子轨道法用状态函数 ψ 来描述分子中每一个电子的运动状态, ψ 就是分子轨道, $\psi^2 d\tau$ 表示该电子在微体积 $d\tau$ 内的几率,而 ψ^2 则为几率密度(或称电子云)。以 E_i 代表每一个分子轨道 ψ_i 相应的能量,则 E_i 近似地表示在该轨道上的电子电离时所需的能量。假设分子的总能量 E 等

于被电子占据着的分子轨道的能量的总和, 如果 ψ_i 被两个电子所占据, 那么它的能量 E_i 应该计算两次, 即:

$$E = \sum_i N_i E_i$$

其中, N_i 是在 ψ_i 轨道上的电子的数目, N_i 可以等于 0, 1 或 2。

分子轨道是由原子轨道组合形成的。一个填充了的轨道最多能有两个电子。两个相同的原子轨道的组合, 形成两个分子轨道, 其中一个能量比原子轨道能量低的叫成键轨道, 另一个能量比原子轨道能量高的叫反键轨道。关于 C—C σ -键, 代表原子轨道之间成键和反键的符号是: 两个(+)叶瓣之间的作用是成键(σ -轨道); 符号上不连续, 一个(+)和一个(-)叶瓣之间的作用是反键(σ^* -轨道)。

在这里的描绘中, 轨道保持其在杂化原子轨道中的形状, 但它们不定量地代表在形成的 C—C 键中电子几率密度的分布。这里相互作用的重要特征是成键轨道和反键轨道之间在对称性上的区别。对垂直于两个碳原子之间的轴的平面, 成键轨道是对称的(S), 而反键轨道是反对称的(A)(图 2.19)。

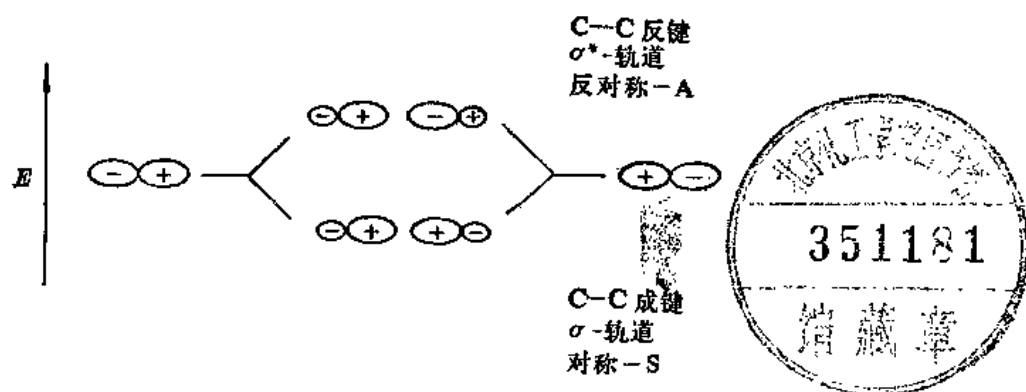


图 2.19 两个 p -轨道的组合形成 σ 和 σ^* 分子轨道

用相似的方法可以从孤立的 p -轨道组成 π -轨道。图 2.20 表示两个 p -轨道相互作用的结果。两个(+)符号之间重叠, 则这个 π -键是成键的, 写作 $\pi(\text{C}=\text{C})$; 而反键轨道, 符号不连续或有节点, 写作 $\pi^*(\text{C}=\text{C})$ (图 2.20)。

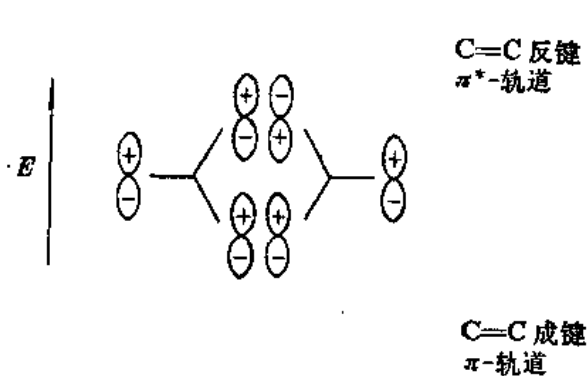


图 2.20 两个 p -轨道的组合形成 π 和 π^* 分子轨道

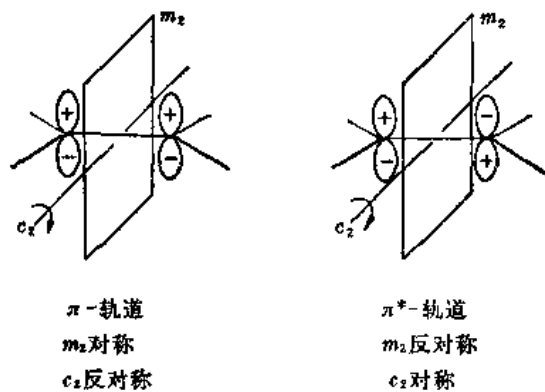


图 2.21 π 和 π^* 分子轨道的镜面和 C_2 轴

这两种轨道(成键和反键)的区别在于它们在对称性上的不同。这里有两个镜面, 一个平分轨道(在分子平面里), 一个和 C—C 键垂直(和分子平面垂直并平分分子) m_2 , 和一个通过 C—C 键中心的二重旋转轴 c_2 (图 2. 21)。关于成键 π -轨道, 可以借用两个独立的对称操作来辨明, 对镜面 m_2 , 轨道是对称的(S), 而围绕 c_2 轴旋转, 轨道是反对称的(A)。与此相对应的, π^* -轨道, 对 m_2 是反对称的(A), 围绕 c_2 轴是对称的(S)。

两个 $2p_z$ 轨道间的重叠明显地比包含在 σ 键相互作用中的重叠小, 所以 π -键比 σ -键弱。同时, π 与 π^* 能级分别地比 σ 和 σ^* 能级提高与降低(图 2. 22)。

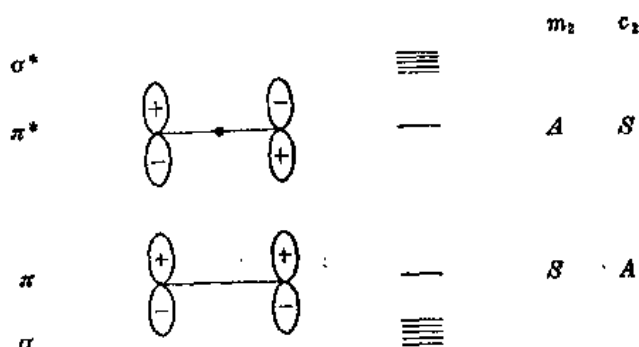


图 2. 22 乙烯的分子轨道和 π 与 π^* 轨道的对称性质(水平短线表示轨道的相对能级)

用同样的方法可以处理丁二烯-1, 3⁽⁹⁾。双烯的轨道是由四个原子 p -轨道线性组合形成的, 其结果是四个波函数($\psi_1 \sim \psi_4$)描述双烯中的 π -键。图 2. 23 表明丁二烯-1, 3 的分子轨道。

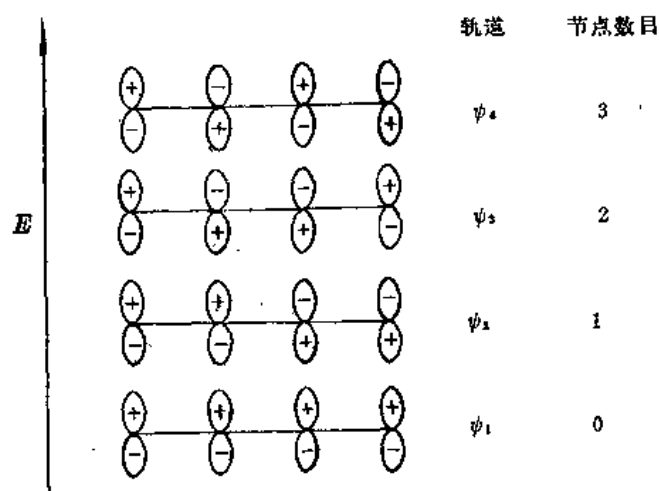


图 2. 23 丁二烯-1, 3 的分子轨道

必须注意的是节点的数目, 也就是符号的不连续情况, 随分子轨道能级的升高而增加。丁二烯-1, 3 的四个原子轨道每个有一个电子, 并且在形成的 π -轨道中, 四个电子在 ψ_1 和 ψ_2 中被容纳成对(两对)。这样, ψ_1 和 ψ_2 是成键(π)轨道, 而 ψ_3 和 ψ_4 是反键(π^*)轨道(图 2. 23)。

这些分子轨道能级的相对高低可以作如下的定性估计。如果认为两个相邻碳原子上的 p -轨道作用时符号相同(都是正的或都是负的)为成键, 符号相反(一正一负)为反键, 则对于 ψ_1 , 每对相邻 p -轨道都是成键的, 相互重叠最好, 所以能级最低; 对于 ψ_2 , 第 1, 2 和第 3, 4 个碳原子间是

成键的,而第 2, 3 间是反键的,总的说是成键的,能级也比较低;同理对于 ψ_3 , 相当于两个反键的,一个成键的,总的来说是反键的,能级比较高;而对于 ψ_4 , 三个都是反键的,所以能级最高。由此可见,分子轨道能级按 $\psi_1 \sim \psi_4$ 次序依次增高,其中 ψ_1 和 ψ_2 的能级在未成键前的能量水平线以下,称为成键轨道,而 ψ_3 和 ψ_4 的能级是在未成键前的能量水平线以上,称为反键轨道。

六个原子轨道的线性组合形成己三烯-1, 3, 5 的六个分子轨道($\psi_1 \sim \psi_6$), 其中 $\psi_1 \sim \psi_3$ 为成键(π)轨道, $\psi_4 \sim \psi_6$ 为反键(π^*)轨道(图 2.24)。

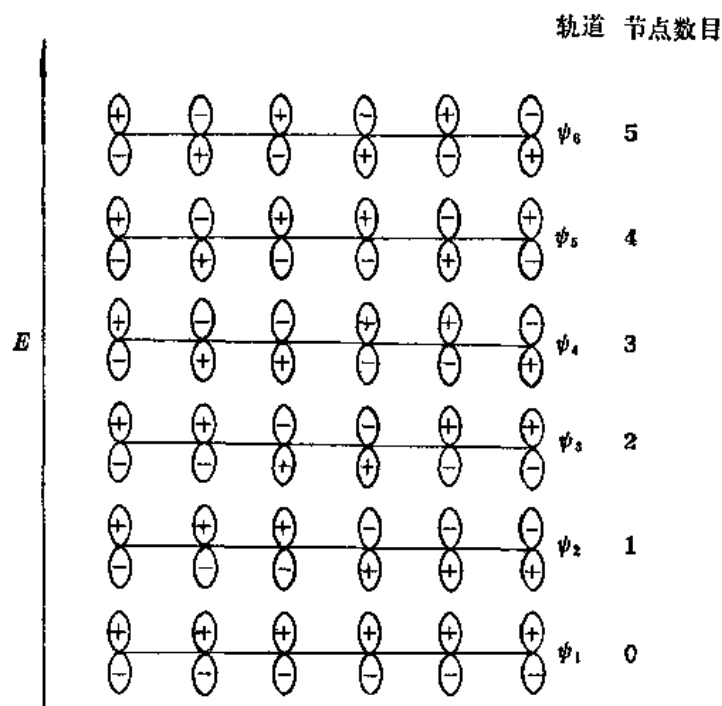


图 2.24 己三烯-1, 3, 5 的分子轨道

因此,可以用同样的办法处理 C_8 和 C_{10} 多烯。

苯环中 6 个 sp^2 杂化的碳原子和 6 个没有杂化的 $2p$ 轨道重叠的结果,苯的 π 分子轨道在整个碳骨架上离域化(图 2.25)。苯分子的 π 电子云的界面分置在原子核平面的上下(图 2.26)。

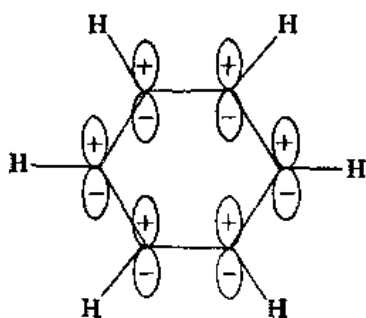


图 2.25 苯环离域化 π 体系

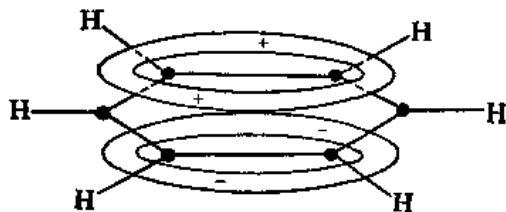


图 2.26 苯的 π 键电子云界面图

(三) 共价键的属性

(1) 键长 所谓化学键的键长就是构成化学键的两个原子核间的距离。近代物理学的发展

给我们提供了许多方法进行研究原子间的距离, X 衍射法、电子衍射法、光谱法和微波光谱法(电磁波法)都给予比较可靠的结果。

表 2·2 列出了在有机化合物中一些键的平均长度。

表 2.2 共价分子的键长

键	化 合 物	平均键长(Å)	键	化 合 物	平均键长(Å)
C—H	CH ₄ 和烷烃	1.09	C—S	三聚硫甲醛	1.81
	H ₂ C=CH ₂	1.06			
	H—C≡C—H	1.057	C=O	HCO ₂ H	1.29
	C ₆ H ₆	1.08		Cl ₂ C=O	1.28
C—C	烷烃	1.54		(H ₂ N) ₂ C=O	1.25
	环戊烷	1.52		(CO ₂ H) ₂ ·2H ₂ O	1.24
	环丙烷, 环己烷	1.53		HCHO	1.21
	金刚石	1.542		CH ₃ CHO	1.22
	石墨	1.42		(CHO) ₂ , (CH ₃ CO) ₂	1.20
	乙醛	1.51	C=S	Cl ₂ C=S	1.63
	CH ₃ CN	1.49		(NH ₃) ₂ C=S	1.64
	丁二酸	1.51	C≡N	CH ₃ C≡N	1.15
C=C	H ₂ C=CH ₂	1.34		(CN) ₂	1.16
	H ₂ C=C=CH ₂	1.34, 1.35	C—F	CHF ₃	1.34
	C ₆ H ₆ CH=CHC ₆ H ₅	1.32		CF ₂ Cl ₂	1.35
	丁二烯-1,3	1.53		CH ₂ F ₂ , CHF ₂ Cl, CF ₄	1.36
	呋喃, 吡咯, 噻吩	1.53		CH ₃ F	1.42
	氯代乙烯, 二氯代乙烯-1,1	1.38	C—Cl	C ₂ H ₅ Cl	1.69
C≡C	HC≡CH	1.204		C ₂ H ₅ Cl	1.77
	CH ₃ C≡CH	1.20		CH ₃ Cl, CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃	1.77
	CH ₃ C≡CCH ₃	1.20		CCl ₄	1.76
C—N	CH ₃ NO ₂	1.46		CF ₂ Cl ₂ , CCl ₃ CHO	1.74
	(CH ₃) ₃ N	1.47	C—Br	CHBr ₃	1.91
	(CH ₃) ₃ N ₄	1.42		CH ₂ Br ₂	1.91
	H ₂ NCH ₂ CO ₂ H	1.40		CH ₃ Br	1.94
	(H ₂ N) ₂ C=O	1.37		CBr ₄	1.94
	(H ₂ N) ₂ C=S	1.35	C—I	Cl ₄	2.12
C—O	CH ₃ OCH ₃	1.44		1,2-,1,3-和1,4-二碘化苯	2.00
	三聚甲醛	1.42		CHI ₃ , CH ₂ I ₂	2.12
	三聚乙醛	1.43		CH ₃ I	2.13
	呋喃	1.41			

由表中数据可以看出:

(i) 在不同的化合物中两个指定原子以同一个类型的键相互结合时, 其原子核间的距离都相当接近一个常数。因此, 化学键的键长首先决定于构成该键的两个原子的特性和成键的方式。

(ii) 由两个指定原子形成的单键最长, 双键次之, 叁键最短。

(iii) 碳原子与一系列同族元素的原子形成的共价键的键长随这些同族元素的原子序数的升

高而递升, 如在 CX_4 ($X = F, Cl, Br, I$) 中, $C-F$, 1.36\AA ; $C-Cl$, 1.76\AA ; $C-Br$, 1.91\AA 和 $C-I$, 2.12\AA 。

(iv) 不同的原子或原子团导入分子以后, 对于该化合物中其余原子间的键长有影响。例如, $C=C$ 键长在乙烯和氯代乙烯中分别为 $1.34 \pm 0.02\text{\AA}$ 和 1.38\AA ; $C-F$ 键长在 CH_3F 和 CF_4 中分别为 $1.42 \pm 0.02\text{\AA}$ 和 $1.36 \pm 0.02\text{\AA}$; $C-Cl$ 键长在氯代乙烯、氯代乙烷和氯代甲烷中分别为 1.38\AA 、 1.69\AA 和 1.76\AA 。

(v) 任何两个原子以共价键相互结合时, 形成的共价键键长等于该两个原子的共价半径之和——键长的可加性。这里 $A-B$ 的键长大致等于 $A-A$ 和 $B-B$ 的键长的平均值⁽¹⁰⁾。表 2.3 中所列的是根据实验数据计算得到的某些原子的共价半径。

表 2.3 某些原子的共价半径

	H	B	C	N	O	F
单 键	0.30	0.88	0.77	0.70	0.66	0.64
双 键		0.76	0.67	0.61	0.55	
叁 键		0.68	0.60	0.55		
			Si	P	S	Cl
单 键			1.17	1.10	1.04	0.99
			Ge	As	Se	Br
单 键			1.22	1.21	1.17	1.14
			Sn	Sb	Te	I
单 键			1.40	1.41	1.37	1.33

Brockway 和 Jenkins⁽¹¹⁾ 用电子衍射法研究了一系列金属和非金属的烷基衍生物, 结果表明了由实验所得结果和用原子共价半径计算的结果是相当吻合的。表 2.4 中所列数据是他们由实验所得的结果和计算值。

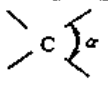
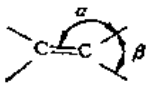
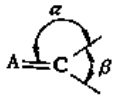
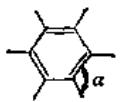


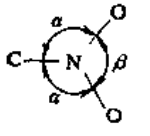



表 2.4 甲基化物中的键长和共价半径和

键	实验数值	半 径 和	键	实验数值	半 径 和
C—C	1.55	1.54	S—C	1.82	1.81
N—C	1.47	1.47	Cl—C	1.77	1.76
O—C	1.42	1.43	Ge—C	1.98	1.99
F—C	1.42	1.41	Br—C	1.91	1.91
Si—C	1.93	1.94	Sn—C	2.18	2.17

(2) **键角** 一个原子与两个原子或两个原子团形成的两个共价键在空间的夹角叫做键角。键角决定于成键的三个原子中的中心原子的原子轨道(或杂化轨道)在空间的配布。表 2.5 中列举某些化合物的分子构型和键角。

(3) **键能** 在使气体双原子分子的键断裂, 形成中性原子或原子团时, 所吸收的能量叫做键

表 2.5 某些化合物的分子构型和键角

类 型	分子结构	键 角	化 合 物
	正四面体	$\alpha = 109^{\circ}28'$	甲烷、四氯化碳, 以及许多其他化合物
	平 面	$\alpha = 122^{\circ} \pm 2^{\circ}$ $\beta = 116^{\circ} \pm 2^{\circ}$	乙烯、丁二烯、氯乙烯衍生物
$\text{—C}\equiv\text{C—}$	直 线	180°	乙炔、双乙炔、甲基乙炔、二甲基乙炔等
	平 面	$\alpha = 120^{\circ} \pm 2^{\circ}$ $\beta = 116^{\circ} \pm 2^{\circ}$	CSCl_2 , COCl_2 , $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$
$\text{C}=\text{C}=\text{C}$	直 线	180°	丙二烯
	平 面	$\alpha = 120^{\circ}$	苯, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$
	碳原子不在同一平面里, 正四面体构型	$109^{\circ}28'$	环己烷
	平 面	$109^{\circ}28'$	环戊烷
	平 面	$\alpha = 116^{\circ} \pm 3^{\circ}$ $\beta = 127^{\circ} \pm 3^{\circ}$	CH_3NO_2
$\text{C—C}\equiv\text{N}$	直 线	180°	$(\text{CN})_2$, CH_3CN
		$105^{\circ} - 110^{\circ}$ $110^{\circ} \pm 5^{\circ}$	H_2O , R_2O 1,4-二氧六环
		92° $91^{\circ} \pm 4^{\circ}$	H_2S 噻吩
	棱 锥	108°	NH_3

能⁽¹²⁾。但对多原子分子, 如气体甲烷离解为碳原子和四个氢原子时所吸收的能量则称为平均键能。分子的能量愈低, 则价键破裂时所吸收的能量愈大, 因此分子的总能量低就表明键能大。

键能的大小决定于成键的电子云重叠的程度。电子云的重叠愈多,所形成的共价键就愈强。在主量子数相同的原子轨道中, p 轨道的电子云在它的对称轴的方向上比 s 轨道的电子云大,所以 p 轨道形成的共价键比 s 轨道形成的强。也就是说 $p-p\sigma$ 键比 $s-s\sigma$ 键强。在 π 键里两个 p 轨道平行重叠,和 σ 键相比,在 π 键中电子云重叠比较少,因而 π 键的键能比 σ 键的小, π 键没有 σ 键稳固。就 π 键而言,则 p 轨道相互平行时,电子云重叠得最多,键能最大。反之,若两个 p 轨道相对扭转,则扭转的角度愈大键能愈小。

光谱分析可以测定双原子分子的键能,但不能测定多原子分子的键能。多原子分子的键能大多是由热化学数据计算出来的。

巨大数字的有机化合物仅含几种类型的键,如 $C-H$, $C-C$, $C=C$, $C\equiv C$, $C-X$, $C=O$ 等,假定一个键的键能受分子中其他的键的影响不大,同时气体分子的生成热等于分子中各键的键能的总和,则甲烷的形成能等于4个 $C-H$ 键的键能;乙烷的形成能等于1个 $C-C$ 键和6个 $C-H$ 键的键能的总和(键能的加和原理)。一般,烷烃 C_nH_{2n+2} 的生成热 E 可以用下式表示:

$$E = (n-1)E_{C-C} + (2n+2)E_{C-H}$$

其中, E_{C-C} 及 E_{C-H} 分别表示 $C-C$ 和 $C-H$ 的键能。

表 2.6 中所示是几种共价键的键能。

表 2.6 几种共价键的键能

键	键能(千卡)	键	键能(千卡)	键	键能(千卡)
$C-H$	98	$C-I$	50	$C=N$	132
$C-O$	87(醇)	$O-O$	66	$C\equiv N$	178
	83(醚)	$C-S$	78	$N-H$	83
$C-N$	59	$C-C$	83	$O-H$	110
$C-F$	107	$C=C$	145	$N-N$	30
$C-Cl$	80	$C\equiv C$	186	$S-N$	87
$C-Br$	65	$C=O$	175		

必须指出的是表 2.6 中的数值并未充分考虑所测定的个别分子的结构。而事实上,共价键的键能虽然首要决定于电子云的情态,但是,分子的总的体系形成一个内在的整体,因而分子内部各个原子或原子团对分子中任何一个键都有一定的作用。例如,乙烷和乙烯在键能上的区别,不仅是因为乙烷有一个 $C-C$ 键,乙烯有一个 $C=C$ 键。事实上 $C-H$ 键在分子里也起着一定的作用。乙烷的 $C-H$ 键是以 sp^3 轨道结合的,而乙烯的是以 sp^2 轨道结合的,它们在分子中的影响是不一样的。

相似的, $C-H$ 键的键能,在甲烷中的和在 CH_3Cl 里的也不一样。这里,氯原子取代了氢原子以后,分子中原子间相互影响发生了变化, $C-H$ 键的属性也受到了一定的影响。

键能的计算虽然只能得到一个平均的和近似的数值,但是所得到的结果是有意义的。 $C=C$ 的键能比 $C-C$ 键能的两倍小,表示由碳的 $2p$ 电子轨道形成的 π 键是一个比较不稳定的结合。烯属化合物容易发生加成反应就是 π 键的活泼性的具体表现。

结构不同也会引起生成热的改变。由表 2.7 中的数据可以看出异构烷烃的生成热并不相同。

一般地说,支链烷烃的生成热比较大而正烷烃的比较小。醇、酯、酮等都有同样的表现。

表 2.7 异构烷烃的生成热

支链烷烃	异构烷烃的生成热 千卡	相应的正烷烃	正烷烃的生成热 千卡	生成热差数 千卡
异丁烷	1,046.4	正丁烷	1,044.8	1.6
异戊烷	1,279.74	正戊烷	1,277.8	1.94
四甲基甲烷	1,282.7			4.9
甲基己烷(2-及3-)	1,747.4	正庚烷	1,745.8	1.6
3-乙基戊烷	1,746.3			0.5
2,2-二甲基戊烷	1,746.6			1.8
2,3-二甲基戊烷	1,747.4			1.6
3,3-二甲基戊烷	1,748.2			2.4
2,4-二甲基戊烷	1,747.6			1.8
2,2,4-三甲基戊烷	1,982.6	正辛烷	1,979.5	3.1
六乙基乙烷	1,984.6			5.1

pitser⁽¹³⁾测定了在接近 0K 时由正烷烃转变为支链烷烃的热含量的变化(表 2.8), 所得数据表明了异构烷烃键能的差异是存在的。

表 2.8 异构化作用所引起的热含量的变化

反 应	$\Delta H(-E)$ 在 0K (千卡)	$\Delta H(-E)$ 在 298 K (千卡)
正丁烷 → 异丁烷	-1.27 ± 0.21	-1.6 ± 0.20
正戊烷 → 异戊烷	-1.42 ± 0.27	-1.9 ± 0.27
正戊烷 → 四甲基甲烷	-4.02 ± 0.32	-4.9 ± 0.3

(4) 键的刚度 分子中原子分布的平衡状态被扰动时, 则原子围绕着原始平衡状态而振动。若由扰动而形成的位移很小, 则恢复力与扭偏位置成正比, 这个比例常数就是化学键的弹力常数(f), 弹力常数乃由分子振动光谱分析结果计算出来的数值, 代表键的伸长、缩短与张合的难易程度, 而与原子的质量无关。由实验结果只能得到简单分子的弹力常数, 但利用振动频率和形成价键的原子的质量, 依下列关系式可以得到其近似值,

$$V = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{M}}$$

其中 V = 振动频率, f = 弹力常数, M = 折合质量。折合质量与涉及的两个原子的质量(m_1 及 m_2) 的关系为:

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

虽然在不同的化合物中同一类型的键的刚度的变化很大, 但从这些数据中也可以找出一些规律。单键的数值在 7×10^{-5} 以下, 双键的在 7×10^{-5} 和 15×10^{-5} 之间, 而叁键的数值在 15×10^{-5} 以上。这说明叁键的变形或伸长比双键难, 而单键则比双键容易。

一个价键由其平衡位置伸长所需的能量为 $\Delta E = \frac{1}{2} f (\Delta x)^2$, 其中 Δx 为由平衡位置所发生

表 2.9 在几种多原子分子中化学键的刚度(弹力常数, f)

键	f (达因/厘米 $\times 10^{-8}$)	分子或原子团	键	f (达因/厘米 $\times 10^{-8}$)	分子或原子团
$C\equiv C$	15.7	C_2H_2	$C-H$	5.9	C_2H_2
$C\equiv N$	17.9	HCN		5.8	HCN
	16.7~16.9	$-Cl, -Br, ICN$		5.0~4.9	CH_4
	17.5	$(CN)_2$		5.0	C_2H_4
$C=C$	8.2~9.8	C_2H_4		4.8	$-CH_2-$
$C=O$	13.4	CH_2O	$C-O$	5.0	C_6H_6
	14.2	COS	$C-O$	4.5	$(CH_3)_2O$
	15.3	CO_2	$C-S$	3.0	$(CH_3)_2S$
	19.0	CO	$C-F$	5.8, 5.04	CH_3F
$C=S$	7.6	CS_2	$C-Cl$	3.4, 3.6	CH_3Cl
	8.0	COS	$C-Br$	2.9	CH_3Br
$C-C$	5.0	C_2H_6	$C-I$	2.3	CH_3I
	4.8	$(CN)_2$			
$O-H$	7.0	H_2O			

的位移。使 $C-C$ 单键伸长 0.1\AA 所需的能量约为 3600 卡/摩尔,而使键角发生 5° 的改变所需的能量为 300 卡/摩尔。在室温情况下($RT=600$ 卡),分子的变形震动是被高度的激化着,因此在前一节中所讨论的键角只不过是位移的平均数值而已。

(5) 键的极性及偶极矩 分子是一个带有正电荷和负电荷的体系,如果在分子中负电荷重心在一处,而正电荷重心在另一处(图 2.27),则分子有永久

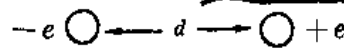


图 2.27

性的偶极矩。分子的偶极矩等于电荷 e (+或-, 如果分子没有“净”电荷,则+, -电荷数目相等)与正负电荷距离之积:

$$\mu = ed$$

μ 的单位是 D (Debye, $D=10^{-18}$ l. s. u)。如果 $d=0$ (正电荷重心与负电荷重心重合)则分子没有永久性的偶极。

单原子分子包括稀有气体、P、S 等的偶极矩等于零,简单的双原子分子如 H_2 、 Cl_2 、 O_2 、 N_2 等的偶极矩也等于零,但是两个不同的原子结合成键形成的分子就有偶极矩,例如, HCl , $\mu=1.04$ D; ICl , $\mu=0.5$ D; CO , $\mu=0.11$ D; NO , $\mu=0.1$ D。在多原子分子里,虽然有不同的原子之间形成的键,但是从整个分子来讲,有的没有偶极矩,有的有偶极矩。例如, CCl_4 、 $SnCl_4$ 、对- $C_6H_4Cl_2$ 等对称分子的偶极矩等于零;而 NH_3 ($\mu=1.46$), H_2O ($\mu=1.84$) 等分子中原子的排列是不对称的,具有偶极矩。

一般地说,如果双原子分子中的电子云,对于两个原子的分布几率相等时,则分子的偶极矩等于零;相反的,如果电子云对于两个原子的分布几率不同时,则分子显极性。因此,偶极矩是由于成键电子云非对称的分布,以及未共用电子对的非对称电子云所引起的。后者产生的附加的

偶极矩,叫做原子偶极矩。

显然,决定化学键的偶极矩的主要因素是结合成键的两个原子的性质和结合方式。

表 2.10 中列出某些共价键的偶极矩。

表 2.10 某些共价键的偶极矩

键	偶极矩(D)	键	偶极矩(D)	键	偶极矩(D)
C—H	0.4	C—C	0.0	P—Cl	0.8
H—N	1.5	C—N	0.4	P—Br	0.6
H—O	1.6	C≡N	3.3	As—Cl	2.0
H—S	0.8	C—O	0.9	As—Br	1.7
H—P	0.55	C=O	2.5	Sb—Cl	3.9
H—As	0.15	C—F	1.5	N=O	1.9
H—F	1.91	C—Cl	1.7	C—S	1.2
H—Cl	1.03	C—Br	1.6	C=S	3.0
H—Br	0.78	C—I	1.4	C—Se	1.1
H—I	0.38			C—Te	0.9

在表中各项中偶极的分布情况是 \rightarrow

A—B

在同系物中,结合成键的两个原子的性质、形成的键的性质均相同,分子结构特点也相似,这些同系物的偶极矩几乎是一个常数(表 2.11)。

表 2.11 脂肪族同系物 RX 的偶极矩

$\mu(D)$ R \ X	OH	CH ₃ C=O	Cl	$\mu(D)$ R \ X	OH	CH ₃ C=O	Cl
CH ₃	1.66	2.73	1.86	正-C ₆ H ₁₃	1.64	2.70	—
C ₂ H ₅	1.70	2.76	2.05	正-C ₇ H ₁₅	—	—	1.9
正-C ₃ H ₇	1.66	2.71	2.05	正-C ₈ H ₁₇	1.67	—	—
正-C ₄ H ₉	1.66	2.70	1.9	正-C ₉ H ₁₉	1.60	2.69	—
正-C ₅ H ₁₁	—	—	—	正-C ₁₀ H ₂₁	1.63	—	—

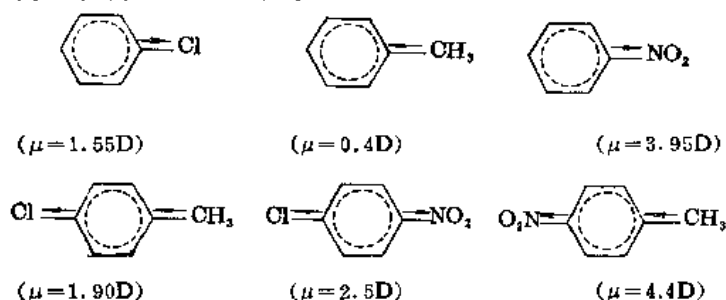
另外,分子中间接结合的原子或原子团对于共价键的偶极矩也有一定的影响。由表 2.12 中所列卤代烷的偶极矩,可以看出在卤代烷的 α -H 原子被甲基取代以后,由于甲基的拒电子性,提高了分子的极性。

表 2.12 几种卤代烷的偶极矩

卤代烷	CH ₃ Cl	CH ₃ CH ₂ Cl	(CH ₃) ₂ CHCl	(CH ₃) ₃ CCl
$\mu(D)$	1.86	2.04	2.1	2.15

在这里特别应当指出的是:偶极矩为向量,分子的偶极矩等于其中所包含的个别的功能团的偶极矩的总和。例如,从甲苯($\mu=0.4D$)、氯代苯($\mu=1.55D$)、硝基苯($\mu=3.95D$)、对氯代甲苯($\mu=1.90D$)、对硝基甲苯($\mu=4.4D$)和对硝基氯苯($\mu=2.5D$)之间的偶极矩的关系,可以看出

在甲苯中苯基和甲基之间的电荷位移的方向和在氯苯中苯基与氯原子之间(或在硝基苯中苯基与硝基之间)的电荷位移方向恰恰相反。



和碳原子及氢原子比较,氯原子的电负性比较强,因而在氯代苯里,电子密度重心位移的方向是偏向于氯原子;相反的,甲基是一个给电子基团,因而在甲苯中,电子密度重心位移的方向是向着苯环的方向。在对氯甲苯中,由于一个电负性比较强的氯原子和一个给电子基团在对位,它们对电子云分布的影响在方向上是一致的,因而对氯甲苯的偶极矩等于甲苯($\mu = 0.4\text{D}$)和氯代苯($\mu = 1.55\text{D}$)的偶极矩的总和(1.95D)。相似地,在对硝基氯代苯中,硝基和氯原子对分子中电子密度分布的影响,在方向上是相反的,因而对硝基氯代苯的偶极矩等于硝基苯($\mu = 3.95\text{D}$)和氯代苯($\mu = 1.55\text{D}$)的偶极矩之差(2.4D)。这样的计算数值和由实验所得的结果大致是一致的。

邻位和间位取代苯的情况则比较复杂,苯为平面正六角形,设想一对邻位取代基之夹角为 60° ,一对间位取代基之夹角为 120° ,对位取代基之夹角为 180° ,则图 2.28 表示分偶极矩和合偶极矩之间的关系。如果两个取代基相同,则 $\mu = \sqrt{3} \mu_1$ (邻位), $\mu = \mu_1$ (间位), $\mu = 0$ (对位)。

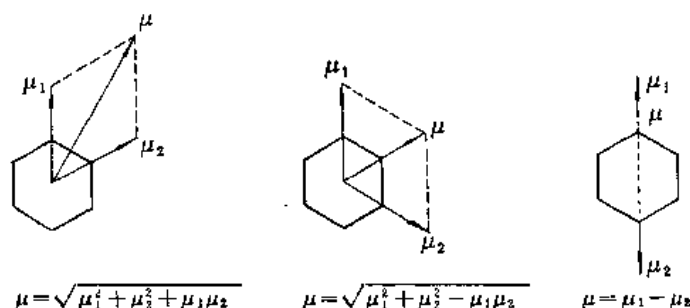


图 2.28 二取代苯中分偶极矩和合偶极矩之间的关系

一般由对位和间位衍生物所得的计算值和实验值都是很一致的,而在邻位化合物中,取代基大则数值相差较远。这种现象可能是由于大原子团在邻位的空间排斥作用,使得两个原子团之间的夹角比 60° 大,因而按夹角 60° 计算所得之值过大。

(6) **键的极化度** 把极性分子或非极性分子放在电场里,电场对分子中的正、负电荷的作用方向相反,因而在电场存在时,分子的正、负电荷重心发生位移,结果非极性分子的正、负电荷重心不再一致,因而产生偶极矩;极性分子的极性增强,偶极矩变大。这种由于电场的存在而引起偶极矩的现象叫做极化作用。由于使分子极化而形成的偶极矩叫做“诱导偶极矩”。诱导偶极矩只在引用电场时存在,电场消失则分别恢复原状。诱导偶极矩(μ)与引用的电场强度(F)成正比:

$$\mu_{\text{诱导}} = \alpha F$$

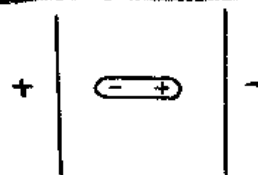


表 2.13 几种二元取代苯里偶极矩的向量和

C ₆ H ₄ X(Y)				C ₆ H ₄ XY					
				邻 位		间 位		对 位	
X	实验值	Y	实验值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值
CH ₃	0.4	CH ₃	0.4	0.5	0.70	0.4	0.40	0	0
F	1.43	F	1.43	2.4	2.48				
Cl	1.55	Cl	1.55	2.3	2.67	1.48	1.55	0	0
Br	1.52	Br	1.52	2.0	2.63	1.5	1.52	0	0
I	1.3	I	1.3	1.7	2.25	1.3	1.30	0	0
NO ₂	3.95	NO ₂	3.95	6.0	6.83	3.79	3.95	0	0
CH ₃	0.4	Cl	1.55	1.3	1.39	1.78	1.79	1.90	1.95
CH ₃	0.4	NO ₂	3.95	3.66	3.76	4.17	4.16	4.44	4.35
Cl	1.55	NO ₂	3.95	4.3	4.91	3.4	3.44	2.5	2.40
Cl	1.55	Br	1.52	2.2	2.67	1.5	1.54	0	0.03

其中 α 为分子的极化率, 表明由于单位电场使分子极化而形成的诱导偶极矩。

在单位电场下, 分子的总极化度:

$$P = P_p + P_A + P_E$$

其中 P_p 决定于分子的永久性偶极矩的分布情况;

P_A 决定于正电荷(核)的位移;

P_E 决定于负电荷(电子)的位移。

若分子的永久性偶极矩等于零, 则 $P = P_A + P_E$ 。

在电场里, 电子的位移很快就达到平衡状态, 而分子则需要比较长的时间才能得到适当的定向, 因此, 如果引用一个频率够高的交流电场, 则偶极矩没有足够的时间定向, 因而所得总的极化度主要是分子极化的结果。基于这个原理, 我们可以利用光波进行研究分子的诱导极化作用。光是电磁波, 含有相互垂直的电场和磁场, 其振动频率很高(可见光的振动频率的级数为每秒 10^5 周), 因此, 光波的电向形成一个快速的交流电场。当光线照射物质时, 物质分子中的原子核与电子都受到光的电场的影响, 其中电子的质量较小, 将因光的电场的影响而发生振动(原子核较重, 其振动甚微, 可以不计)。由于电子振动阻碍着光波前进, 因而光波在物质中进行的速度降低, 产生折光现象。物质的折光率为光在真空中的速度(v_0)与在物质中的速度(v)之比:

$$n = \frac{v_0}{v}$$

③

因而折光率愈大表明光在物质中的速度愈小, 也就是说电子的振动愈强。所以物质的折光率可以表示物质分子中电子受光的影响而振动的情况。因此, 物质的摩尔折射是衡量其摩尔极化度的尺度。

在 Lorentz-Lorenz 方程式中:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho}$$

其中 n 为折射率, M 为分子量, ρ 为密度, R 为折射度。

在 Clausius-Mosotti 方程式中:

$$P_E = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho}$$

其中 ϵ 为偶电常数, M 为分子量, ρ 为密度, P 为极化度。

而根据 Maxwell 指出的折射率(n)与偶电常数的关系:

$$\epsilon = n^2$$

则

$$P_E = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho}$$

因此:

$$P_E = R$$

也就是说一摩尔物质的诱导极化度等于该物质的摩尔折射度。

由于摩尔折射度决定于分子的组成原子的性质和其组成形式, 因而一个分子的摩尔折射度应当等于分子中价键的折射当量的总和——折射度的加和性。例如, 甲烷分子中, C—H 键的折射当量等于甲烷的摩尔折射度的 1/4; 乙烷的摩尔折射度减去 6 倍 C—H 键的折射当量就可以得到 C—C 键的折射当量。表 2.14 中列出一些共价键的折射度。

表 2.14 一些共价键的折射度(P_E)

键	折射度, 立方厘米/摩尔	键	折射度, 立方厘米/摩尔	键	折射度, 立方厘米/摩尔	键	折射度, 立方厘米/摩尔
H—H	2.08	C—H	1.705	C—C	1.209	C—NH ₂ (伯胺)	5.13
C—OH	3.76	C—Cl	6.57	C=C	4.15	C ₂ =NH(仲胺)	4.81
C—OC	2.85	C—Br	9.47	C≡C	6.025	C≡N(叔胺)	4.65
C=O	3.42	C—I	14.51	C=S	10.61		

一般地讲: (1) 碳原子与卤素原子形成的 C—X 键的极化度依 F < Cl < Br < I 的次序而递增。这种现象不仅在 C—X 结合中存在, 在 H—X 结合中也是一样的(图 2.29)。显然, 这些同族元素的原子序数愈大, 其价电子层电子距原子核愈远, 则其能级愈高, 受原子核的约束力愈小, 因而这些价电子形成的键就愈容易被极化。

(2) C—C, C=C, C≡C 键的数据表明双键比单键容易极化, 叁键比双键容易极化。一般重键的共轭体系比孤立双键容易极化。但是, 芳香环的总极化度比较小, 因而芳香环的形成有助于键的稳定性。

(3) 伯胺、仲胺和叔胺的 C—N 键的极化度数值表明拒电子的烷基取代了氨基的氢原子以后, 降低了 C—N 键的活泼性。

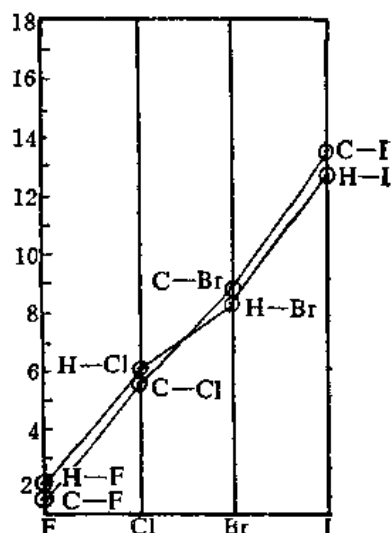
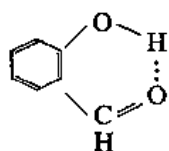


图 2.29 卤键的折光度

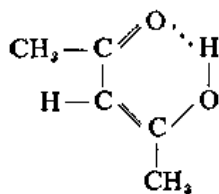
III. 氢 键

氢键是分子内或分子间氢原子和两个电负性比较大而原子半径比较小的原子, 如 O, N, F,

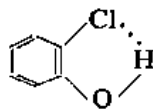
有时Cl或S,相互结合形成的键。分子中含有氢键的化合物具有环状结构,其氢原子容易被金属如Cu, Fe, Ni, Mg等所取代。而分子间形成氢键的化合物,有的是线型的,有的是环状的;有的是高熔点的晶体,有的是高沸点的液体。例如,水杨醛、乙酰基丙酮、邻氯苯酚等都是分子内含氢键的化合物。



水杨醛

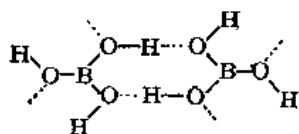


乙酰基丙酮

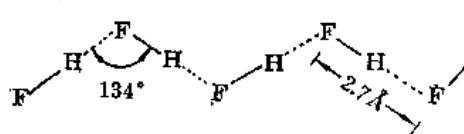


邻氯苯酚

硼酸、固体氟化氢等都是分子间形成氢键的化合物。



硼酸



固体氟化氢(HF)。

许多化合物中的氢键键长和其空间排列都经过测定。表 2.15 中例举一些氢键的测定值。

表 2.15 一些氢键的键长

氢 键	键 长 (Å)	化 合 物
F—H...F	2.7 2.55	固体 HF (HF) _n , n ≤ 5(蒸气)
O—H...O	2.76 2.70 2.70 2.55 ± 0.15 2.71 ± 0.15 2.67 2.71	H ₂ O(冰) C(CH ₃ OH) ₄ 邻-C ₆ H ₄ (OH) ₂ α-(CO ₂ H) ₂ β-(CO ₂ H) ₂ (HCO ₂ H) ₂ H ₃ BO ₃
N—H...N	2.65	苯二甲蓝(phenalocyanine)
N—H...O	2.98, 3.03 2.85 2.76, 2.88	(NH ₄) ₂ CO 双酮嗪 NH ₂ CH ₂ CO ₂ H

在氢键 X—H...Y 中, X—H 是共价键, 而 H...Y 则是一种有方向的范德华吸引力。这里, X—H 的电偶极矩很大, H 的半径很小(0.3Å), 而且又无内层电子, 可以允许带有部分负电荷的 Y 原子来充分接近它, 因而产生相当强烈的静电吸引作用, 构成氢键。

氢键是有饱和性和方向性的。氢键的饱和性表现在 X—H 只能和一个 Y 原子结合形成氢键。其方向性依据于电偶极矩 X—H 与 Y 的相互作用, 只有当 X—H...Y 在同一直线上时最为强烈, 同时 Y 一般含有未共用电子对, 氢键的方向和未共用电子对的对称轴相一致, 则 Y 原子中负电荷分布得最多的部分最接近 H 原子, 这样形成的氢键最牢固。

另外, 氢键的形成和 $X-H$ ($X=F, O, N, S$ 等) 键的极性以及与 H 结合形成氢键的 Y 原子的特性是密切关联的。

在 $F-H, O-H, N-H, C-H$ 系列中, 形成氢键的能力随与 H 原子相互结合的原子电负性的降低而递降, 其中 $C-H$ 形成氢键的可能是很小的; 但在 $CHCl_3$ 分子中由于三个亲电子性的氯原子的存在致使在氢原子方面负有比较强的微量正电荷, 在氯仿-丙酮体系中, 由正的混合热、光谱以及其他性质, 可以看得出有 $C-H \cdots O$ 键的形成。

在另一方面, 只有电负性比较强的原子可以与 $X-H$ 结合形成氢键, 而且氢键的强度随着形成氢键的原子电负性之升高而递增, 在氟、氧、氮和氯中, F 形成的氢键最强, 氧次之, 氮更次之, 氯最弱。表 2.16 中是一些氢键键能数值。

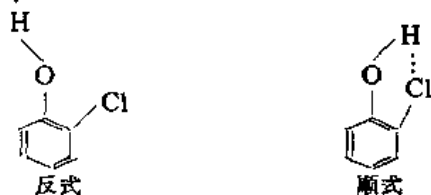
表 2.16 一些氢键键能数值

氢 键	键能(千卡/摩尔)	化 合 物
$F-H \cdots F$	6.7	H_6F_6
$O-H \cdots O$	4.5	$H_2O(\text{冰}), H_2O_2$
	6.2	CH_3OH, C_2H_5OH
	7.06	$(HCO_2H)_2$
	8.2	$(CH_3CO_2H)_2$
$C-H \cdots N$	3.28	$(HCN)_2$
	4.36	$(HCN)_3$
$O-H \cdots Cl$	3.9	邻- $C_6H_4(OH)Cl$ (气)

分子内氢键 含有 OH 基的化合物的红外吸收光谱的研究⁽¹⁴⁾表明: 相当于在含羟基的分子中 $O-H$ 键的线型振动的频率在 3500 厘米^{-1} 区间内(波数单位), 其第一谐频在 7000 厘米^{-1} 区间内。 $N-H$ 键给予相似的光谱, 在约 6850 厘米^{-1} 区。图 2.30 是甲醇、三苯甲醇、咪唑、苯胺和乙醇在四氯化碳中的红外吸收光谱。甲醇在四氯化碳溶液中的红外光谱包含在 7115 厘米^{-1} 的一个明显的峰。其他的醇也表现相似的吸收光谱, 除频率略有转移外, 无显著的区别。咪唑吡咯等在 6800 厘米^{-1} 区有明显的吸收峰。但分子中含有氢键的化合物如含 $O-H \cdots O$ 键的水杨醛、乙酰基丙酮、和含 $O-H \cdots N$ 键的水杨醛亚胺、 β -萘酚- α -偶氮苯等就没有这样的明显的吸收光谱, 这些化合物在这些区域里只呈显一个比较宽的弱的光带。

2, 4, 6-三氯苯酚虽然在 6900 厘米^{-1} 区间内有吸收峰, 但频率和强度都与苯酚的不一样, 这种现象可能是由于 $O-H \cdots Cl$ 键是一个极弱的氢键, 因而与 $O-H \cdots O$ 的情况不一样。

邻氯苯酚在四氯化碳中, 在 7050 厘米^{-1} 和 6910 厘米^{-1} 呈现两个吸收峰, 前者频率与苯酚在稀溶液中的(7050 厘米^{-1})相当, 后者与 2, 4, 6-三氯苯酚的(6900 厘米^{-1})相当, 显然, 邻氯苯酚在稀溶液中存在着顺式和反式体:



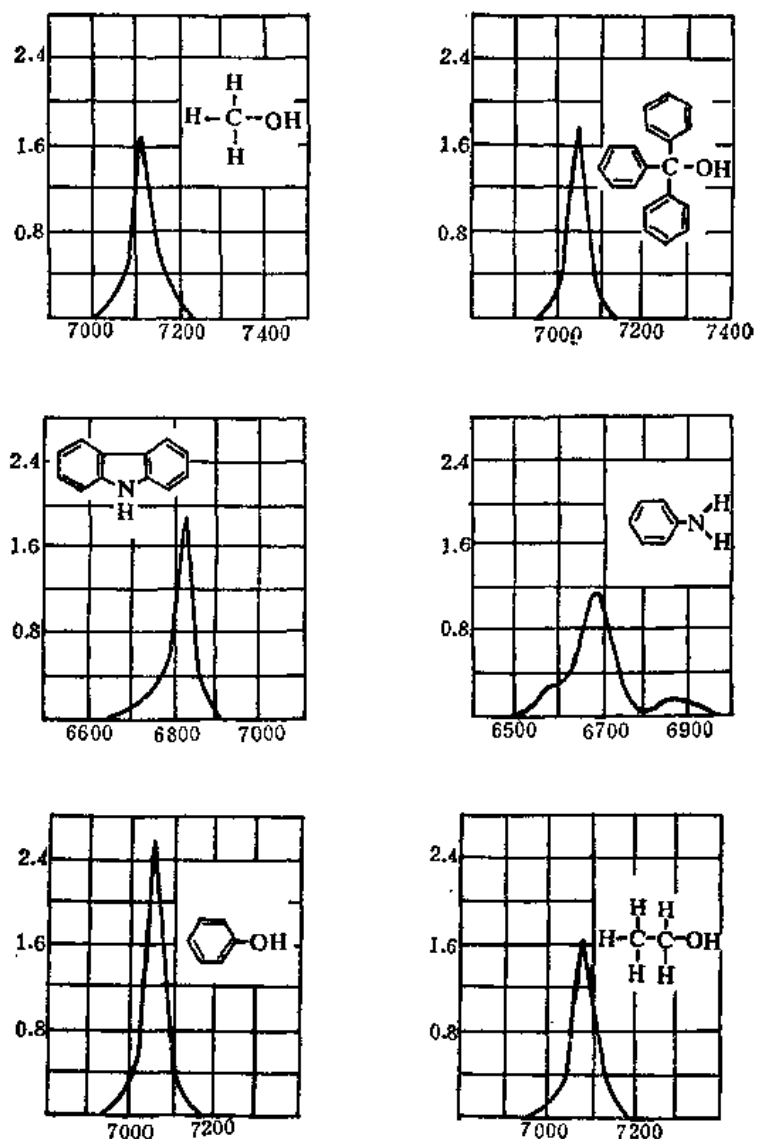


图 2.30 甲醇、三苯甲醇、咪唑、苯胺、苯酚、乙醇在四氯化碳中的红外吸收光谱
(横坐标表示波数纵坐标表示摩尔吸收率)

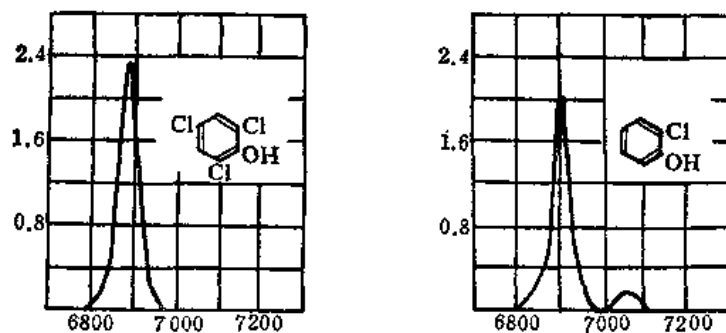


图 2.31 邻氯苯酚和 2,4,6-三氯苯酚在四氯化碳中的红外吸收光谱

在室温条件下, 邻氯苯酚在四氯化碳溶液中, 顺式与反式的比例达 91:9。

图 2.31 是邻氯代苯酚和 2, 4, 6-三氯代苯酚在四氯化碳中的红外吸收光谱。

分子间氢键 分子间氢键可以由同类分子组成, 也可以由不同类分子组成。

电子衍射法测定结果, 甲酸在气相时两个分子以氢键结合形成环状结构⁽¹²⁾, 综合散射光谱和红外光谱间接估计了 O—H 的距离。图 2.32 是甲酸二聚体的结构、键长和键角。

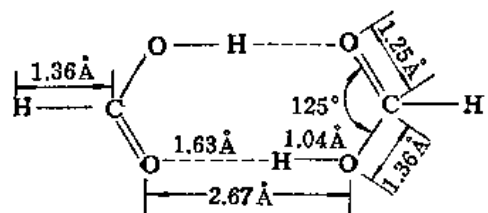


图 2.32 甲酸二聚体

单体甲酸的 O—H 键长为 0.98Å , 其二聚体的 O—H 键长为 1.04Å , O—H...O 键长为 2.67Å , 因此, (1) 形成氢键以后 O—H 键长发生了变化; (2) H...O 键为 1.63Å , 比 O—H 键的键长长。

甲酸二聚体的离解热为 14.1 千卡, 因而破坏分子中每一个 H...O 的结合, 需要 7.05 千卡的能量——二聚甲酸中氢键的键能。

无水草酸具有两种不同的晶形, α -草酸和 β -草酸。 α -草酸的结构是层状的(图 2.33)。

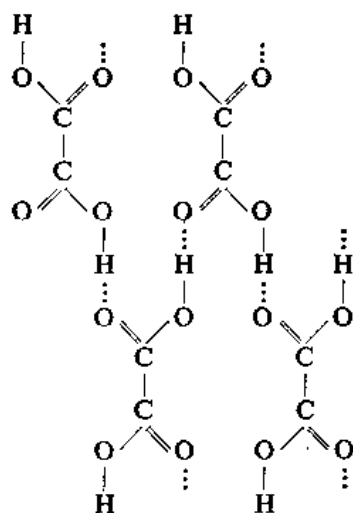


图 2.33 α -草酸的层状结构

β -草酸的结构是链状的(图 2.34)。

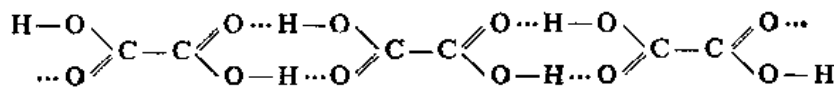


图 2.34 β -草酸的链状结构

草酸的这些多聚体都是通过氢键形成的。

许多有机化合物的水合物和醇合物, 以及如酚属化合物与氨、醚及羰基化合物形成的分子化合物都是通过氢键形成的。例如, $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Cl}_3\text{CCHO} \cdot \text{HOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{Cl}_3\text{CCHO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等都含有不同类分子之间的氢键。

在尿素与直链烷烃形成的加合物中, 尿素与尿素之间形成了氢键。利用这个反应, 把煤油中

加入尿素及少量甲醇, 则尿素与煤油中的直链烷烃作用, 反应混合物逐渐硬化, 形成包合物^①, 结晶析出, 分离后, 则结晶部分含有直链烷烃^②。根据X-射线结构分析, 这里形成的是六方晶系的结晶, 有如蜂房, 有无数六角形隧道贯穿于结晶中^③(图 2.35)。

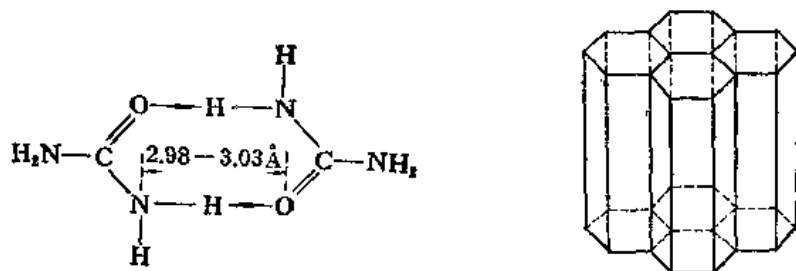


图 2.35

硫尿与尿素相似, 也形成类似的包合物, 但隧道半径比较大, 约为 7 Å。

IV. 金属-金属键

在某些金属络合物的结晶内可能存在着金属-金属键。例如, 在丁二酮二脒镍 $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$ 的斜方晶系晶体中, 单体部分一个一个的沿着分平面平行垒起。在每个单体中的两个配位体通过短的氢键(2.40 Å)连接在一起, 形成一个刚性体。连续垒在一起的分子以 90° 角度互相交叉(图 2.36)。测定结果, 在结晶中金属之间的距离只有 3.245 Å。因而引导人们认为在这类络合物的结晶中存在着金属-金属键, 同时这些金属键可能进一步稳定了结晶的结构⁽¹⁵⁾。

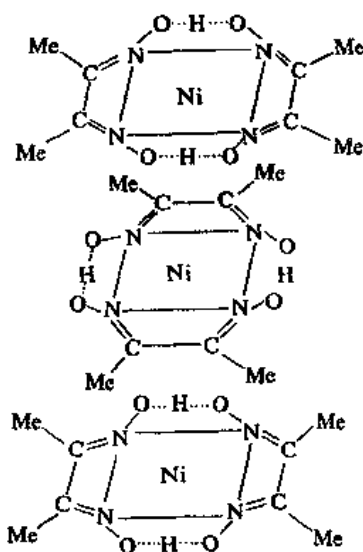


图 2.36 $\text{Ni}(\text{dmg})_2$

Pd 和 Pt 形成的类似的络合物的结晶也有类似的情况, 例如, $\text{Pd}(\text{dmg})_2$ 的 M—M 键长为 3.26 Å; $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ 的为 3.23 Å。

① 尿素本来属于四方晶系, 晶格比较松, 分子间的范德华作用能小, 与大小合适的分子形成包合物后, 结构紧密, 在能量上反而有利。

② 利用这个方法可以把直链烷烃和支链烷烃分开。

③ 尿素与烷烃间范德华键能约为每个 CH_2 2.8 千卡/摩尔。

参 考 资 料

- (1) R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1327(1947); *J. Chem. Phys.*, **17**, 671(1949); *J. Phys. Chem.*, **61**, 45(1957).
- (2) H. C. Longuet-Higgins, *Quart. Rev.*, **2**, 121(1957).
- (3) P. F. Eiland and R. Pepinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4971(1952); E. O. Fischer and W. Pfab, *Z. anorg. Chem.*, **274**, 316(1953); J. D. Dunitz, L. E. Orgel and A. Rich, *Acta Cryst.*, **9**, 373(1956).
- (4) 赖成明, 高振衡, 南开大学学报(化学专刊), **5**(3), 49(1964).
- (5) 赖成明, 高振衡, 南开大学学报(化学专刊), **5**(3), 61(1964).
- (6) Ufford, *Phys. Revs.*, **53**, 568(1938).
- (7) C. A. Coulson, 陆浩等译,《原子价》, 科学出版社(1966).
- (8) C. A. Coulson et al., *The Chemistry of Alkenes*, Wiley Interscience, New York, 1964; E. Heilbronner et al. *Das HMO Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemil, Weinheim, 1968; R. S. Mulliken, *Science*, **157**, 13(1967); *Angew. Chem.*, **79**, 541(1967).
- (9) L. Salem, "The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems", Benjamin, New York, 1966; A. Streitwieser, "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", Wiley, New York, 1961.
- (10) Ingold, "Chem. Revs.", **15**, 238(1934).
- (11) Brockway and Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2036(1936).
- (12) Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3570(1932).
- (13) Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **5**, 473(1937).
- (14) Karl and Brockway, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 574(1944); Daves and Southerland, *J. Chem. Phys.*, **6**, 755 (1939).
- (15) T. W. Thomas and A. E. Underhill, *Chem. Soc. Revs.*, **1** (1), 99 (1972).

第三章 立体化学

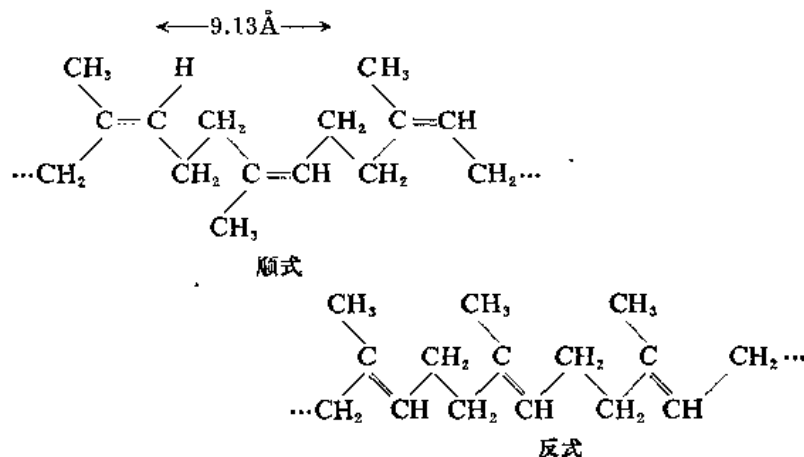
I. 概 说

有机化合物的物理性质、化学行为以及生理效应都决定于其组成成分的性质、其在分子中相互结合的方式, 以及其相互之间的影响。分子是一个整体, 一定的组成结构表现一定的性质。

立体化学主要是研究分子的构型。构型除了表明分子的组成原子是如何地相互结合之外, 还表明所有这些组成原子的几何排列。

立体异构化学是立体化学的一部分。其所研究的主要内容是: 由于一种分子的组成原子在三度空间的不同配布方式而引起的异构现象。

立体异构化学的重要性, 首先在于对占有空间的分子从立体观点进行研究, 以求得了解分子的组成原子在空间配布的全面情况; 其次是自然界存在的物质, 往往具有旋光性, 例如, 生物碱绝大多数具有旋光性; 天然存在的氨基酸则均属于 L-系的; 萜类化合物也多具有旋光性。也有的天然产物具有顺式或反式异构体, 例如, 橡胶和马来树胶(Gutta-percha)同是异戊二烯聚合物, 但是它们的性质差异却很大。橡胶是具有弹性胶状物, 而马来树胶是无弹性的晶体。X-射线研究证明橡胶具有顺式结构, 而马来树胶具有反式结构:



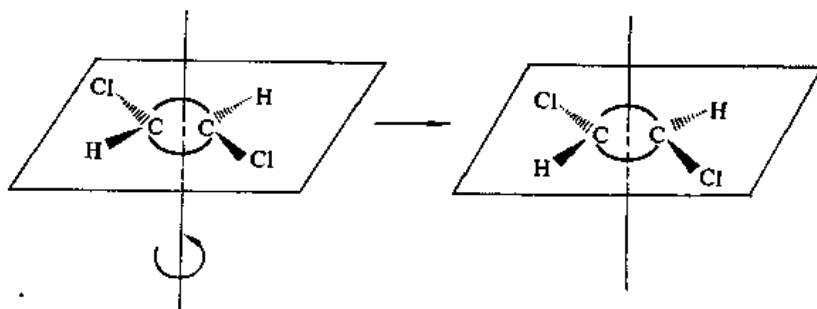
在生物化学中, 酶的特效性也是建立在立体化学上的。其他如某些药物的生理活性, 某些农药的杀害效果也和立体构型是密切关联的。

II. 分子的对称性: 镜影异构体

应用几种“对称操作”就可以看清有机化合物的对称因素, 并予以分类。有机分子的对称因素有对称轴、对称平面、对称中心或四重交替对称轴。根据有机分子具备的对称因素, 可以把有机分子分为三类: (a) 具有对称平面、对称中心或四重交替对称轴的化合物被称为是对称的 (sy-

mmetric); (b) 缺乏任何这些对称因素, 但有一个或更多对称轴的化合物被称为是非对称的 (dis-symmetric); (c) 缺乏所有这些对称因素的化合物被称为是不对称的 (asymmetric)。非对称的和不对称的化合物具有不能重合的对映体, 而对称的化合物的对映体则能重合。

如果一个分子围绕着通过这个分子的一条线旋转一定角度以后, 结果分子的定向 (orienta-tion) 和原来的分子一样, 则这个分子有一个对称轴。例如, (E)-1, 2-二氯乙烯 (E=反式) 有一个通过分子中点的旋转轴垂直于分子的原子占具的平面。围绕这个轴旋转 180° , 结果定向与原来的没有区别 (图 3.1)。



二重轴

图 3.1 含有二重轴的 (E)-1, 2-二氯乙烯

以相似的方式, 三氟化硼有一个通过其中点的轴, 围绕这个轴旋转 120° , 结果定向和原来的也是一样 (图 3.2)。这两个分子的旋转轴之间的区别在于所谓的旋转的多重性, 多重性 (以 n 表示) 等于 $360^\circ/Q$, 其中 Q 为和原来分子重叠须要旋转的度数。因此, 在 (E)-1, 2-二氯乙烯中, 旋转轴是二重的; 在三氟化硼中是三重的。环己烷和环戊烷的平面构型分别有四重旋转轴和五重旋转轴, 苯则有六重旋转轴 (图 3.2)。

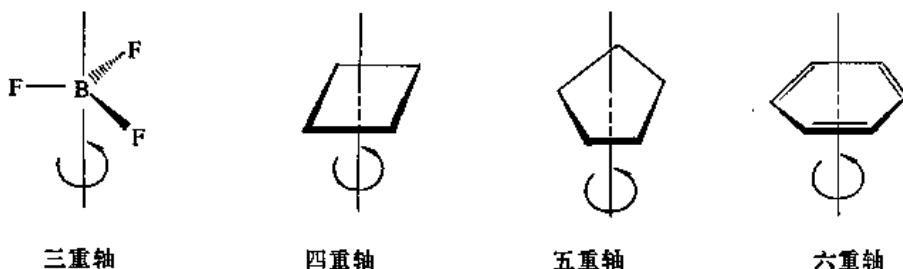
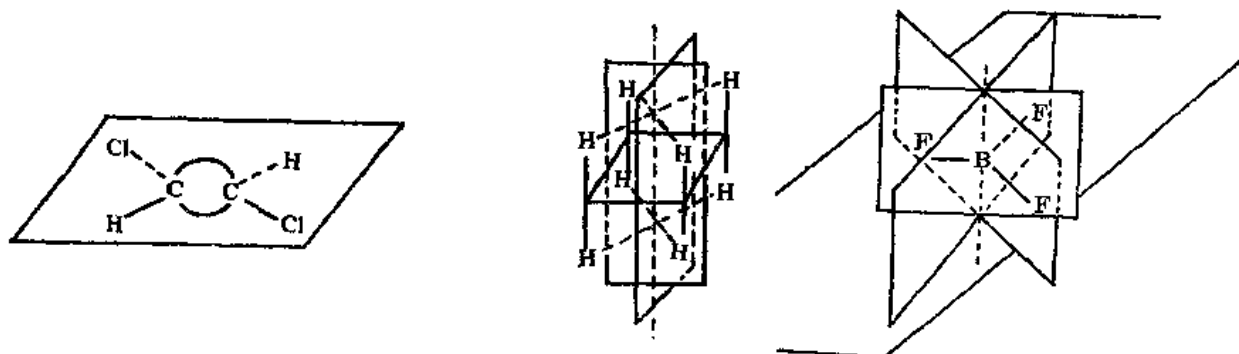


图 3.2 分别含三、四、五和六重轴分子

如果, (a) 一个分子的所有原子都在同一个平面里, 或者 (b) 一个平面能够通过这个分子, 从而把这个分子分为互为镜像的两半, 一半反映着另一半, 这个分子就有一个对称平面。例如, (E)-1, 2-二氯乙烯有一个对称平面, 这个对称平面就是分子的平面, 并且包含着所有的原子。环丁烷的平面构型有五个对称平面, 一个通过在分子平面中的四个碳原子, 四个通过分子垂直于分子的平面, 如图 3.3 中所示的那样。有的分子有旋转轴以外, 还有对称平面; 而另外一些分子只有对称平面作为它们的对称因素 (图 3.3)。

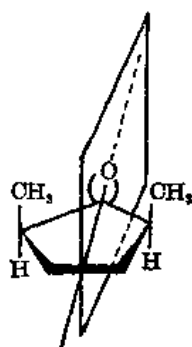
如果所有能通过分子的中心的直线在以分子中心等距离的地方都遇到相同的原子, 这个分子就有一个对称中心 (对称点)。例如, 图 3.4 中所示的 1, 3-二氯-2, 4-二氟环丁烷具有一个对



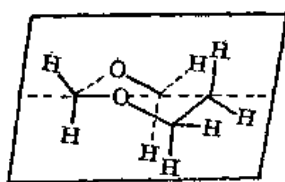
(E)-1,2-二氯乙烯

平面构型的环丁烷
有对称平面和对称轴的化合物

三氟化硼

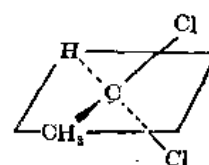


顺-2,5-二甲基环戊酮



1,3-二氧六环

有一个对称平面, 没有对称轴的化合物



1,1-二氯乙烷

图 3.3 含有对称平面的分子

称中心作为它的唯一的对称因素。一个对称中心相当于一个二重交替对称轴。如果一个分子围绕着通过分子的轴旋转 Q 度, 再用一面垂直于旋转轴的镜子反射经过旋转的分子, 结果所得构型和原构型一样, 这个分子就有一个交替对称轴。例如, 把图 3.4 中所示的化合物围绕着通过分子的对称中心的轴旋转 180° , 然后用垂直于这个轴的镜子反射, 就得到一个可以和原来分子重合的分子。这里, 这个轴称为交替对称轴, 在这个具体例子中, 旋转 180° ($360^\circ/2$), 称为二重交

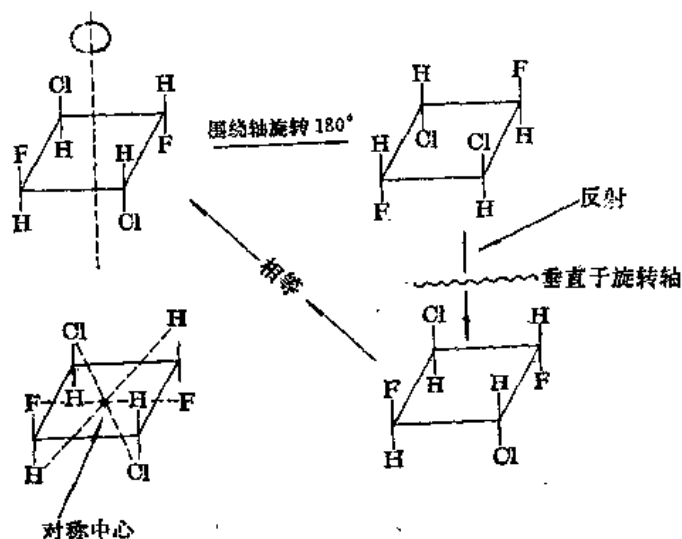


图 3.4 在 1,3-二氯-2,4-二氟环丁烷中的对称中心(二重交替对称轴)

替对称轴。

如果围绕着一个轴旋转 90° ，然后用垂直于这个轴的镜子反射，仍得原来的分子，则这个分子具有四重交替对称轴。具有这种对称因素的有机化合物是比较少的。图 3.5 中所示的一个类型的化合物具备这个条件。

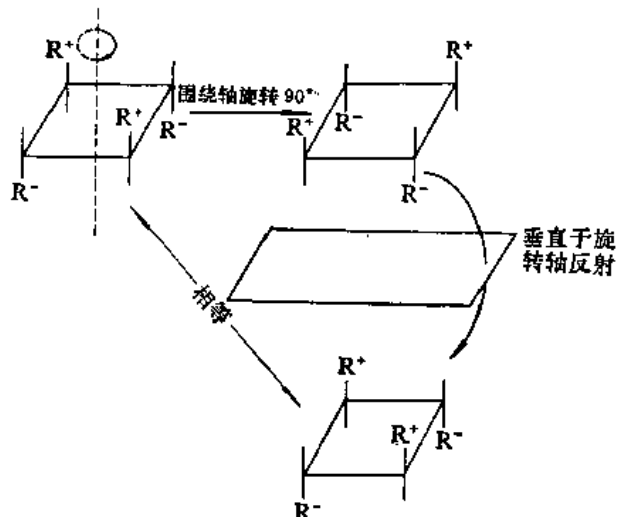
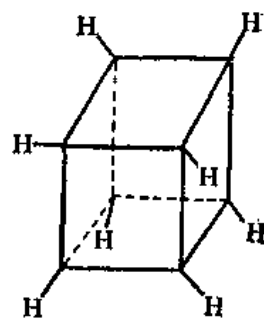


图 3.5 在 1,2,3,4-四取代环丁烷分子中的四重交替对称轴,其中取代基 R^+ 和 R^- 互为不能重合的对映体

许多分子可能含有比一个要多的对称因素，正如图 3.3 中所示的一些化合物，含有几个对称平面和对称轴。有机分子中最为对称的之一是立方烷(cubane)，立方烷具有立方体的对称性；即六个二重轴，四个三重轴，三个四重轴，九个对称平面和一个二重交替对称轴(对称中心)。



立方烷

一个分子具有不能重合的对映体(enantiomers)的必须的和足够的条件是分子中没有对称平面、对称中心或四重交替对称轴。在图 3.6 中例示这种分子中的几个例子。

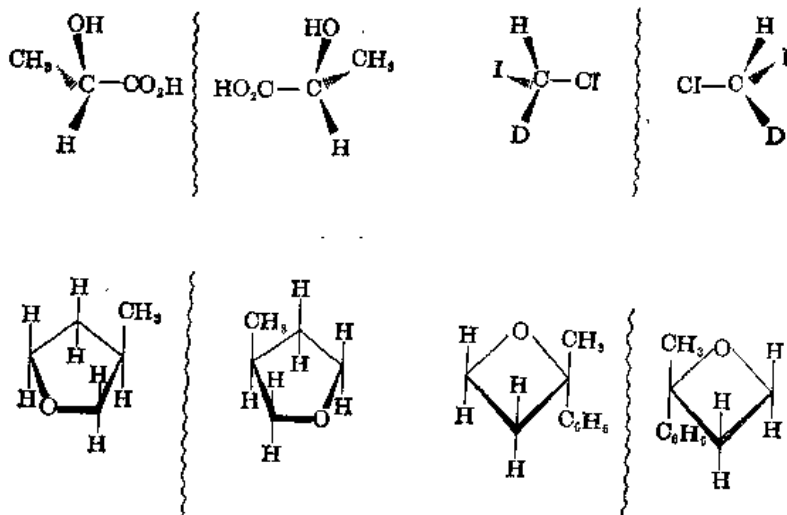


图 3.6 含有不能重合的对映体的化合物

这种需要并不排除对称轴的存在, 具有不能重合的对映体而其中存在着对称轴的化合物的例子还是很多的(图 3.7)。

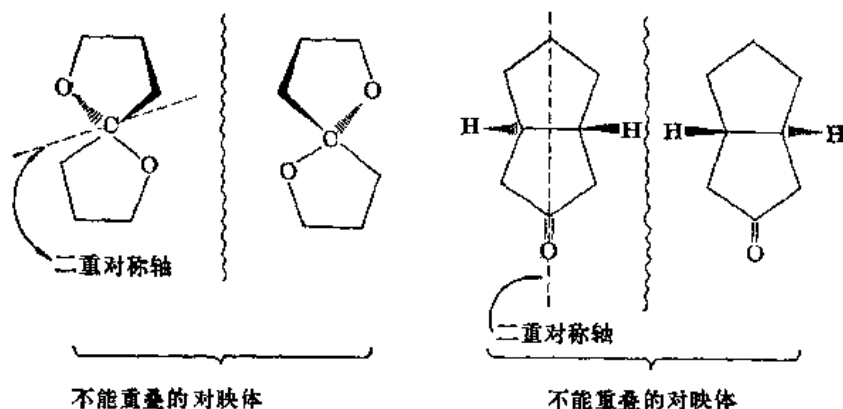


图 3.7 含有对称轴的化合物的不能重叠的对映体对

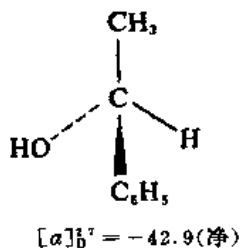
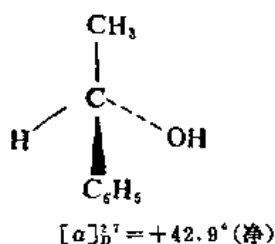
为了区别于那些真正的不对称的化合物(即不含任何对称因素的化合物), 人们把这些叫作非对称分子。虽然这种区分在某些立体化学概念是重要的, 但是在大多数情况下, 所考虑的只是分子的对映体是能重合的还是不能重合的。因此, 为了简化起见, 这里引入了一个名词——手征性(chirality)。任何一个具有不能重合的对映体的分子都属于具有手征性的分子; 任何具有能重合的对映体的分子都属于非手征性的(即没有手征性的)分子。因此, 图 3.6 和 3.7 中的所有化合物都是具有手征性的分子, 而图 3.5 中的化合物是非手征性的分子。

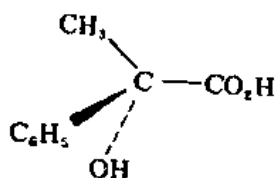
III. 含有一个手征性中心的化合物

一个化合物的手征性时常和分子中一个或更多的特定的原子有关, 但是在某些例子里, 是分子的更大的部分(如一个轴或一个平面)赋予的。一个化合物, 其中手征性与一个特定的原子有关, 我们就说这个化合物有一个手征性中心。如果这个特定的原子是碳原子, 我们就说这个碳原子是一个手征性碳原子(相当于过去使用的名词不对称碳原子)。图 3.6 中所示是含有一个手征性碳原子的化合物的例子。

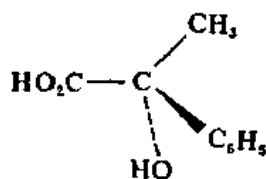
在普通条件下(非手征性条件, 在其中只用非手征性试剂), 一对对映体之间的物理性质、化学性质没有什么区别。图 3.6 和 3.7 中的化合物的对映体对具有等同的沸点、熔点、折光率、吸收光谱, 如果保持非手征性条件, 它们的化学活性也是一样的。只有在手征性条件下, 才能观察到一对对映体之间的区别。

检验手征性的办法之一是使用平面偏振光, 两个对映体把偏振光的平面旋转的角度相同, 但是方向相反。例如:





$$[\alpha]_D^{25} = +52^\circ (\text{化合物 } 2\%, \text{水})$$



$$[\alpha]_D^{25} = -52^\circ (\text{化合物 } 2\%, \text{水})$$

乳酸是自然界存在的很多具有光学活性的化合物之一。在自然界乳酸是由微生物作用于乳糖形成的。由保加利亚芽孢杆菌(*Bacillus bulgaricus*)形成的乳酸是右旋的,比旋光 $+3.82^\circ$;而由产气芽孢杆菌(*Bacillus aerogenes*)形成的乳酸是左旋的,比旋光 -3.82° 。乳酸两个不能重合的对映异构体具有相反的构型,称为对映体(enantiomers)或光学对映体(optical antipodes)。但是在简单的实验室条件下合成乳酸时,除非是应用手征性环境,一般都形成光学不活泼的产品。例如,用硼氢化钠还原丙酮酸形成的乳酸含有恰好等量的(+)-对映体和(-)-对映体(图3.8)。等量对映体的混合物叫作外消旋混合物。

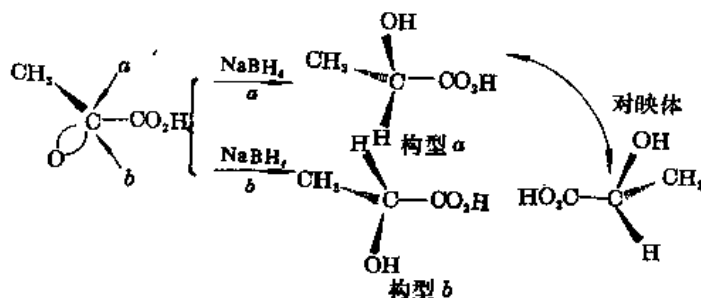


图 3.8 丙酮酸还原为光学不活泼的(外消旋)乳酸

微生物作用于乳糖形成乳酸和硼氢化钠还原丙酮酸形成乳酸之间的区别在于前者是在手征性条件下进行的(有生命的体系具有高度的手征性),而后者是在非手征性条件下进行的。丙酮酸有对称平面,是一个非手征性的分子,在非手征性条件下,硼氢化钠从 a 面与从 b 面和丙酮酸作用的机会相等,因而形成等量的对映体。这样形成的等量的对映体的混合物对平面偏振光没有作用(旋转 ± 0)。只有通过应用手征性试剂才能把两个对映体拆分开。因此,如果使用光学不活泼的原料,使用非手征性试剂,在非手征性条件下进行反应,得到的产品必然是光学不活泼的(即外消旋体),但是混合物中的个别分子是可能有手征性中心、手征性轴或手征性平面的。

IV. 构 型

如前所述,对映体的一个特征是他们能改变平面偏振光的平面,一个对映体使之右旋,另一个使之左旋。实验可以测定出来的区别虽然为标明对映体对的两个异构体提供了有用的途径,但是在命名方法上还遗留下来很多问题。旋转偏振光平面角度的大小以致有时旋转的方向依赖于测定旋光的实验条件(温度、浓度、光的波长、溶剂和溶液的浓度等);再有,从旋转的符号看不出它和在手征性中心的基团实际排列的关系。右旋和左旋对映体之间的区别起源于连接在手征性中心的原子和基团的空间排列——规定对映体构型的空间排列。但是测定旋光的方向不能揭

示哪个构型属于右旋对映体, 哪个构型属于左旋对映体。代替用(+)和(-)旋光符号标明对映体对的两个异构体, 人们设计了另外一个体系, 借以清楚地表明围绕分子的手征性部分的基团的三度空间排列。

相当于一对对映体的结构, 四个基团可以以两种不同的方式连接在分子的手征性中心上。把连接在手征性中心的原子(团)按原子序数大小依次排列, 原子序数大的在前边, 比较小的在后边。观察这些原子(团)在手征性中心实际的分布情况, 沿着把原子序数最小的原子(团)放在距观察者最远的轴观看, 这样, 另外三个原子(团)的原子序数依次从大到小有两种可能的顺序, 一种是按时针方向顺序, 另一个是反时针方向顺序。按时针方向顺序的称为具有(R)(拉丁文, *rectus*, “右”)手征性; 按反时针方向顺序的称为具有(S)(拉丁文, *sinister*, “左”)手征性。图 3.9 是 α -氯代乙甲醚的两个对映体的(R)和(S)构型。

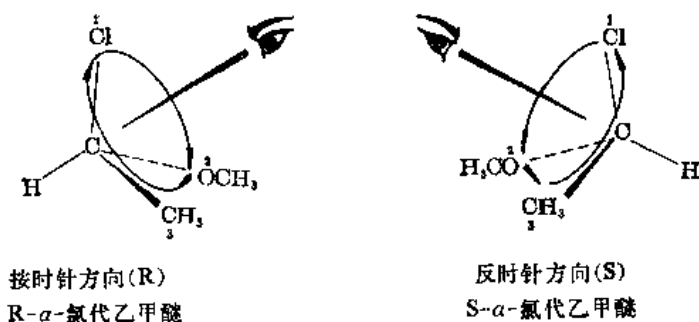


图 3.9 原子序数递降顺序和手征性规则应用于 α -氯代乙甲醚
(原子团优先排列的递降次序: $\text{Cl} > \text{O} > \text{C} > \text{H}$)

相似地, 仲丁基甲基醚也可以按照(R)和(S)说明, 但是必须用“外推”的办法来排列顺序。这里两个等同的原子(碳原子)连接在手征性中心上, 在甲基中连接在碳原子上的是氢原子, 在乙基中连接在碳原子上的是碳原子。碳原子优先于氢原子, 因而乙基排列在甲基的前边, 那么这里的顺序应该是 $\text{O} > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{H}$ (图 3.10)。

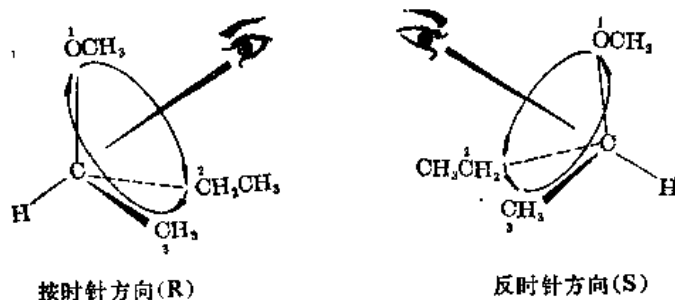


图 3.10 原子序数递降顺序和手征性规则应用于仲丁基甲基醚

凡有参与不等性 sp^3 杂化的未成键的电子对的分子如 R_3N 或 R_3S^+ 等, 则将未成键电子对看作顺序最小的基团, 如



在甘油醛中则具有另外一种复杂性。这里, 比较 $\text{CH}=\text{O}$ 和 CH_2OH 基团, 不仅第一个原子等同(碳原子), 第二个原子也等同(氢和氧)。按顺序规则一个以双键或叁键结合的原子相当于两个

或三个以单键结合的同样的原子; 例如, $\text{>C}=\text{O}$ 相当于 $\text{>C}\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ 相当于 $\text{—C}\begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \end{matrix}$ 等。因

此, 在甘油醛中 $\text{—CH}=\text{O}$ 应在 $\text{—CH}_2\text{OH}$ 的前边。这样, 这里的顺序应该是 $\text{HO} > \text{CHO} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{H}$ (图 3.11)。

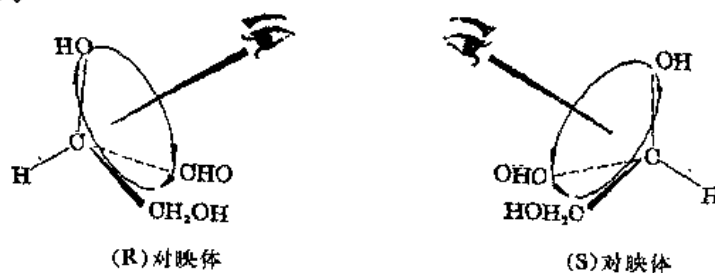
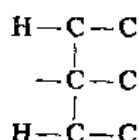


图 3.11 甘油醛的(R)和(S)对映体

苯基相当于



应该列在异丙基或叔丁基的前边。因此, 在 3-甲基-2-硝基-2-苯基丁烷中, 连接在手征性中心的基团的顺序应该是 $\text{NO}_2 > \text{C}_6\text{H}_5 > (\text{CH}_3)_2\text{CH} > \text{CH}_3$ (图 3.12)。

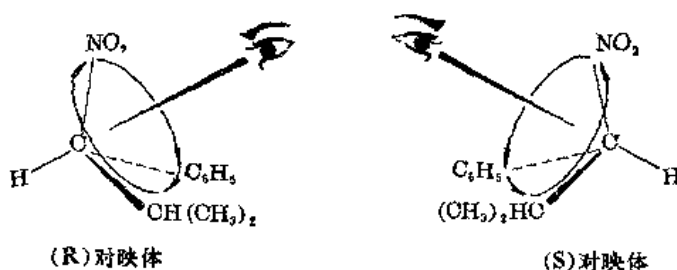


图 3.12 3-甲基-2-硝基-2-苯基丁烷的(R)和(S)对映体

含有同位素取代基的手征性化合物中的顺序以质量数差别为基础来决定。例如, 1-重氢代乙醇的手征性起源于 C-1 氢原子被重氢所取代。按质量数差别排列, 顺序应该是 $\text{O} > \text{C} > \text{D} > \text{H}$ (图 3.13)。

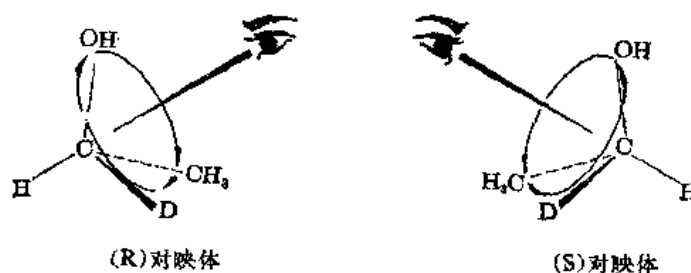


图 3.13 1-重氢代乙醇的(R)和(S)对映体

其他以此类推, 例如: $O^{18} > O^{16}; C^{14} > C^{13} > C^{12}; T > D > H$ 。

原子序数的排列, 先后次序为: I, Br, Cl, SO_3R , SO_2R , SOR , SR , SH , F , $OCOR$, OR , OH , NO_2 , NO , $NHCOR$, NHR , NH_2 , CCl_3 , $COCl$, CO_2R , CO_2H , $CONH_2$, COR , CHO , CR_2OH , $CHROH$, CH_2OH , C_6H_5 , CR_3 , CH_2R , CH_3 , H 。

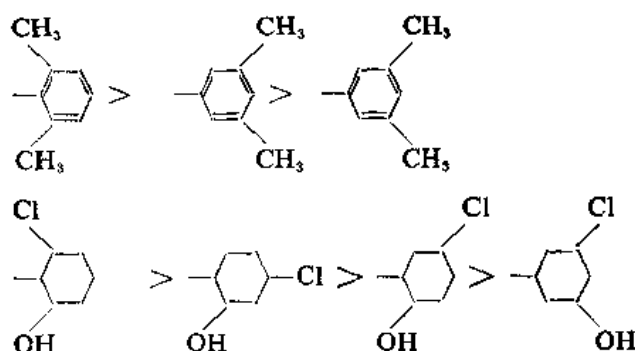
如在相同原子上具有支链或成环时, 则选择比较优先的支链上的第二个原子进行比较。如果第二个原子相同, 则依次比较第三、第四个等原子——所谓“就近原则”, 亦即选择最近的优先

原子进行比较。例如, 在 $-CH \begin{cases} CH_3 \\ CH_2Cl \end{cases}$ 和 $-CH \begin{cases} CH(OH)CH_3 \\ CH_2OH \end{cases}$ 之间, 由于 $-CH_2Cl >$

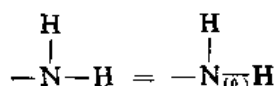
$CH(OH)CH_3$, 因而 $-CH \begin{cases} CH_3 \\ CH_2Cl \end{cases} > -CH \begin{cases} CH(OH)CH_3 \\ CH_2OH \end{cases}$; 在 $-CH \begin{cases} CH_2CH_3 \\ CH-CH_2OH \\ | \\ CH_3 \end{cases}$ 和

$-CH \begin{cases} CH_2CH_2OH \\ CH(CH_3)_2 \end{cases}$ 之间, 由于 $-CH-CH_2OH > -CH(CH_3)_2$, 因而 $-CH \begin{cases} CH_2CH_3 \\ CHCH_2OH \\ | \\ CH_3 \end{cases} >$

$-CH \begin{cases} CH_2CH_2OH \\ CH(CH_3)_2 \end{cases}$; 其他以此类推, 例如,



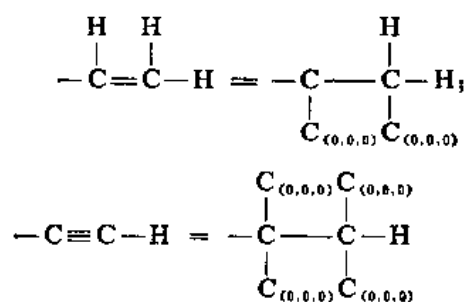
不满四价的原子, 除氢以外, 都加原子序数为零的虚拟原子, 补足到四价。例如,



因而

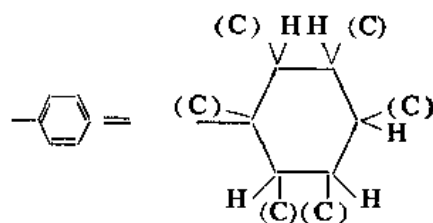


在分解双键或叁键时, 把分解成的单键所连接的原子(除H以外) 不足四价者也用虚拟原子补足之。例如:



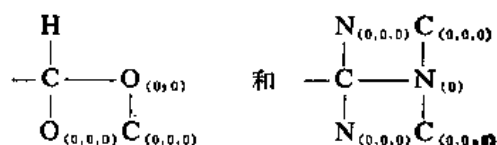
用C—(C)表示这种分解的C—C_(0,0,0)单键。C本身原子序数为6,但与之相连接的为原子序数为零的虚拟原子。

同样,芳香苯环也可以单-双键交替结构式用重键分解规则来表示:

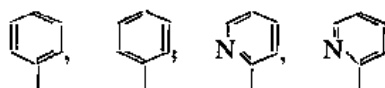


因而优先顺序: $-\text{C}_6\text{H}_5 > -\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} > -\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

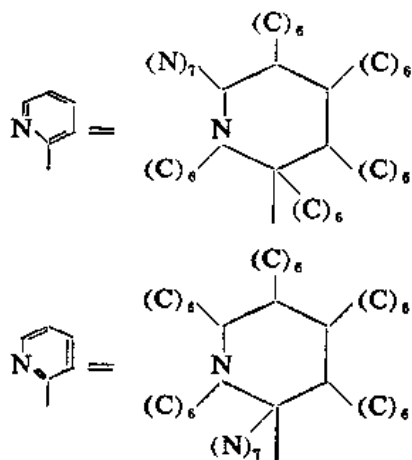
至于羰基(—CHO)和腈基(—C≡N)则分别分解为:



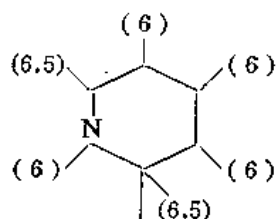
至于离域键,则首先写出离域键的几种极端结构,例如:



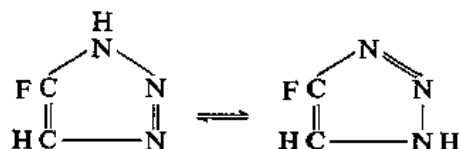
然后把各极端结构用重键分解规则分解为单键,所连接的原子的原子序数取其平均值。例如:



取其平均值则为

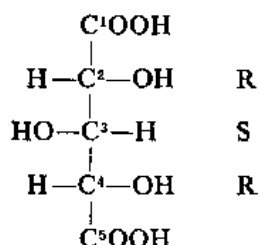


这种离域键分解平均规则只应用于交替单双键的闭环体系。有互变异构现象者,例如:

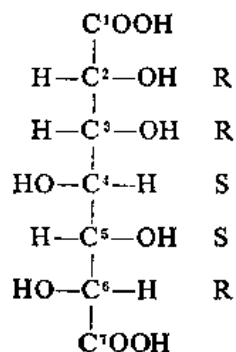


则不能应用。

如所连接的基团结构相同而构型不同,则顺序排列 R 比 S 优先, M(螺旋型化合物由上而下反时针方向者)比 P(顺时针方向者)优先;相同的构型比不相同的构型优先,亦即 RR 或 SS 比 RS 或 SR 优先, MM 或 PP 比 MP 或 PM 优先。例如,

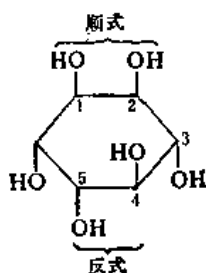


C-3 为假不对称碳原子, C-2 > C-4, 因而 C-3 的构型为 S。

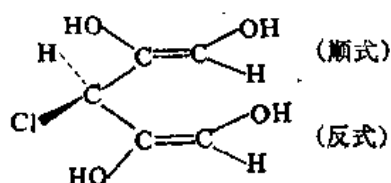


C-4 为不对称碳原子, 所连接的基团 RR 比 SR 优先, 因而 C-4 的构型是 S。

如果所连接的基团结构相同而几何排列不同, 则顺式的比反式的优先。例如:

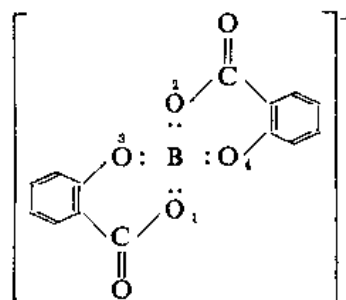


这里, C-1 和 C-2 上的羟基处于顺式位置, C-4 和 C-5 上的羟基处于反式位置, 由于 C-1、C-2 上的顺式构型优先于 C-4、C-5 上的反式构型, 因而 C-3 和 C-6 上的构型都是 S。又如,



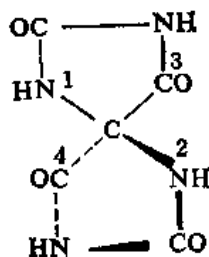
则是 R 型的。

对由刚性结构形成的不对称中心, 例如:



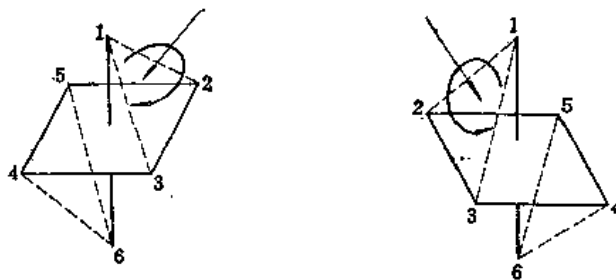
则在两个相同的基团中选一个定为最优先, 另一个为次优先, 然后以靠近最优先基团一边的基团为第三优先, 所余的一个基团则为最后的一个(图中所示 $1 > 2 > 3 > 4$)。这样, 例举的这个离子为 S 构型的。

又如:



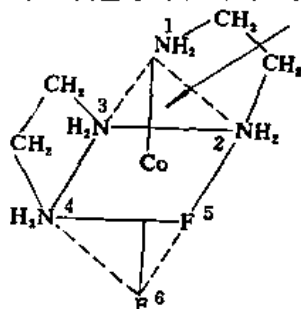
则 $1 > 2 > 3 > 4$, 分子为 S 构型的。

至于八面体分子, 则以含配位基比较多的配位体优先于含配位基比较少的配位体, 含配位基愈多则愈优先。例如, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 > \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 > \text{NH}_3$ 。在如下图表示的八面体络合物中:



在 1 取最优先的基团, 在 6 取顺序尽可能小的基团, 在 2~5 则取居间的基团。在 1 与 2~5 配位

基中尽可能选取顺序优先的基团组成一三角平面,在6与2~5配位基中尽可能选取顺序靠后的基团组成另一三角平面。从由1所组成的平面上面远离由6组成的平面观察(如图中所示),顺时针方向者为R构型,反时针方向者为S构型。例如,下列 $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{CoF}_2$:



在1、2、3平面上边观察,顺序是反时针方向的,为S构型。

一个光学活泼化合物的旋光符号和其构型(平常叫做其绝对构型)没有什么明显的联系。

E. Fischer 用投影的办法,相对地把甘油醛的右旋对映体作为具有图 3.14 中左边的结构式代表的绝对构型。

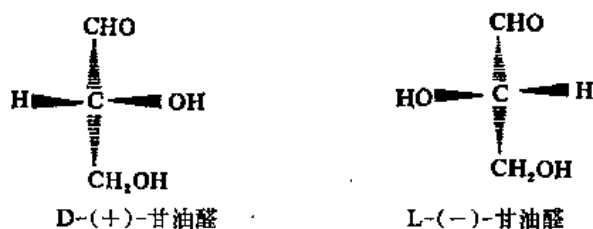


图 3.14 甘油醛对映体的绝对构型

这个对映体在(R),(S)命名法中是(R)化合物, E. Fischer 标记之为D化合物;其对映体在(R),(S)命名法中是(S)化合物, E. Fischer 标记之为L化合物。D,L-系统是最早的立体化学符号。为了确定哪个构型相当于D,哪个相当于L,把分子在平面上投影,以便(a)主链垂直分布,并且C-1在上边,和(b)手征性碳原子连接着对着观察者的水平的基团和背着观察者的垂直的基团,如图 3.14 中所示。观察这样的分布,如果分子的X基团(图 3.14 中的OH基团)在右边,那就相当于D构型,如果X基团在左边就相当于L构型。D和L标记虽然没有(R),(S)命名用得那么普遍,但是在碳水化合物和氨基酸中得到了普遍应用。

D-(+)-甘油醛为种种的立体化学关系提供了参考。例如,把D-(+)-甘油醛的醛基氧化成羧基,形成左旋甘油酸。由于从甘油醛转变为甘油酸不涉及手征性中心上的构型转化,因而产品的绝对构型必须和D-(+)-甘油醛的一样(图 3.15)。依次,在一系列反应中,把 CH_2OH 基团转变为 CH_3 基团,D-(-)-甘油酸可以转变为左旋乳酸。因此,(-)-乳酸必然也是D构型的。

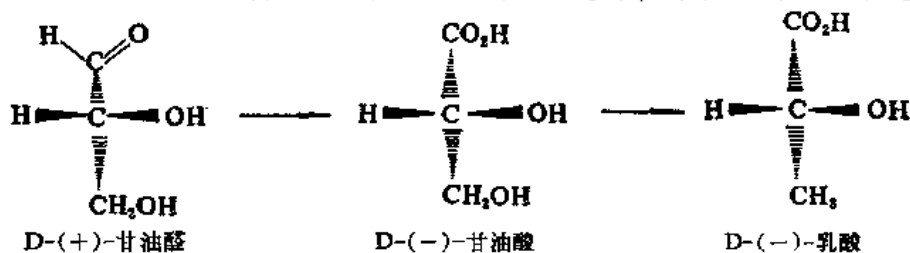


图 3.15 D-(+)-甘油醛转变为D-(-)-乳酸

通过另外一条途径:(a)先使 CHO 转变为 CH_3 , 然后(b)使 CH_2OH 转变为 CO_2H , D-(+)-甘油醛也可以转变为 L-(+)-乳酸(图 3.16)。

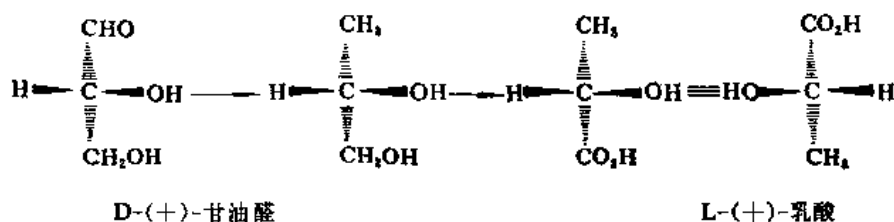


图 3.16 D-(+)-甘油醛转变为 L-(+)-乳酸

Bijvoet 成功地应用 X-射线结晶学技术测定了酒石酸钾铷对映体的绝对构型。由于酒石酸的构型早已和甘油醛的构型相互关联起来, 因而 D-和 L-甘油醛的绝对构型也自然得到了证实。这样, 在 D, L 标志法中, 标记为 D; 在 (R), (S) 标志法中, 标记为 (R) 的右旋甘油醛确实具有如图 3.11, 3.14, 3.15 和 3.16 中所示的绝对构型。

除了碳原子以外, 其他原子如 Si、N、S、Se、Te、Sn、Ge、P、As、B、Be、Cu、Zn、Pt、Pd 等形成的某些化合物也具有手征性的特征。

根据 X-射线分析和光谱分析, NH_3 的结构是棱锥形的。在氨分子中, N—H 键长为 1.01\AA , 键角为 107° ; 任何两个氢原子之间的距离为 1.64\AA ; 由 N 至三个 H 原子所占据的平面的中心的垂直距离为 $0.34\sim 0.36\text{\AA}$ (图 3.17)。偶极矩的测定也证明了 NH_3 的三个氢原子与氮原子不在一个平面上。

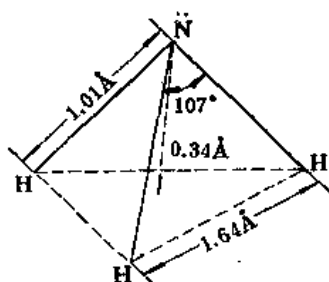


图 3.17 氨的结构

根据保里原理和量子力学推断, N 的 $2s^2, 2p^2$ 电子在氨和胺中构成不等性杂化轨道, 其中三个杂化轨道是相同的, 而另一个则不同。这样形成了棱锥形的结构。

根据以上所讨论的物理方法分析的结果和理论推测, 如果 N 和三个不相同的原子或原子团相结合时, 形成的化合物应当有旋光异构体的存在。但是经过化学工作者的百般努力, 设法拆分这个类型的旋光异构体, 都还没有成功。直到 1944 年 Prelog 首先把朝格尔 (Tröger) 碱的左旋和

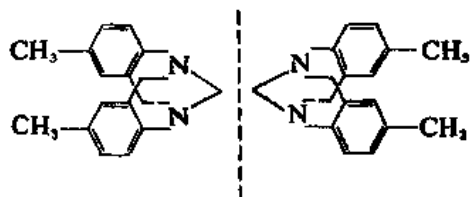
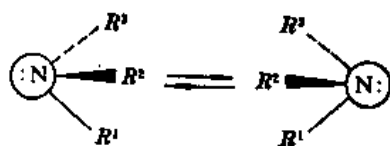


图 3.18 朝格尔碱的对映体

右旋化合物拆分开 (图 3.18)。很明显, 朝格尔碱由于两个N原子处在如图中所示的环状结构里, 因而不容易发生消旋化作用。但 $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 类型化合物的对映体互变就比较容易发生。



根据计算的结果, 能致使每摩尔 NH_3 中N原子通过三个H原子所占据的平面所需的能量约为 6~11 千卡, 而在室温可能拆分的 ΔE 必须大于每摩尔 25 千卡, 因此在室温情况下拆分 $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 类型化合物是不可能的。Stewart 和 Allen 曾经试验在 -78°C 拆分 N, N-乙基苯甲基苯胺亦未成功。

连接着四个不同烃基的季胺盐的拆分工作在文献中记载得很多。例如, N, N, N, N-甲基乙基苯基苯甲基胺盐曾拆分开过 (图 3.19)。

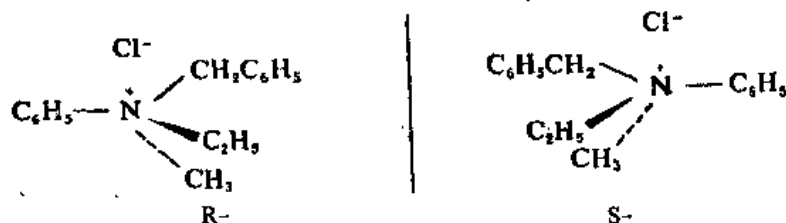


图 3.19 不对称的季胺盐

不对称的胺氧化物也曾经拆分过 (图 3.20)。

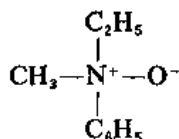


图 3.20 不对称的胺氧化物

在含硫的化合物中, 硫原子成键时也采用不等性杂化轨道, 在 H_2S [$\text{H}-\text{S}-\text{H}$ 的夹角为 92° (光谱法)] 和 $\text{R}^1\text{R}^2\text{S}$ ($\text{R}^1 =$ 或 $\neq \text{R}^2$) 中 S 原子的 $3s$ 轨道不是纯粹的 s 轨道, $3p$ 轨道也不是纯粹的 p 轨道。在 $\text{R}^1\text{R}^2\text{S}$ 和 R^3X 结合形成 $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{S}]^+\text{X}^-$ ($\text{R}^1 \neq \text{R}^2 \neq \text{R}^3$) 时, 形成棱锥形的硫鎓离子对映异构体 (图 3.21)。

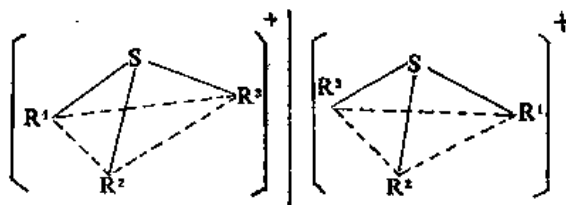
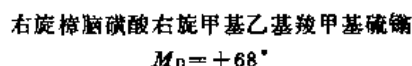


图 3.21 硫鎓离子对映体

这里硫原子的未共用电子对 (和 N 的不一样), 在室温情况下, 能保持构型不变。不对称的硫鎓盐和亚砷都曾经拆分过。不对称硫鎓盐例如:


$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}: \\ \text{(对)} \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4: \ddot{\text{S}}: \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \text{(对)}; \\ :\ddot{\text{O}}: \\ [\alpha]_{\text{D}}^{25} = +123^\circ \end{array} & & \begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}: \\ \text{CH}_3: \ddot{\text{S}}: \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H} \text{(间)} \\ :\ddot{\text{O}}: \\ [\alpha]_{\text{D}}^{25} = \pm 134^\circ \end{array} \end{array}$$

$$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 : \ddot{\text{S}} : \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{array} \right]^+ [\text{PtCl}_6]^-;$$

$M_D = +55.0^\circ; -54.3^\circ$

$$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 : \ddot{\text{Te}} : \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 (\text{对}) \end{array} \right]^+ \text{X}^-;$$

$M_D = \pm 70^\circ (\text{约})$

$$\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 : \ddot{\text{Sn}} \\ \ddot{\text{C}}_3\text{H}_7 (\text{正}) \end{array} \right]^+ [\text{OSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}]^-;$$

(右旋樟脑磺酸)

$M_D = +95^\circ$

$$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH} : \ddot{\text{Ge}} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]^+ [\text{OSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OBr}]^-;$$

(右旋溴代樟脑磺酸)

$[\alpha]_D^{25} = +95.08^\circ$

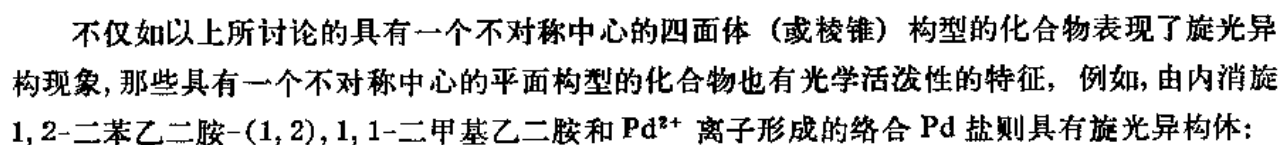
$$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 : \ddot{\text{P}} : \ddot{\text{O}} : \\ \ddot{\text{C}}_6\text{H}_5 \end{array};$$

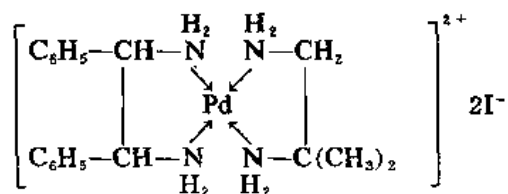
$[\alpha]_D^{25} = +23.1^\circ; M_D = +39^\circ (\text{水})$

$[\alpha]_D^{25} = +33.8^\circ; M_D = +57^\circ (\text{苯})$

$$\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 : \ddot{\text{As}} : \text{C}_3\text{H}_7 (\text{正}) \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]^+ \text{I}^-;$$

$[\alpha]_D^{25} = +9.8 (\text{丙酮})$

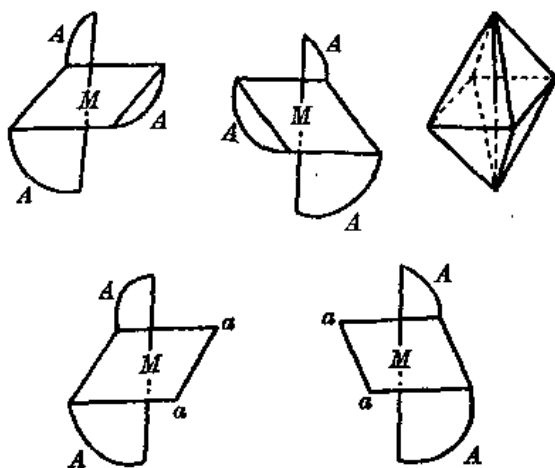




检查这个分子的结构，如果 Pd 原子的四个络合基按正四面体构型排列，则分子具有对称平面；但是如果与 Pd 相互连接的四个价键在同一平面里，则分子是个不对称分子。同时在分子中二苯乙二胺部分是内消旋的，因而平面构型的不对称因素为分子的旋光性提供了条件。

Pt 也能形成与上述 Pd 的络合物相似的平面构型的旋光异构体。

另外，Al、Cr、Fe、Co、Zn、As、Rh、Ru、Ir、Pt 等元素在络合物中作为中心原子或离子与络合基可以以六个共价配键结合形成具有八面体构型的分子，在其中中心原子(M)在八面体的中央(图 3.22)。八面体构型络合物的旋光异构体曾经拆分过。



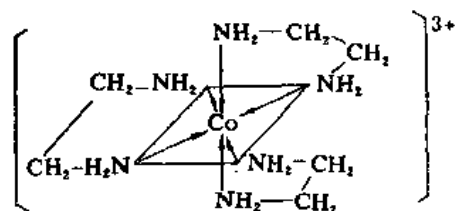
M = 金属; A = 二价配价基; a = 一价配价基

图 3.22 八面体构型的金属络合物

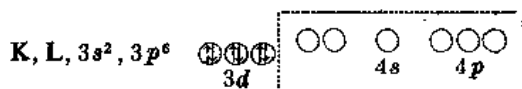
这个类型的络合物很多，这里只引用 Co 的络合物作为例子说明其构成和构型。

在钴胺络离子 $\left[\text{Co} \left(\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2 \end{array} \right)_3 \right]^{3+}$ 中，中心离子 Co^{3+} 与 6 个氮是以共价配键结合的。其

结构式可写作：



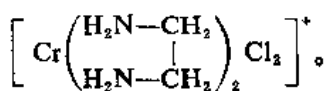
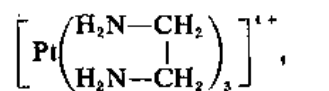
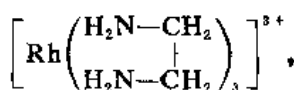
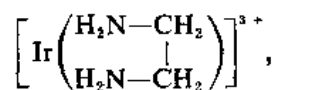
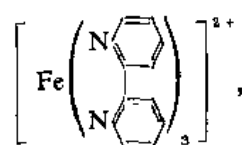
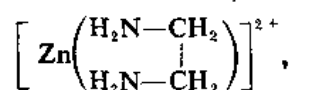
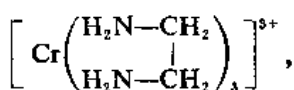
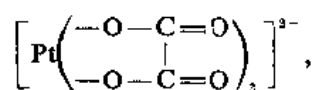
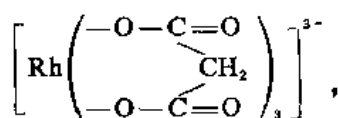
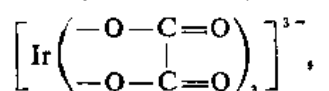
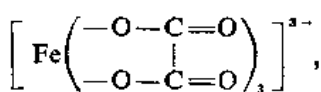
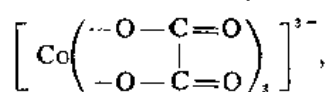
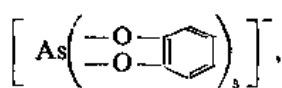
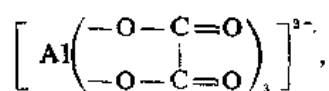
这里 $-\text{NH}_2$ 基有一对可授与电子，因而其给电子配价等于 1。 Co^{3+} 的电子结构是：



这里有六个空轨道, 所以其受电子配价等于 6。这样, Co^{3+} 组成 d^2sp^3 杂化轨道容纳络合基的配位电子与六个氨基结合形成八面体构型的络合物。

这样形成的分子具备了不对称因素, 因而有旋光异构体。例如, $\left[\text{Co}\left(\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{NH}_2-\text{CH}_2 \end{array}\right)_3\right]^{3+}$ 和 $\left[\text{Co}\left(\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2 \end{array}\right)_2(\text{NH}_3)_2\right]^{3+}$ 盐的旋光异构体都曾经拆分开过。

其他许多具有八面体构型的不对称络合物, 也都曾经制备且拆分出旋光异构体, 以下列举几个这类型的化合物:



V. 含有几个手征性中心的化合物

含有两个或更多的手征性中心的结构可以有两个以上的立体异构体。有的是光学活性对映体对, 另外的可能是对称的, 因而是光学不活泼的。很多天然产物每个分子含有两个到十个不对称中心, 有的分子如淀粉和蛋白质含有几百个不对称中心。

具有相同的结构式的可能的立体异构体的数目叫做这个结构的异构体数目。没有特殊对称性的开链结构的异构体数目等于 2^n , 其中 n 是结构中不对称碳原子的数目。环状化合物也是一样。因此, 所有这些化合物的异构体数目都是 2^n 。

由于任何不对称结构必然有一个对映体, 立体异构体的总的数目 (2^n) 可以分划为 $1/2(2^n) = 2^{n-1}$ 个对映体对, 亦即, 一个具有 n 个不对称原子的结构有 2^{n-1} 个可能的外消旋体。只含一个不对称碳原子的分子有 $2^1 = 2$ 个立体异构体, 亦即只有一对对映体。3-苯基-2-丁醇有两个不对称碳原子, 因此, 有四个立体异构体。所有这些已知化合物, 它们的结构如图 3.23 中所示。

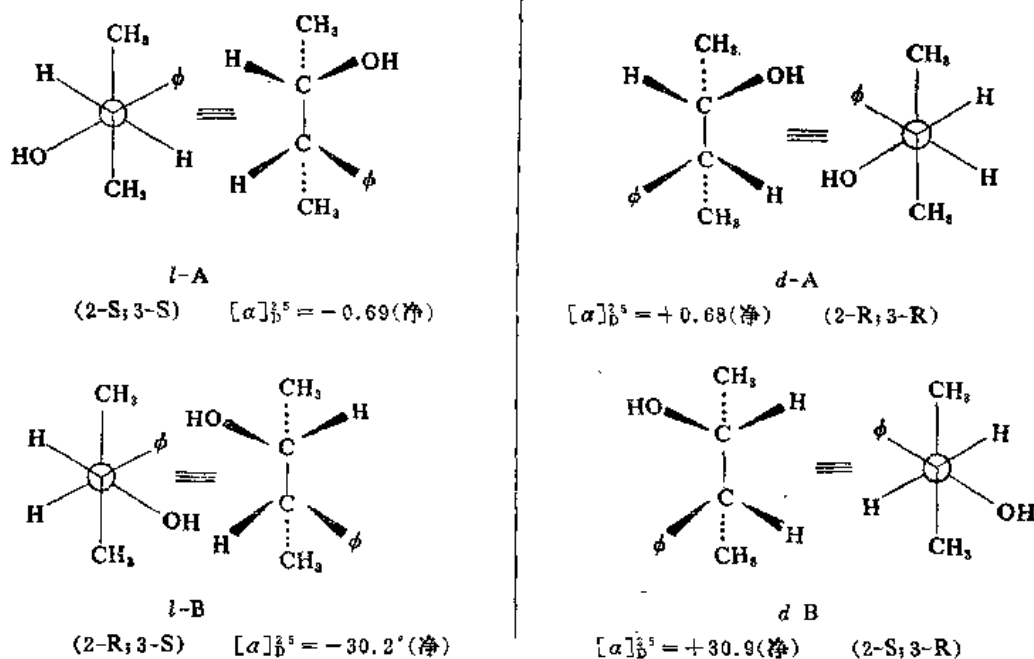


图 3.23 3-苯基-2-丁醇的立体异构

这里有两对对映体；任何一对的两个对映体把偏振光的平面旋转等同的角度，但方向相反。立体异构体 $d\text{-A}$ 是右旋的，并且是左旋的 $l\text{-A}$ 的对映体； $d\text{-B}$ 是 $l\text{-B}$ 的对映体。混合等量的 $d\text{-A}$ 和 $l\text{-A}$ ，形成一个外消旋体 ($d, l\text{-A}$)；混合等量的 $d\text{-B}$ 和 $l\text{-B}$ ，形成另一个外消旋体 ($d, l\text{-B}$)。立体异构体 $l\text{-A}$ 或 $d\text{-A}$ 是 $d\text{-B}$ 或 $l\text{-B}$ 的非对映体 (diastereomers)。

非对映体是相互不是对映体的立体异构体；它们至少在一个不对称中心上有相同的结构，同时，至少在一个不对称中心上有不同的结构。非对映体确实是不同的分子，它们的物理性质和化学行为都不一样。一般，只有在一个分子中所有的不对称中心在另一个分子里是被转化了的，这两个立体异构体才是对映体。所有的其它的立体异构体都是非对映体。因此，如果一个具有四个不对称中心的分子，其结构为 RSRR ，则其对映体的结构是 SRSS ；而 SSSR , SSRR 等，都是其非对映体。只在一个不对称中心上结构不同的两个非对映体叫作差向异构体 (epimers)。 RRRR 的一个差向异构体是 RSRR ，另一个是 RRRS ，但是 RSSR 是一个非对映体，不是 RRRR 的对映体，也不是它的差向异构体。

图 3.23 中的分子式表明了对映体的和非对映体的关系之间的区别。比较 $d\text{-A}$ 和 $d\text{-B}$ ，结果表明两者之间不能排列成使得所有的不成键的原子之间的距离相同。如图中所绘的，连接在两个中心碳原子上的氢原子之间的距离不同，如果以 $\text{C}-\text{C}$ 键为轴旋转使得它们相同，则甲基之间的距离就变得不同。因此， $d\text{-A}$ 和 $d\text{-B}$ 是非对映体。由于它们只在一个中心 ($\text{C}-2$) 绝对构型不同，因而它们也是差向异构体，称为在 $\text{C}-2$ 上差向异构。比较 $d\text{-A}$ 和 $l\text{-A}$ ，结果表明可以把两个分子排列得所有的不成键的原子之间的距离相同；这些化合物只是手征性不同，因此是对映体 ($2\text{S}, 3\text{S}$ 和 $2\text{R}, 3\text{R}$)。

分子的构象与它们的构型没有关系 (只有断键才能改变构型)；围绕着键旋转不能使一个立

体异构体等同另一个立体异构体。在图 3.23 中的每个例子都以两个构象表明, 区别描绘; 中心键旋转 180° 导致交错投影, 如在结构式旁所示的。恒等(\equiv)意味着构象改变, 但是分子相同, 没有改变。不对称碳原子(2 和 3)的绝对构型示于每个投影式下边; 这样, *l*-B 是 *S*-3-苯基-*R*-2-丁醇等。

有时分子具有特殊的对称性, 因而不合乎 2^n 公式。酒石酸就是一个典型的例子说明这种情况。酒石酸有三种立体异构体。其中两个是对映体对, 熔点 170°C ; 第三个是对称的, 熔点 140°C (图 3.24)。

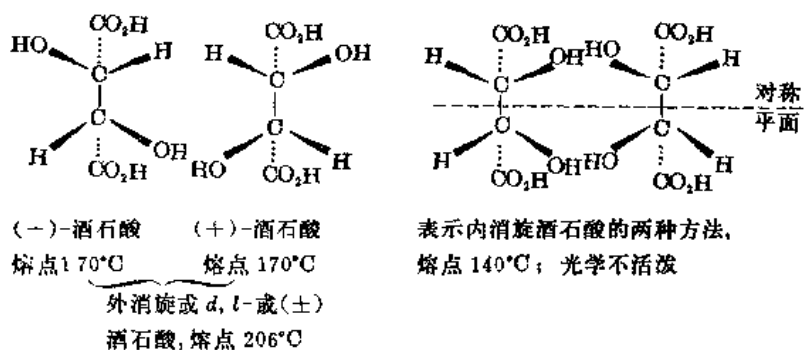


图 3.24 酒石酸的三种立体异构体

内消旋酒石酸有两个不对称碳原子, 成对地表现着所结合的原子和原子团相同, 但是排列的方向相反, 因而有一个对称平面(平分并垂直于中间的 $\text{C}-\text{C}$ 键的平面)。内消旋酒石酸是(+)-或(-)-酒石酸的非对映异构体。酒石酸的立体异构体数目是 3(不是 $2^n=4$)。

两个对映体(和外消旋体)的稳定性是一样的, 但是非对映体之间不成键原子之间的距离和相互作用不同, 稳定性也不同。一般, 具有两个相邻不对称碳原子的情况可以给它投影, 两个非对映体的相对稳定性可以根据位阻来估计。具有下列构型的分子比较稳定(图 3.25)。

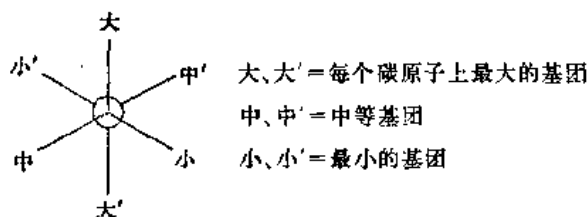


图 3.25 比较稳定的基团分布

有时静电引力或氢键的形成会改变这种立体的稳定性次序。内消旋异构体就比 *d, l*-异构体稳定。

光学活泼的外消旋的和内消旋的化合物的物理性质不同, 表 3.1 中列举了酒石酸的物理性质作为比较。由表中数据可以看出一对对映体的物理性质, 除它们对平面偏振光的作用以外, 都是相同的。外消旋体和内消旋体的物理性质彼此不同, 与旋光性的也不相同。旋光性的和外消旋的酒石酸二乙酯的偶极矩相同, 但内消旋体的比较高。由内消旋酒石酸的光学不活泼性, 可以看出其分子的旋光能力等于个别手征性碳原子的旋光能力的总和。

外消旋体在固体状态下可能以三种形式存在:

表 3.1 四种酒石酸的物理性质

性 质	(+)-酒石酸	(-)-酒石酸	左右旋酒石酸(化合物)	内消旋酒石酸
熔点	170°C	170°C	206°C	140°C
电离, K_1	0.00117	0.00117	0.0011	0.00077
电离, K_2	0.000059	0.000059	0.000058	0.000016
比重	1.76	1.76	1.687	1.666
溶解度(克/100克水, 15°C)	139	139	20.6	1.25
折光率	1.4246	1.4315
比旋光 $[\alpha]_D^{20}$ (20%水溶液)	+12	-12	不活泼	不活泼
二乙酯的偶极矩	3.12×10^{-18}	3.12×10^{-18}	3.16×10^{-18}	3.69×10^{-18}
二乙酯的沸点	157°C/11毫米	157°C/11毫米	157°C/11.5毫米; 158°C/14毫米	157.5°C/14毫米

(a) 外消旋混合物 外消旋混合物是对映体结晶的机械混合物, 在许多外消旋混合物中, 特别是左右旋酒石酸铵钠, 其结晶有半面晶面, 成为对映体(图 3.26)。

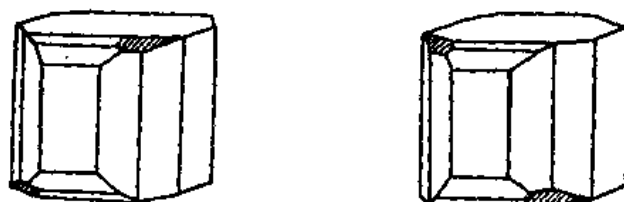


图 3.26

(b) 外消旋化合物 对映体结合成为分子化合物, 其结晶含等量的对映体。在其形成的过程里时常放出热能, 其物理性质与其组成成分的物理性质不同。

(c) 外消旋固体溶液 对映体一起结晶, 形成固体溶液, 但非分子化合物。

三种外消旋体的熔点-成分曲线不同, 因此利用熔点-成分曲线分析, 可以鉴别外消旋体的形

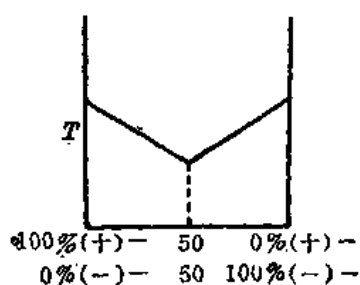


图 3.27 外消旋混合物

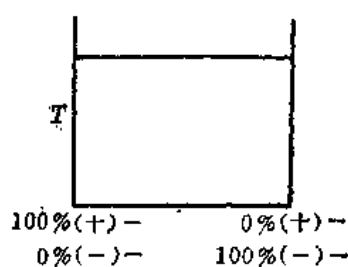


图 3.28 外消旋固体溶液

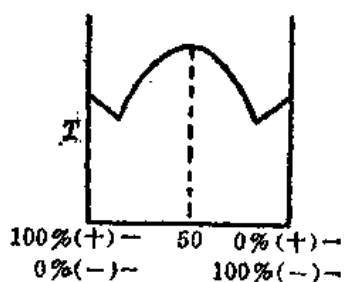


图 3.29 高熔点分子化合物

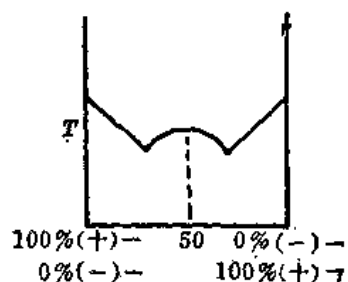


图 3.30 低熔点分子化合物

成形式。图 3.27, 3.28, 3.29 和 3.30 分别表示一对形成混合物的对映体, 一对形成固体溶液的对映体、一对形成高熔点分子化合物的对映体和一对形成低熔点分子化合物的对映体的熔点-成分曲线。

和体系相联系的另外一种对称性, 如图 3.31 中五员醇那样, 分子中含有三个潜在的不对称中心。C-2 和 C-4 是不对称中心, 但是 C-3 是假不对称的, 其对称性依赖于 C-2 和 C-4 的构型。这个五员醇可以有四种立体异构结构。其中两个是含有通过 C-3 及其氢原子和羟基取代基的镜面的对称的或内消旋的形式。两个光学活泼立体异构体是对映体。

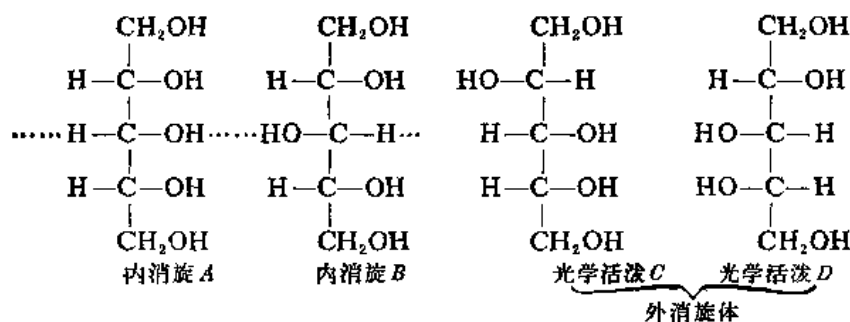


图 3.31 1, 2, 3, 4, 5-戊五醇的立体异构

2, 3, 4, 5-四羟基戊酸有三个结构不同的手征中心, 有八个可能的立体异构, 包括对映体对 (a)-(b), (c)-(d), (e)-(f) 和 (g)-(h) (图 3.32)。由 (a) 到 (h), 每一个都和另外一个是对映体, 和另外六个是非对映体。

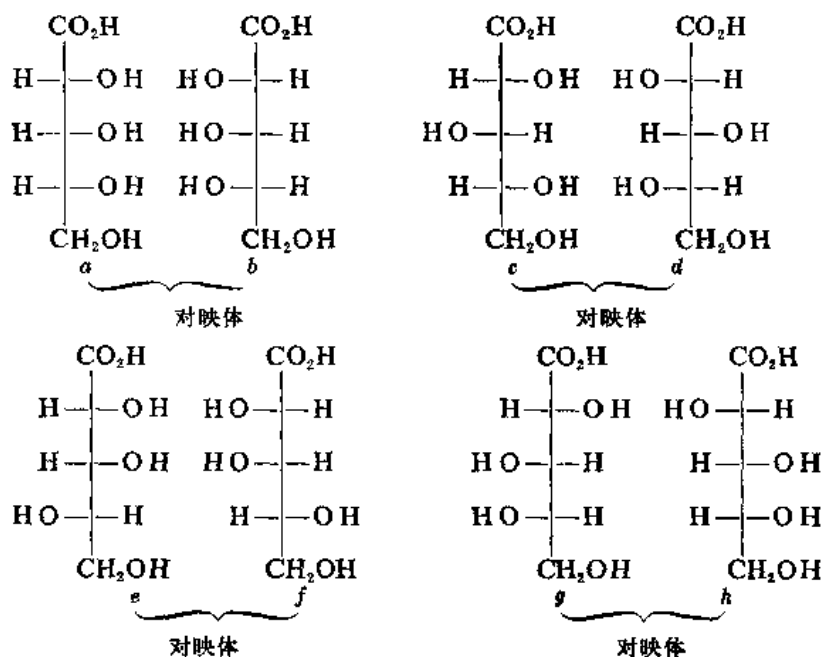


图 3.32 2, 3, 4, 5-四羟基戊酸的结构

VI. 含有手征性中心的环状体系

以上所讨论的立体化学原理对环状化合物也是适用的。有一个取代基的饱和碳环不是不对称分子, 而在适当位置有两个取代基的脂环可以有立体异构现象。例如, 2-羟基甲基环丙烷羧酸

-1 有两个不同取代的手征性中心, 可以有四个立体异构体, 组成两对对映体(图 3.33)。

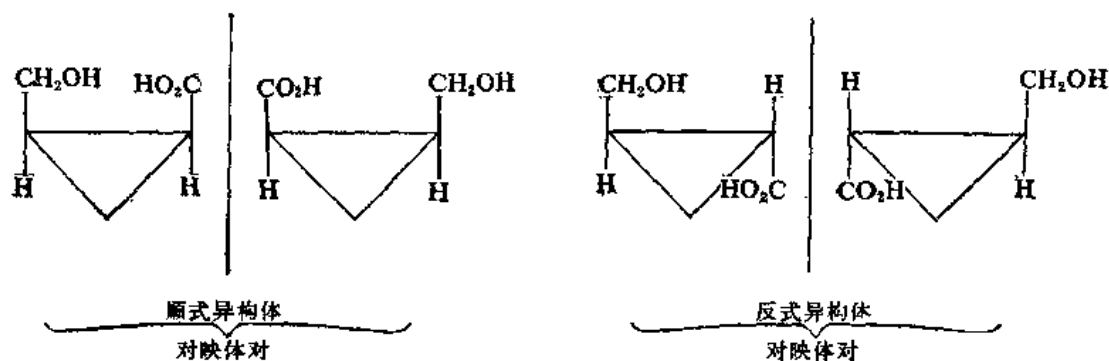


图 3.33 有两个不同取代基的环丙烷的立体异构

1,2-二羧基环丙烷分子里, 虽然有两个不对称碳原子, 但在顺式化合物(I)中有对称面(如虚线所示), 因而分子没有旋光性, 但在反式化合物(II)和(III)中没有对称面, (II)和(III)互为对映体(图 3.34)。

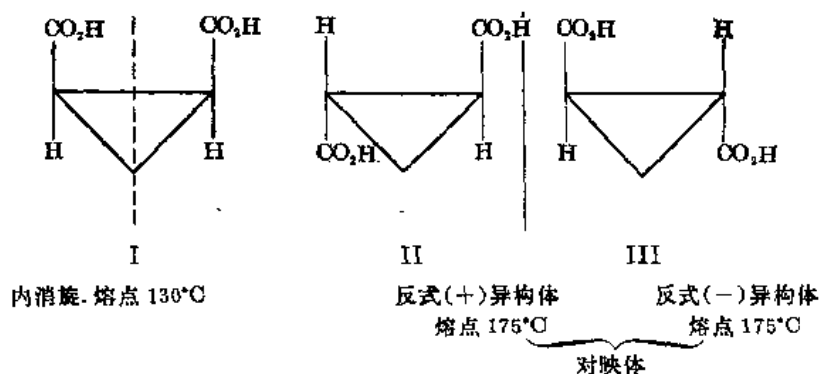


图 3.34 1,2-二羧基环丙烷的光学异构

环己烷是一个可变的非平面的六员环。环己烷-1,2-二羧酸的反式异构体有种种的快速互变的环构象。分子里两个羧基可以都是直立的, 或者都是平伏的。在比较稳定的双平伏构象中,

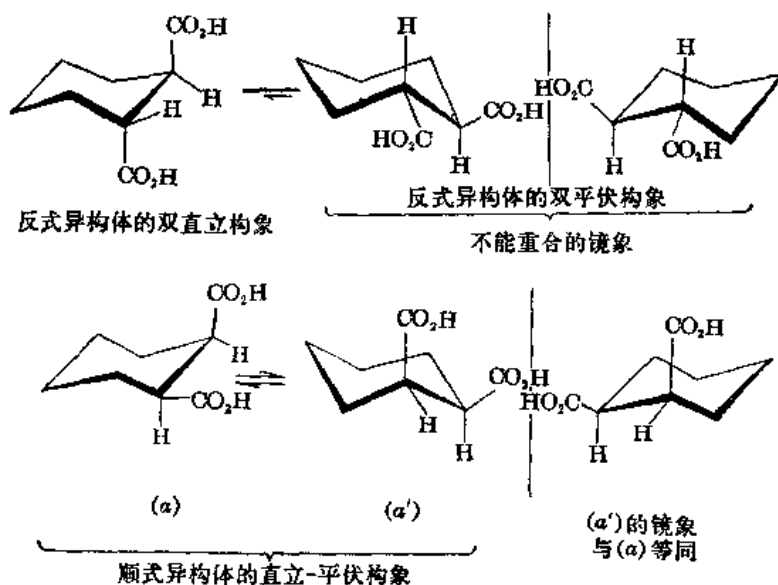


图 3.35 环己烷-1,2-二羧酸的立体异构现象

由在 C-1 和 C-2 上的两个直立氢原子的反式关系, 可以看出这两个平伏的羧基是反式的, 反式化合物与其镜像不能重合, 因而有一对对映体。顺式化合物也有快速互变的环构象, 其中最稳定的是平伏-直立的结构, 如图 3.35 中所示的; 任何一个构象的镜像都可以与互变了构象重合 [即(α')的镜像和(α)等同]。

把环己烷-1, 2-二羧酸部分酯化, 所得产品有两个不相同的手征性中心, 因而可以有四个立体异构体(两个对映体对)(图 3.36)。

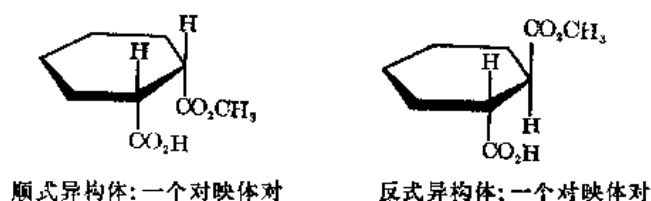


图 3.36 1, 2-二取代环己烷的立体异构体

环己烷-1, 4-二羧酸的反式异构体没有旋光性(图 3.37)。

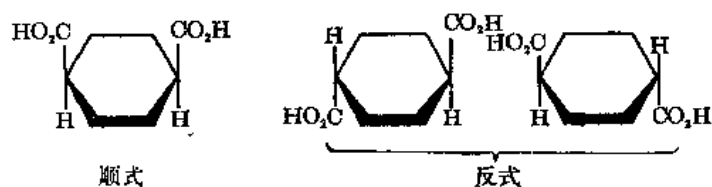


图 3.37 环己烷-1, 4-二羧酸的立体异构体

上图所示两个反式的是相同的, 如果把其中任何一个, 保持环的平面不变, 旋转 180° , 就可以看出它和另一个是相同的。

在双环和螺环体系中, 立体异构体的数目有时受到压抑。例如, 在双环丁烷中, 两个环只能以顺式相互连接, 反式连接张力太大。因此, 1, 2-二甲基双环丁烷(图 3.38) 虽然有三个手征性中心, 但是只存在四个立体异构体。双环[2.1.0]戊烷和双环[2.2.0]己烷也有类似的情况,

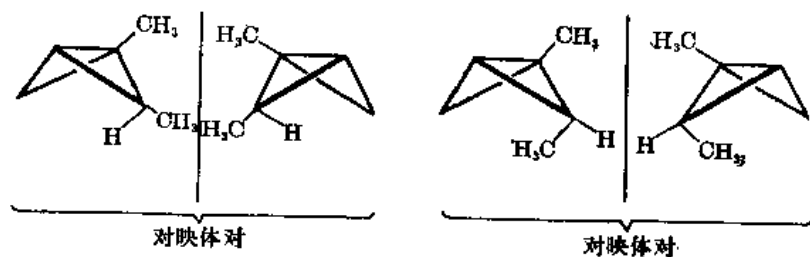


图 3.38 1, 2-二甲基双环丁烷的立体异构体

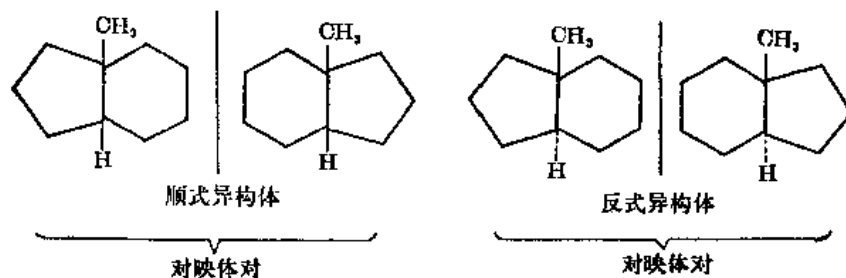


图 3.39 1-甲基双环[4.3.0]壬烷的立体异构体

52

52



52

52

52

52



52

52

52

52

52

乙基-3-甲基环丁烷都有不能重叠的光学对映体存在, 这些化合物都有手征性轴(图 3.42)。

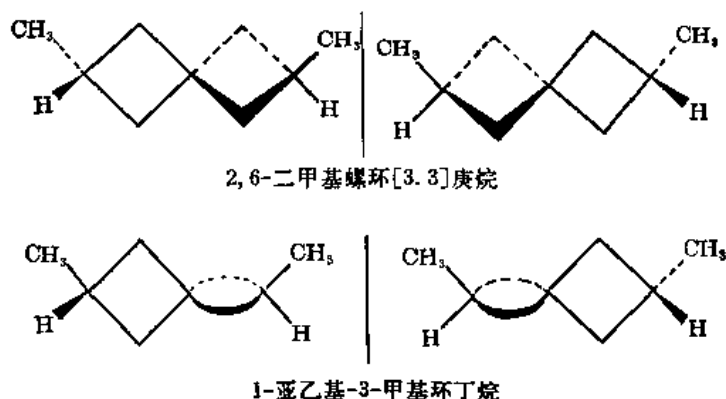


图 3.42 具有手征性轴的化合物的对映体

2,3-戊二烯和 2,6-二甲基螺环[3.3]庚烷都有通过体系中心的对称轴, 这些对称轴和末端基团占据的平面成 45° (图 3.43)。

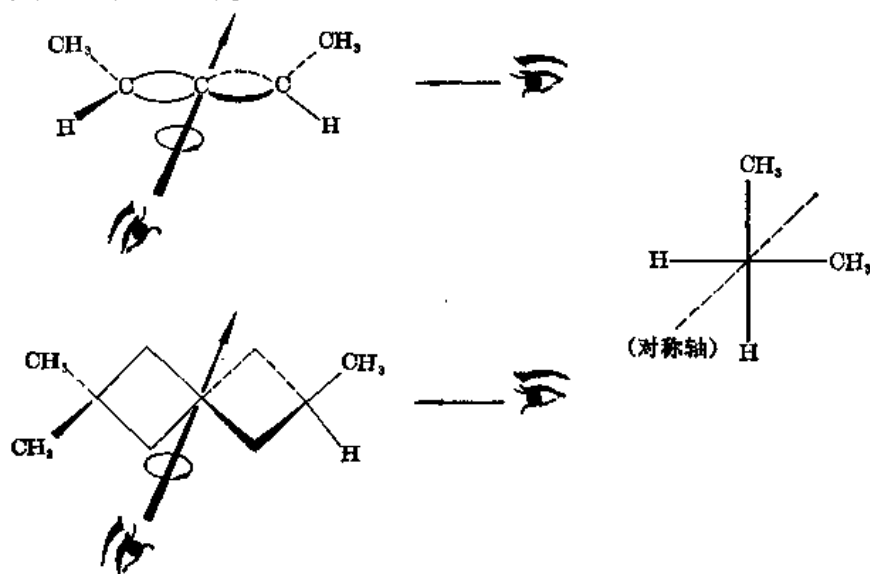


图 3.43 2,3-戊二烯和 2,6-二甲基螺环[3.3]庚烷中的二重对称旋转轴

在螺环体系中, 手征性轴连接的基团不一定要在相互垂直的平面里就可以有异构现象。只要体系不存在对称平面, 分子就足以形成旋光异构体。在柔韧的体系如图 3.44 中所示的螺环体系(其中 n 和 m 比 2 大)也可以有不能重叠对映体对。

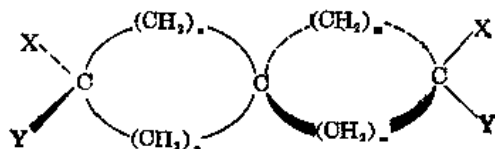


图 3.44 柔韧螺环体系(n 和 $m > 2$)

另外一种情况, 使得分子受到某种约束, 也可能因面形成对映体对。例如, 反式环辛烯(图 3.45)和某些取代联苯(图 3.46), 由于在体系中阻碍了沿单键的旋转, 因而可以有不能重叠的对映体对存在。

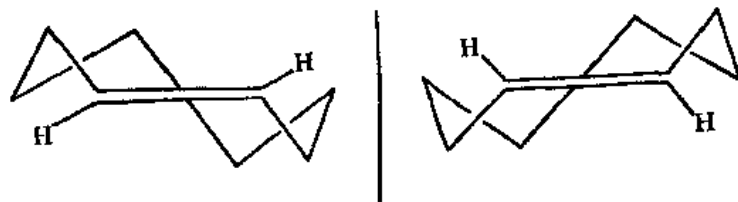


图 3.45 反式环辛烯

在反式环辛烯中, 由一个对映体转变为另一个, 必须通过一个双键的旋转过程, 也就是首先在 C-5 和 C-6 上的亚甲基“穿过环”旋转, 然后分子的 $\begin{matrix} & H \\ & \diagup \\ H & C=C & \diagdown \\ & H \end{matrix}$ 部分发生相似的过程。在

反式环辛烯中, 这样一个过程的能障是足够大的, 以致在室温情况下, 转变速度很小, 可以离析和鉴定其光学对映体。环大些的环烯也能有对映构象, 但是旋转能障比较小些(环的内孔比较大), 它们的光学活性在室温只有瞬间寿命。

在联苯体系里, 由于 2、6、2' 和 6' 位置上的取代基的影响, 使得沿着两个环的连接键的旋转发生障碍时, 如果取代基是不相同的, 则分子具备了不对称条件, 存在着旋光异构体(图 3.46)。



图 3.46 2, 6, 2', 6'-取代联苯的旋光异构体

邻位取代联苯的障碍旋转, 是由于取代基的机械障碍作用造成的。例如, 在 2-氯-6,6-二羧基联苯里, 苯环上的羧基不能通过另一个苯环上的羧基和氯原子, 因此, 这个苯环的旋转范围被局限于另一个苯环的一面。这样, 由于取代基相互抵触的结果限制了沿着单键的自由旋转(图 3.47)。

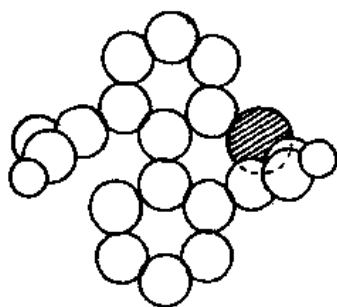


图 3.47 2-氯-6,6'-二羧基联苯

联苯衍生物的两个环的旋转, 是否受到限制, 虽与邻位上四个氢原子被取代的数目有关, 但更重要的是取代原子或原子团的大小。若取代基很小, 如 F、OCH₃、OH 等, 虽四个邻位氢原子都被取代, 两个环仍能自由旋转, 不能拆分出对映体。如果原子团的体积比较大, 则虽然只有两个邻位氢原子被取代, 形成的联苯衍生物的自由旋转仍受限制, 因而可以拆分出旋光异构体。

根据两个系列的联苯衍生物: (a) 2-X-2'-硝基-6'-羧基联苯 ($X = \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{CO}_2\text{H}$, 或 NO_2) 及 (b) 2-Y-5-甲基-2'-硝基-6'-羧基联苯 ($Y = \text{F}, \text{Cl}$ 或 Br) 的消旋研究, 由它们的半衰期的长短, 证明了这些原子团的障碍效应次序是: $\text{Br} > \text{CH}_3 > \text{Cl} > \text{NO}_2 > \text{CO}_2\text{H} > \text{OCH}_3 > \text{F}$ 。这个次序和由 X-射线分析所得到的这些原子团大小的次序是一致的。这些结果表明取代基的大小是决定这类旋光异构体的稳定性的主要因素。

图 3·48 所示的环体系, 任何一个苯环都不能通过大环翻转。在苯环上适当的取代以后, 形成不对称分子。

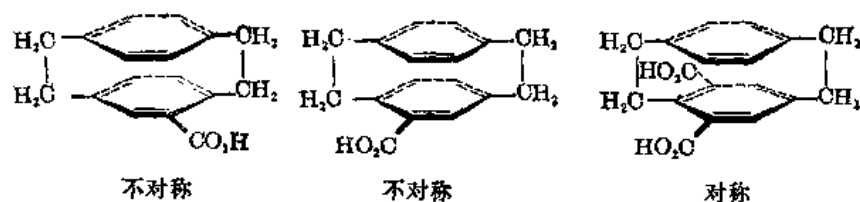


图 3.48 没有不对称原子的不对称和对称分子

在萘的衍生物里, 也有同样的现象存在, 例如, N-苯磺酰-8-硝基萘甘氨酸的旋光异构体曾被拆分过。但若在萘环 C_8 上没有硝基则不能拆分。这表明了由于 C_1 上的 N-苯磺酰-N-羧甲基与 C_8 上硝基的机械障碍, 阻碍了沿 C_1-N 键的自由旋转(图 3·49)。

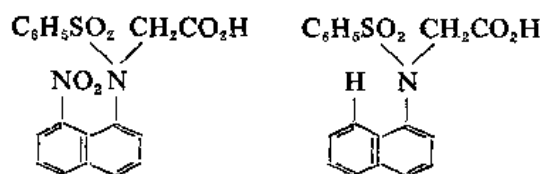
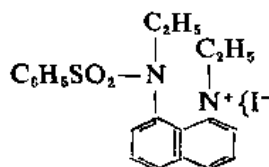
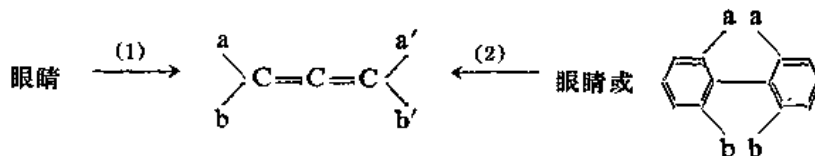


图 3.49 1,8-二取代萘和 1-取代萘

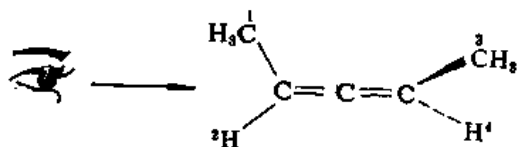
下列喹啉衍生物也曾被拆分过。



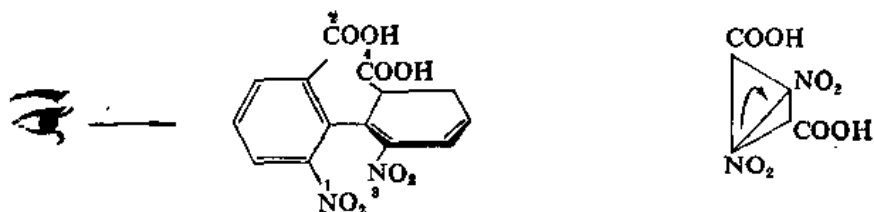
标记含有手征轴的分子, 如:



则以距观察手征轴的一端比较近的基团的顺序优先于比较远的基团的顺序, 如 $a > b, a' > b'$, 则顺序为 $a > b > a' > b'$ 或 $a' > b' > a > b$ 。这里, 选择从手征轴的哪一端观察都可以, 如果选择由 a, b 一端观察[如上图所示的(1)], 则顺序为 $a > b > a' > b'$; 如果选择由 $a'b'$ 一端观察[如上图所示的(2)], 则顺序为 $a' > b' > a > b$ 。其结果是一样的。例如, 下列图示的丁二烯-2,3 和 2,2'-二硝基-6,6'-二羧基联苯,



由1, 2-端观察, 顺序1>2>3>4 是反时针方向的, 因而分子是 S 构型的。

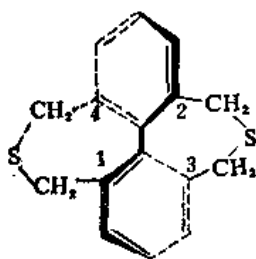


由1, 2-端观察, 顺序1>2>3>4 是顺时针方向的, 因而分子是 R 构型的。

至于非正交的扭曲型的分子, 如:

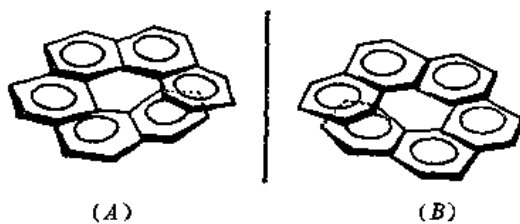


则顺序以靠近观察一端的纸面以上者最优先, 远离观察一端的纸面以上者其次, 靠近观察一端的纸面以下者再其次, 远离观察一端的纸面以下者为最靠后。这样, 上面所示的分子为 R 构型的。又如:



也是 R 构型的。

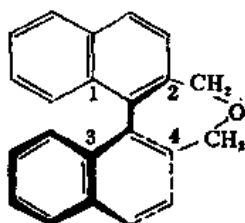
另外一种没有手征性中心, 也没有手征性轴, 而存在不能重合的镜影体的化合物是螺省类体系。这类化合物有一个手征性平面。例如, 六螺省分子中两个末端苯环不在同一个平面里。从而迫使整个分子不在同一平面里, 形成两个不能重合的镜影体, 一个是右手螺旋式的, 一个是左手螺



不能重合的镜影体
图 3.50 六省的对映体

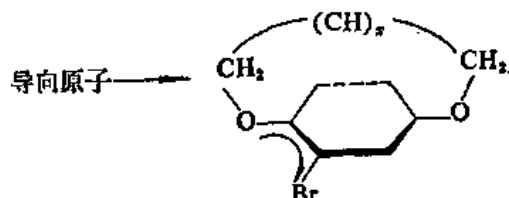
旋式的(图 3.50)。分子有一个手征性平面,两个中间环(3 和 4)在这个平面里,两个末端环(1 和 6)一个在这个平面的上面,一个在这个平面的下边。六螺省曾被拆分过,对映体的旋光性很强,其比旋光度大约为 3.700° 。

螺旋型化合物的顺序,由上而下螺旋性地前进,顺时针方向者(如图 3.50B)为 P 型,反时针方向者(如图 3.50A)为 M 型。与联苯类相比, M 相当于 R, P 相当于 S。又如下列所示化合物:



按螺旋顺序规则应为 M 型,按手征轴顺序规则应为 R 型。

取代对苯二酚环双醚类衍生物,如下图所示的:



可选定一个直接连接在处于平面里的顺序优先的端头原子上的原子作为“导向”(pilot)原子,由此向下看手征面,固定第 1,2 原子,选择第 3 个优先原子确定方向,则上图所示的顺序是顺时针方向的,构型是 R 型的。

VIII. 影响旋光性的因素

一个光学活泼的化合物旋转偏振光平面的方向和角度决定于化合物的结构,但也受温度、光的波长、溶剂的性质和溶液的浓度等的影响。

(a) 温度的影响 当温度升高或降低时,旋光体的比旋光度可能变大或变小,例如(+)-酒石酸和其甲酯的比旋光度则随温度的升高而变大(表 3.3)。

表 3.3 右旋酒石酸在 0°C 和 100°C 时的比旋光度

温度($^\circ\text{C}$)	水 溶 液 的 浓 度		
	10%	20%	40%
0	9.95°	8.66°	5.45°
100	23.79°	21.48°	17.50°

表 3.4 松节油的分子旋光度

温 度 ($^\circ\text{C}$)	分 子 旋 光 度
11	-36.53
98	-36.04
154	-35.81
168($^\circ\text{C}$)	-35.49

但松节油的分子旋光度,则随温度的升高而变小(表 3.4)。

而 α -氨基丁二酸的比旋光,可受温度的影响而表现不同的旋光方向(表 3.5)。

表 3.5 α -氨基丁二酸的比旋光度

温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	
20	+4.36
75	0.00
90	-1.86

这里温度的影响与离解、缔合以及溶剂化作用均有直接联系,因此,化合物的旋光性因温度的不同而改变,情况可能比较复杂。

(b) 光的波长 化合物对于平面偏振光的旋转度,依据使用的光的波长而有所不同。这种由于光波的改变而引起的旋光度的改变叫做“旋光分散作用”。表 3.6 中所示数据是用不同波长测定的几种化合物的比旋光度。

表 3.6 用不同波长的偏振光测定的比旋光度 $[\alpha]$

波 长 \AA	$\begin{array}{c} \text{CHNH}_2\text{CO}_2\text{Na} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na} \end{array}$ 在水溶液中	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CCH} \quad \text{C=O} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$ 在水溶液中	$\begin{array}{c} \text{CHClCO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ 在乙酸乙酯中	$\begin{array}{c} \text{CHNH}_2\text{CO}_2\text{Na} \\ \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na} \end{array}$ 在水溶液中	$\begin{array}{c} \text{CHNH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ 在乙醇中
6563	+8.05	-3.40	-18.26	-3.54	+0.98
6260	+9.17	-3.21	-20.06	-2.76	+1.25
5893(D)	+10.52	-2.68	-22.67	-2.48	+1.73
5600	+11.76	-2.04	-25.26	-2.28	+2.08
5463	+12.96	-1.59	-26.81	-2.13	+2.25
5270	+14.10	-0.89	-28.76	-1.91	+2.53
5165	+14.86	-0.22	-30.81	-1.61	+2.78
4990	+16.23	+0.86	-32.67	-1.18	+2.98
4861	+17.53	+1.99	-34.67	+3.38
4725	+3.52
4610	+5.10

由于旋光度是使用的光的波长的函数,因而可以以旋光度对应使用的光的波长作图。所得的曲线-物质的旋光分散[optical rotatory dispersion(ORD)],时常表现如正弦波形式,如图 3.51 中 B 和 C,称为 Cotton 效应。这样的曲线有一个峰和一个槽,如果峰在长波长则标记为正的,反之则标记为负的。两个对映体的曲线互为镜影,一个负,一个正,并且在许多例子中,Cotton 效应的符号和对映体的手征性是相互关联的。

有机化合物由于其化学结构的特征而有其特性吸收光谱,每一个吸收光带都决定于分子中一定的功能团的存在,若用相当于其吸收光带的波长的偏振光测定,则其比旋光度有显著的变化。例如,图 3.52 中表示的(+)-樟脑在己烷溶液中的分子旋光度随波长变化的曲线,可以看出在吸收光带(B)区,在波长改变时,其分子旋光度的改变非常明显;但在距吸收光带比较远的区

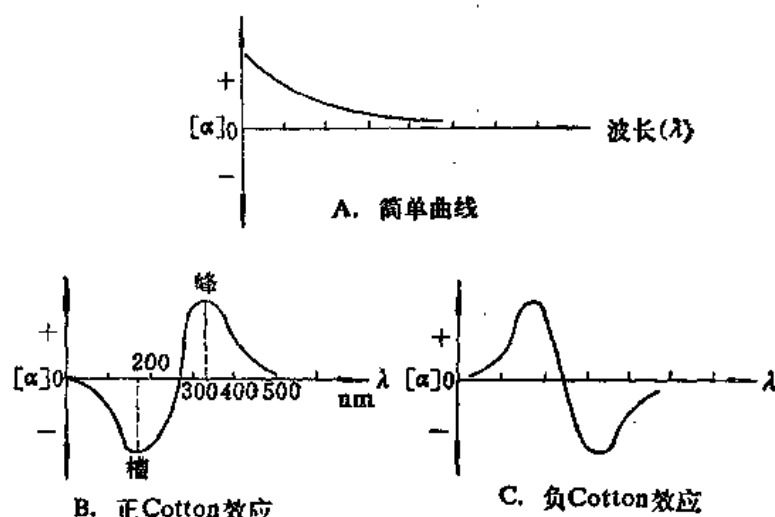


图 3.51 旋光分散曲线

域, 在波长改变时, 旋光度改变得很少。

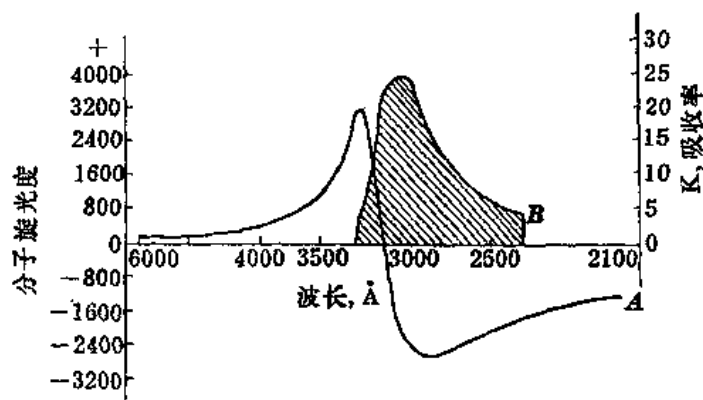


图 3.52 (+)-樟脑在己烷中的旋光度与波长曲线图:

A: 分子旋光度; B: 吸收光谱

(c) 溶液 旋光体在溶液中的旋光能力与溶质的性质、溶剂的性质、溶液的浓度、离解作用和缔合作用有关。所有这些因素都对旋光度有影响, 因此讨论一个化合物的某一溶液的比旋光时, 必须把这些因素都考虑在一起。

(i) 溶剂的性质 由表 3.7 中数据可以看出旋光体在不同溶剂中表现不同的旋光能力。

表 3.7 (+)-酒石酸在不同溶剂中的比旋光度

溶 剂	浓 度 %	比 旋 光 $[\alpha]_D^{25}$
水	5	+14.40
乙醇	5	+3.79
乙醇+苯(1:1)	5	-4.11
乙醇+甲苯(1:1)	5	-6.19
乙醇+氯苯(1:1)	5	-8.09

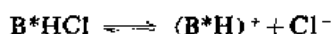
光学活泼的酒石酸, 在不同的溶剂中, 不仅比旋光度大小不同, 而且旋光方向有所改变。因此在叙述一个旋光体的比旋光度时, 必须标明所用的溶剂的名称。应当指出的是这种现象, 并不

是旋光体的异构化的表现。同一个旋光体, 在一种溶剂里使偏振光的平面右转而在另一种溶剂中可能使之左转。

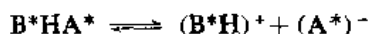
(ii) 离解与缔合 离子旋光体的旋光能力和电离作用有关。旋光性酸的盐在溶液中的旋光作用主要是其旋光性负离子的表现。但是在浓的溶液里, 未离解的盐和负离子都存在, 它们都对偏振光的平面有作用。



相似的, 旋光性碱性物质的盐的电离作用, 形成旋光性正离子。在电离完全时, 仅正离子为溶液中的旋光物质, 而负离子没有什么影响。



由旋光性碱和旋光性酸形成的盐的分子旋光度, 在稀溶液中, 也能到达一个常数, 其数值等于正离子和负离子旋光度的代数和(表 3.8)。



在稀溶液中, $M_D = M_{D\text{正离子}} + M_{D\text{负离子}}$ 。

表 3.8 正离子、负离子和相应的盐的分子旋光度

化 合 物	α -溴代樟脑- π -磺酸负离子	吗 啡 正 离 子	吗啡 α -溴代樟脑- π -磺酸盐
分子旋光度	+271°	-371°	-100°

由以上的分析可以看出, 在溶液中电离的溶质的比旋光和其电离度有关, 从而因浓度的不同而有所改变。

溶质分子的缔合作用对旋光也有影响。

(iii) 浓度 旋光性物质在溶液中的旋光作用, 因溶液的浓度不同而改变。其情况虽比较复杂, 但无疑的与分子的离解、缔合和溶剂化作用有关。

IX. 几何异构体

两种分子组织相同, 而它们之中某些原子或原子团之间的距离不同, 这两种分子即是几何异构体。与旋光异构体不同, 几何异构体并不呈显旋光性(除非具备手征性条件), 但是它们的物理性质和化学行为有明显的差异。

某些适当取代的含有双键(如 $C=C$, $C=N$, $N=N$)的化合物以及某些适当取代的环状化合物均呈显几何异构现象。造成这种现象的原因, 是分子中的自由旋转受到了阻碍, 在一般情况下异构体的两种形式不能互相转变, 呈现一定的稳定性。

(一) 顺反异构体

(1) 含 $C=C$ 的化合物 在含有 $C-C$ 双键, 如乙烯及其衍生物中, 两个碳原子之间有一个 σ 键和一个 π 键。但在 π 键里, 互成 180° 的分布情况, π 轨道的重叠最多, 形成最低势能和最高稳定性。沿烯键的旋转须要比较大的活化能(多于 20 千卡/摩尔), 在室温不能发生。因此某些乙烯衍生物能形成几何异构体, 同时这些异构体在一般情况下都很稳定。

这样形成的 1,2-二取代乙烯连接的四个原子(或原子团)在同一个平面里,例如,丁烯-2 的两个氢原子和两个甲基碳原子都在同一个平面里,同时由于基团的两种不同的排列构成顺式和反式异构体(图 3.53)。



图 3.53 顺式和反式丁烯-2

这里,两个甲基在一侧,两个氢原子在另一侧的叫做顺式的,反之叫做反式的。但是在比较复杂的分子如 3-甲基-4-异丙基-3-庚烯中,就必须相对地确定一个标准,以标明哪个异构体称为顺式的,哪个称为反式的。当前使用的一个命名系统是按原子序数和原子质量把连接在烯碳原子上的原子和原子团排列成顺序,原子序数比较大的在前边,原子序数比较小的在后边,如果原子序数相同,则原子质量大的在前边,小的在后边。然后把连接在双键碳原子的基团按“顺序规则”排列。每一个双键上的碳原子上有一个优先排列的和一個靠后排列的原子,如果双键的 C-1 上的优先排列的原子和 C-2 上的优先排列的原子在同侧,就用符号(Z)(德文, zusammen, “一起”)标记之;如果双键的 C-1 上的优先排列的原子和 C-2 上的优先排列的原子在异侧,就用符号(E)(德文, entgegen, “相反”)。这样,顺-2-丁烯是(Z)-2-丁烯;反-2-丁烯是(E)-2-丁烯(图 3.53)。在 3-甲基-4-异丙基-3-庚烯中,双键上的四个基团的组成中心都是碳原子,因此,必须用“外推”的办法来确定排列顺序。甲基碳原子连接着三个氢原子,乙基碳原子连接着一个碳原子和两个氢原子,因而乙基在甲基的前边。在丙基和异丙基之间,丙基碳原子连接着的是 H, H 和 C;而异丙基碳原子连接着的是 H, C 和 C,因而,异丙基应该优先排列在正丙基的前边。这样,3-甲基-4-异丙基-3-庚烯的顺式和反式异构应标记如图 3.54 中所示。

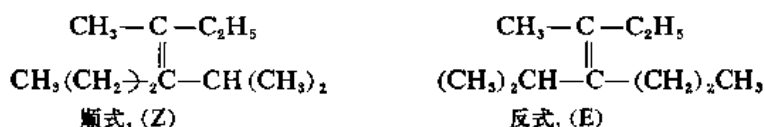


图 3.54 (Z)-和(E)-3-甲基-4-异丙基-3-庚烯

1-苯基-1,3-戊二烯有四种异构体(图 3.55)。

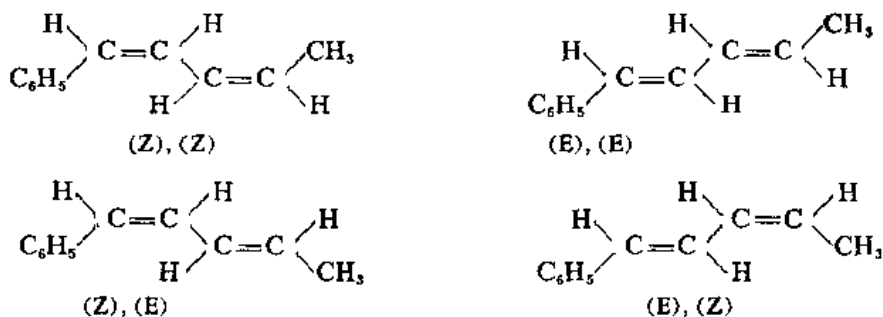
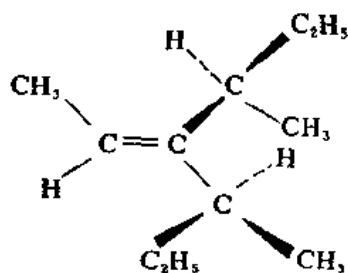


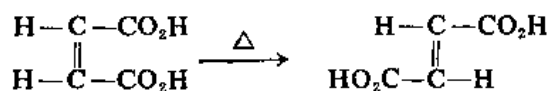
图 3.55 1-苯基-1,3-戊二烯的几何异构体

如果分子中有双键同时又有两个以上相同的不对称基团时,则 R 构型的在前, S 构型的在后。例如,下列化合物:

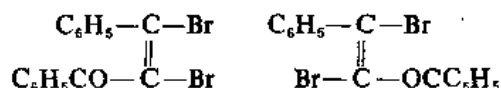


就是 Z 构型的几何异构体。

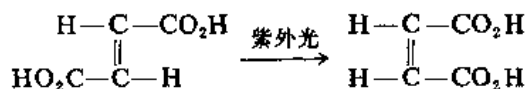
两个几何异构体的稳定性不一样，通常，一个比较稳定，另一个比较不稳定。这个比较不稳定的异构体，在热、试剂或光的作用下，很容易转变为比较稳定的异构体，例如，热处理可以使顺丁烯二酸转变为反式异构体。



在绝大多数几何异构体中，顺式的比较活泼，反式的比较稳定。在某些情形中，反式和顺式异构体的稳定性几乎相同，无论顺式或反式异构体，在热处理或试剂作用时，都形成反式和顺式化合物的混合物。例如，热处理下列顺式化合物，和使下列反式化合物与 I_2 共热时，都形成顺式和反式异构体的混合物。



日光对顺式和反式异构体与热处理的作用相似。但是紫外光的作用不同。反丁烯二酸在紫外光的作用下，转变为顺式异构体。



这里发生了转变，是由于紫外光活化了 π 电子，使分子沿 C—C 键发生了旋转作用。

顺式和反式异构体的物理性质的区别呈显突出的规律性。一般，顺式化合物的熔点比较低，在惰性溶剂中的溶解度比较大，燃烧热比较高，偶极矩比较大；顺式二酸的电离常数比较大。表

表 3.9 顺式和反式异构体的几种物理性质

酸	熔点(°C)	在25°C水中的溶解度 (克/1000cc. 水)	K_a	燃烧热 (千卡/摩尔)
顺丁烯二酸	130.0	78.8	117×10^{-2}	326.0
反丁烯二酸	286	0.7	9.3×10^{-2}	320
顺丁烯-2-酸	15.5	40.0	3.6×10^{-5}	486
反丁烯-2-酸	72	8.3	2×10^{-5}	478
顺桂皮酸	68	14.43	13.8×10^{-5}	1047
反桂皮酸	133	0.1	3.5×10^{-5}	1040
顺甲基丁烯二酸(citraconic)	91	34×10^{-2}	479.1
反-甲基丁烯二酸(mesoconic)	202	7.9×10^{-2}	466.4
顺-2-甲基丁烯-2-酸	45	4.9×10^{-5}	634.8
反-2-甲基丁烯-2-酸	64	9.4×10^{-5}	627.4

表 3.10 二卤代乙烯的偶极矩和熔点

化 合 物	熔点(°C)	$\mu \times 10^{18} \text{ l} \cdot \text{s} \cdot \text{u}$
顺二氯乙烯	-80.5	1.89
反二氯乙烯	-50	0
顺二溴乙烯	-53	1.22
反二溴乙烯	-6.5	0
顺二碘乙烯	-13.8	0.76
反二碘乙烯	72	0

3.9 和 3.10 中列举几种顺式和反式异构体的物理常数。

(2) 含 $\text{C}=\text{N}$ 的化合物 含碳-氮双键的化合物, 由于碳和氮原子之间, 在 σ 键以外, 还有 π 键。这样, 沿碳-氮键的旋转受到了阻碍。同时, 在肟、腙和半缩氮脲衍生物等含有碳-氮双键的化合物里, $\text{N}-\text{X}$ 键和 $\text{C}-\text{R}^1$ 、 $\text{C}-\text{R}^2$ 键在同一平面里, 但和 $\text{C}-\text{N}$ 键不在一条直线上, 这样, 当 $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$ 时, 则形成几何异构体(图 3.56)。

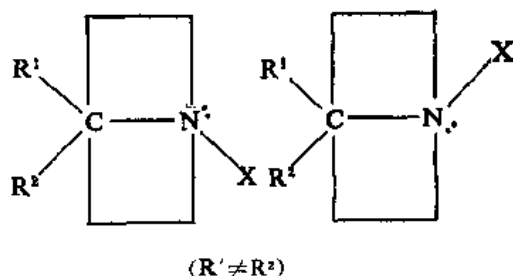
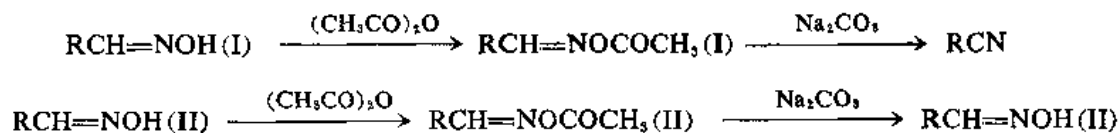


图 3.56 含碳-氮双键的化合物的几何异构体

一般地说, 醛(甲醛除外)及不对称的酮分别与羟胺、肟、半缩氮脲作用, 形成的相应的肟、腙和半缩氮脲衍生物都形成几何异构体。分子里的 N 原子上所联结的 X 基团和 C 原子上的 R^1 和 R^2 形成顺式和反式关系。

肟的结构是通过多种途径证明的:

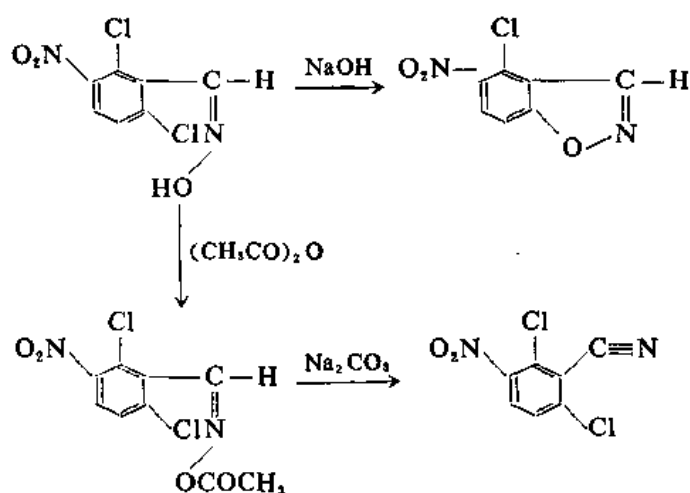
(i) 利用是否形成腈的性质可以证明醛肟的结构。相继地用醋酸酐和碳酸钠处理两种异构醛肟时, 形成不同的产品, 一种异构体转变为腈, 另一种则转回为原来的化合物。



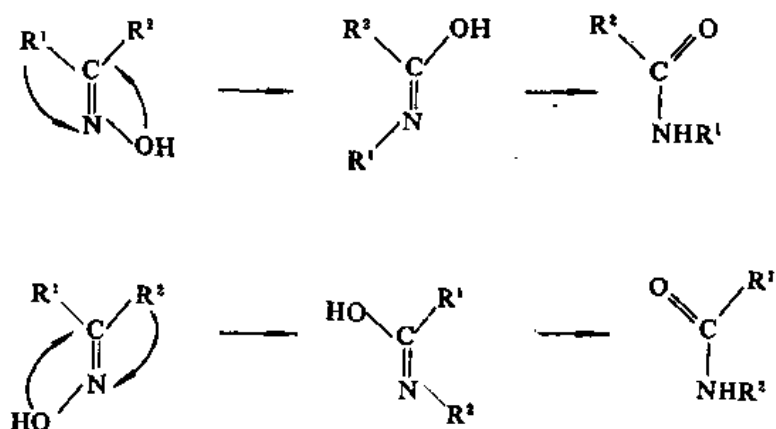
因此, 如果能证明在顺式和反式异构体中哪一个在这一系列反应里形成腈, 就可以利用这一系列反应推测一般醛肟的结构。

2,6-二氯-3-硝基苯甲醛的两个异构肟中, 有一个异构体形成的乙酰衍生物比较稳定, 不受稀碱的影响; 而另一个异构体则: (a) 与浓 NaOH 溶液作用形成 1,2-氧氮杂茂衍生物, 和 (b) 其乙酰衍生物与 Na_2CO_3 作用形成 6-氯-5-硝基水杨腈。显然, 这里与浓 NaOH 溶液作用形成 1,2-氧氮杂茂衍生物的一个异构体中, 2,6-二氯-3-硝基苯基和羟基在 $\text{C}=\text{N}$ 双键的同侧(H 和

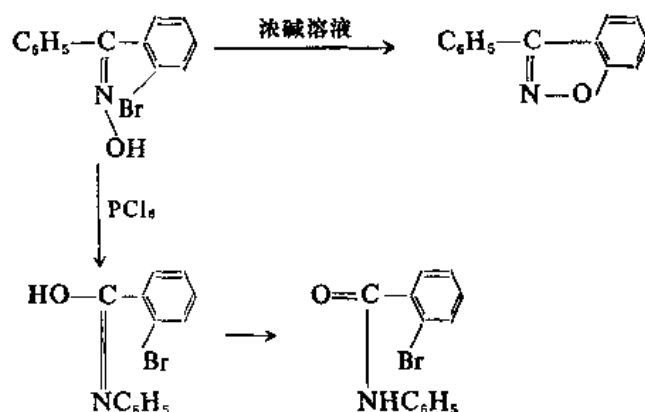
OH 在 C=N 双键的异侧), 因而用 Na_2CO_3 处理醛肟衍生物生成腈者为反式异构体^①。



(ii) 利用 Beckmann 反应可以证明肟的结构。在 Beckmann 重排里, 和羟基处在异侧的基团转移到氮原子上:



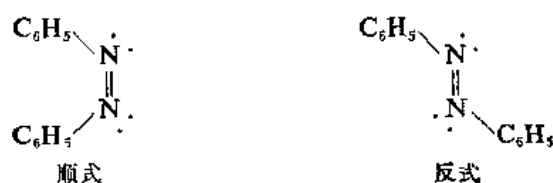
例如, 2-溴二苯酮肟的两个异构体, 其中一个在碱的作用下, 失去溴化氢, 形成 1,2-氧氮杂茂衍生物, 因此羟基必然和 2-溴苯基在 $C=N$ 双键的同侧; 但是, 经过 Beckmann 重排, 这个肟转变为溴代苯甲酰胺衍生物。这证明反应发生的是基团的反式转移。



① 在 1925 年以前错误地认为脱水为顺式消去反应, 从而误认形成腈者为顺式异构体, 因此查阅 1925 年以前关于腈酮的文献时, 应加以注意。

这样,通过 Beckmann 重排,由产品的结构可以推测肼的几何构型。

(3) 含 $N=N$ 的化合物 与含 $C=C$ 、 $C=N$ 双键的相似,含 $N=N$ 双键的化合物也能形成几何异构体。例如,顺式和反式偶氮苯就是其中的一个例子。



顺式和反式的物理性质不同。顺式偶氮苯,熔点, 71.4°C , 偶极矩, 3.0D ; 反式化合物,熔点, 68°C , 偶极矩, 0D 。

在顺式偶氮苯里, $N=N$ 键长为 1.23\AA , $C-N$ 键长为 1.45\AA , $N-N-C$ 键角稍大于 121° 。这样,如果两个苯环在同一平面里,两个苯环的邻位碳原子的最近距离将为 1.3\AA 。因此,苯环上邻位氢原子的空间抵触,迫使两个苯环不在同一平面里; X-射线分析证明它们所在的平面相互形成 50° 角度。这样,两个苯环的邻位碳原子的最近距离增大至 3.1\AA , 有充分的空间容纳两个氢原子(图 3.57)。

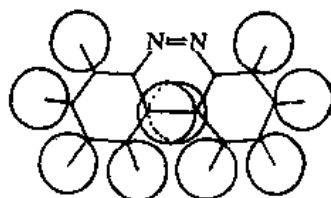


图 3.57 顺偶氮苯

而在反式化合物里, $N=N$ 键长为 1.23\AA , $C-N$ 键长为 1.41\AA , $N-N-C$ 键角为 121° 。两个苯环在同一平面里。

(4) 脂环化合物 在脂环化合物的单环体系中,如环丙烷、环丁烷、环戊烷,组成环的碳原子都在或接近在一个平面里,同时环状结构阻碍了沿着键的旋转作用,因而当成环碳原子上的氢原子被适当的基团取代以后,则有几何异构体存在。例如,环丙烷二羧酸-1,2,由于环上取代基排列的不同,而形成几何异构体(图 3.58)。

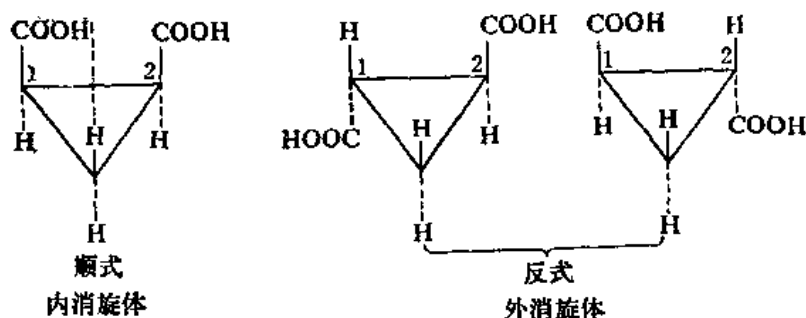


图 3.58 异构环丙烷二羧酸-1,2

这里, $C-1$ 和 $C-2$ 上的两个氢原子在环平面的一边,两个羧基在环平面的另一边的为顺式的(Z)。而 $C-1$ 和 $C-2$ 上的氢原子排布在环平面的两边的,形成反式(E)化合物。环丙烷二羧酸-1,2

分子中有两个不对称碳原子, 在两个异构体中, 顺式的有一个对称平面, 为内消旋体; 而反式的没有, 有(R)和(S)异构体。

环丁烷-1, 2-二羧酸与环丙烷-1, 2-二羧酸相似, 有顺式内消旋与反式外消旋异构体。而相应的 1, 3-二取代环丁烷, 只有顺式和反式异构体, 没有旋光异构体(图 3.59)。

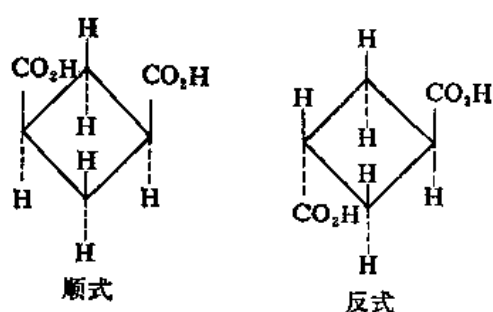


图 3.59 环丁烷-1, 3-二羧酸

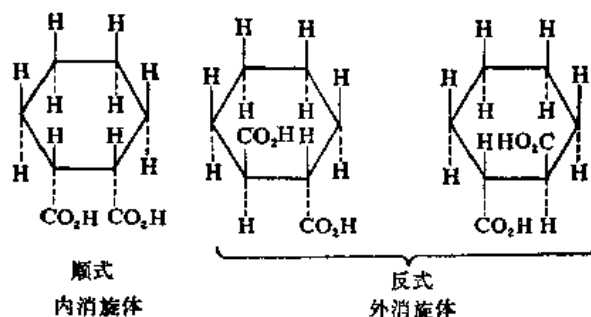


图 3.60 环己烷二羧酸-1, 2

环己烷二羧酸-1, 2 有三个异构体(图 36.0)。

但环己烷二羧酸-1, 4 只有两个异构体(图 3.61)。

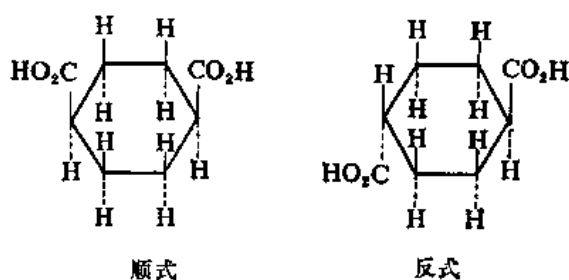


图 3.61 环己烷-1, 4-二羧酸

环己六醇具有八个立体异构式(图 3.62)。

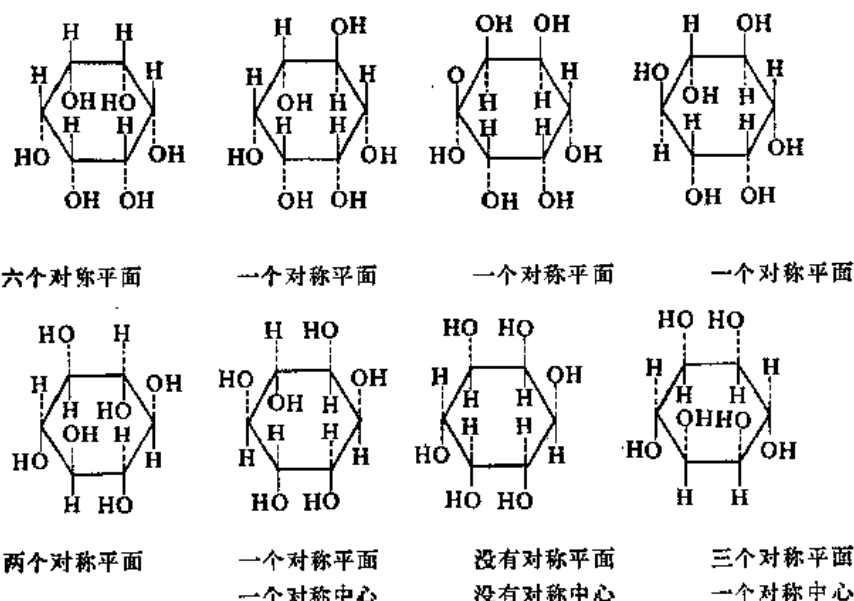


图 3.62 环己六醇的八种立体异构

这里,图 3.62 中所示的即没有对称平面也没有对称中心的异构体有对映体。

在稠环化合物中,两个相同的环 1,2-并联时,有几何异构体,但是没有旋光异构体。例如,双环[3.3.0]辛烷和十氢化萘都是这种情况(图 3.63)。

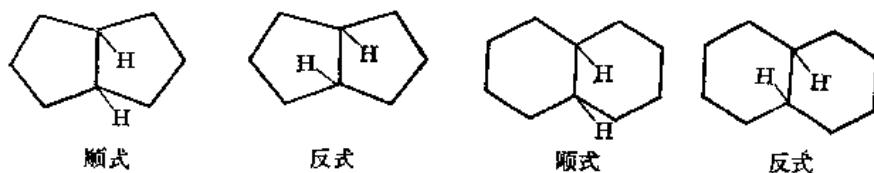


图 3.63 双环[3.3.0]辛烷和十氢化萘

两个不同的环并联,则顺式异构体是内消旋的,而反式的为外消旋体(图 3.64)。

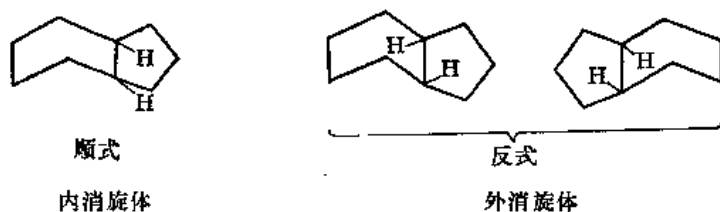


图 3.64 双环[4.3.0]壬烷

(5) 平面四方型的化合物 某些平面四方构型的络合物具有几何异构体。在这些络合物中,中心原子在四边形的中央,四个键互成 90° 。

例如,许多两价的 Ni、Pd 和 Pt 离子以共价配键与络合基结合形成的化合物就具有平面四方构型(图 3.65)。

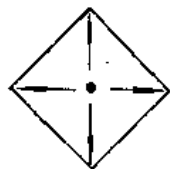


图 3.65 平面四方构型

两价镍离子的电子结构是:



在形成双二甲基二酮肟合镍时, Ni^{2+} 离子的两个成单的 3d 电子并入于一个 d 轨道中, 空出一个 d 轨道与 4s 轨道和两个 4p 轨道组成 dsp^2 杂化轨道, 容纳络合基的配位电子, 形成平面四方构型。



物质的抗磁性特征说明了分子中没有未成对电子; X-射线分析的结果表明了价键配布的情况。

双二甲基乙二酮二肟合镍没有几何异构体, 其衍生物双苯甲基, 甲基乙二酮二肟合镍有两个几何异构体(图 3.66, $M=Ni$)。

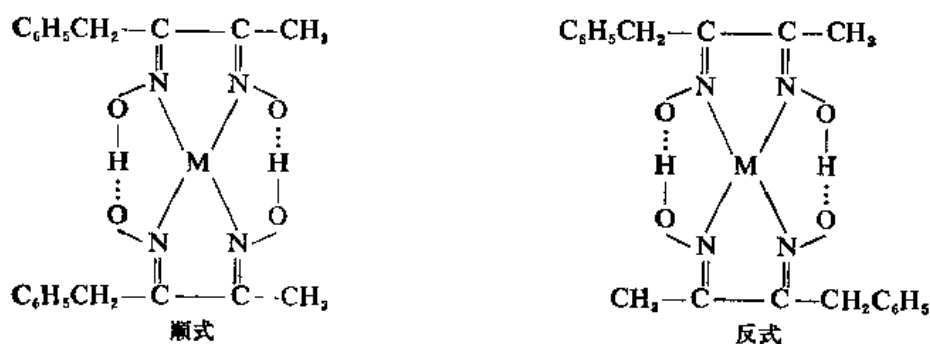
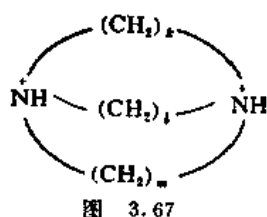


图 3.66 平面四方构型络合物的几何异构体

Pd 也形成相似的几何异构体(图 3.66 M=Pd)。

(二)内外异构现象(out-in isomerism)

1968 年 Simmons 和 Park 合成了一系列三环二胺盐(图 3.67):



发现当 k, l, m 都大于 6 时, N^+-H 中的 H 可以在分子的空穴里边, 也可以在分子的空穴外边, 形成三种新的内外异构体。例如当 $k, l, m = 10$ 时, 可以形成图 3.68A、B 和 C 所示的外外, 外内和内内异构体。

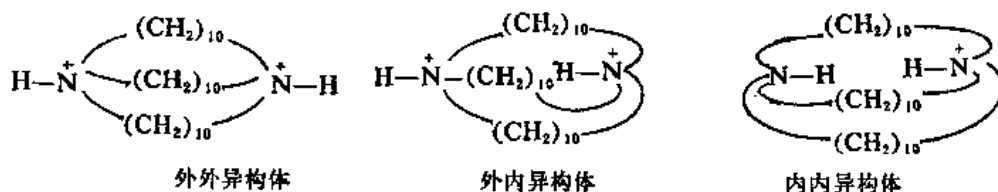
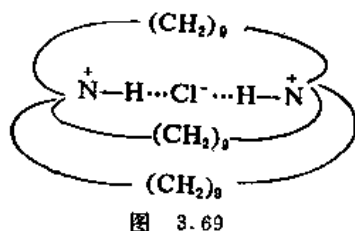


图 3.68

在内内异构体中, 可以把 Cl^- 离子包在空穴里, 与两个 H 原子形成氢键(图 3.69)。



1972 年 Park 和 Simmons 又合成了碳三环的内外异构体(图 3.70)。

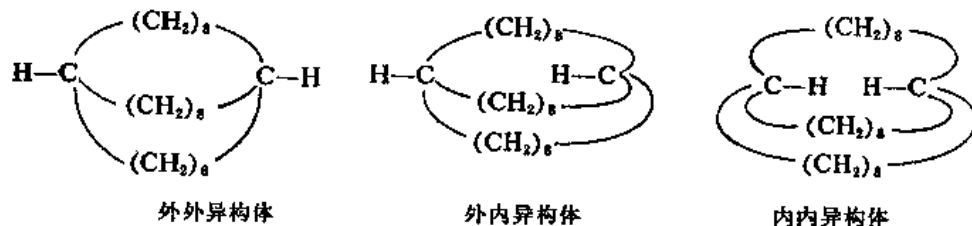


图 3.70

1974 年 Gassmann 等又合成了几种比较小的环的外内和内内异构体(图 3.71)。

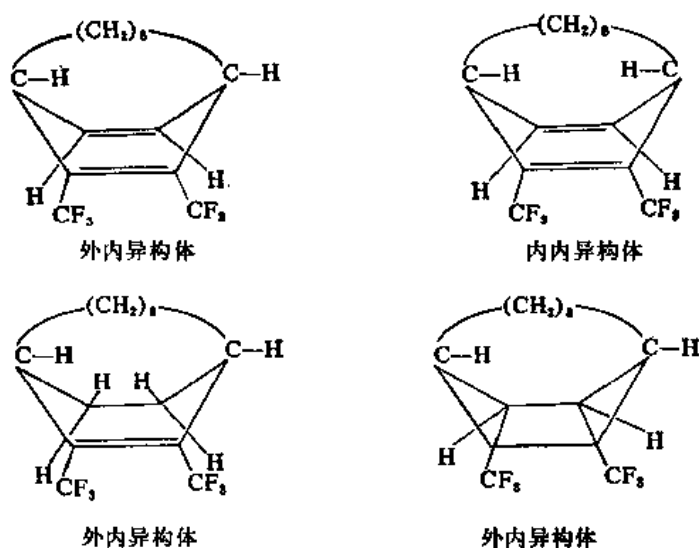


图 3.71

参 考 资 料

- (1) C. D. Gutsche and D. J. Pasts, "Fundamentals of Organic Chemistry", Printice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1975.
- (2) E. L. Eliel, "Stereochemistry of Carbon Compounds", McGraw-Hill, New York, 1965.
- (3) R. S. Cahn, Sir C. Ingold and V. Prelog, *Angew. Chem. (Intern. Ed.)*, **5**, 385 (1966).
- (4) J. Grundy, "Stereochemistry", Butterworth & Co., Ltd., London, 1964.
- (5) G. Natta and M. Farina, "Stereochemistry", Longman Group Ltd., London, 1972.
- (6) W. J. le Noble, "Highlights of Organic Chemistry", Marcel Dekker, INC., New York, 1974.
- (7) J. March, "Advanced Organic Chemistry", 2nd Ed., McGraw-Hill, New York (1977).
- (8) IUPAC 1968 Tentative Rules for the Nomenclature of Organic Chemistry. Section E. Fundamental Stereochemistry, *J. Org. Chem.*, **35** (9), 2863 (1970).
- (9) L. C. Cross and W. Klgne (Collators), *Pure and Applied Chem.*, **45** (1), 11 (1976).
- (10) H. E. Simmons and C. H. Park, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 2428 (1968).
- (11) B. Dietrich, et al., *Tetrahedron*, **29**, 1647 (1973); 1629 (1973).
- (12) C. H. Park and H. E. Simmons, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 7184 (1972).
- (13) P. G. Gassman, et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 6948 (1974)

第四章 构象与构象分析

化学键的量子力学理论, 根据两个碳原子之间 σ 键的对称性说明基团沿着单键能够自由旋转。 σ 键本身对自由旋转没有阻碍作用, 但是在旋转的过程里, 两个碳原子所结合的原子(或原子团)之间的相对位置发生了改变, 因此, 在这些不直接结合的原子(或原子团)之间的距离, 以及其间的相互作用有了改变。这样, 在自由旋转的过程里, 可能呈现原子(或原子团)的某种排布比较占优势, 而另外的某种排布比较占劣势。这种由于围绕单键旋转所可能构成的分子内基团排布的某种形象, 叫作构象(Conformation 或 Rotational isomer)。

构象分析就是研究构象对于分子的物理性质和化学行为的影响。

I. 乙烷及其衍生物

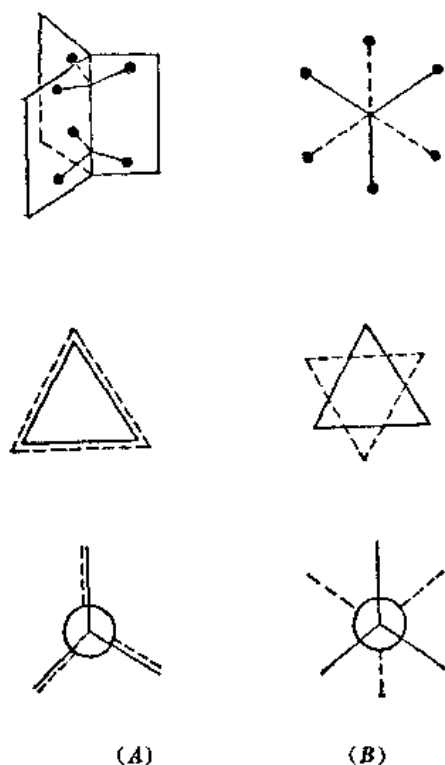


图 4.1 乙烷的构象分析

在乙烷分子里, 两个甲基上的氢原子在空间的相对位置可能有所不同, 在一个极端的情形(顺式), 一个甲基的氢原子正好在另一个甲基的氢原子的上边(图 4.1A)。当两个甲基相对的旋转时, 两个氢原子之间的距离的改变, 至由原顺式旋转 60° 时, 则得另一极端的情形(反式)(图 4.1B)。继续旋转则H原子间的距离发生一系列相似的改变, 至由最初位置旋转 120° 时, 又成顺式。因此, 对于这个不断在运动着的分子, 可以用两个甲基上的氢原子之间的距离和其间的相互作用来描写其特性。

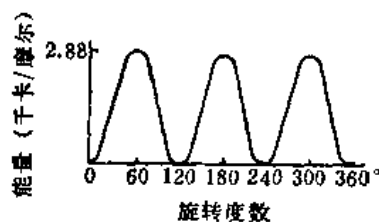


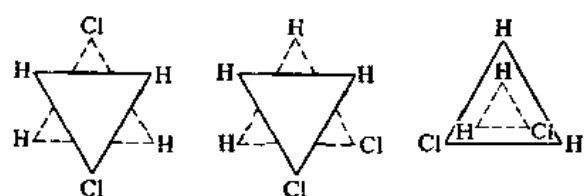
图 4.2 乙烷的势能曲线图

在旋转的过程里, 原子之间的关系及其相互之间的作用有所改变, 其中以反式的能量最低。在比较高的温度(如室温), 分子吸收能量, 因而不以相当于势能最低的情形存在。由反式开始, 旋转 60° , 则分子由势能最低变为势能最高的情况。图 4.2 中所示为乙烷的势能曲线。

在乙烷中, 沿C—C键旋转的能量数值约为 2.88 千卡/摩尔。这里, 反式的能量最低, 顺式的能量最高。

红外光谱、雷曼光谱、X-射线分析和电子衍射法都表明六氯乙烷和乙烷相似,两个碳原子上的氯原子相互交错;其中原子间的平均距离为: $\sim 1.55\text{\AA}$ (C—C), 1.74\AA (C—Cl), $\sim 2.68\text{\AA}$ (不直接结合的C与Cl), 2.84\AA (同一碳原子上相邻的 $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$), 3.19\AA (异碳原子上相间的 $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$), 及 4.27\AA (异碳原子上相对的 $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$)。在这种反式情况下,分子的能量最低,为其最稳定状态。

最明显的情况之一是 1,2-二氯乙烷 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, 在其中 $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ 间距离约为 $4.53\pm 0.1\text{\AA}$, 两个氯原子的平衡位置接近反式构象。图 4.3 是 1,2-二氯乙烷的构象分析。



对位交叉式

邻位交叉式

重叠式

全重叠式

图 4.3 1,2-二氯乙烷的构象分析

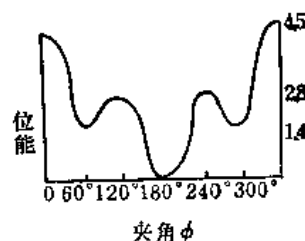


图 4.4 1,2-二氯乙烷势能曲线图

在这四个立体形象中,两个氯原子之间的距离,对位交叉式(staggered form)中的最大,全重叠式(fully eclipsed form)中的最小,邻位交叉式(skew or gauche form)和重叠式(eclipsed form)的在二者之间。

在 1,2-二氯乙烷的四种立体形象中,以对位交叉式的最为稳定,全重叠式的最为不稳定。图 4.4 曲线表示这些立体形象的相对稳定性。

实验测定的结果,在 32° 时 1,2-二氯乙烷的偶极矩为 1.12D ,而顺式和反式构象的偶极矩的计算值分别为 3.6D 和 0.0D ^①(图 4.5)。在旋转的过程里,在反式和顺式之间的位置时, μ 的值在 0.0D 与 3.6D 之间。表 4.1 中所列实验数据表明几种 1,2-二取代乙烷的偶极矩因温度的升高而递增。因此,由旋转而形成的非反式的分子因温度的升高而增多。

1,2-二氯乙烷的雷曼光谱,在高温时,除了相当于反式排布的光带以外,还有其他吸收光带;但在低温时,就没有。这也表明温度升高提高了自由旋转。

显然,沿单键旋转是受到阻碍的。分子是有张力的。这里,张力是广义的,包括非键张力 $E(d)$ [不成键的原子(或原子团)之间所产生的排斥力和吸引力]、扭转张力 $E(\phi)$ (通过 σ 键扭转

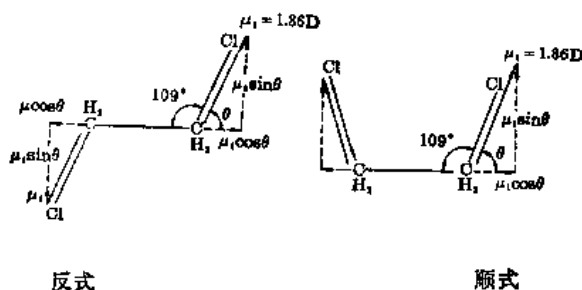


图 4.5 1,2-二氯乙烷的偶极矩

假定 C—Cl 键的偶极矩为 1.86D (与 CH_3Cl 相同), 价键之间的角度为正四面体的角度, 对 $\theta = 71^\circ$, 如图中所示, 无论内旋角度如何, $\mu_1\cos\theta$ 相互抵消。但 $\mu_1\sin\theta$ 在顺式相加, 在反式抵消。因此 $\mu_{\text{顺}} = 2\mu_1\sin\theta$, $\mu_{\text{反}} = 0$ 。

表 4 1 在不同温度下测定的1,2-二取代乙烷的偶极矩

ClCH ₂ CH ₂ Cl		BrCH ₂ CH ₂ Br		NCCH ₂ CH ₂ CN	
7°C	偶极矩, D	T°C	偶极矩, D	T°C	偶极矩, D
32	1.12	66	0.94	-90	2.94
68	1.24	95	0.99	-60	3.16
103	1.32	132	1.03	-30	3.36
146	1.40	163	1.10	0	3.54
184	1.45			30	3.68
207	1.48			60	3.80
212	1.48			90	3.90
271	1.54				

所需要的能量)、键角张力 $E(\theta)$ [键角偏离 $109^\circ 28'$ (变大或变小) 产生的能量变化]、伸拉张力 $E(r)$ (键长偏离正常键长的能量变化)。因此, 空间总的张力 $E_{\text{空间}}$ 为:

$$E_{\text{空间}} = E(d) + E(\phi) + E(\theta) + E(r)$$

分子必须具备足够的活化能, 才能克服空间张力, 因此, 在高温可以自由旋转, 在低温则旋转受到限制。微波光谱、电子衍射测定的一些小分子的旋转能障列入表 4.2 中。

表 4.2 CH₃-R 旋转能障

化 合 物	千卡/摩尔	化 合 物	千卡/摩尔
CH ₃ -CH ₃	2.88	CH ₃ -CH ₂ F	3.3
CH ₃ -CH ₂ CH ₃	3.4	CH ₃ -CH ₂ Cl	3.7
CH ₃ -CH(CH ₃) ₂	3.9	CH ₃ -CH ₂ Br	3.7
CH ₃ -C(CH ₃) ₃	4.7	CH ₃ -CH ₂ I	3.2

显然, 甲基取代了氢原子, 提高沿 σ 键旋转的能障, 甲基取代的越多, 能障提高的越大。而卤素的取代虽然总的也提高了能障, 但是, 在卤素之间, 由 F 到 I 取代以后, 能障变化不大。这里, 卤素原子虽然共价半径比较大, 但是 C-X 键键长伸长, 因而旋转能障比较接近。

关于沿 σ 键旋转的理论探讨, 曾屡有报导, 我国化学工作者唐敖庆指出一群原子由于静电作用, 以单键为轴而旋转的能障与单键的八极矩的相乘积成正比, 而与旋转轴的长度的七次方成反比:

$$V = C \frac{T, T', \dots}{R^7} \text{ (卡/摩尔)}$$

其中 C 为常数; $T, T' \dots$ 为单键的八极矩; R 为旋转轴的长度。并根据实验数据, 计算了一些化学键的八极矩, 然后利用所得八极矩数据计算了一些化合物的能障; 所得数值与实验所得的, 颇相一致。

其后, 唐敖庆又提供了一种分子内旋转势函数的新计算方法, 并讨论了两类相关的分子: (1) CH₂Cl-CH₂Cl, CHCl₂-CHCl₂ 和 CHCl₂-CH₂Cl; (2) CH₃CH₂-CH₂CH₃, (CH₃)₂CH-CH(CH₃)₂ 和 CH₃CH₂-CH(CH₃)₂, 理论和实验所得结果全都符合。

取代乙烷的构象和它们的物理性质和化学行为是密切关联的, 构象不同, 则在物理性质和化

学行为上反映出差别。例如,二溴芪($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr}-\text{CHBrC}_6\text{H}_5$)的内消旋体和外消旋体,作为乙烷的取代衍生物,两个乙烷碳原子上都连接着三个不同的基团(Br , C_6H_5 和 H),在分子中占优势(最稳定)的构象是两个苯基对位交叉,这样,相对于这里论及的旋转轴——两个溴原子在内消旋体中相互处于反式位置,而在旋光体中相互处于顺式位置(图 4.6)。

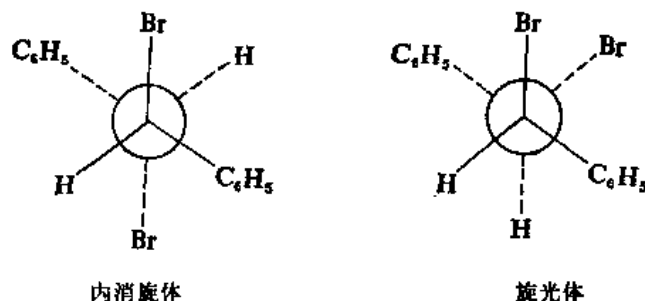


图 4.6 二溴芪的构象分析

这种非对映体的顺、反构象,和几何异构体的(*Z*)、(*E*)构型,在物理性质的反映是一致的。这里,内消旋体的熔点(237°C)比旋光体的(114°C)高;内消旋体在乙醚中的溶解度(1:1025)比旋光体的(1:37)低;内消旋体的 $\text{Br}\cdots\text{Br}$ 距离(4.50\AA)比旋光体的(3.85\AA)大。

非对映体二溴芪在化学行为上也表现得一样。在 KI -丙酮溶液中脱溴,内消旋体的反应速率比旋光体的约大 100 倍。脱溴是 E2 反式消去反应。这里,内消旋体的两个溴原子的反式构象有利于消去反应的进行,而旋光体的两个反式构象溴原子则必须吸收一定的能量,克服能障,旋转到两个溴原子处在反式构象(图 4.7),才能发生反应。

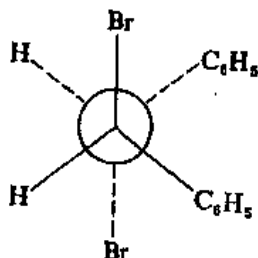


图 4.7 旋光体

而在这个 E2 反应形成的过渡状态中, $\text{H}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ 键角必然扩大。这样,在内消旋体形成的过渡状态中, $\text{H}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ 键角的扩大,将使氢原子和苯环相互靠近。而在旋光体(图 4.7)形成的过渡状态中, $\text{H}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ 键角的扩大,将使两个苯环相互靠近,和内消旋体形成的过渡状态相比,这里空间张力比较大,不利于反应的进行。

构象分析还可以说明甚至预测在某些不对称合成中所形成的占优势的结构。例如, α -苯基丙醛与 Grignard 试剂作用形成的产品可能是赤型的(*erythro*-)或苏型的(*threo*-),而实际上得到的赤型的比苏型的多。这里,新形成的不对称碳原子在原有的不对称碳原子的邻近。因而原有的不对称碳原子上的三个取代基的空间效应直接影响着反应的方向。在 α -苯基丙醛的不对称碳原子上,除了醛基以外,还连接着大小不同的三个基团(苯基、甲基和氢)。分子的占优势的构象应该是最大的基团(C_6H_5)和羰基氧原子处于对位交叉地位(图 4.8I)。这里, Grignard 试

剂袭击羰基时,可能通过两个途径:(a)由靠近氢原子的一边袭击,(b)由靠近甲基的一边袭击。如图 4.8 中所示,通过途径(a)得赤型产品(4.8II),通过途径(b)得苏型产品(4.8III)。

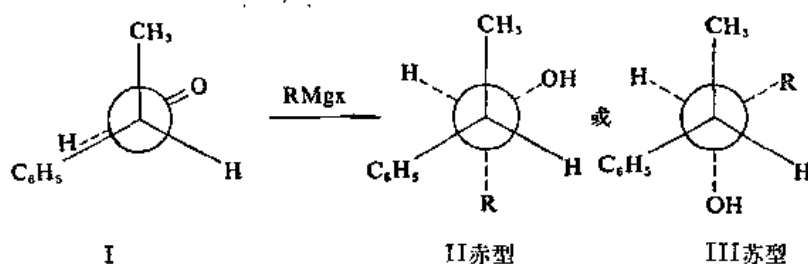


图 4.8 α -甲基丙醛和 Grignard 试剂的反应

但是,氢原子的体积比甲基的小,因而,和甲基相比,氢原子的空间阻碍也比较小。这样,Grignard 试剂通过途径(a)靠近氢原子的一边袭击分子的羰基是比较有利的,从而形成较多的赤型产品(图 4.8II)。

又如,用旋光性醇类[如薄荷醇(mInThol)、龙脑(bornéol)等]酯化 α -酮酸,然后用无旋光性的 Grignard 试剂进行烷基化,就可以得到两种非对映异构的 α -羟基酸酯,然后进行碱性水解,得到一个旋光性 α -羟基酸。这样,由丙酮酸形成的上述酯,与 RMgX ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_4\text{H}_9$ 和 C_6H_5) 作用,然后水解,分别得到相应的旋光性 α -羟基- α -取代丙酸;由苯代乙醛酸与 RMgX ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_4\text{H}_9, t\text{-C}_4\text{H}_9$) 作用,然后水解,分别得到相应的旋光性 α -羟基- α -取代苯乙酸。这里,由于使用了旋光性辅助试剂——旋光性醇,而得到了最终产物旋光性 α -羟基酸,完成了不对称合成,因而考虑在反应过程中,旋光性 α -酮酸酯的构象,对 Grignard 试剂从哪个方向袭击 α -酮酸酯最为有利,起着主导作用。以大(L)、中(M)、小(S)标志不对称碳原子上的原子或原子团。如图 4.9I 所示,把 α -酮酸酯的两个羰基和取代羧酸的两个基团放在反向平行(anti-parallel)的位置上,从能量上来说是有利的,也就是 α -酮酸酯的最有利构象。

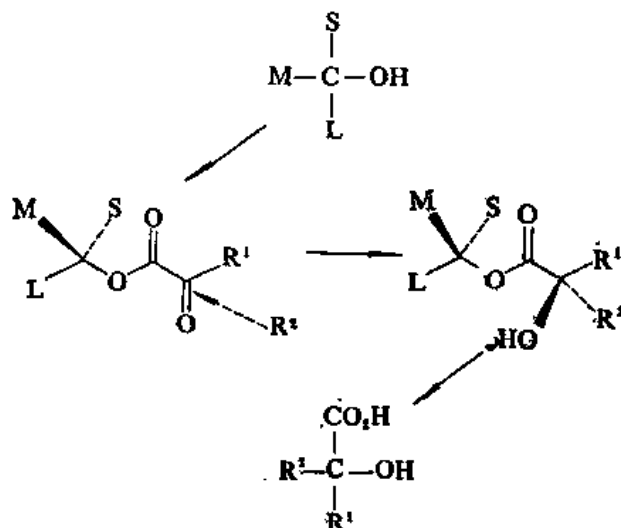


图 4.9I

这样,能量上最有利的过渡状态是试剂在空间阻碍最小的一边[原子或基团最小(S)的一边]

加成形成的。从而优先形成构型如图 4.8 中所示的 α -羟基酯。后者经水解后, 产生旋光性 α -羟基酸。表 4.3 中例举由龙脑、异龙脑、薄荷醇、新薄荷醇的苯代乙醛酸酯合成 α -苯基乳酸(atrolactic acid)的光学产率。

表 4.3 由几种旋光性醇的苯代乙醛酸酯合成 α -苯基乳酸的光学产率

旋光性醇	(-)-薄荷醇	(+)-新薄荷醇	(+)-龙脑	(-)-异龙脑
光学产率	25% -	12% +	11% +	8% -

相似地用构象分析也可以解释其他不对称合成的立体化学。例如, 用高锰酸钾氧化左旋薄荷醇及龙脑的反丁烯二酸酯形成过量的左旋酒石酸。这里, 如图 4.9 II 所示, 从构象分析, 首先可以确定酯的最有利的构型, 然后, 根据氧化试剂从阻碍最少的方向进行袭击, 来推论最有利的过渡状态, 就可以理解为什么这里形成了过量的左旋异构体。

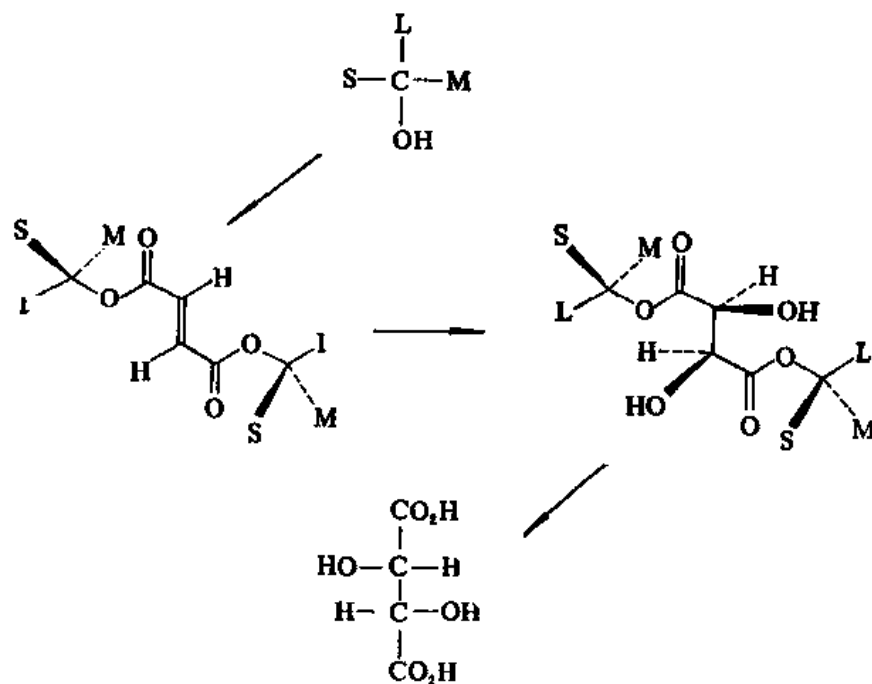


图 4.9II

又如, 旋光性醇的反 β -甲基肉桂酸酯的催化氢化也得到不对称合成的结果(表 4.4)。

表 4.4 几种旋光性醇的反 β -甲基肉桂酸酯催化氢化形成 β -甲基- β -苯丙酸的光学产率

旋光性醇	(-)-1-苯乙醇	(-)-1- β -萘乙醇	(+)-1-(2,4,6-三甲基苯基)乙醇	(+)-1-(2,4,6-三异丙基苯基)乙醇	(+)-1,2,2-三甲基丙醇
光学产率	5% -	7% -	13% +	>12% +	8%

这里形成过量的旋光性产品也可以通过构象分析来理解(图 4.10)。

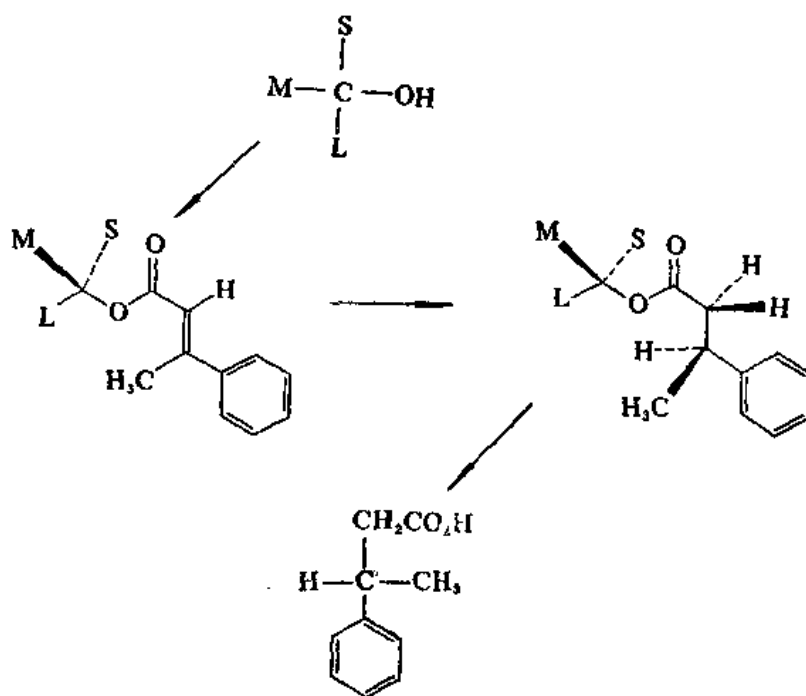


图 4.10

II. 环状化合物的构象

(一) 小环

环丙烷的环是平面型的,组成环的碳原子都在一个平面里。但是环丁烷和环戊烷则不一样。热力学和光谱研究的数据表明环丁烷和环戊烷是快速振动的非平面构象的混合物。环丁烷主要以“蝴蝶式”构象存在(图 4.11),在其中两翼之间的二面体夹角为 20° 。平面的和皱褶的(蝴蝶式的)环丁烷能量差别很小,只有 $0.3 \sim 0.4$ 千卡/摩尔。环戊烷有两个皱褶式构象,一个是弯的,称为“袋式”,一个是扭曲的,称为“扭曲式”构象。在袋式构象中,四个碳原子在一个平面里,另一个碳原子在这个平面之外,而在扭曲式构象中,三个碳原子在一个平面里,另外两个碳原子,一个在这个平面之上,一个在这个平面之下(图 4.11)。

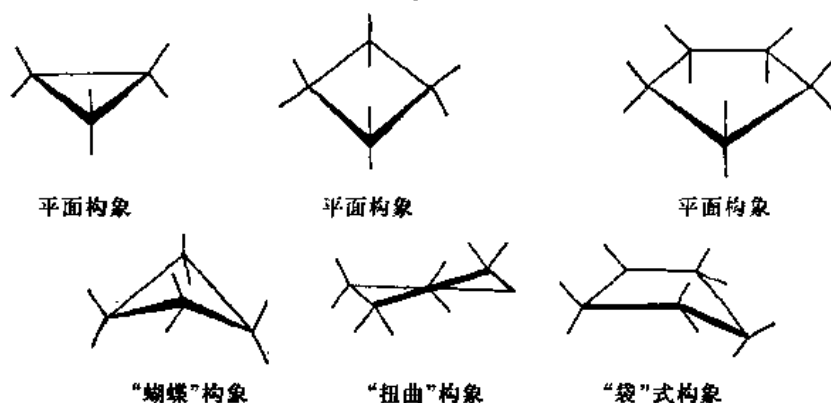


图 4.11 环丙烷、环丁烷和环戊烷的平面和皱褶构象

环戊烷的平面构象和皱褶构象的能量差也是很小的。平面的环丁烷和环戊烷不是分子的最稳定的构象。在它们的平面构象里,所有的 CH_2 都处于重叠式构象。这里,非键张力足以把环从平

面构象扭成皱褶构象, 结果一定程度地松释了非键张力, 而相应地也一定程度地增加了键角张力。但是, 这样的有利的皱褶式构象的总的张力比平面式的小, 因而皱褶式的环丁烷和环戊烷是占优势的构象。另外, 环丁烷和环戊烷都不是静止着的, 一个低能振动连续不断地使着扭变部分沿着环改变位置, 分子的构象在互相转变。具有庞大的取代基的碳原子不在另外几个碳原子所在的平面里, 因此, 某些取代环烷可能保持永久性的扭变。

(二) 环己烷及其衍生物

环己烷的构象研究得比较多。环己烷的最稳定的构象是椅式的 (图 4.10), 其中直立键 (α 键) C—H 彼此平行, 离垂直轴向外偏转 7° , 平伏键 (e 键) 与环的平均平面几乎平行 (与分子的平均平面成 19.5°), C—C 键长为 1.528\AA , C—H 键长为 1.119\AA , C—C—C 键角为 111.05° 。另外两个非椅式构象, “真”船式和“扭”船式构象, 都具有正常的键长和键角 (图 4.12)。

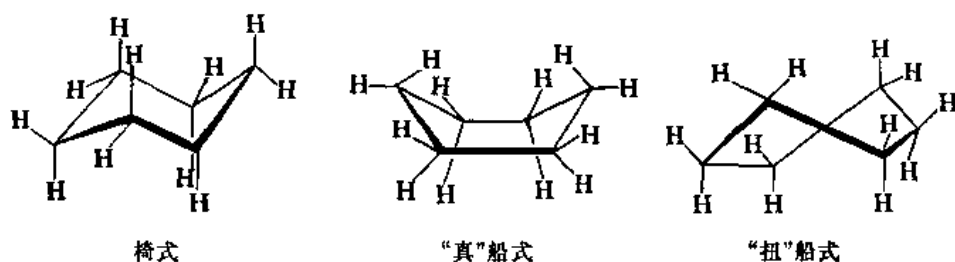


图 4.12 环己烷的三种构象

船式的能量比椅式的高约 5.5 千卡/摩尔, 这意味着在室温, 在大约每一千个分子中, 只有一个分子是船式构象的; 其余 999 个是椅式构象的。另外, 船式构象头上的两个氢原子之间的距离比较小 (1.83\AA), 而它们共价半径之和为 2.4\AA , 因而存在着的非键斥力比较大。图 4.13 是环己烷三种构象和相应的透视式示意图。

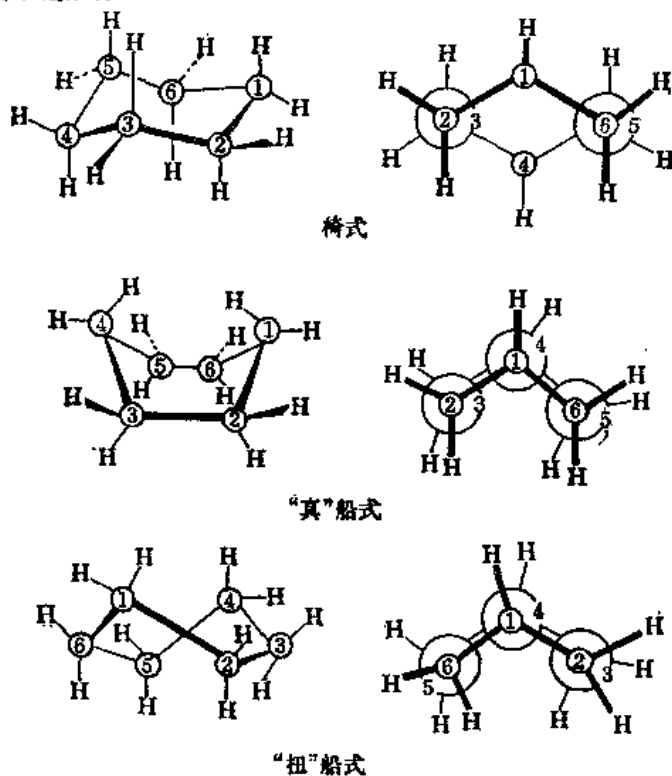


图 4.13 椅式、“真”船式和“扭”船式环己烷构象和透视式

环己烷的椅式和船式之间,是可以而且是经常不断地在互相转变的,由椅式构象转变为船式构象的需活化能 10.8 千卡/摩尔,这种转变在室温进行得很快^①。在转变过程里,椅式构象先转变为极不稳定的半“扭”船式构象,然后半“扭”船式构象再转变为“扭”船式构象。“扭”船式构象的能量,比椅式的高约 5.5 千卡/摩尔,但比半“扭”船式的低约 5.3 千卡/摩尔。椅式构象翻转,也需要活化能约 10.8 千卡/摩尔。这里,椅式构象首先经过半“扭”船式构象,转变为“扭”船式构象,然后由“扭”船式构象经过另一个半“扭”船式构象,转变为翻转了的椅式构象。这些转变和在转变过程中的能量变化示于图 4.14 中。

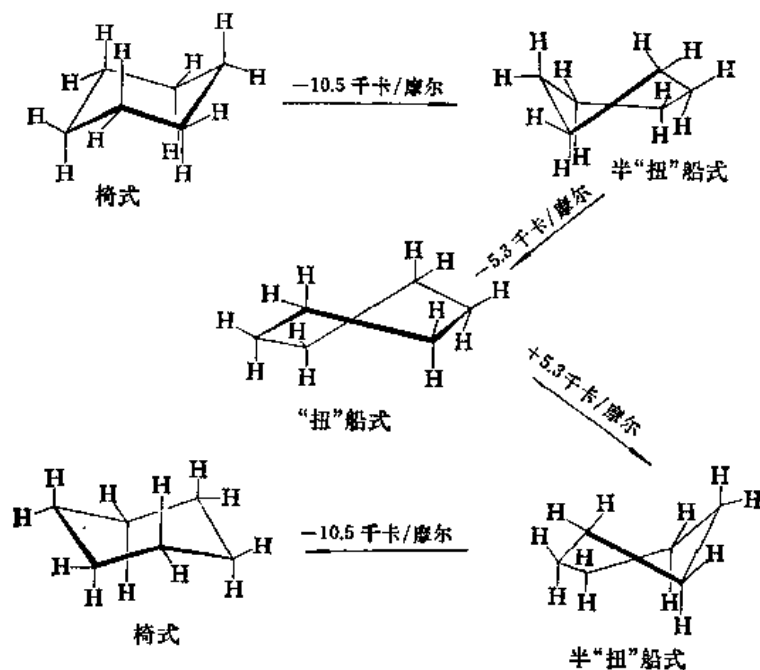


图 4.14 环己烷椅式构象翻转过程和能量变化

椅式环己烷及其取代衍生物构象翻转时,则其所连接的键: $\alpha \rightarrow e$, $e \rightarrow \alpha$ (图 4.15)。

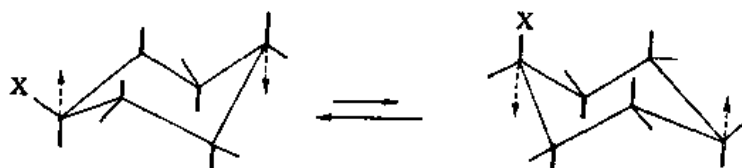


图 4.15 在椅式环己烷构象翻转过程中键的变化

当环己烷的一个氢原子被另一个集团(比氢大的集团)取代以后,理论上虽然可能有两个构象,但是,由于取代基以平伏键和环上碳原子相互连接时,它和邻近(C-3 和 C-5 上的)氢原子的非键张力最小,因而这种构象比较稳定。例如,甲基环己烷,在平衡时,有 95% 是以平伏键连接着甲基的构象(图 4.14)。烷基取代基再大,则以直立键连接着烷基的构象的成分更小。至取代基是叔丁基时,则 100% 是以平伏键连接着叔丁基的叔丁基环己烷(图 4.16)。

^① 需要活化能在 15~20 千卡以下的转变在室温进行得很快。

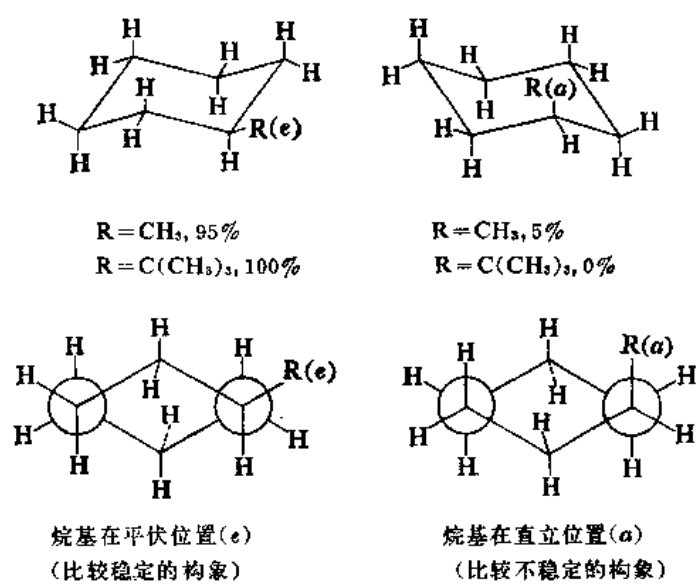


图 4.16 烷基环己烷的构象

低温结晶得到的氯代环己烷只有以平伏键连接氯原子的椅式氯代环己烷，在 -150°C 溶解在溶剂里，也只检验(NMR 法)到以平伏键连接氯原子的构象体，而没有以直立键连接的。

椅式环己烷上取代基，直立的和平伏的能量不同，直立的能量比较高，平伏的能量比较低。表 4.5 中列举了几种取代基的直立-平伏能量差。

表 4.5 椅式环己烷上取代基的直立-平伏的能量差

取 代 基	ΔF , 千卡/摩尔	取 代 基	ΔF , 千卡/摩尔
$-\text{CH}_3$	1.7	Cl, Br, I	0.5
$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	1.8	OH, OR	0.7
$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	很大	COOR(H)	1.1
$-\text{C}_6\text{H}_5$	3.1	CN	0.2

利用表 4.5 中数据可以估计取代椅式环己烷的优势构象，例如：

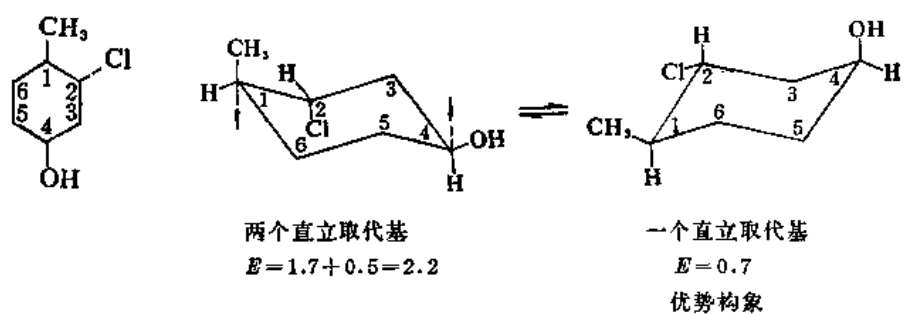


图 4.17 取代环己烷的构象分析

二取代和多取代环己烷也是以所有的取代基都连接在平伏键上的构象最为稳定。例如，异构二甲基环己烷中，分别与顺式-1, 2-, 反式-1, 3-和顺式-1, 4-二甲基环己烷相比，则相应的反式-1, 2-、顺式-1, 3-和反式-1, 4-异构体比较稳定。在这些比较稳定的异构体中，与甲基相连接的都是平伏键(图 4.18)。

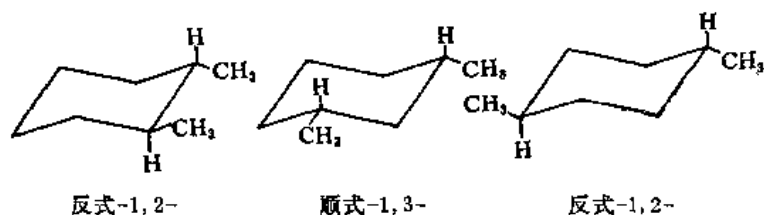


图 4.18 反式-1,2-, 顺式-1,3-和反式-1,4-二甲基环己烷

在 25°C, 99.8% 硫酸中, 测定二甲基环己烷异构体的平衡组成所得的结果与热化学的数据相符合(表 4.6)。

表 4.6 二甲基环己烷的平衡组成

二甲基环己烷	平 衡 组 成	
	观察值, 摩尔百分数	热化学数据, 摩尔百分数
顺-1,2-	5	7
反-1,2-	95	93
顺-1,3-	95	94
反-1,3-	5	6
顺-1,4-	7	10
反-1,4-	93	90

这里, 在二甲基环己烷异构体中, 反-1,2-异构物中两种构象的能量差为 2.7 千卡/摩尔; 顺-1,3-二甲基环己烷中两种构象的能量差为 5.4 千卡/摩尔; 反-1,4-化合物中两种构象的能量差为 3.6 千卡/摩尔。

反式-1,2-二溴环己烷在气相时平衡组成中有 60% 为以两个 e 键连接溴原子的, 40% 为以两个 α 键连接的(图 4.19)。

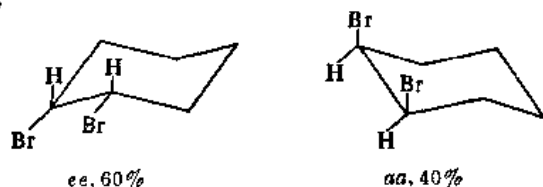


图 4.19 反式-1,2-二溴环己烷

对映异构 1-氯-2-溴环己烷构象翻转后, 仍形成一对对映体(图 4.20)。其中(I)和(II), (II)和(IV)分别互为对映体。

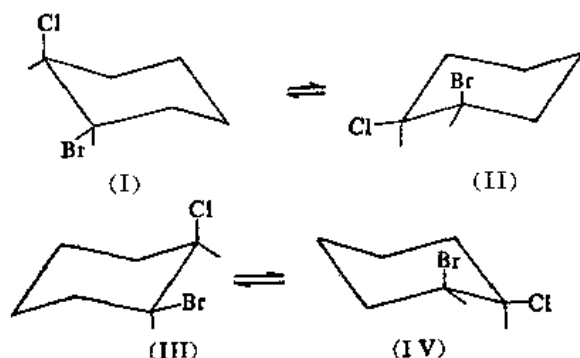


图 4.20 对映异构 1-氯-2-溴环己烷的构象分析

在三取代环己烷中, 以环己三醇为例, 1, 3, 5-环己三醇有两种异构体, α -异构体的构象是 *eee*, β -异构体的是 *aee*(图 4. 21)。 α -异构体的张力比 β -异构体的小。

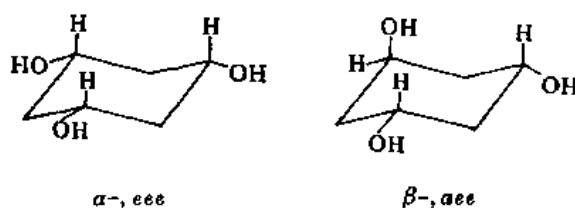


图 4. 21 两种异构 1, 3, 5-己三醇

1, 2, 3-环己三醇有三种立体异构(α -, β -和 γ -异构体)。其中, 羟基的方向, α -异构体的是 *eee*, β -的是 *aee*, γ -的是 *aea*(图 4. 22)。

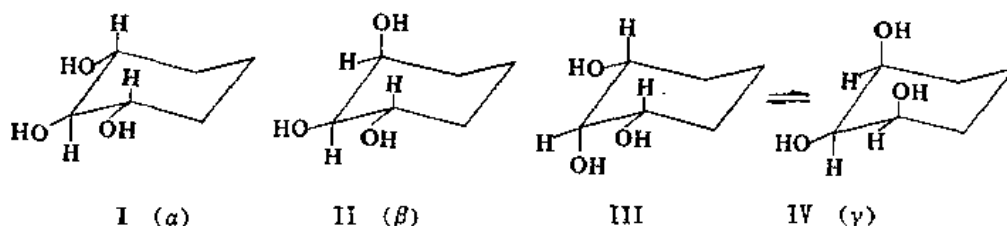


图 4. 22 1, 2, 3-环己三醇的立体异构

利用化学方法, 如和丙酮的缩合反应, 鉴定 1, 2, 3-环己三醇的立体异构是不能成功的, 这三种异构体都不形成异亚丙基衍生物。但是, 利用生物氧化可以鉴别这些异构体^①。 α -异构体不被 *Acetobacter suboxydans* 所生物氧化, 而 β -和 γ -异构体则能被氧化为二羟基环己酮。因此, α -异构体是具有完全反式(*eee*)结构的(图 4. 22I)。 β -和 γ -异构体的氧化产物都曾经作为苯胺离析出来。同时, 未起反应的 β -异构体是左旋的, 剩余的 γ -异构体是无旋光性的。因此, β -异构体是外消旋体(图 4. 22, II*aee*), 其中右旋的比左旋的容易被氧化。而 γ -异构体是一个内消旋化合物, 因而有两种可能, 一种是 *ea*e(图 4. 22, III), 另一种是 *aea*(图 4. 22IV)。有一些例子表明, 在多羟基环己醇的生物氧化中, 直立的羟基比平伏的容易被氧化, 因而 γ -环己三醇生物氧化, 结果形成 2, 3-二羟基环己酮表明 γ -异构体的三个羟基是以 *aea* 键与环己烷相连接的(图 4. 22IV)。这里, 如果是 *ea*e 相连接的, 则应产生 2, 6-二羟基环己酮。

四取代环己烷, 如四卤代环己烷, 有三种位置异构体(1, 2, 3, 4-、1, 2, 3, 5-和 1, 2, 4, 5-四取代环己烷)。每个位置异构体均有十个可能存在的构象。但是, 实际上只有六个是可以分离出来的, 另外四个是环翻转的产物(表 4. 7)。

表 4. 7 理论上存在的四卤代环己烷异构体的构象*

$eeee \rightleftharpoons (aaaa)$	$eaee \rightleftharpoons aeaa$
$eeea \rightleftharpoons (aaee)$	$eeaa \rightleftharpoons aeae$ (等同)
$eeae \rightleftharpoons (aeaa)$	$eaee \rightleftharpoons aeae$ (等同)

* 括号内的构象, 可能由于 1*a*, 3*a* 氯-氯的排斥作用, 在热力学上, 存在的可能性比较小

① *Acetobacter suboxydans* 生物氧化顺式邻二羟基化合物, 如顺式环己二醇(*ea*)为相应的邻羟基酮, (一)-羟基环己酮, 而不能氧化反式环己二醇($ee \rightleftharpoons aa$)。

图 4.23 中所示是 1, 2, 3, 4-四卤代环己烷的几个可分离的构象, 其中异构体 *eeee*, *eeea*, *eeae* 及 *aeaa* 均可分别有两个对映体, *eeaa* 及 *eeae* 的对映体与环翻转产物的构象相同。

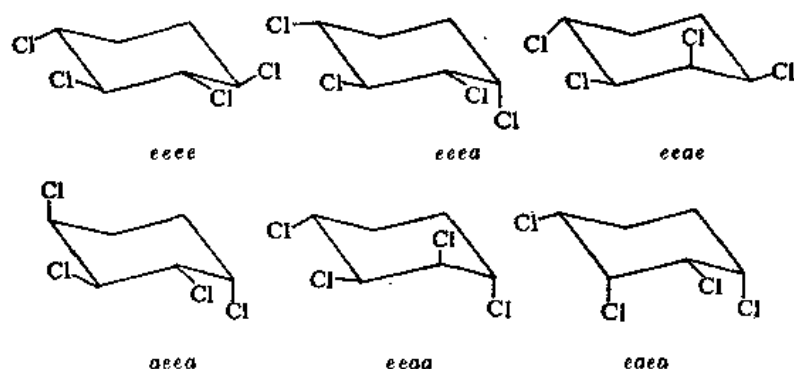


图 4.23 1, 2, 3, 4-四氯代环己烷异构体中占优势的构象

例如, 在 1, 2, 3, 4-四溴代环己烷中, 熔点 142°C 的异构体的构象是 *eeee* 的。

又如, 由 1, 4-环己二烯加溴得到的低熔点(187°C)的 1, 2, 4, 5-异构体的构象是 *1e, 2e, 4a, 5a*; 而高熔点(218°C)的是 *1e, 2e, 4e, 5e*。1, 2, 4, 5-四氯代环己烷中的 α -异构体(熔点 176°C)的构象是 *1e, 2e, 4a, 5a*; β -异构体(熔点 226°C)的构象是 *1e, 2e, 4e, 5e*。在 α -异构体中键角不是严格的正四面体, 有两个直立键并不与主轴相平行, 而是各偏差 7° 。

环己五醇在理论上可能有十个立体异构体, 包括四个有对称面的立体异构: *eeeeee*, *eeaeae*, *aeaaaa* 和 *aeaeae*, 和六个 RS-异构体: *eeeeea*, *eeaeae*, *eeaaaa*, *eeaeae*, *aeaaaa* 和 *aeaeae*。例如, 脱氧右旋肌醇(desoxydextroinositol)的构象是 *aeaeae*(图 4.24, I); (+)-莢蒾醇[(+)-viburnitol]的是 *aeaeae*(图 4.24, II), (-)-莢蒾醇[(-)-viburnitol]的是 *eeeeea*(图 4.24, III), 两者互为光学对映体; 脱氧青蟹肌醇(desoxyscyllonitol)的是 *eeeeee*(图 4.24, IV); 表栎醇(epiquercitol)的是 *eeaeae*(图 4.24, V)。

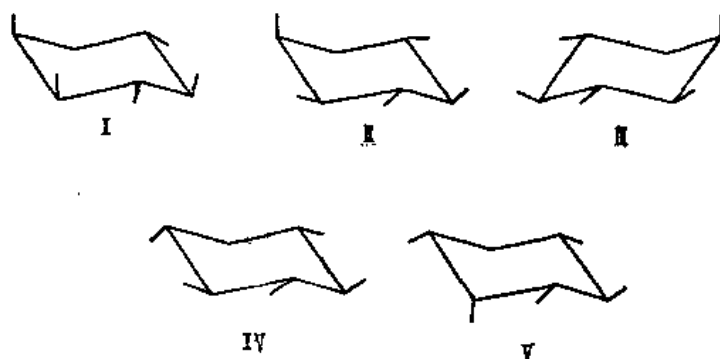


图 4.24 几种环己五醇的构象

在六取代环己烷中, 最典型的两类化合物是六氯化苯(六六六)和肌醇。

六六六的八种异构体列入表 4.8 中。

α -, β -, γ -, δ - 和 ϵ -六氯化苯的分子是椅式的, 以及它们的构象, 都经 X-射线分析确定过。 η - 和 θ -异构体的构象也已通过化学方法推断出来了。由于不直接连接的原子之间的相互作用, α -, β -, γ -, δ - 及 ϵ -异构体的不稳定的构象, 在气态中的浓度等于零。

表 4.8 六氯化苯异构体

异构体	纵行 a 中的间位 Cl—C 直立键数	椅 式 环		纵行 b 中的间位 Cl—C 直立键数
		a	b	
β	0	eeeeee \rightleftharpoons aaaaaa		6
δ	0	aeeee \rightleftharpoons eaaaa		4
α	0	aaeeee \rightleftharpoons eea aaa		2
θ	1	aeaeae \rightleftharpoons ea eaaa		3
ϵ	0	aeeeee \rightleftharpoons eaa eaa		2
γ	1	aaaree (\rightleftharpoons eeeaaa, 相同)		1
η	1	aaaeae (\rightleftharpoons eaeaea, $d \rightleftharpoons l$)		1
l	3	aeaeae (\rightleftharpoons eaeaea, 相同)		3

在异构六氯化苯中, γ -异构体是最常见的, 在 γ -六氯化苯(aaaeee)中, 由于空间效应, 致使 1a, 3a 碳-氯键向外倾斜(图 4.25)。其中大多数键角仅有少许偏差, 而在有直立键氯原子的 C-1, C-2, C-3 间的键角达 123° 。

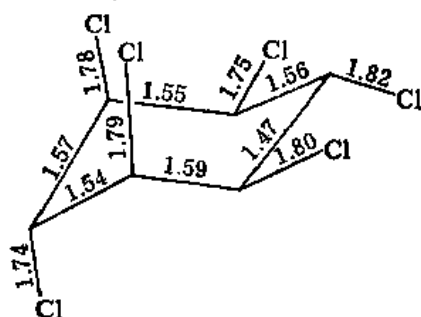
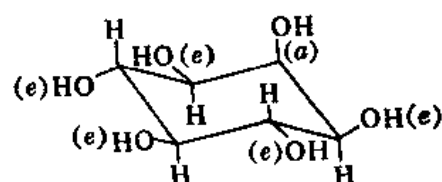
图 4.25 γ -六氯环己烷的空间结构, 图中标出的数字为原子间距离(Å)

图 4.26 外消旋肌醇的构象

六羟基环己烷(肌醇)广泛的分布于动物和植物的组织中, 是环多醇中最重要的一族。肌醇与六氯苯相似, 有八个可分离的空间异构体, 其中一对是有旋光性的对映体。

外消旋肌醇(mesoinositol 或 myoinositol)是自然界分布最广的多醇类的一种, 其构象是 aaaaaa(图 4.26)。

其他有关六氯化苯和肌醇的构象的报导很多, 可参阅有关资料。

(三) 中环

中环(环庚烷至环十烷)的张力比环己烷的大, 至环十一烷以上则张力减小。由小环至中环至大环的张力次序是: $3 > 4 > 5 > 6 < 7 < 8 < 9 < 10 > 11 > 12$, 在小环中, 环丙烷的张力最大; 在中

表 4.9 脂环的燃烧热

环 烷	每个 CH_2 的燃烧热 (千卡/摩尔)	环 烷	每个 CH_2 的燃烧热 (千卡/摩尔)
环丙烷	166.6	环辛烷	158.6
环丁烷	164.0	环壬烷	158.8
环戊烷	158.7	环癸烷	158.6
环己烷	157.4	环十五烷	157.5
环庚烷	158.3		

环至大环中, 环癸烷的张力最大, 处于小环与中环之间的环己烷的张力最小。由脂环的每一个 CH_2 的燃烧热可以确定它们的稳定性, 每一个 CH_2 的燃烧热越大环越不稳定, 反之, 燃烧热越小, 环的稳定性越大。表 4.9 中列举了几个脂环的每一个 CH_2 的燃烧热。

这里, 与小环相比, 环己烷没有键角张力, 它的非键张力也比小环的小, 从而每个 CH_2 的燃烧热低。从环庚烷至环十三烷, 则它们的张力比环己烷的大。在这些中环里不可避免地出现了某些跨环氢原子之间的空间障碍, 因此, 这些环必须采取适当的构象, 扩大键角(大到 118°), 以缩小这种非键张力。这种能量最低的构象体现了键角张力和非键张力两个因素之间的协调。在比十三个碳原子还多的脂环中, 在环的中间的“孔洞”是足够大的, 环是足够柔韧的, 跨环氢原子相互之间不发生干扰, 交替构象容易形成, 因而非键张力减到最小。

张力最小的构象是脂环的优势构象。图 4.27 中表示的分别是环庚烷、环辛烷、环壬烷和环癸烷的优势构象。

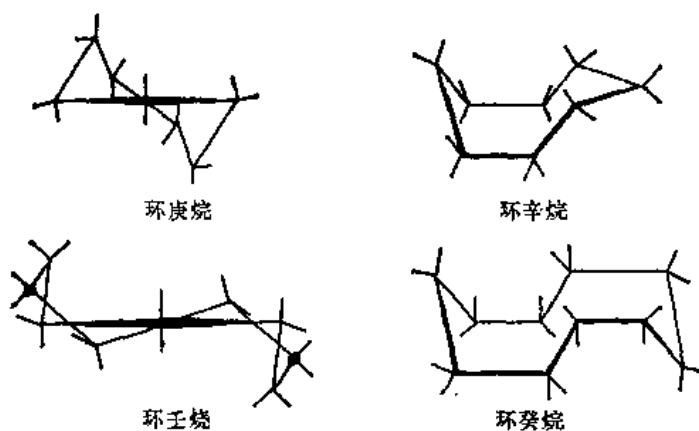


图 4.27 中环的优势构象

(四) 稠环体系

在稠环体系中, 十氢化萘(双环[4.4.0]癸烷)在构象研究中是一类重要的化合物。顺式十氢化萘和相应的反式化合物有很大的差异, 顺式十氢化萘的两个并联碳上的氢原子相对的比较近, 而反式十氢化萘的相应的两个氢原子相对的比较远, 因此顺式的非键张力比较大, 反式的非键张力比较小。就环体系而言, 反式的由环的并联方式不可能翻转, 而顺式的则可以发生构象的翻转(图 4.28)。

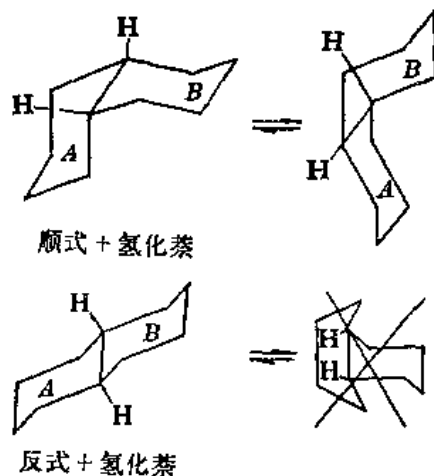


图 4.28 十氢化萘的构象

顺式十氢化萘的燃烧热比反式异构体的高 2.1 千卡/摩尔, 这表明反式十氢化萘比较稳定。检查十氢化萘的结构可以看到: 反式十氢化萘的两个环是通过两个平伏键相互耦合的, 而顺式十氢化萘的两个环是通过一个直立键和一个平伏键相互耦合的。因而, 在反式十氢化萘中, 两个角位氢原子(angular H)都在直立键上, 而在顺式十氢化萘中则一个角位氢原子在直立键上, 另一个在平伏键上。如果十氢化萘的一个角位氢原子被甲基所取代, 形成 9-甲基十氢化萘, 则反式化合物的 9-甲基, 必然对两个环都是在直立键上(图 4.29, I), 而顺式化合物的 9-甲基, 必然对一个环是在直立键上, 而对另一个环是在平伏键上(图 4.29, II)。

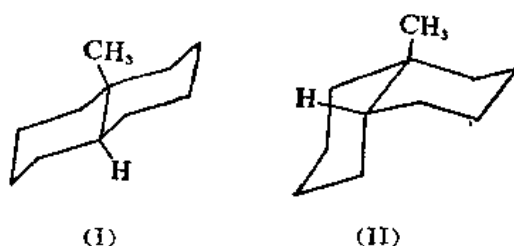


图 4.29 9-甲基十氢化萘

双环[2.2.1]庚烷与反式十氢化萘相似, 是一个刚性分子, 在其中环己烷环是船式构象的(图 4.30)。

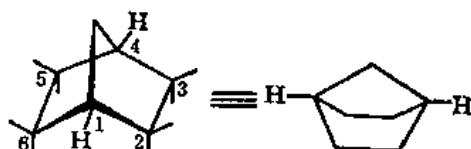


图 4.30 双环[2.2.1]庚烷的构象

可以设想, 如果双环[2.2.1]庚烷以另外一种形式存在, 在其中桥碳原子在 C-1 连接在环己烷环的上面, 在 C-4 连接在环己烷环的下边, 则分子的张力必然很大。只有像在 1,4-顺式的双环[2.2.1]庚烷里那样, 桥碳原子连接在环的一边, 才是稳定的构型, 其中 1,4-是顺式构象的。另一方面, 双环[4.4.1]壬烷的亚甲基桥连接在比较大而且比较柔韧的环上, 这样就存在着两种异构体(图 4.31)。

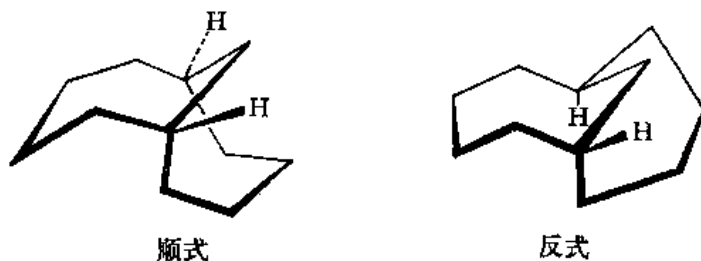


图 4.31 顺式和反式双环[4.4.1]十一烷

三个环己烷环耦合在一起的化合物, 如全氢菲, 是许多天然产物的母体化合物。全氢菲有四个不对称碳原子, 因而可以有六个空间异构式, 其中四个是外消旋体 (cis-syn-trans, cis-anti-cis, cis-anti-trans 和 trans-anti-trans), 两个是内消旋体 (cis-syn-cis 和 trans-syn-trans)。A/B 环或 B/C 环各按 C-13 及 C-14 或 C-11 及 C-12 的氢原子是在同一方向或相反方向而分

别称为顺式或反式。脊骨键 C-12-C-13 的构型,以 C-12 及 C-13 上氢原子在同一方向的,称为 syn,以在相反方向的,称为 anti(图 4.32)。

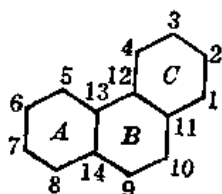


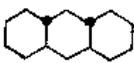
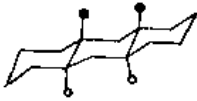

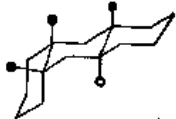

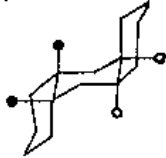
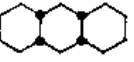
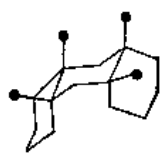

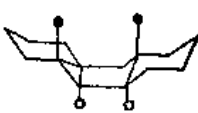
图 4.32 全氢菲

表 4.10 中给出了全氢菲和全氢蒽的结构。

表 4.10 各个全氢菲异构体及全氢蒽异构体间的立体化学
关系及分子中能量的差别

异构体	C—C 键的 <i>e, a</i> 键数	<i>E</i> , 千卡	平 面 式	椅式船式的构象*
全 氢 菲				
<i>t-a-t</i>	4 <i>e</i>	0.8		
<i>t-a-c</i>	3 <i>e</i> , 1 <i>a</i>	3.2		
<i>c-s-t</i>	3 <i>e</i> , 1 <i>a</i>	3.2		
<i>c-a-c</i>	2 <i>e</i> , 2 <i>a</i>	4.8		
<i>c-s-c</i>	2 <i>e</i> , 2 <i>m-a</i> *	7.2		
<i>t-s-t</i>	4(<i>e-b</i>)*	>5.6		

表 4.10(续)

异构体	C—C键的 e, a 键数	E , 千卡	平 面 式	椅式船式的构象*
全 氢 蒽				
$t-s-t$	$4e$	0		
$c-s-t$ ($t-a-c$)	$3e, 1a$	2.4		
$c-a-c$	$2e, 2a$	4.8		
$c-s-c$	$2e, 2ma^*$	6.4		
$t-a-t$	$4(e-b)^*$	>5.6		

* \bullet 表示碳环并联处氢在分子平面之上, \circ 表示氢在分子平面之下。

* $m-a$ 表示间位 α 键; ($e-b$)表示船式构象的 e 键。

在全氢菲系列中, $t-s-t$ 构象的中间的 B 环不能成为椅式。这里, 两个邻近的 α 键在环的两面与环垂直, 不可能形成环的反式并联。因而, $t-s-t$ 只能成为一个椅-船-椅的形式, 其中 A 环及 C 环系藉船式的四个 e 键($e-b$) 和 B 环相并联。这种构象当然不如 $c-s-t$ 稳定。表 4.7 中所列全氢蒽的构象 $t-a-t$ 的情况也是相似的。

并联环己烷的稳定性和其构象是密切关联的。全氢菲的各种构象的稳定性次序可排列如下: $t-a-t(4e) > t-a-c$ 及 $c-s-t(3e, 1a) > c-a-c(2e, 2a) > c-s-c(2e, 2ma)$; $t-s-t(4[e-b]) < t-a-c$ 及 $c-s-t$ 。同样地, 根据构象分析可以推断全氢蒽的构象稳定性次序如下: $t-s-t(4e) > c-s-t (= t-a-c, 3e, 1a) > c-a-c(2e, 2a) > c-s-c(2e, 2ma)$; $c-s-t(3e, 1a) > c-a-c(4[e-b])$ 。

在这两系列化合物中, 最稳定的异构体都是含有 e 键最多的 ($t-s-t$ 全氢蒽和 $t-a-t$ 全氢菲)。表中数据(E)相对地把最稳定的全氢蒽的能量规定为零, 全氢菲中最稳定的 $t-a-t$ 全氢菲的能量比最稳定的 $t-s-t$ 全氢蒽的高 0.8 千卡/摩尔。在 $c-s-c$ 全氢菲及 $c-s-c$ 全氢蒽中, B 环上有两个间位直立碳-碳键, 在 $t-s-t$ 全氢菲及 $t-a-t$ 全氢蒽中, B 环是船式的, 因而这些异构体的张力最大。

在甾族化合物中, 除 D 环为五碳环外, A, B 和 C 环结合成菲烷的形式。在胆甾烷(cholestane)中, 所有各环 A 与 B , B 与 C 和 C 与 D 都以反式相并联, 这样的骨架相当平展。在粪甾烷(copropane)中, 则 A 与 B 以顺式并联, B 与 C 及 C 与 D 以反式并联, 故分子在 A 与 B 处较为宽厚

(图 4.33)。

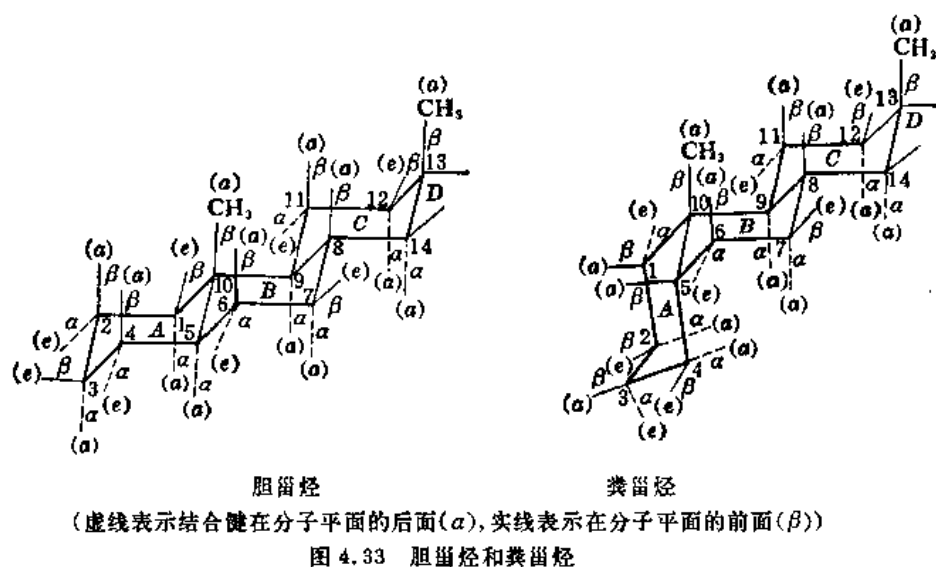


图 4.33 胆甾醇和粪甾醇

在胆甾醇和粪甾醇的衍生物中, 羟基在 β 位置以平伏键结合的胆甾醇(cholestanol)比羟基在 α 位置以直立键结合的胆甾-3 α -醇(cholestan-3 α -ol)稳定; 羟基在 β 位置以直立键结合的粪甾醇(coprostan-3 β -ol)比羟基在 α 位置以平伏键结合的粪甾-3 α -醇(coprostan-3 α -ol)活泼。这再一次表明在一定分子部位上占平伏键位置的基团比在同一部位而占据直立键位置的同样基团要稳定(图 4.34)。

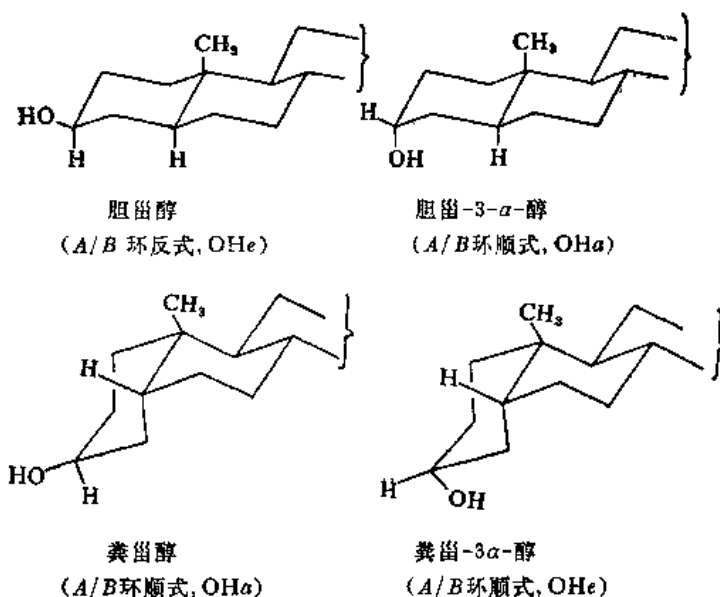


图 4.34 异构胆甾醇和粪甾醇的构型和构象

(五) 环烯

最小的环烯是由一对 sp^2 杂化碳原子, 一个 sp^3 杂化碳原子和四个氢原子组成的环丙烯(图 4.35)。环丙烯是个已知化合物, 但是它的张力比环丙烷还要大, 因此, 它的热力学稳定性较差, 化学活泼性较高。比较大点的环烯(例如: 环丁烯、环己烯、环辛烯、环癸烯等)都是可以存在的。

在小环烯中,双键阻碍了分子的柔韧性。因而环丙烯和环丁烯是平面的,环戊烯和环己烯是接近平面的,比相应的环烷还要更接近平面(图 4.35)。

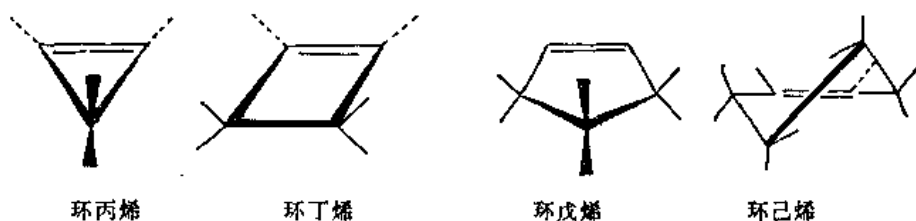


图 4.35 环烯的假三维空间图

由于乙烯键的存在,环己烯中有四个碳原子必然在同一平面里,其他两个碳原子则处于半椅式结构(图 4.36),从而键的方向变为假平伏(e')或假直立(a')。在3,4,3,5和3,6双取代环己烯中, $e'e'$ 型异构体(或 $e'e'$ 型)比较稳定(3,4:反式;3,5:顺式;3,6:反式)。

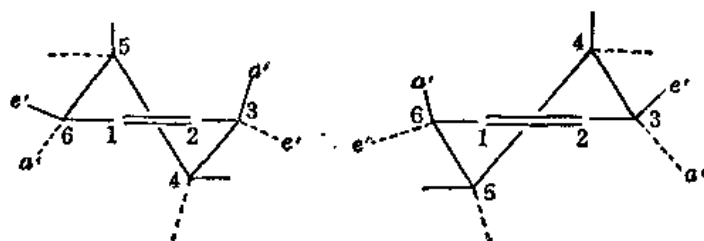


图 4.36 环己烯的构象

在1,6-二取代环己烷中,双键碳原子上的取代基与C-6上的平伏的取代基接近重叠,存在着空间障碍,而C-6上的直立取代基则障碍作用比较小,成为有利的位置(图 4.37)。

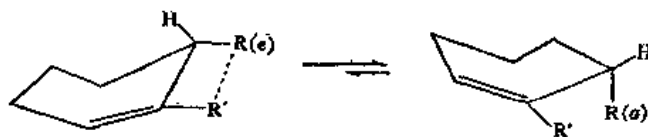


图 4.37 1,6-二取代环己烯

由两个碳跨双键的反式位置结合将给予分子很大的张力,以致这样的分子是不能存在的。但是,六个或者比六个还多的碳原子跨双键的反式位置形成反式环烯还是可能的。反式环辛烯是相对稳定的,旋光性的反式环辛烯,在 61°C ,放置七天也不发生消旋现象(图 4.38)。更高的同系物,如反式环癸烯,则环比较柔韧,其光学活性体只有瞬间的寿命。另外一方面,比较小一些的环如反式环庚烯,则曾作为活泼中间体“捕集”过,但其寿命很短,很快就转变为比较稳定的化合物。

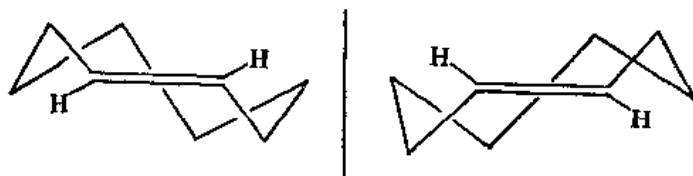
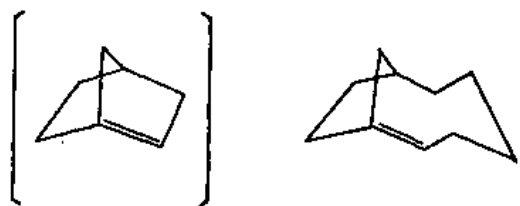


图 4.38 反式环辛烯的对映异构体

在桥头位置有双键的桥环双环化合物也受到限制。例如,双环[2.2.1]庚烯-1(2)[图 4.35, (I)]就是一个张力很大的结构,不能存在。但是,比较大、比较柔韧的稠环双环,如双环[5.2.1]

癸烯-1; 就是可以存在的[图 4.39, (II)]。



(I) 双环[2.2.1]庚烯-1

(II) 双环[5.2.1]癸烯-1

图 4.39 含有桥头双键的双环烯

一般, 在含有以反式连接桥头双键的双环体系里, 如果组成环的碳原子比八个少, 则体系的张力太大, 离析不到。如果反式双键包含在九员环中, 则该化合物比较稳定, 可以离析出来。

参 考 资 料

- (1) Eliel, E. L., N. L. Allinger, S. J. Angyal, and G. A. Morrison, "Conformational Analysis", Wiley, New York, 1965.
- (2) C. D. Gutsche and D. J. Pasto, "Fundamentals of Organic Chemistry", Prentice-Hall, New Jersey, 1975.
- (3) W. J. le Noble, "Highlights of Organic Chemistry", Marcel Dekker, Inc., New York, 1974.
- (4) J. March, "Advanced Organic Chemistry", 2nd, Ed., McGraw-Hill, New York, 1977.

第五章 取代基效应

取代基对与之相连接的相邻原子的影响主要通过两个途径：(a) 诱导效应——通过 σ 和 π 键传递的吸电子或给电子效应，(b) 共轭效应——通过 π 键传递的吸电子或给电子效应。其他取代基效应是通过空间作用的场效应，以及由于取代基的大小或形状而引起特殊张力的位阻效应。

I. 诱导效应

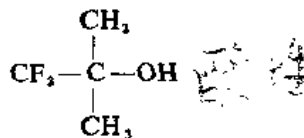
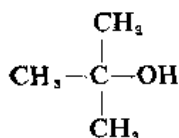
在双原子分子中，两个不同的原子形成的键，由于这两个相互结合的原子电负性不同，因而对于这两个原子，电子密度分布是不平均的，在它们之间形成的键是有极性的。在多原子分子里，这种极性，不仅存在于这两个相互结合的原子之间，而且还影响着分子中不直接结合的部分。这种取代基的影响沿着分子中的键（ σ 和 π 键）传递，引起分子中电子密度分布不平均，而且依取代基的性质（特别是它对氢的电负性比较）所决定的方向而“转移”的效应，叫作诱导效应。

诱导效应的一个典型的例子是当乙酸的 α -氢原子被氯原子取代以后，提高了乙酸的酸性强度，氯原子取代得越多，则取代乙酸的酸性强度越大。表 5.1 列出了乙酸、氯乙酸、二氯乙酸和三氯乙酸的 pK_a 值。

表 5.1 诱导效应对酸性强度的影响

羧 酸	pK_a
CH_3COOH	4.76
$ClCH_2COOH$	2.86
$Cl_2CHCOOH$	1.29
Cl_3CCOOH	0.65

诱导效应的另外一个明显的例子就是 1, 1-二甲基乙醇和 1, 1-二甲基-2, 2, 2-三氟乙醇。



醇类化合物如 1, 1-二甲基乙醇本为中性化合物，但是甲基上三个氢原子被氟原子取代以后，由于氟的强的吸电子效应，使得 O—H 键的极性发生了变化，结果，1, 1-二甲基-2, 2, 2-三氟乙醇容易失掉质子，呈显酸性，可以从碳酸盐里置换碳酸。

由一系列取代乙酸的电离常数，可以清楚地看到电离常数的大小和诱导效应的方向以及强弱是密切关联的。在具有通式 $Z-CH_2CO_2H$ 中，吸电子取代基的吸电子性愈强，则取代酸的酸性愈强，而拒电子取代基的拒电子性愈强，则取代酸的酸性愈弱（表 5.2）。

表 5.2 $Z-CH_2CO_2H \rightleftharpoons Z-CH_2CO_2^- + H^+$
的电离常数 (pK_s 值)

比 CH_3CO_2H 强的酸		比 CH_3CO_2H 弱的酸	
Z	pK_s	Z	pK_s
$-NO_2$	1.68	$-CH_3^{\oplus}$	4.88
$-N^+(CH_3)_3$	1.83	$-C(CH_3)_3$	5.05
$-CN$	2.46		
$-F$	2.66		
$-Cl$	2.86		
$-Br$	2.86		
$-I$	3.12		
$-OH$	3.83		
			参考酸: $pK_{CH_3CO_2H} = 4.76$

测定取代基的诱导效应, nmr 谱也是一个有利的方法。在 nmr 谱中, 质子去屏蔽 (亦即低磁场位移) 的程度与围绕质子的电子密度密切关联, 而围绕质子的电子密度和取代基的吸电子或给电子效应是密切关联的。因而, nmr 化学位移就表明了取代基的诱导效应 (表 5.3)。

表 5.3 $Z-CH_3$ 中甲基氢 nmr 谱的化学位移

Z	δ	Z	δ
$-NO_2$	4.28	$-N(CH_3)_3$	2.2
$-F$	4.26	$-I$	2.16
$-OH$	3.47	$-COCH_3$	2.1
$-Cl$	3.05	$-CO_2H$	2.07
$-Br$	2.68	$-CN$	2.0
$-SH$	2.44	$-CH_3$	0.9
$-C_6H_5$	2.3	$-H$	0.23

取代基的诱导效应也明显地反映在取代衍生物的偶极矩上。简单烷烃, 如甲烷、乙烷及其他直链烷烃的偶极矩等于零 ($\mu = 0$); 不对称的支链烷烃的偶极矩很小, 如 $(CH_3)_3CH$, $\mu = 0.49D$; 而在烷烃的氢原子被取代以后, 则分子的极性发生变化, 表 5.4 中列举几种烷烃衍生物的偶极矩。

表 5.4 个别取代烷烃的偶极矩

化 合 物	$-Cl$	$-OH$	$-CN$	$-NO_2$	$-CO_2H$
CH_3X	1.86, 1.92	1.69	3.94	3.54	0.77
CH_3CH_2X	2.01, 2.05	1.70	4.02	3.58	0.80
$CH_3(CH_2)_2X$	2.04, 2.01	1.64	4.05	3.57, 3.67	0.85
$CH_3(CH_2)_3X$	2.12	1.66	4.05	3.55	0.87

① 在气相测定的结果表明: 丙酸的酸性强度比乙酸的大。而在溶液中测定, 则乙酸比丙酸强。丙酸在溶液中酸性强度降低, 或许不是由于甲基的电子效应, 而是由于与 $CH_3CO_2^-$ 相比, 羧基负离子 $CH_3CH_2CO_2^-$ 的溶剂化作用受到了比较大的空间抑制作用。烷基根据反应的需要, 可以表现为弱的给电子的基团, 也可以表现为弱的吸电子的基团。其本身在对电子的要求上基本上是中性的。

诱导效应沿着原子链由近而远地依次传递, 其影响则愈远愈小, 经过三个原子以后, 则已属极微。由表 5.5 中数据可以看出卤原子距羧基愈远, 其影响愈小。

表 5.5 个别 $X-(CH_2)_nCO_2H$ 的 $\log K_a$

化 合 物	分 子 式	$10^5 \times \log K_a$
α -氯代乙酸	$ClCH_2CO_2H$	-2.8
β -氯代丙酸	$Cl(CH_2)_2CO_2H$	-4.0
γ -氯代丁酸	$Cl(CH_2)_3CO_2H$	-4.5
α -溴代乙酸	$BrCH_2CO_2H$	-2.9
β -溴代丙酸	$Br(CH_2)_2CO_2H$	-4.0
γ -溴代丁酸	$Br(CH_2)_3CO_2H$	-4.6

II. 场 效 应

场效应是分子的相互作用的部分通过空间传递的电子效应。在大部分分子中场效应和诱导效应同时而且在同一个方向起作用, 因而它们的作用是很难区别开的。一般, 把场效应和诱导效应作为极性效应考虑在一起。从某些适当的分子如邻卤代苯丙炔酸可以看出场效应是有意义的, 而且其作用的方向是和诱导效应的方向相反的(图 5.1)。

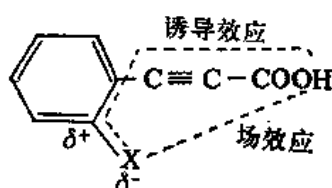


图 5.1

当 X 为卤素时, 诱导效应的作用是提高酸性强度, 而 $C-X$ 的场效应是降低酸性强度。和间或对卤代酸相比, 邻卤代酸是一个比较弱的酸, 这就表明了场效应的作用⁽¹⁾。

III. 共 轭 效 应

共轭效应是存在于共轭体系中的一种极性(静态的)和极化(动态的)现象, 是一个分子在“静止”状态以及在微扰状态(例如在反应过程中的)的特性。共轭效应和诱导效应相似, 引起分子中电子密度分布不平均(电子对的共享不均等); 而与诱导效应不同的是共轭效应是有效地通过 π 键传递的, 而且随产生影响的基团和分子中受到影响的部分之间的距离增加而降低的速度不那么快。共轭效应在体系的物理性质和化学行为上都是有所反映的。兹分别概述如下:

(一) 在物理性质上的反映

(1) 偶极矩 比较饱和的醛、腈和相应的醛基、腈基位于多键碳原子上的不饱和化合物的偶极矩(表 5.6), 可以看出这些不饱和化合物的偶极矩比相应的饱和化合物的偶极矩高。

另一方面, 比较饱和卤素衍生物和相应的卤素位于多键碳原子上的不饱和卤素衍生物, 可以看出饱和卤素衍生物的偶极矩高得多(表 5.7)。

表 5.6 个别饱和醛、腈和相应的不饱和化合物的偶极矩

偶极矩(D) \ X	-CHO	-CN
R		
CH ₃ CH ₂ -	2.49	4.04(气体), 3.57(溶液)
CH ₂ =CH-	2.88	3.88
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	2.57	4.05
CH ₃ CH=CH-	3.67	4.45

表 5.7 个别饱和卤素衍生物和相应的不饱和化合物的偶极矩

偶极矩(D) \ X	Cl	Br	I
R			
CH ₃ CH-	2.05	2.09	1.70
CH ₂ =CH-	1.66	1.48	1.26
CH≡C-	0.44	0	
C ₄ H ₉ CH ₂ CH ₂ -	(2.12)	(2.16)	(2.09)
C ₄ H ₉ CH=CH-	1.23	1.06	0.75
C ₅ H ₁₁ CH ₂ CH ₂ -	(2.12)	(2.16)	(2.09)
C ₅ H ₁₁ CH=CH-	1.27	1.05	0.80

卤素、醛基、氰基等都是电负性的,但是为什么卤素与不饱和碳原子结合的共轭体系和醛基、氰基等与不饱和碳原子结合的共轭体系在偶极矩上的表现不一致呢?为什么卤素位于多键碳原子的卤代烯和卤代炔属衍生物的偶极矩比相应的饱和卤代物的偶极矩小呢?这些现象都是不能从诱导效应得到满意的解释的。

卤代烷的偶极矩,由于卤素的不同而形成的区别极微,在 1.9 与 2.1 之间。因此,在这些化合物中,偶极矩之大小基本上决定于 C—X 键上的诱导效应。但是如果只有一种诱导效应存在,则卤代乙烯、卤代乙炔等的偶极矩应该由于 π 键的高度的可极化性而变得比相应的乙烷衍生物的偶极矩高,而不会反而更低;相似地,含卤素的和含醛基、氰基的共轭体系在偶极矩上的表现也不会不一致。

显然,这里共轭效应在起着主导作用。

共轭效应可以解释为 π 电子的高度活动性的结果, π 电子的转移可以发生于整个体系中,但其转移的方向则决定于共轭体系的组成原子或原子团的性质,以及其组成形式。

用弧形箭头表示 π 电子的转移,同时以 π 电子转移的方向为箭头的方向,则在丙烯醛分子中 C=C 和 C=O 的共轭,和在氯乙烯中氯原子的未共用电子对与 π 键的共轭,可用下列方式表示之(图 5.2)。

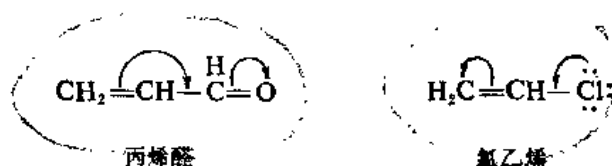


图 5.2

在丙烯醛中,由于高度活动性的 π 电子沿着共轭链向氧原子转移,因而分子的偶极矩比相应的饱和醛的高。

在氯乙烯分子中,卤素的未共用电子对与烯键 π 电子共轭,电子密度向着离开卤素的方向转移,因而分子的偶极矩比氯乙烷的小。

(2) 分子折光率 非共轭体系的分子折光率,实验值和由一系列原子和键的折光当量加和而得的计算值是一致的——分子折光率的加和性。一般含共轭体系的开链分子的分子折光率都比计算数值大。这种共轭体系的特性表现,通常叫做光学超加作用。表 5.8 中列举几种含共轭体系和仅含孤立双键的化合物的分子折光率的实验值和由折光当量的加和而得的计算值。

表 5.8 个别共轭体系和非共轭体系的分子折光率

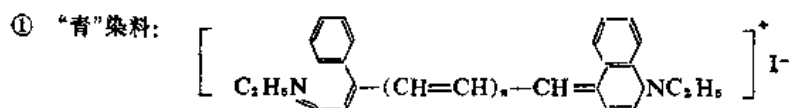
化 合 物	由折光当量所得计算值 (M_D')	实验值 (M_D)	差 ($\Delta M_D = M_D - M_D'$)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	28.97	28.85	-0.12
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	28.97	30.73	+1.78
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	28.50	30.99	+2.49

(3) 吸收光谱及体系的颜色 吸收光谱起源于分子吸收辐射能而引起电子能级的改变,因此分子光谱吸收区波长愈长者,其电子的激发能愈低。多烯共轭体系光谱吸收区波长随共轭链的增长而转向波长更长的区域。共轭链愈长,分子中电子激发能愈低(表 5.9)。

表 5.9 个别共轭体系的特性紫外吸收区域

体 系	化 合 物	$\lambda_{\text{最高}}(\text{nm})$
$(\text{C}=\text{C})_2$	丁二烯-1,3	217
	己三烯-1,3,5	247.5
$(\text{C}=\text{C})_4$	辛四烯-1,3,5,7	257.5
		267.5
		268
		278
$(\text{C}=\text{C})_6$	维生素甲	290
		304
		328

在“青”染料^①绵长的共轭体系中,末端两个氮原子的化学性质完全相同,因此其价状态也完全一致。这样,在“青”色素分子中 π 电子密度高度平均化的结果,体系中单键和双键之间的差别几乎完全消除,“青”色素在长波部分中的吸收区域也随分子中共轭链的增长而转向波长更长的区域(图 5.3)。



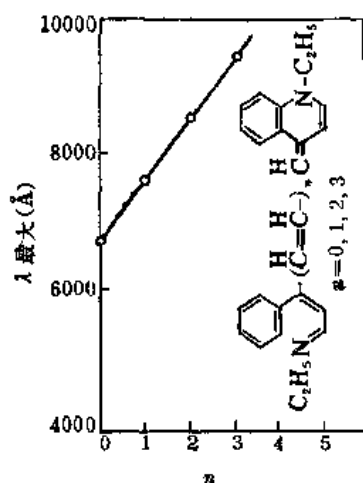


图 5.3 波长-多乙烯的烯键数

当吸收光谱在可见光(约 4000~7500Å)区时,则分子呈现颜色(表 5.10)。

表 5.10 吸收光谱波长与物质的颜色

波 长 (Å)	吸收光带颜色	所见的颜色
4000~4350	紫	黄绿
4350~4800	蓝	黄
4800~4900	绿蓝	橙
4900~5000	蓝绿	红
5000~5600	绿	紫
5600~5800	黄绿	紫(淡)
5800~5950	黄	蓝
5950~6050	橙	绿蓝
6050~7500	红	蓝绿

共轭体系愈长,则其光谱吸收区波长愈长,颜色也愈深。

(二) 在化学行为上的反映

(1) 酸碱性 在羧酸分子中羟基氧原子的未共用电子对与C=O键的 π 电子共轭,结果O—H键的极性增大,比较容易离解,同时在形成的羧基负离子中,氧原子上的负电荷与C=O π 电子共轭,电子密度平均化,提高了负离子的稳定性(图 5.4)。这样,羧酸分子具有酸性。

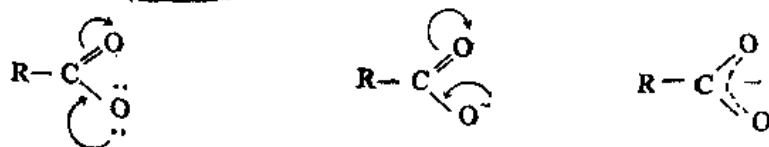


图 5.4

相似地,烯醇式 1,3-二酮也具有微弱的酸性(图 5.5)。



图 5.5

比较间硝基苯酚($pK_a=8.40$)和对硝基苯酚($pK_a=7.14$)的酸性强度可以看出对位异构体

的酸性比间位异构体的强 10 倍多。这里,在对硝基苯酚里,硝基 π 电子、苯环 π 电子和氧原子的未共用电子对共轭,因而硝基的吸电子性,通过苯环共轭地传递到羟基(图 5.6 A),而在间位的硝基对于羟基的影响,由于其相互位置的关系,则不能共轭地,而只能诱导地传递给羟基。直至离解以后,形成的对位负离子可以被负电荷共轭地离域到硝基上所稳定化(图 5.6 B),而这种稳定的共轭形式,在间位负离子中,是不可能的。

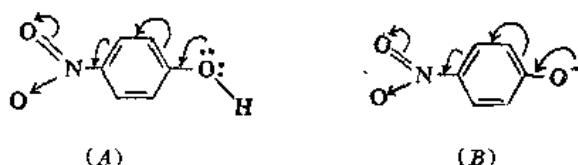


图 5.6

在乙酰胺分子中, N 原子的未共用电子对与 $C=O$ 键的 π 电子共轭。分子中电子密度的分布决定于 O 原子和 N 原子在电子亲和力方面与过渡到正离子状态的能力方面的竞争 (图 5.7), 因而氨基的碱性减弱, 酰胺呈中性。

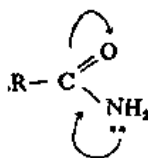


图 5.7

另外一个决定于共轭效应的明显的例子是图 5.8 中所示的双环环胺酮的结构。如果不考虑共轭效应,可能会以为这个化合物具有胺和酮的特性。而实际上,这个化合物没有胺的碱性,不发生羰基的一般反应,表现为一个酰胺。显然,这种化合物的酰胺性质是为共轭效应所决定的。这里 N 原子的未共用电子对和 $C=C$ 键以及 $C=O$ 键的 π 电子共轭,形成了一个“同”酰胺体系。

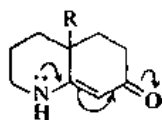


图 5.8

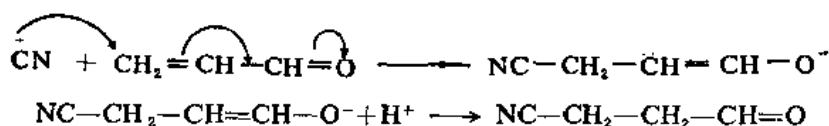
(2) 加成反应 含有多键的化合物,如乙烯及其简单衍生物由于其 π 电子云的活动性而具有给电子性,从而可以与吸电子试剂(如 Cl_2 , Br_2 , BF_3 等)发生反应,而不能与给电子试剂(如氨、酸性亚硫酸钠等)发生反应;醛类则相反,具有典型的吸电子性,可以与 NH_3 , CN^- 离子等加合。但是,某些共轭体系如 $CH_2=CHCHO$ 里的 $C=C$ 键,随着进攻试剂性质的不同,有时表现为吸电子的,可以与 $NaHSO_3$ 加合,也有时表现为给电子,可以与 Cl_2 加合。丙烯醛的这种特性决定于体系中的共轭效应。如图 5.9 中所示,羰基的吸电子性共轭地传递给烯键,从而降低了烯键上的电子密度。



图 5.9

这样,当给电子试剂如 HCN 袭击时,丙烯醛的 C-4 就可以和试剂的 CN 部分结合,表现为吸电

子的。

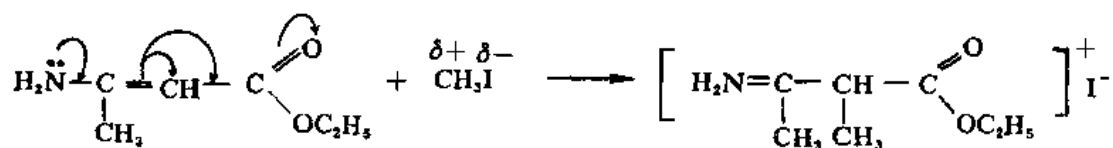


又如, 含有由某一个原子的未共用电子对和双键 π 电子共轭的体系 ($\ddot{\text{X}}-\text{Y}=\text{Z}$) 可以发生 1, 3-加成作用。1, 3-加成作用的发生与 $\ddot{\text{X}}$ 原子的影响和共轭体系 π 电子的活动性是相关联的。体系中的共轭效应可如图 5.10 所示。



图 5.10

例如, 3-氨基丁烯-2-酸乙酯和 CH_3I 发生 1, 3-加成作用, 形成 2-甲基-3-亚氨基丁酸乙酯氢碘酸盐:



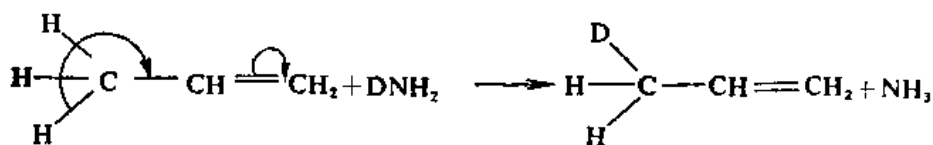
IV. 超共轭效应

许多实验数据表明烷基正离子的稳定性由 $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ 至 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$ 至 CH_3CH_2^+ 至 CH_3^+ 依次降低。对于这种情况, 目前的解释是 $\text{C}-\text{H}$ 键和 $\text{C}=\text{C}$ 键 (包括苯环在内) 相似, 可以离域, 以补偿带正电荷的碳原子的电子贫乏性。这种 $\text{C}-\text{H}$ 键的 σ 电子离域的现象叫做超共轭现象。

在这样的体系中, $\text{C}-\text{H}$ 键的强度是有所降低的。叔丁基正离子中的 $\text{C}-\text{H}$ 键确是比异丁烷中的 $\text{C}-\text{H}$ 键弱。测定碳正离子的稳定性的结果表明 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ 大致相同, $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2^+$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$ 大致相同, 这就导致一般的稳定性次序: $\text{ArCH}_2^+ \simeq (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ > \text{C}=\text{C}-\text{CH}_2^+ \simeq (\text{CH}_3)_2\text{CH}^+ > \text{CH}_3\text{CH}_2^+ > \text{CH}_3^+$ 。显然, 与碳上正电荷共轭的 $\text{C}-\text{H}$ 键愈多, 碳正离子愈稳定。

具有超共轭效应的另外一种体系就是包含 σ, π 共轭的分子。

例如, 在丙烯分子中, 如在下列反应式中所示的, 甲基上的氢原子发生的质子化作用。丙烯的甲基氢原子, 在液体重氢氨介质中, 对重氢的置换, 表明超共轭效应决定了甲基氢原子的活泼性。



超共轭效应也表现在羰基化合物 α -碳原子上的氢原子在取代反应里的活泼性 (图 5.11)。

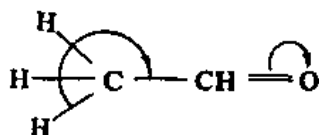
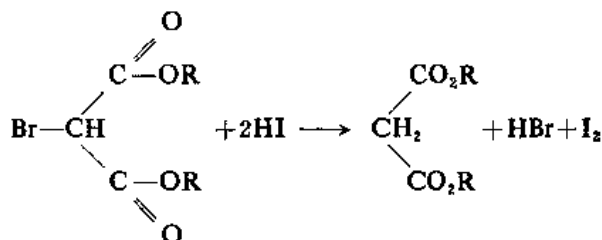


图 5.11

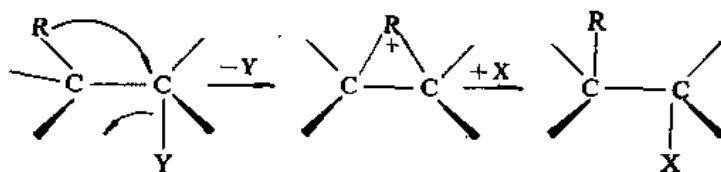
超共轭效应特别明显地表现在溴代丙二酸二乙酯的取代反应里。有机化合物中的 Br 原子照例是负性极化的，在取代反应里 Br 离解为 Br^- 离子的形式。但在溴代丙二酸二乙酯中，溴原子变为正性极化。因此，当与碘化钾的酸化溶液相互作用时，离析出碘：



总之，超共轭效应是 σ 电子离域的反映。但是，必须注意的是 σ 电子离域并不意味着“键的位移”。全部电子组成一个统一的体系，而其中每一个电子，严格地说，都有或大或小的几率出现于分子所占体积中。但是，分子中电子密度，总是依循原子的特性、价键状态和分子结构而分布的。

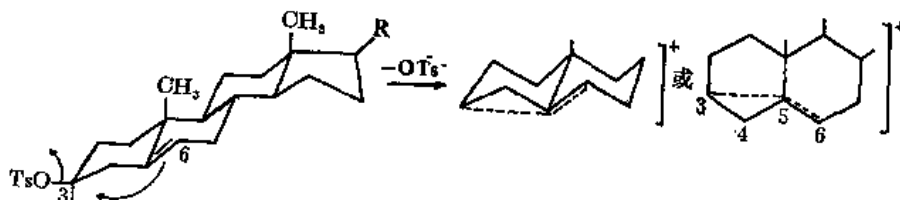
V. 同共轭效应

前边谈到的共轭效应涉及的只是 $\pi-\pi$ 或 $\sigma-\pi$ 体系。反应历程研究表明“邻近基团参与”(neighboring group participation)或“邻近协助”(anchimeric assistance)⁽²⁾ 在反应进行的过程中确实在起着重要的作用。这里，一个邻近基团，最常见的是在 β -位置的基团，通过形成一个多少有一些稳定性的中间体来促进反应进行⁽³⁾。



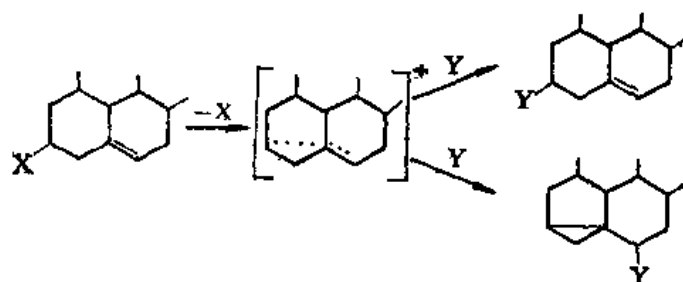
如果形成的中间体是碳正离子，这个离子就叫作非经典碳正离子。

胆固醇的对甲苯磺酸酯离解形成的有机正离子是一个具有邻近烯基的非经典正离子⁽⁴⁾。



这里，在过渡状态中，正电荷离域化，在 C-3 和 C-5 之间形成“部分”价键，在 C-5 和 C-6 之间价键减弱，其结果是加强了有机正离子的稳定性，这就有利于中间体的形成，从而提高了这类衍

生物的离解速度。在嗜核试剂袭击 C-3 或 C-6 时形成的产品构型不变也应归因于这种非经典正离子⁽⁴⁾。



在共轭理论中, 烯丙基正离子是一种经典正离子(图 5.12)。



图 5.12

而 β -烯丁基正离子, 则可以看作是一个亚甲基插入在正离子中心和 π 键之间的紧接着的一个同系物。这种比拟导致把 β -烯丁基正离子叫作“同烯丙基正离子”⁽⁴⁾(图 5.13)。

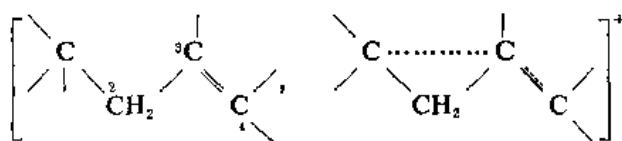


图 5.13

在同烯丙基体系中, C-1 和 C-3 之间的相互作用可以考虑为 C-3 和 C-4 之间的 π 电子云离域到 C-1 上的空轨道(图 5.14)。

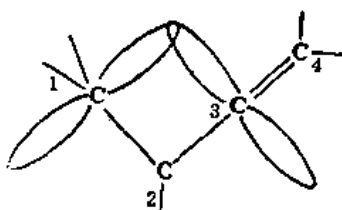
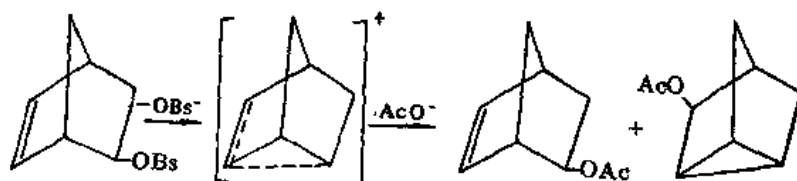


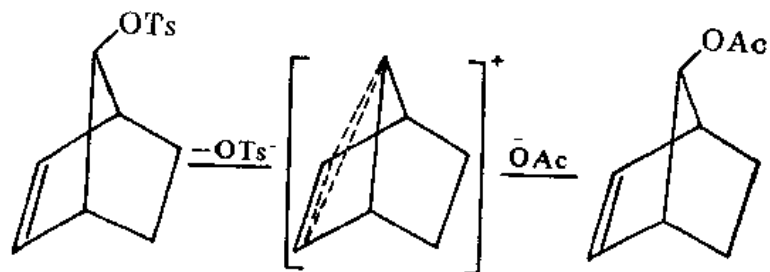
图 5.14

这样, 具备适当的几何构型, 电荷就可以跨过一个饱和的基团离域化^(5,6)。

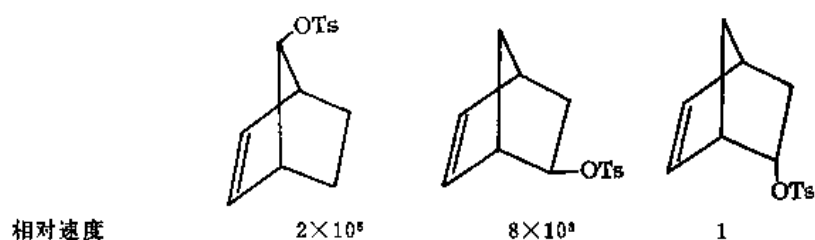
在许多双环体系中也曾经观察到过这种情况^(5,6)。例如, 对溴苯磺酸原冰片烯酯的外式化合物的乙酰基取代反应速度比内式异构体(OBS 向下)的快得多(速度比为 $10^4:1$), 而且外式化合物只给予外-5-乙酸酯和乙酸原三环萜酯(nortricyclyl acetate), 但是没有内-5-乙酸酯。



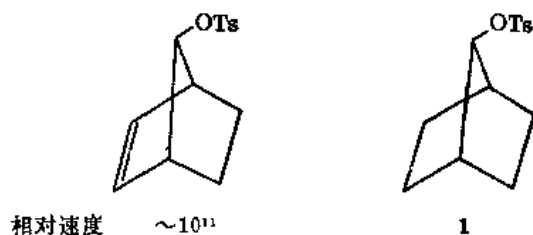
对溴苯磺酸原三环萜酯在乙酸解反应也形成同样的产品混合物。这里, $\beta\pi$ 电子的邻近协助促使 OTs^- 离子脱掉的结果提高了外式对溴苯磺酸原冰片烯酯的活性; 而在相应的内式异构体中, OTs 基团阻拦了这种邻近基团效应。反式对甲苯磺酸-7-原冰片烯酯的乙酸解表明 其中通过非经典共轭的邻近协助还要更大。



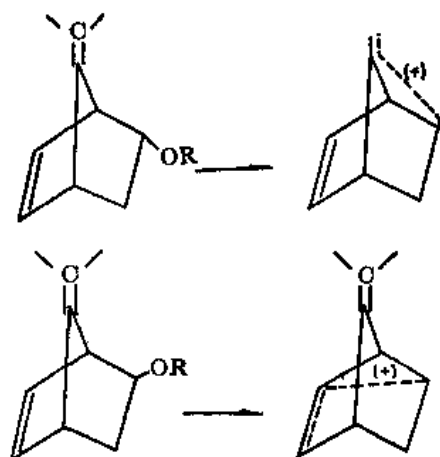
这些化合物的相对乙酸解速度是:



比较不饱和和饱和化合物的反应活性可以进一步看出邻近效应, 例如:



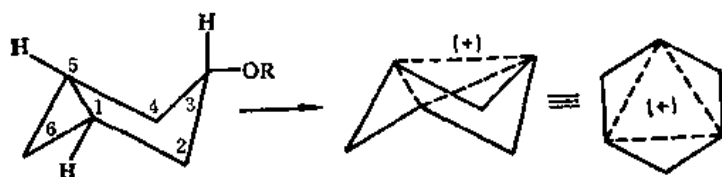
同共轭体系的形成和化合物的几何构型是密切关联的。下列两个化合物分别形成两种互不相同的正离子表明了形成同烯丙体系必需的几何构型。



这两个化合物溶剂解形成不同的产品, 其中各自情况都体现了邻近协助和反应的立体专一性, 但是反应是分别通过明显不同的非经典正离子进行的⁽⁷⁾。这样, 这两个同烯丙体系是交错共轭的,

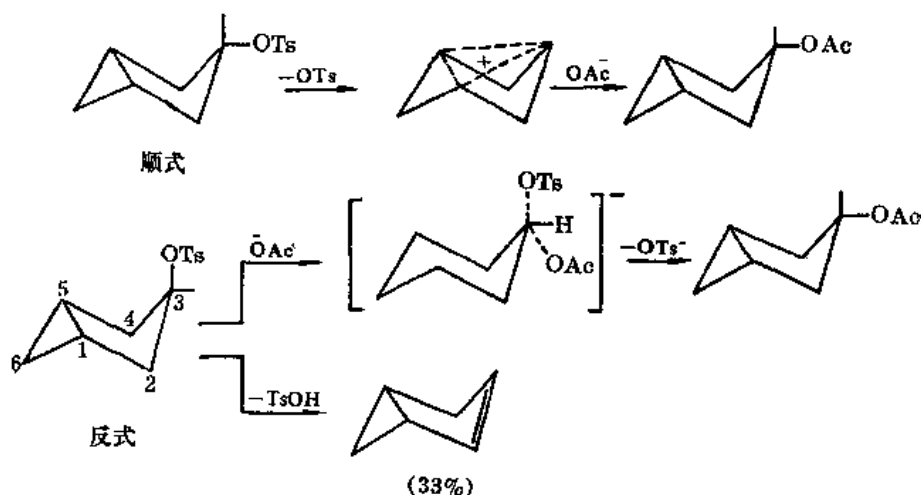
并且是互不相同的。

为了得到一个可以形成对称的非经典碳正离子的分子, Winstein 和 Sonnenberg⁽⁸⁾ 合成了下列 3-双环[3.1.0]己醇衍生物。



这些双环己烷衍生物具有椅式构象, 其中环戊烷环是“封套”形的。这样, 在 C-3 上的基团可以是直立的也可以是平伏的。

以下三个类型的反应对于顺式对甲苯磺酸-3-双环[3.1.0]己酯通过非经典碳正离子进行反应, 而相应的反式异构体则不然的观点提供了有利的支持⁽⁸⁾。首先, 顺式对甲苯磺酸-3-双环[3.1.0]己酯的乙酸解速度大约为相应的反式异构体的 30 倍, 而且前者化合物给予定量产量几乎纯的顺式产品(保持构型不变), 而反式化合物则形成顺式产品和 33% 的烯烃。



其次, 反式异构体的乙酸解反映没有特殊的盐效应, 而在顺式化合物的反应混合物里加入盐则反应速度显著地提高。这种情况表明反式异构体的形成的过渡状态的极性比反式异构体本身的大不了多少。但是顺式化合物形成的过渡状态的电荷比顺式化合物本身要多得多。最后, 3-重氢代化合物的乙酸解表明在反式异构体形成的产品里几乎没有重氢转位, 而在顺式化合物形成的产品里重氢平均分布在 C-1, C-3 和 C-5 上。这些实验结果和以上所述的顺式对甲苯磺酸 3-双环[3.1.0]己酯和相应的反式异构体的反应程序是完全一致的。由于顺式化合物形成的中间体碳正离子和环丙烯正离子(图 5.15)相似, 因而前者正离子称为三同环丙烯正离子⁽⁹⁾。

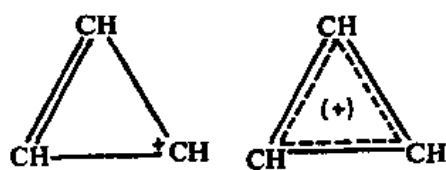


图 5.15

这种同共轭效应对所涉及的中间体碳正离子的稳定性是起着重要的作用的。至少有的碳正离子是足够的稳定性可以离析出来的。在下列例举的环体系以顺式配布的非经典正离子中，C-2 的一个轨道可以和 C-6:C-7 双键的 π 电子云重叠(图 5.16)，但是在环体系以反式配布的异构体中就不能。

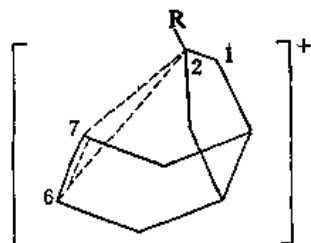


图 5.16

因此，顺式环结构的 2-苯基醇溶解在浓硫酸中形成稳定的黄色溶液，而相应的反式环结构的异构体则不然⁽¹⁰⁾。可能从顺式环结构的醇形成了上述非经典正离子(图 5.16 $R = C_6H_5$)。在硫酸中它的吸收谱带在 386 和 427nm。相应的氯化物与高氯酸银作用立即沉淀出 $AgCl$ 和一种含有高氯酸离子的黄色固体。这种固体在 $-40^\circ C$ 以下是稳定的，在 60% 硫酸中给予同样的吸收光谱。下列顺式双环二烯(图 5.17)在 60% 硫酸中也形成同样的非经典碳正离子。

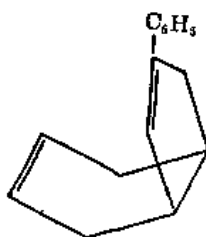


图 5.17

还有，紫外光谱也体现了分开的但是适当配布的 π 电子体系之间的共轭效应。例如，下列化合物(图 5.18)的吸收谱带在 214~228nm 区，这是典型的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁，至于羰基的 $n \rightarrow \pi^*$ 谱带则强度显著地提高。显然，这是 $\pi \rightarrow \pi$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁一定程度混杂的结果⁽¹¹⁾。

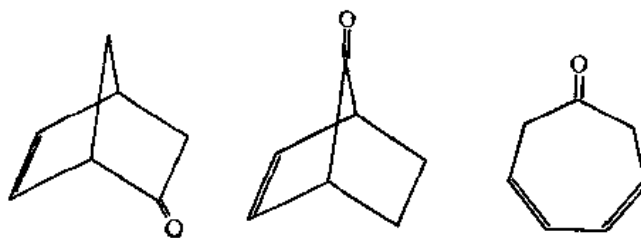


图 5.18

经典的共轭 α, β -烯酮体系都具有这种光谱特征。而相应的饱和酮就没有。

一般，在基态电子离域化的程度是很小的。非共轭的发色团也是一样。例如，双环[2.2.1]庚二烯-2,5(图 5.19)在基态没有同共轭的表现⁽¹²⁾。因此，在激发态的任何使电荷稳定化的离域都将造成红移。这和一般观察到的现象是一致的。

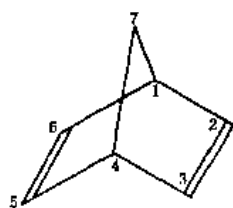


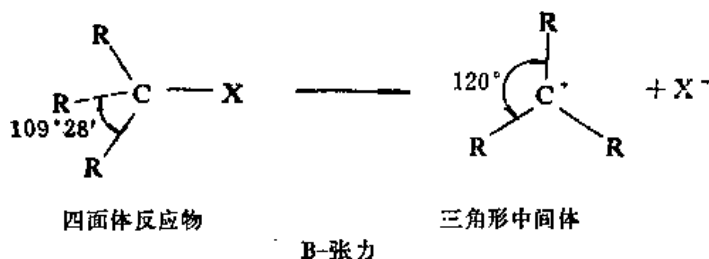
图 5.19

理论计算和这个观点也是一致的, 并且表明 C-2 和 C-6(以及 C-3 和 C-5) 之间部分成键, C-5:C-6(以及 C-2:C-3)之间价键减弱⁽¹⁸⁾。

VI. 空间效应

空间效应^① 是一种由分子中基团之间的或在两个分子相互接近时不同分子的基团之间的直接的物理的相互作用引起的取代基效应。空间效应的大小和被促使接近的相互作用的基团的大小和形状是密切关联的。

一般, 从反应物转变为活化络合物如降低空间拥挤的程度, 到提高反应速度; 反之, 如提高空间拥挤程度, 则反应速度降低。例如, 和甲基正离子相比, 叔丁基正离子比较容易形成, 这里主要因素之一就是: 在叔丁基反应物中的三个甲基之间的空间作用比在甲基反应物中的三个氢原子之间的相互作用要大得多, 因而, 在叔丁基体系中, 从四面体的反应物(键角 = $109^{\circ}28'$)转变为三角形的活化中间体(键角 = 120°)松弛了比较大的空间张力, 而在甲基反应物中, 则松弛的张力比较小。



这种空间张力叫做 B-张力(Back strain 或 B-strain)。四面体(sp^3)烷基卤代物的中心碳原子上的烷基愈大, B-张力愈大, 在离解为平面的(sp^2)碳正离子时, 松弛的张力就愈大, 因而其反应活性愈大。表 5.11 中所示是个别叔烷基氯化物的相对离解速度。

表 5.11 个别叔烷基氯化物的相对离解速度⁽¹⁴⁾

R_1	R_2	R_3	相对速度
Me	Me	Me	1.0
Me	Me	Et	1.7
Me	Et	Et	2.6
Et	Et	Et	3.0

① 实际上, 空间效应本是起源于非键电子相互作用的电子效应。但是, 为了方便起见, 按照一般习惯把空间效应和电子效应分开来考虑。

S_N1 反应速度决定于反应物的离解速度,因而 B-张力有利于 S_N1 反应的进行。

而对 S_N2 反应,则情况与此相反,中心碳原子上的庞大的取代基,在反应过程中,起着“挡路”作用,阻碍试剂从背后袭击反应物的中心碳原子。这种空间效应实际上是空间阻碍作用,对反应物的反应活性的影响是很明显的。例如,被亲核试剂从背后袭击的卤代烷的 S_N2 反应对连接在中心碳原子背后的烷基的大小很敏感。选择带有不同的 β -取代基的伯烷基溴化物进行比较,以最大限度地减少诱导效应,表 5.12 中数据表明提高烷基的体积,大大地降低反应速度。

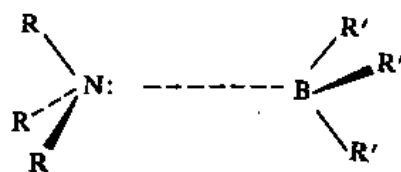
表 5.12 伯烷基溴化物的相对乙醇解速度⁽¹⁵⁾

$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{EtOH} + \text{H}-\text{C}-\text{Br} \\ \diagdown \\ \text{H} \\ \text{R} \end{array} \longrightarrow \text{EtO}-\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{H} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} + \text{HBr}$	相对速度
CH_3	1.0
CH_3CH_2	0.28
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	0.030
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	0.0000042

在酸-碱反应里也可以观察到空间阻碍作用。使用的酸是质子时,由于其体积很小,这种效应一般是很小的,但是使用 Lewis 酸就可以观察到明显的空间阻碍作用。例如,在非水溶剂里,对质子酸,胺的碱性次序正如通过烷基的诱导效应所预期的:

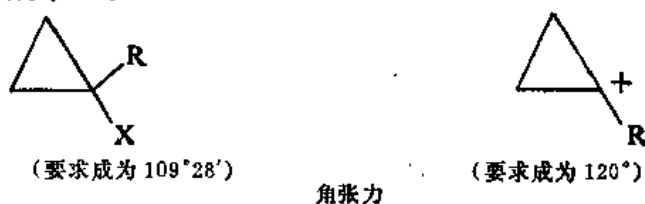


相对于大的 Lewis 酸,如三烷基硼烷,由于空间排斥作用使得价键比较难以形成,结果这个次序完全反转过来。这种共价键被面对面的空间排拒作用所“伸张”的张力叫做 F-张力(Face 或 Frontal strain)(图 5.20)。



F-张力
图 5.20

在小环中,分子内部固有的张力叫做 I-张力(Internal strain)。这种张力对反应活性的影响,可以认为是由环的键角所决定的。因此,也叫作角张力(angle strain)。环丙烷衍生物如 1-甲基氯代环丙烷离解得比相应的开链化合物慢。设想,环丙烷的键角为 60° ,离解为 sp^2 杂化(键角要求为 120°),和已经存在的 sp^3 杂化(键角要求为 $109^\circ 28'$)相比,将造成更大的张力(图 5.21),因而离解速度特别小⁽¹⁶⁾。



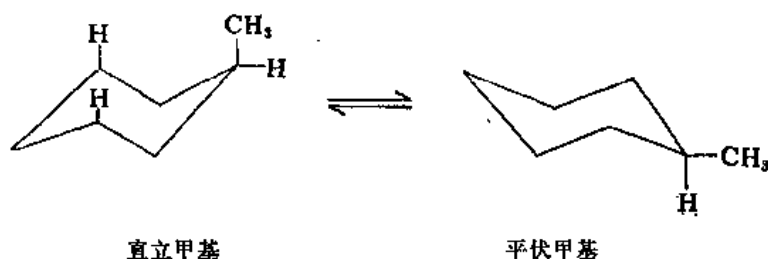
角张力
图 5.21

与此相似的是桥头衍生物离解, 其中连接在碳原子上的三个烷基是环的组成碳原子, 在这种情况下, 由于形成的碳正离子不能成为平面型的, 因而难以离解⁽¹⁷⁾(图 5.22)。



图 5.22

另外, 空间效应的研究和构象分析是密切关联的。例如, 在环己烷中, 所有在平伏键上的取代基都比在直立键上的稳定。这种情况是由于直立键上的取代基之间的空间排拒作用(非键的相互作用)造成的。对于一个甲基取代基, 这种差别高达约 1.8 千卡/摩尔。



叔丁基取代基倾向于作为平伏键上的取代基, 而不作为直立键上的, 以致在叔丁基环己烷中, 它使环己烷经常保持一种构象(图 5.23)。

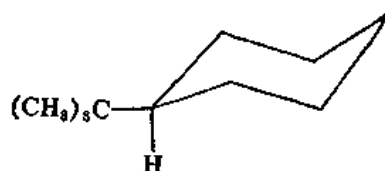


图 5.23

空间效应阻碍沿单键的旋转也能导致不寻常的异构体。例如, 邻位取代联苯的情况, 由于体积大的溴原子通过相邻苯环而旋转受到空间阻碍, 因而可以离析出两个镜影体(图 5.24)。

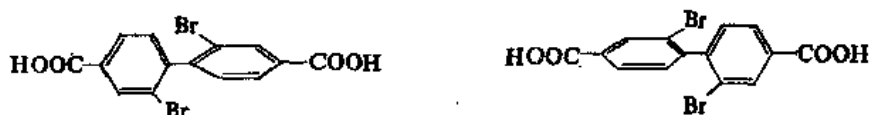


图 5.24

两个对映体相互转变所需的活化能为 19 千卡/摩尔⁽¹⁸⁾。

再有, 与苯环在同一平面里的取代基对于邻位或对位上的取代基有很大影响。但是邻位上其他取代基的空间阻碍作用迫使该取代基离开苯环平面时, 由于分子的这两个部分(该取代基与苯环)相对的扭转, 两个直接结合的原子的 π 电子云的轴互成直角, 分子的两个相邻的部分的相互作用, 大为减弱。具体表现在该取代基对其对位取代基的影响的减弱。由表 5.13 中所列各项

可以看出邻位取代基的空间阻碍作用迫使硝基离开了苯环的平面，导致硝基对位上的取代基的性质发生的变化。

表 5.13 硝基邻位上的取代基的空间效应的影响


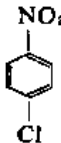
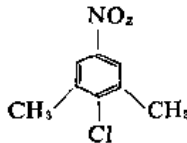
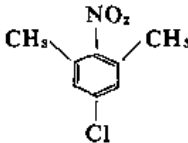
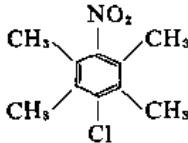
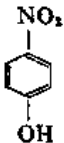
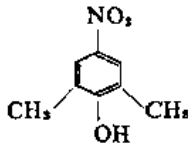
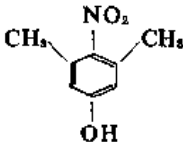
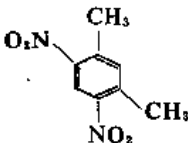
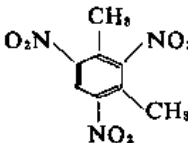
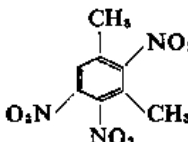
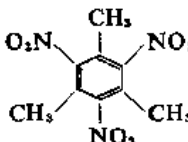
同一平面的体系	 典型的不活泼的芳香性 氯原子	 氯原子由于硝基的影响 活泼性增大	 氯原子由于硝基的影响 活泼性增大
硝基由于两个相邻的甲基的空间效应而离开环的平面	 氯原子重新又象氯苯中一样不活泼	 氯原子重新又象氯苯中一样不活泼	
同一平面的体系	 $K = 0.21 \times 10^{-7}$	 $K = 0.16 \times 10^{-7}$	
硝基由于两个相邻的甲基的空间效应而离开环的平面	 $K = 0.42 \times 10^{-8}$		
同一平面的体系	 与苯甲醛发生缩合作用	 与苯甲醛发生缩合作用	
硝基由于两个相邻的甲基的空间效应而离开环的平面	 与苯甲醛不发生缩合作用	 与苯甲醛不发生缩合作用	

图 5.25 中分别示意: (A) 硝基与苯环共平面和 (B) 硝基由于邻位甲基的空间阻碍作用离开了苯环的平面。

预期, 长键的比短键的小。这样, 就应当以单位键长的极性强度(δ/r)为估计诱导效应的比较标准。

另外, 诱导效应在一个 σ 键体系中传递, 每经过链上一个原子即降低为原来的约 $1/3$, 通常以 $1/\alpha$ 表示这种递降率, 其中 α 为代表诱导效应传递时递降率的常数。在一个长键分子(图 5.16)中与 B 原子相联结的各键, 如 B—C₁, B—C₂, B—C₃ 等, 作用于 A—B 键的诱导效应, 为它们各自的极性强度的 $1/\alpha$; 而与各 C 原子相联结的各键, 如 C₁—D₁, C₁—D₂ 等, 对于 A—B 键的诱导效应, 为它们各自的极性强度的 $1/\alpha^2$ 。再远的各键的影响可依此类推。

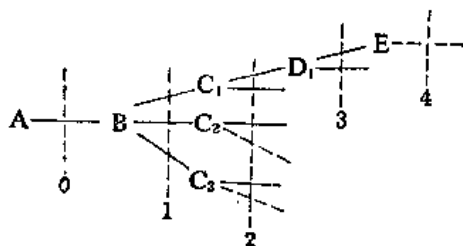


图 5.26

从而, 与 B 原子相连接各基团对 A—B 键的总的诱导效应, 可用方程式(2)或(3)来表示:

$$i = \frac{1}{\alpha} \sum \frac{\delta_{CB}}{r_{CB}} + \frac{1}{\alpha^2} \sum \frac{\delta_{DC}}{r_{DC}} + \frac{1}{\alpha^3} \sum \frac{\delta_{ED}}{r_{ED}} + \dots \quad (2)$$

$$i = \frac{1}{\alpha} \sum \left(\frac{\delta}{r} \right)_1 + \frac{1}{\alpha^2} \sum \left(\frac{\delta}{r} \right)_2 + \frac{1}{\alpha^3} \sum \left(\frac{\delta}{r} \right)_3 + \dots \quad (3)$$

如将 B 原子本身对 A—B 键极性的贡献也包括在内, 则 A—B 键的总的极性强度可以表示为:

$$I = \frac{\delta_{BA}}{r_{BA}} + i$$

为了简便起见, 将 δ_{BA}/r_{BA} 写作 i_0 , 则

$$I = i_0 + i \quad (4)$$

其中 I 为包括 B 原子在内的全部基团对 A—B 的诱导效应指数。

在二元分子 A—B 中, $I = i_0$, 在 A—A 中, 则 $I = 0$ 。

如果一个分子的某些原子带有电荷 N , 如图 5.27 中所示, 则凡带有电荷的原子, 其电负性

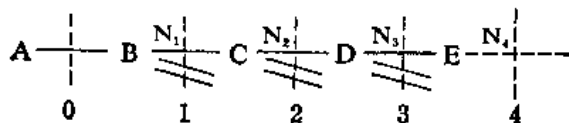


图 5.27

及原子半径均有所改变, 则计算 i 值时应采用由于电荷而校正的原子电负性及共价半径^①, 再加

① 依照 Pauling 规则, 某原子带一个正电荷, 则其共价半径向着原子序数大一的原子半径方向改变, 改变的数量约为两个原子半径差数之半; 一个负电荷的效应与此相反⁽²⁰⁰⁾。正电荷使原子的电负性增大, 增大的数量约为这个元素与周期表中其右方的元素间电负性差数的 $2/3$; 一个负电荷同样地减小元素的电负性⁽²⁰¹⁾。如以 x^+ 与 x^- 分别表示带有正电荷和负电荷的元素的电负性, 则得到下列关系式:

$$x^+ = x + \frac{2}{3} (x_r - x)$$

$$x^- = x - \frac{2}{3} (x - x_l)$$

其中, x_r 为原子序数大一的元素的电负性(右边的), 而 x_l 则为原子序数小一的元素的电负性(左边的)。

上电荷的诱导效应 i_+ 或 i_- 。这里:

$$i_{\pm} = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{\pm N_1}{r'_1} \right) + \frac{1}{\alpha^2} \sum \left(\frac{\pm N_2}{r'_2} \right) + \frac{1}{\alpha^3} \sum \left(\frac{\pm N_3}{r'_3} \right) + \dots \quad (5)$$

其中, r'_1, r'_2, r'_3, \dots 为带电荷的原子的共价半径。整个带电荷基团的诱导效应指数则是 i_0, i 和 i_{\pm} 之和:

$$I = i_0 + i + i_{\pm} \quad (6)$$

其中, i_0 与 i 是按照校正过的电荷效应的电负性及共价半径计算的。

蒋明谦等依照(3)和(5)式, 以氢原子为比较的基准原子(图 5.26 和图 5.27 中的 A), 采用 $\alpha=2.7$ 及 Pauling 的 x 值与 r 值, 计算了一些无机及有机基团的诱导效应指数 I ①。表 5.14 中列举几项计算的结果和文献中的诱导效应序列。

表 5.14 诱导效应指数与文献中的诱导效应序列

基团	$+I \times 10^3$	序 列	基 团	$+I \times 10^3$	序 列	基团	$+I \times 10^3$	序 列
F	33.14 ↑		$N^+(CH_3)_3$	56.65 ↑		$=O$	52.08 ↑	
Cl	13.68 ↑		$P^+(CH_3)_3$	30.59 ↑		$-OCH_3$	18.38 ↑	(1)
Br	9.92 ↑		$As^+(CH_3)_3$	26.43 ↑		$\equiv N$	52.94 ↑	
I	4.09 ↑	(1, 2, 3)	$Sb^+(CH_3)_3$	20.89 ↑	(1, 2, 3)	$=NCH_3$	29.66 ↑	
						$-N(CH_3)_2$	6.38 ↑	(1)
OCH_3	18.38 ↑		$C \equiv CCH_3$	6.89 ↑		$\equiv CCH_3$	21.04 ↑	
SCH_3	3.14 ↑		$C(CH_3)=C(CH_3)_2$	2.31 ↑		$=C(CH_3)_2$	9.56 ↑	
$SeCH_3$	1.58 ↑		$C(CH_3)_2-C(CH_3)_3$	-2.28 ↑	(1, 3)	$-C(CH_3)_3$	-1.91 ↑	
$TeCH_3$	-1.84 ↑	(1)				Li	-21.64 ↑	
			$=O$	52.08 ↑		MgX	-9.40 ↑	
$O^+(CH_3)_2$	70.06 ↑		$=NR$	29.66 ↑		ZnX	-4.98 ↑	
$S^+(CH_3)_2$	38.51 ↑		$=CR_2$	9.56 ↑	(1, 2)	CdX	-4.37 ↑	
$Se^+(CH_3)_2$	32.31 ↑					HgX	-0.57 ↑	(3)
$Te^+(CH_3)_2$	24.96 ↑	(1, 3)	$\equiv N$	52.94 ↑		O^-	-33.80 ↑	
			$\equiv CCH_3$	21.04 ↑		S^-	-32.37 ↑	
						Se $^-$	-30.60 ↑	
						Te $^-$	-29.60 ↑	(1, 2, 3)

(1) Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, p. 71 (1953).

(2) Remick, *Electronic Interpretation of Organic Chemistry*, p. 49 (1949).

(3) Gilman ed., Johnson, *Org. Chem., an advanced treatise*, vol. II, p. 1845, (1943).

也计算了同系基团和异构基团的诱导效应指数, 正确地推出了 Kharasch 等的脂肪基团的相对电负性序列(表 5.15)。

计算得到的诱导效应指数(I)是具有普遍意义的, 例如所得数值与 $R-CN$, $R-Cl$, $R-Br$, $R-I$ 等同系物的偶极矩形成直线关系②(表 5.16, 图 5.28)。

① 第一位上的双键及三键均作单键的二倍及三倍计算。

② 考虑到 I 值计算是以单位键长为基础的, 应与 μ/r 相比较, 则所得的直线关系更为明显。

表 5.15 烷基的诱导效应指数与相对电负性次序

基 团	$I \times 10^3$	Kharasch 相对电负性次序				Brewster 的 电负性次序(5)
		(1)	(2)	(3)	(4)	
Me	- 9.03	1	1	1	1	1
Et	-12.37	2	2	2	2	2
Pr	-13.61	3	3	3	3	3
Bu	-14.07	4	4	4	4	5
Am	-14.24					6
Hx	-14.30		5			
Hp	-14.33	5			5	9
i-Am	-14.53			5		
i-Bu	-14.85					7
s-Pr	-15.72	6			(6)	4
s-Bu	-16.96		6			8
s-Am	-17.42				(7)	
t-BuMeCH	-19.44		7			
t-Bu	-19.06	7	8			10
t-BuCH ₂	-16.09	8	(9)			

(1) Kharasch, Reinmuth & Mayo, *J. Chem. Ed.*, **13**, 7(1936).(2) Whitmore & Bernstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 2626(1938).(3) Kharasch & Marker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 3130(1926).(4) Kharasch & Flenner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 674(1932).(5) Brewster & Floyd, *Trans. Kansas. Acad. Sci.*, **38**(1935); *CA*, **31**, 8509(1937).

表 5.16 同系物及异构物的偶极矩与诱导效应指数的关系

R	气态的偶极矩 $\mu \times 10^{-18}$ (1)				μ/r (4)			
	CN	Cl	Br	I	CN	Cl	Br	I
H	2.93(2)	1.03(3)	0.79(3)	0.38(3)	2.74	1.04	0.54	0.23
Me	3.94	1.87	1.80	1.64	2.64	1.06	0.94	0.78
Et	4.04	2.05	2.01	1.87	2.70	1.16	1.05	0.89
Pr	4.05	2.10	2.13	2.01	2.72	1.19	1.11	0.96
Bu	4.09	2.11	2.15	2.08	2.75	1.20	1.13	0.99
Am		2.12						
s-Pr		2.15	2.19			1.22	1.15	
s-Bu			2.20				1.15	

(1) Smyth, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 57(1941).(2) Syrkin and Dyatkina, *Structure of Molecules*, p. 219(1950).(3) Smyth, *Chem. Rev.*, **8**, 549(1929); Syrkin and Dyatkina, *Structure of Molecules*.(4) r 值用 Pauling 原子半径和。R-CN 中 C-CN 键为实验值 1.49.

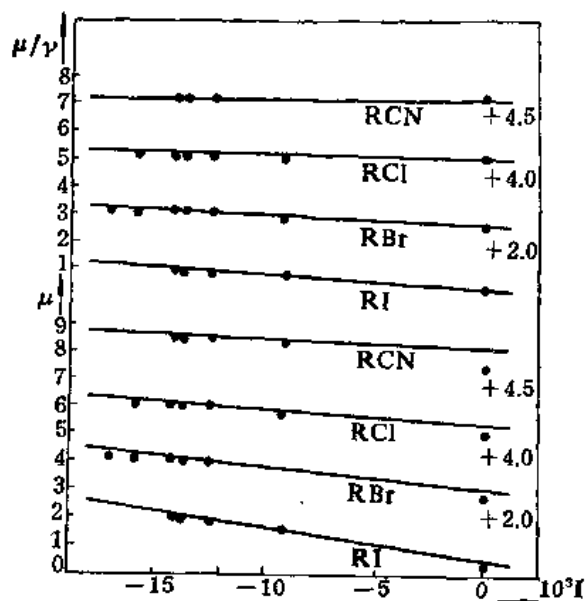


图 5.28 诱导效应指数与偶极矩

也正是由于诱导效应指数与键的极性之间存在着直线关系,因而在一定的结构类型中,键的强度(键的裂解能)及有关能量因素 E , 与作用于该键的诱导效应指数 I 之间,有下列的直线关系。

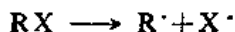
$$E = AI + B$$

其中 A 与 B 为常数,它们的值决定于 E 的性质及反应的类型。

在下列异裂反应(离解能 ΔH):



和均裂反应(裂解能 D_{R-X}):



(其中 $X = H, OH, Cl, Br$ 和 I)中, ΔH 和 D_{R-X} (表 5.17) 均与诱导效应指数成直线关系(图 5.29)。

表 5.17 $R-X$ 的离解能 ΔH 和裂解能 D_{RX}

R \ X	$RX \longrightarrow R^+ + X^-, \Delta H$ (千卡/摩尔) (气态反应) (1)					$R-X \longrightarrow R^\cdot + X^\cdot, D_{RX}$ (千卡/摩尔) (2)				
	H	OH	Cl	Br	I	H	CH ₃	OH	Br	I
H	400	382	328	317	308	{ 103.4(3) 104.1(4)	102.5		{ 87.3(3) 87.6(4)	{ 71.4(3) 71.2(4)
Me	315	268	220(223)	215(214)	208(204)	102.5	87.0	86.5	68.5	54.0
Et	282	239	192	183	176	97.5	85.0	87.0	67.0	52.0
Pr	266	228	177	161	161	95.0	82.0	86.0	64.5	50.0
Bu						94.0	81.0	85.5	63.5	49.0
s-Pr	250(252)	214	(168)	150(159)	149(149)	89.0	78.0	84.5	61.0	46.5
s-Bu	(242)									
t-Bu	232	202	149(150)	132	132	86.0	75.5	85.0	60.0	45.0

(1) Streitwieser, *Chem. Rev.*, **56**, 571 [Table 21, p. 614] (1956).

(2) Butler and polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **39**, 19 (1943).

(3) Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, p. 53, 1940.

(4) skinner, *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 645 (1945).

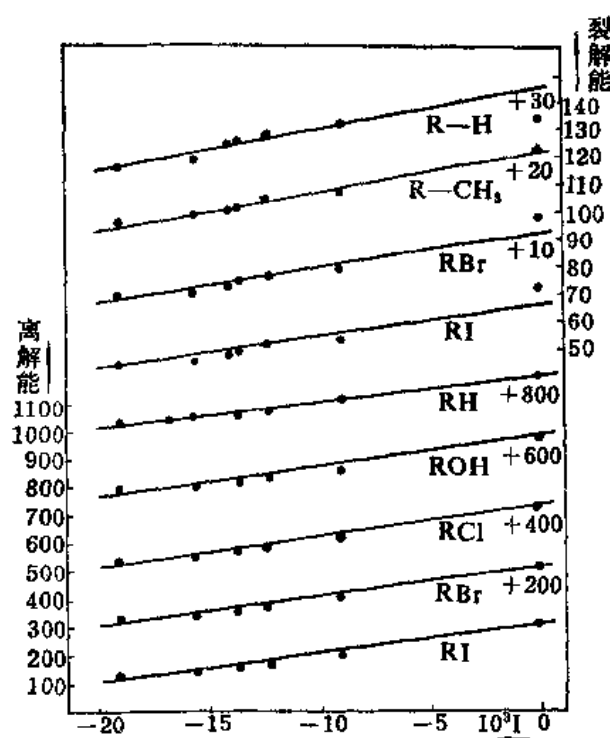


图 5.29 离解能及裂解能与 I 值的关系

化学活性决定于分子的结构，因而与结构因素密切联系的诱导效应指数可以作为衡量各种类型非共轭体系的化学活性的基本指标。蒋明谦等例举了一系列的烷烃、卤代烷、醇类、硫醇、硫醚、羰基化合物、羧酸、酯类等的化学活性与计算求得的诱导效应指数作图，均表现了良好的线性关系。例如，反应平衡常数 K 与反应速度常数 k 的对数与诱导效应指数 I 的直线关系：

$$\log K = aI + b, \text{ 或 } \log \left(\frac{K}{K_0} \right) = aI$$

$$\log k = a'I + b', \text{ 或 } \log \left(\frac{k}{k_0} \right) = a'I$$

其中 a, b 与 a', b' 均为常数，其数值决定于反应性质。 K_0 与 k_0 为比较时所采用的标准化合物的常数。

必须注意的是诱导效应指数只适用于诱导效应起主导作用的化学活性，而在有显著的立体效应或共轭效应时，则这些直线关系不复存在。例如，立体效应起主导作用的新戊基化合物的化学活性，在绝大多数反应中，特别是在取代反应中，往往离直线关系很远（只有少数例外）。又如，共轭效应起主导作用的 Hammett 取代基常数 σ 与诱导效应指数 I 虽大体上是平行的，但并无良好的直线关系。另外，在讨论分子结构与化学活性的关系时，必须考虑反应历程问题，反应历程决定于化学结构和反应条件，只有在反应历程 (S_N1 或 S_N2) 相同的情况下，决定化学活性的结构因素才是可以相互比较的，所得的直线关系也才是有意义的。

(二) Hammett 方程式

十九世纪四十年代，Hammett⁽²¹⁾测量了：(a) 对甲氧基苯甲酸、对甲基苯甲酸、苯甲酸和对硝

基苯甲酸的离解常数和(b)它们的酯的水解速度,并且观察到以离解常数的对数为横坐标,以酯的水解速度常数的对数为纵坐标作图则得到一个直线(图 5.30)。

为了表示离解常数和速度常数的关系, Hammett 引用了方程式:

$$\log \frac{k_{X-C_6H_4CO_2CH_3}}{k_{H-C_6H_4CO_2CH_3}} = \rho \log \frac{K_{X-C_6H_4CO_2H}}{K_{H-C_6H_4CO_2H}}$$

通过一系列的类似的实验, 终归导致了一个一般性的规律——Hammett 方程式:

$$\log \frac{k_{X-C_6H_4-Y}}{k_{H-C_6H_4-Y}} = \rho \log \frac{K_{X-C_6H_4CO_2H}}{K_{H-C_6H_4CO_2H}}$$

或者更简明地写作:

$$\log k - \log k_0 = \sigma \rho$$

或

$$\log k / k_0 = \sigma \rho$$

其中, k_0 为不含取代基的反应物的速度常数或平衡常数, k 为引入取代基后的速度常数或平衡常数。 σ 为

一常数, 决定于取代基的性质, 称为取代基常数。 ρ 为另一常数, 亦即 Hammett 图解中直线的斜率。例如, 对位取代苯甲酸甲酯在 60% 丙酮-水溶剂中, 于 0°C 水解, 在 Hammett 作图中斜率为 +2.46; 因而这个反应的 ρ 值为 +2.46。如果反应在不同的混合溶剂中进行, 或在不同温度进行, 则将得到不同的 ρ 值。如果使用不同的反应物(如取代苯甲酸乙酯)也将得到另外一值 ρ 值。因此, ρ 决定于反应类型以及所使用的反应条件, 称为反应常数。表 5.18 例举个别反应的 Hammett 值。

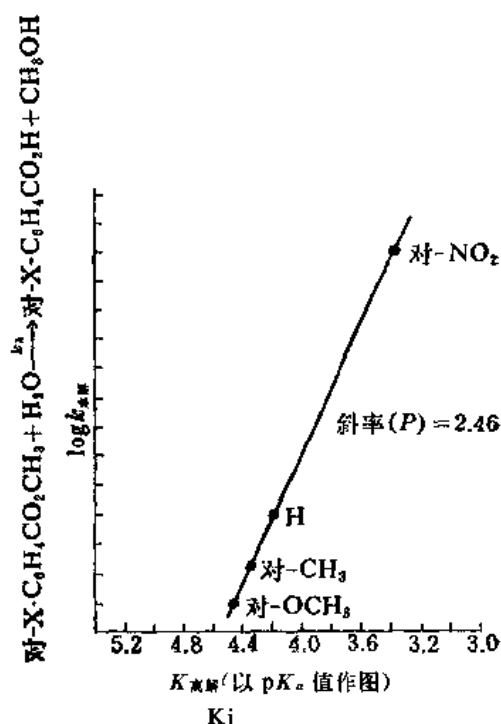


图 5.30 对位取代苯甲酸甲酯的水解的 Hammett 图解

表 5.18 Hammett 关系 ρ 值

反 应	溶 剂	温 度	ρ 值
$R-C_6H_4-COOH \rightleftharpoons R-C_6H_4-COO^- + H^+$	H ₂ O	25°C	+1.000
$R-C_6H_4-COOH \rightleftharpoons R-C_6H_4-COO^- + H^+$	乙醇	25°C	+1.957
$R-C_6H_4-COOCH_3 + NaOH \longrightarrow R-C_6H_4-COONa$	60% 丙酮	0°C	+2.460
$R-C_6H_4-CH_2Cl + H_2O \longrightarrow R-C_6H_4-CH_2OH$	50% 丙酮	60°C	+1.688
$R-C_6H_4-NH_2 + C_6H_5COCl \longrightarrow R-C_6H_4-NHCOC_6H_5$	苯	25°C	+2.781

ρ 的值一般在 +3 和 -3 之间, 为反应对取代基的电子效应的敏感性的定量的衡量尺度; 其 + 或 - 号表明反应是被吸电子或给电子取代基所促进抑或被阻挠。例如, 取代苯甲酸甲酯的 ρ 值 +2.460, 表明反应被吸电子取代基所促进(正值), 并且对取代基效应很敏感(数值大)。反之, 取代苯胺的 ρ 值 -2.781, 表明反应被给电子取代基所促进(负值), 并且对取代基效应也很敏感(数值大)。

取代基常数 σ 反映指定取代基的特性, 不依赖于反应常数 ρ 。但是, 当取代基在间位和对位时, σ 值不同。另外, 当取代基在邻位时, 由于空间因素使得情况复杂, 不成直线关系, Hammett 关系不复存在。 σ 常数是苯甲酸和适当的取代苯甲酸在水溶液中于 25°C 的 pK_a 值之差, 亦即:

$$pK_{H-C_6H_4CO_2H} - pK_{X-C_6H_4CO_2H} = \log \frac{K_{X-C_6H_4CO_2H}}{K_{H-C_6H_4CO_2H}} = \sigma$$

这样, 在对位的甲氧基的 σ 常数是 4.20(苯甲酸的 pK_a) 和 4.47(对甲氧基苯甲酸的 pK_a) 之差, 等于 -0.27。相似的, 在间位的硝基的 σ 常数是 4.20 - 3.49 (间硝基苯甲酸的 pK_a) = +0.71。以氢为比较的基准(σ 值 = 0), 则 σ 值是负数的取代基, 相对于氢是给电子的, 而 σ 值是正数的取代基, 相对于氢是吸电子的。表 5.19 中例举了在间位和对位的个别取代基的 σ 值。

表 5.19 间位和对位取代基的 σ 值⁽²²⁾(按其在间位的数值变大的次序排列的)

取 代 基	间 位 σ	对 位 σ	取 代 基	间 位 σ	对 位 σ
-N(CH ₃) ₂	-0.21	-0.83	-F	0.34	0.06
-O ⁻	-0.17	-0.52	-I	0.35	0.18
-NH ₂	-0.16	-0.66	-CO ₂ H	0.36	0.27
-CO ₂ ⁻	-0.10	0.00	-Cl	0.37	0.23
-CH ₃	-0.07	-0.17	-COCH ₃	0.38	0.50
-H	0.00	0.00	-Br	0.39	0.23
-C ₆ H ₅	0.06	-0.01	-CN	0.56	0.66
-OH	0.12	-0.37	-NO ₂	0.71	0.78
-OCH ₃	0.12	-0.27	-N ⁺ (CH ₃) ₃	0.88	0.82
-SCH ₃	0.15	0.00			

虽然所有的取代基都通过直接的静电效应作用于邻近的反应中心, 但是在有的情况里, 共轭效应在起着主要作用。因此, 间甲基苯甲酸的甲基对分子离解的作用肯定是纯的极性效应(图 5.31A); 但是, 在对二甲基胺基枯基氯化物(*p*-dimethyl amino cumyl chloride)的溶剂解作用里, 二甲基胺基对过渡状态的作用显然是以共轭效应为主的(图 5.31B)。

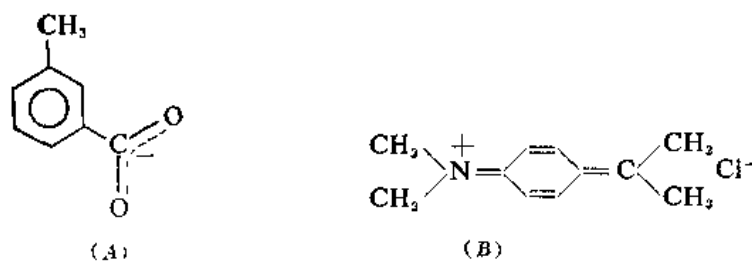


图 5.31

为此,目前使用的有几组 σ 常数,其中最重要的除上述基于苯甲酸的 σ 常数以外,还有基于枯基氯化物(cumyl chloride)在 25°C, 丙酮(90%)-水溶液中的溶剂解速度的 σ^+ 常数——Brown-okamoto 常数⁽²³⁾。后者反应的反应常数选定为-4.54, 从而使之和 σ 常数得到最好的吻合。表 5.20 例举个别取代基的 σ^+ 值。

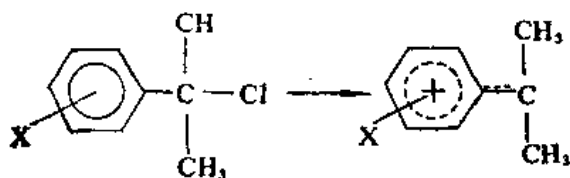


表 5.20 个别 σ^+ 常数

取 代 基	间 位 σ^+	对 位 σ^+
Me	-0.066	-0.311
F	+0.352	-0.073
Cl	+0.399	+0.114
Br	+0.405	+0.150
I	+0.359	+0.135
NO ₂	+0.674	+0.790
OMe	+0.047	-0.778

在 25°C, 于水中测定取代苯甲酸的离解得到的 σ 值叫做“一级”(“primary”)数值, 这些数值是直接测定得到的, 因而是最可靠的。此外, 通过与另外一组化合物或反应条件进行比较得到的 σ 值叫做“二级”(“secondary”)数值, 这些数值的准确性依赖于一系列测定的准确性, 因而容易产生误差。

当两个或更多的取代基存在于间位和对位时, 它们的 σ 值, 一般可以加合在一起。但是, 如果 Hammett 图解不是线性的, 或者如果取代基相互作用, 特别是如果这种相互作用依赖于所发生的反应的性质, 则将发生从加合带来的偏差。

σ_m 和 σ_p 都可能包括静电效应和共轭效应。如果得到只反映静电效应和只反映共轭效应的取代基常数, 则将是很有意义的。只反映静电效应的取代基常数是很容易从 4-取代双环 [2.2.2] 辛烷-1-羧酸得到⁽²⁴⁾。在表 5.21 中例举个别取代基静电效应 σ' 值。

表 5.21 静电取代基常数⁽²⁴⁾: σ'

取 代 基	σ'	取 代 基	σ'
HO	+0.25	Br	+0.45
CH ₃ O	+0.23	C ₂ H ₅	-0.05
Cl	+0.47	NO ₂	+0.63

一般, 假定静电作用是间位取代基效应的主要组成部分, 则:

$$\sigma_m - \sigma' = \pm 0.1$$

对于表中例举的取代基, 除硝基以外, $\sigma_p - \sigma'$ 均为负值, 在共轭效应里, 它们都是给电子的。但

是, 这里并不意味着 $\sigma_p - \sigma'$ 可以用作衡量共轭效应的尺度。静电效应因距离的不同而互异, 因此, 在苯环的间位和对位是不一样的。

最后, $\sigma\rho$ 的研究是有其重要意义的, 由 $\sigma\rho$ 的研究可以得到几点重要的结论。首先, 在反应部分或者靠近反应中心的不同位置, 引入取代的苯基, 可以研究反应中在这种部位的部分电荷的符号和大小。其次, 研究 σ 或 σ^+ 常数与观察到的速度常数是否接近线性关系, 可能从中了解一些有关过渡状态的结构。第三, 如果得到的相互关系不是直线的, 而是曲线的, 甚至有极值(extremum), 则很清楚地表明两个相互竞争的反应历程在运转。

(三) Taft 方程式

脂肪族体系(除刚性体系如双环[2.2.2]辛烷体系以外)和邻位取代芳香体系不呈现 Hammett 直线关系。就是表面上有关的非刚性脂肪族体系也不能满足这种关系。例如, 脂肪酸乙酯的皂化速度常数和相应的脂肪酸的离解常数, 就不呈现直线关系。

Taft⁽²⁵⁾ 提出了一个表示在脂肪族体系中静电效应(诱导效应)和立体/构象因素对反应活性的影响的公式:

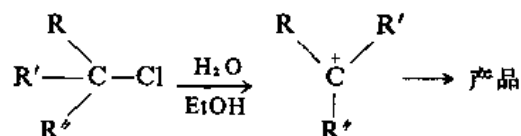
$$\log\left(\frac{k}{k_0}\right) = (\Sigma\sigma^*)\rho^*$$

Taft 选择酸催化和碱催化的脂肪酸酯 $\text{RCO}_2\text{R}'$ 的水解反应, 以 $\text{RCO}_2\text{R}'$ 的水解和 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{R}'$ 的水解进行比较。从取代基对酯的水解速度常数的影响得到取代基常数 σ^* (表 5.22)。这些 σ^* 值准确地反映取代基诱导地稳定一个碳正离子的能力。

表 5.22 $\text{RC}-\text{X}$ 的 Taft 极性取代基常数 (σ^*)

R	σ^*	R	σ^*
Cl_3C	2.65	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.08
$\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}$	2.00	CH_3	0
NO_2CH_2	1.40	C_2H_5	-0.10
ClCH_2	1.05	<i>n</i> - C_3H_7	-0.115
CF_3CH_2	0.92	<i>i</i> - C_4H_9	-0.125
C_6H_5	0.60	<i>n</i> - C_4H_9	-0.130
CH_3OCH_2	0.52	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$	-0.165
H	0.49	<i>i</i> - C_3H_7	-0.190
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	0.26	<i>t</i> - C_4H_9	-0.30

反应常数 ρ^* 衡量一个特定反应对诱导效应的反映。作为应用这个方程式的一个例子, 考虑一系列叔烷基氯在 80% 乙醇水溶液中的反应:



在这个系列中, 母体化合物是叔丁基氯, 其反应速度常数作为 k_0 , 其 $\Sigma\sigma^*$ 为零(甲基的 σ^* 值为零——表 5.22)。一系列的其他化合物: 代入速度常数(k), 代入 σ^* 之和。这个系列反应的 Taft

作图如图 5.32 所示。

饶有兴趣的是离解松弛张力并不一定像所预期的那样重要。图 5.32 表明相当拥挤的叔氯化物如甲基二异丙基甲基氯化物也接近相关线。因此，可以只考虑诱导效应的作用。更大的支链的作用物，如甲基二新戊基甲基氯化物，则反应进行得比用 σ^* 值预计的快。

考虑进去空间效应，Taft 方程式可以写作^(25,26)：

$$\log \frac{k}{k_0} = \sigma^* \rho^* + sE_s$$

其中， s 为反应对空间效应的敏感性， E_s 为各基团相对于甲基的空间效应。这就可以很容易地从脂肪酸酯的酸催化水解得到空间取代基常数 E_s 。由于这个反应的 ρ 假定为零，则 Taft 空间效应方程式可以简化为：

$$\log \left(\frac{k}{k_0} \right) = sE_s$$

规定脂肪酸酯的酸催化水解反应的 s 值为 1，则直接得到需要的 E_s 值(表 5.23)。

表 5.23 脂肪体系的空间指数

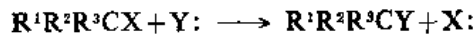
R(在 $\text{RCO}_2\text{R}'$ 中)	E_s	R(在 $\text{RCO}_2\text{R}'$ 中)	E_s
H	+1.24	ClCH_2	-0.24
CH_3	0.00	Cl_2CH	-1.54
CH_2CH_3	-0.07	Cl_3C	-2.06
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	-0.36	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	-0.38
$i\text{-C}_3\text{H}_7$	-0.47	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$	-0.38
$n\text{-Bu}$	-0.93	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)$	-1.19
$i\text{-Bu}$	-1.54	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$	-1.76
CH_3OCH_2	-0.19		

酯的醇部分改变，则数值不同，这表明不同的空间作用机理。

得到了脂肪体系的 E_s 值以后，Taft⁽²⁵⁾将 $\sigma^* - E_s$ 探讨应用于邻取代芳香体系。这里使用的新的指数是 σ^* 和 E_s^0 。由于 $\sigma_o^* - \text{X} - \sigma_o^* - \text{CH}_3$ 时常等于 $\sigma_p - \text{X} - \sigma_p - \text{CH}_3$ ，Taft 认为 σ_o^* 不受空间效应的影响，从邻位和对位的静电效应和共轭效应的作用是等同的。然而，这种说法对共轭效应可能是合理的，而各种静电效应(诱导效应和场效应)都和距离有依赖关系。

(四) Swain-Scott 方程式

$\text{S}_{\text{N}}2$ 取代反应是一个协同的一步反应。



在过渡状态中，中心碳原子基本上是五价的(连接着五个不同的基团，但不是共用十个

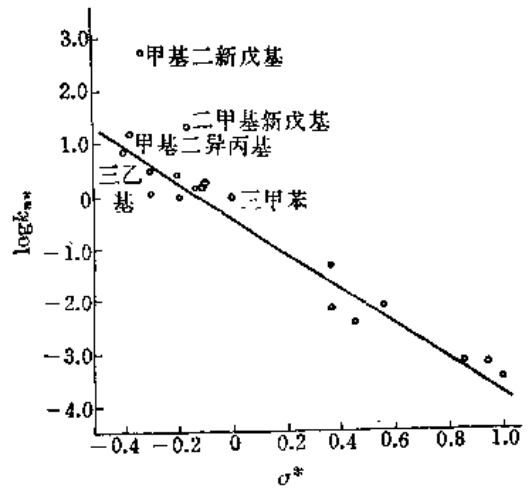
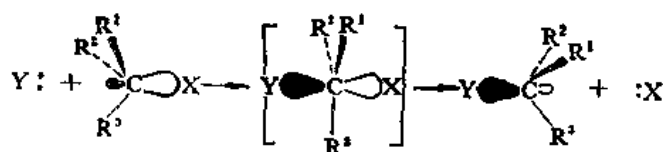


图 5.32 在 80% 乙醇中叔烷基氯的溶剂化速度和 σ^* 的关系($\rho^* = -3.29$)

电子):



S_N2 反应速度决定于进攻试剂的亲核性被取代的基团的亲核性, C 原子的取代基 R^1 , R^2 和 R^3 , 以及溶剂的性质。

Swain-Scott 以溴甲烷的取代速度常数为标准定量地表示试剂的亲核性。一个指定的亲核试剂与溴甲烷在水中的反应速度常数与溴甲烷与水本身的反应速度常数相比的对数为试剂的亲核性常数⁽²⁷⁾。Swain-Scott 方程式表示如下:

$$\log \frac{k}{k_{H_2O}} = sn$$

其中, k 为亲核试剂袭击的速度常数; k_{H_2O} 为水袭击的速度常数; s 为反应物对亲核试剂的敏感性(以 CH_3Br 的数值为 1), n 为试剂的亲核性常数(衡量试剂的亲核性的尺度)。当 n 的数值大于零时, 表明亲核性比水强。一般, 负离子的亲核性常数比中性试剂的大(例如, OH^- : 4.3, $H_2\dot{O}$: 0); 在同族中, 原子比较大则 n 的数值比较大(例如, SH^- : 5.1); 在同周期中, 原子序数小的原子的数值比较大(例如, Cl^- : 3.0)。表 5.24 中列举个别亲核性(n)的数值。

表 5.24 Swain-Scott 亲核性常数⁽²⁷⁾

亲核试剂	n	亲核试剂	n
$S_2O_3^{2-}$	6.64	OH^-	4.27
CN^-	5.45	Cl^-	2.83
I^-	4.92	F^-	1.67
SCN^-	4.87	H_2O	0
Br^-	4.45		

为了测定溶剂分子的亲核性, 首先必须减掉溶剂对模型反应的离解能力的影响。以 Y 值作为衡量溶剂离解能力的尺度, m 值作为衡量对溶剂离解能力的敏感性的尺度, 则:

$$\log \frac{k}{k_0} = sN + mY$$

用对甲苯磺酸甲酯为典型作用物, 设 s 为 1, m 为 0.30, 用预测的 Y 值, 计算的溶剂亲核性(N)数值列入表 5.25。

表 5.25 个别溶剂亲核性数值(N)

溶 剂	N	溶 剂	N
乙醇	0.09	56% 丙酮	-0.47
甲醇	0.01	乙酸	-2.05
80% 乙醇	0	甲酸	-2.05
50% 乙醇	-0.20	三氟乙酸	-5.55
水	-0.20	氟磺酸	-5.5

最后, Swain-Scott 亲核性常数只能作为定性的估计来使用。使用不同的作用物和溶剂则得到不同的数值。

(五) Winstein and Grunwald 方程式

绝大部分 S_N1 反应都涉及到一个中性反应物的离解, 从而产生电荷, 因而反应是被极性溶剂所促进的。



一个比较满意的衡量溶剂的极性或溶剂离解能力的尺度是 Winstein-Grunwald 发展的以叔丁基氯作为典型 S_N1 反应物的线性自由能关系^(28, 29)。Winstein-Grunwald 以方程式表示如下:

$$\log \frac{k}{k_0} = mY$$

其中, k 为指定作用物(叔丁基氯)在某一溶剂中的溶剂解速度常数, k_0 为该作用物在标准溶剂(80% 乙醇水溶液)中的溶剂解速度常数, Y 为溶剂的离解能力(规定: 80% 乙醇水溶液的为零), m 为衡量反应对改变溶剂的敏感性的尺度(规定: 叔丁基氯的为 1)。表 5.26 中例举叔丁基氯溶剂解得到的溶剂的离解能力(Y)。

表 5.26 以叔丁基氯溶剂解得到的 Y 值⁽²⁸⁾

溶 剂 ①	Y	溶 剂 ①	Y
100% 乙醇	-2.03	甲醇	-1.05
80% 乙醇	0.00	叔丁醇	-3.26
60% 乙醇	1.12	90% 丙酮	-1.86
40% 乙醇	2.20	50% 丙酮	1.40
H ₂ O	3.49	乙酸	-1.64
69.5% 甲醇	1.02	甲酸	2.05
85.1% 甲醇	0.09	三氟甲酸	4.6

① 百分数是体积-体积和共溶剂水。

这里, 正的 Y 值表示该溶剂的离解能力比 80% 乙醇的强。

表 5.27 作用物对溶剂离解能力的敏感性^(28, 30, 31)

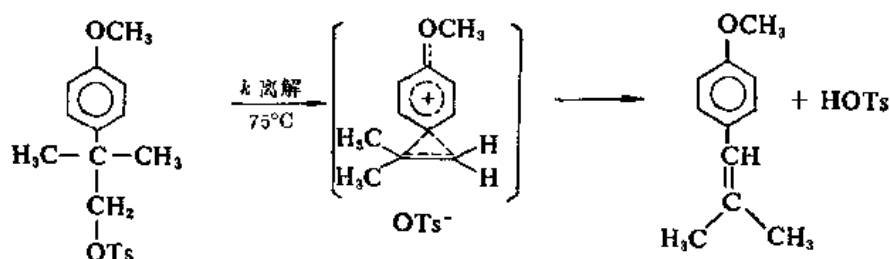
(m , 在乙醇水中, m_{AF} 在乙酸和甲酸中)

化 合 物	m	m_{AF}
对甲苯磺酸甲酯	0.23	0.30
对甲苯磺酸乙酯	0.25	0.44
对甲苯磺酸异丙酯	0.42	0.72
氯代苄	0.43	0.66
对甲苯磺酸环戊酯	0.49	0.73
对甲苯磺酸环己酯	0.44	0.79
对溴苯磺酸-3,3-二甲基-2-丁酯	0.71	0.83
对甲苯磺酸金刚酯	0.91	0.89
叔丁基氯	1.00	1.00
1-溴双环[2.2.2]辛烷	1.03	0.92

测定其他化合物在已知离解能力(Y)的溶剂中的溶剂化速度常数, 就可以得到这些化合物的 m 值(表 5.27)。

许多仲和伯作用物发生由溶剂的亲核性提供的按 S_N2 历程进行的溶剂解作用。从而, 在许多情况下, m 也是溶剂亲核性的函数, 而不是一个简单的衡量对溶剂离解能力的尺度。一般, m 值越大, 则溶剂亲核性参与得越少。很可能在某些临界点(约为 0.8)以下, m 值可能是溶剂离解能力和溶剂亲核性二者共同形成的。甲酸和乙酸的亲核性几乎是相同的($N = -2.05$)。因而, 在这两个溶剂中进行的反应的 m 值(m_{AF})不是溶剂亲核性的函数。

揭示溶剂离解能力的一个可能比叔丁基氯还要好的典型体系是对甲苯磺酸对甲氧基苯基叔丁酯, 在其中只有苯基参与了溶剂解作用^(32,33)。



在 75°C, $\log k_{\text{解}}$ 为溶剂的极性提供了最好的标准。 $\log k_{\text{解}}$ 数值相当于羟基溶剂的 Y 数值。亲核性组分的问题在这个反应中可能不严重。

(六) 同系线性规律⁽³⁴⁾

同系物各种物理化学性能递变现象的规律是分子结构与性能之间的关系中的一个带根本性的问题。蒋明谦⁽³⁵⁾根据分子轨道能量是整个分子最基本的结构因素, 以及这些能量及其差值是化合物的许多重要物理化学性能所依存的基础, 凭借两个主要结构因素: 同系次序或同系序数和能级次序或能级序数, 把一系列同系分子中相应的轨道能级, 以一种简单的定量关系联系起来。这里, 同系序数代表一个化合物在一个同系列中的位次, 即表示连接链的长度, 可以用连接链中结构单位(或键)的数目 n 来代表^①; 能级序数表示某一能级在所有各能级中的位次或顺序^{②③}。

比较同系物的某种性能, 往往意味着比较它们的相应能级。据此, 蒋明谦指出在各类型同系物中, 相应的各种能级(E), 各种能级差(ΔE), 以及与它们直接相关的各种物理化学性能(P), 都是同系递变的基本结构因素或同系因子($1/\alpha$)^{2/n} 的线性函数。同系递变现象, 可以下列几种关联方程式表示如下:

$$E = a + b \left(\frac{1}{\alpha} \right)^{2/n},$$

$$\Delta E = a' + b' \left(\frac{1}{\alpha} \right)^{2/n},$$

① 在链的两端有两个端基 X 和 Y, 同时 X 和 Y 对同系物的物理化学性质有比较大的影响时, 特别是比较不同系列的同系物时, 就必须考虑端基的效应, 加上相应的端基当量。端基当量 t 与连接链中结构单位 n 之和(N)为带复杂端基的系列的同系序数。

② 对于一个系列的同系物, 只有相应的能级才可以互相比较。

③ 对于一组相应的分子轨道, 能级序数是相同的。

$$P = a'' + b'' \left(\frac{1}{\alpha} \right)^{2/n}$$

其中, α 为能级的序数, n 为同系物的序数。

这些方程式适用于所有各类型同系物的各种电子活动的性能, 因而, 其所体现的同系递变关系称为同系线性规律。

根据许多同系列的能级及有关性能的数据, 可以确定: 同系列中一系列占有轨道, 从最高占有轨道算起, α 值依次为 2, 3, 4, 5, 6……。这些数值同样适用于从最低空轨道算起的各空轨道。

同系因子 $(1/\alpha)^{2/n}$ 的展开形式: 当 $n \geq 2$ 时, 可以展开为 $n-1$ 个因子的乘积:

$$\begin{aligned} (1/\alpha)^{2/n} &= (1/\alpha) \cdot (1/\alpha)^{-1/3} \cdot (1/\alpha)^{-1/6} \cdot (1/\alpha)^{-1/10} \dots (1/\alpha)^{-1/[1+2+3+\dots+(n-1)]} \\ &= (1/\alpha)^{1-(1/3+1/6+1/10+\dots)} \\ &= (1/\alpha)^{1-\sum_{k=2}^{n-1} 2/k(k+1)} \end{aligned}$$

n 值每增大 1, 因子的数目即多一个。例如, 应用到共轭体系 $H-(CH=CH)_n-H$ 时, 当 $n=2$ 时, 同系因子是 $(1/\alpha)$ 。以后每增多一个共轭双键, 同系因子即以 $(1/\alpha)^{-2/n(n-1)}$ 的倍数增大。因此, 同系因子 $(1/\alpha)^{2/n}$ 是长键上共轭效应随着 n 值增大而增大的一个特征量。由于这个倍数随着 n 值的增大而减小, 故共轭效应, 亦即同系效应, 最后终于要达到一个极限值。

同系线性规律普遍适用于各类型同系分子和离子的各分子轨道能级及有关的各种性能(如电离电位、极谱半波电位, 光谱频率, 化学位移、以及反应速度等)。蒋明谦验证了 38 个结构类型的 20 种性能, 包括 235 个数据, 均得到了满意的结果。

蒋明谦根据在一系列同系物中, 当两个分子轨道的能级序数 α 值相同时, 它们之间的跃迁能可以表示如下^(35, 36):

$$\Delta E = a + p(1/\alpha)^{2/n}$$

联系到与这个跃迁能有关的电子光谱吸收峰的频率(或波数), 指示它也应是一个同系因子 $(1/\alpha)^{2/n}$ 的线性函数:

$$\tilde{\nu} = a' + b'(1/\alpha)^{2/n}$$

蒋明谦考查了不同系列的多烯体系(多烯链烃、多烯醛、多烯酮、多烯酸、二茂铁多烯、脂环和杂环多烯、以及其他多烯链系列)⁽³⁷⁾和联多苯⁽³⁸⁾等的结构因素, 联系它们的电子光谱, 进一步阐明了同系物结构性能关系中的线性规律。

赵学庄等应用分子轨道图形理论计算对联多苯和间联多苯的前沿轨道能量, 与它们的电子光谱最大吸收的波数进行考查, 结果对这两个系列化合物, 都体现了同系线性规律⁽³⁹⁾。

赖成明等用微扰分子轨道理论对多烯、二苯多烯、对联多苯乙烯、对联多苯、间联多苯、以及“稠多萘”(如图 5.33A)和“稠多蒽”(如图 5.33B)等七个体系的激发能进行计算, 也体现出同系线性规律⁽⁴⁰⁾。

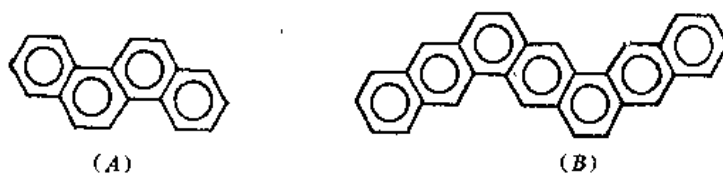


图 5.33

参 考 资 料

- (1) J. D. Roberts and R. A. Carboni, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 5554 (1955); K. Bowden, et al., *J. Chem. Soc.*, B 1022 (1970).
- (2) S. Winstein, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 147(1953).
- (3) A. Streitwieser, Jr., *Chem. Revs.*, **56**, 571(1956); W. Lwowski, *Angew. Chem.*, **70**, 483(1958).
- (4) M. Simoneta and S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 18(1954).
- (5) S. Winstein, H. M. Walborsky, and K. Schreiber, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 5795(1950).
- (6) S. Winstein, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 592(1956).
- (7) C. H. DePuy, I. A. Ogawa, and J. C. McDaniel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1668 (1961).
- (8) S. Winstein and J. Sonnenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3235(1961).
- (9) S. Winstein and J. Sonnenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3244 (1961).
- (10) G. Leal and R. Petit, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 3160 (1959).
- (11) R. C. Cookson, R. R. Hill, and J. Hudec, *Chem. and Ind.*, (London), 589 (1961); H. Labhart and G. Wagniere, *Helv. Chem. Acta*, **42**, 2219(1959).
- (12) R. B. Turner, W. R. Meador, and R. E. Winkler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 4116(1957).
- (13) C. F. Wilcox, Jr., S. Winstein, and W. G. McMillan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5450 (1960).
- (14) H. C. Brown and R. S. Fletcher, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1845 (1949).
- (15) E. D. Hughes, *Quart. Rev.*, **2**, 107 (1948).
- (16) H. C. Brown and M. Borkowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1893 (1952).
- (17) R. C. Fort, Jr., "Carbonium Ions", Vol. IV, G. A. Olah and P. V. R. Schleyer, Eds., Wiley-Interscience, New York, 1973, Chapter 32.
- (18) C. D. Hurd, *J. Chem. Educ.*, **48**, 490(1971).
- (19) 蒋明谦和戴萃辰, 化学学报, **28**, 275(1962)。
- (20) L. Pauling "The Nature of the Chemical Bond," 2nd ed. Cornell University Press, Ithaca, 1942 (a) P. 169; (b) 164.
- (21) L. P. Hammett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 96(1937); *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 156(1938).
- (22) C. D. Ritchie and W. F. Sager, *Progress in Physical Organic Chemistry*, **2**, 323(1964).
- (23) H. C. Brown and Y. Okamoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1913 (1957); *ibid.*, **80**, 4979(1958).
- (24) J. D. Roberts and Morland, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2167(1953).
- (25) R. W. Taft, Jr., "Steric Effects in Organic Chemistry" M. S. Newman, Ed., Wiley, New York, 1956, P556.
- (26) J. Shorter, *Quart. Rev.*, **24**, 433(1970).
- (27) C. G. Swain and C. B. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 141(1953).
- (28) M. H. Abraham, *Progr. Phys. Org. Chem.*, **11**, 1(1974).
- (29) E. Grunwald and S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 846(1948).
- (30) S. Winstein and H. Marshall, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1120 (1952).
- (31) T. W. Bentley, F. L. Schadt, and P. V. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 993(1972).
- (32) C. Reichardt, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, **4**, 29(1965).
- (33) A. Streitwieser, *Solvolytic Displacement Reactions*, McGraw-Hill, New York, 1962.

- (34) 蒋明谦,《有机化合物的同系线性规律》,科学出版社,1980。
- (35) 蒋明谦,中国科学,1977,6,547。
- (36) 蒋明谦,化学通报,1977,4,17。
- (37) 蒋明谦,中国科学,1978,1,38。
- (38) 蒋明谦,化学学报,36,89(1978)。
- (39) 赵学庄和高振衡,化学学报,37,67(1979);南开大学学报,自然科学版(化学专刊),1,19(1978)。
- (40) 赖成明和高振衡,(待发表)。

第六章 芳香性

I. 概 说

自从 Kekule⁽¹⁾ 提出苯分子的结构以来, 芳香化学⁽²⁾ 引起人们极大的兴趣。随着测试手段和量子化学的发展, 人们对苯系和非苯系共轭体系的特征——芳香性也有了逐步加深的认识。

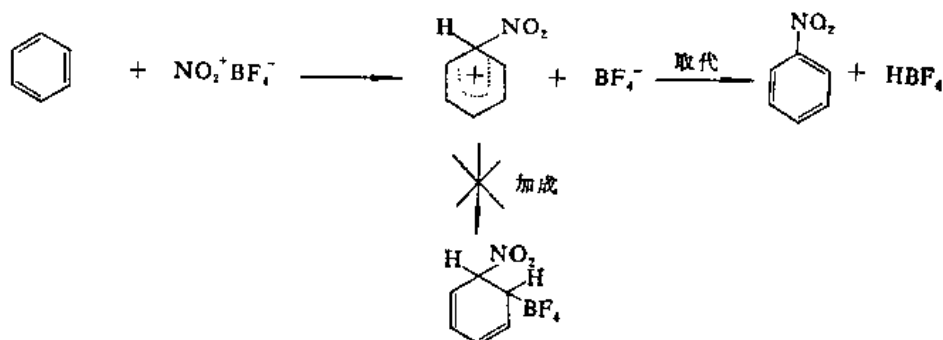
一般具有芳香性的化合物都具备如下的条件:

(1) C/H 比例高 例如苯 C_6H_6 , 萘 $C_{10}H_8$ 。一般脂肪族化合物, 除 C_2H_2 、 C_3H_4 、 C_4H_2 等外, 绝大部分都没有这样高的 C/H 比例。

(2) 键长趋向于平均化 例如, 在苯环中, 六个碳-碳键键长彼此相等, 环里没有单键、复键的区别。X-射线衍射测定芳香体系中碳-碳键是等同的, 键长介于单键和复键之间, $1.38 \sim 1.40 \text{ \AA}$ 。

(3) 分子的共平面性 芳香体系的环组成原子都在一个平面里, 或接近在一个平面里。例如, 苯环的六个碳原子和六个氢原子都在一个平面里。

(4) 化学活性 烯属和炔属化合物的特征之一就是容易发生加成反应, 而芳香性化合物却恰恰相反, 它们不容易发生加成反应, 而倾向于发生取代反应。例如, 苯与 $NO_2^+BF_4^-$ 作用, 形成硝基苯, 而不形成加成产物。



(5) 共轭能 氢化热和燃烧热的测定都表明芳香化合物的稳定性和体系的共轭能 (或称为离域能) 是密切关联着的。例如, 苯的共轭能大约为 36 千卡/摩尔。苯的共轭能也曾用间接的方法估计过。比较一摩尔苯和三摩尔环己烯的氢化热: 苯的氢化热是 -49.8 千卡/摩尔, 环己烯的是 -28.6 千卡/摩尔。假定环己烯的双键是苯的定域化 π 体系的模型, 则计算得苯的特殊稳定性值 36.0 千卡/摩尔 ($3 \times 28.6 - 49.8$) (图 6.1)。由燃烧热测定得到的结果与这个数值是很接近的。

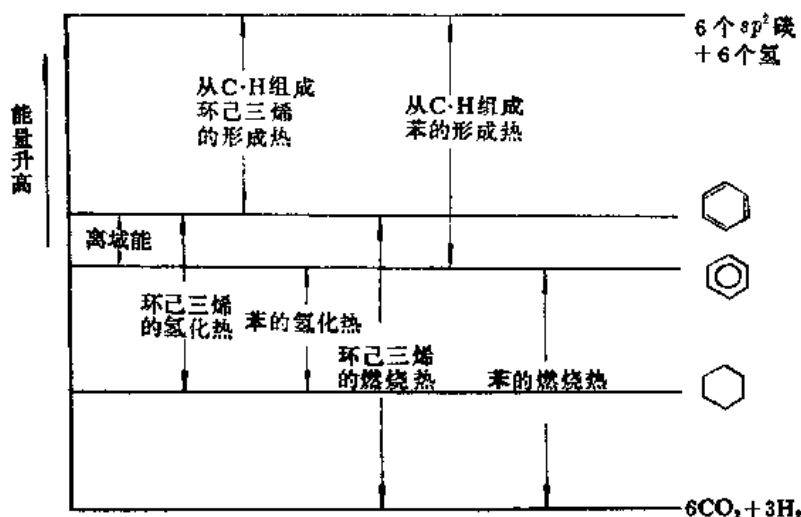


图 6.1 环己三烯和苯之间的能量关系

(6) 特征光谱 近代物理方法的发展, 为判断化合物的芳香性提供了有力的武器。

芳香体系的振动光谱和电子光谱与简单的共轭体系的有明显的差异。振动光谱可以揭示分子结构的对称性和价键的特征。电子光谱揭示了分子中的价电子由基态被激发到激发态 ($\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, 或 $n \rightarrow \pi^*$) 的特征。

核磁共振谱可以揭示离域 π 体系中电子在磁场中的反映。这里, 芳香体系呈显反磁环流⁽³⁻⁷⁾ (图 6.2)。

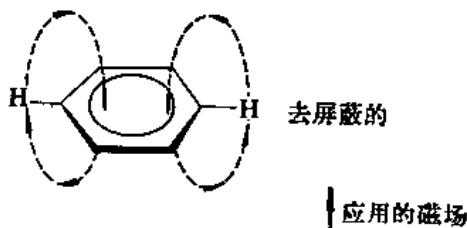


图 6.2 nmr 环流

一个离域 π 体系中的电子, 在强大的磁场中, 由于磁场的诱导作用, 在环平面上下, 形成屏蔽区域, 这样产生的电子环流, 存在着方向与环平面垂直的抗磁作用。这个抗磁屏蔽区有如两个对称的锥形体, 分布于芳环平面上下。在这个区域里的原子核, 共振发出高磁场区域共振信号; 而在环平面的原子核, 则共振发出低磁场共振信号。

芳香环上的氢原子比一般烯键上的氢原子的化学位移明显地移向低磁场。而大环轮烯, 由于分子不可能以全顺式的平面结构存在, 因而有环外氢, 也有环内氢。一般, 环内氢移向高磁场。

(7) 量子化学处理 开链共轭烯烃的键能具有加和性。它们的生成热 (ΔH_f) 等于分子中各键的键能的总和 (方程式 1)。

$$\Delta H_f = n(E_{C-C}) + (n+1)(E_{C=C}) + (2n+1)(E_{C-H}) \quad (1)$$

其中 n 等于 C—C 键的数目。由于芳香体系的共轭能等于分子实际的能量减去相应的单键和双键定域的体系的键能。利用方程式 1 确定在线型多烯中各种类型定域键 (例如 $CH_2=CH$ 和 $CH-CH$) 的键能, 可以得到定域模型的能量 ($E_{定域}$)。另外, 应用分子轨道理论求出 π 体系的能量

(E_s)。然后计算二者之差,即得分子的共轭能①(DRE)^(8,9,10)(方程式 2)。

$$\text{DRE} = E_s - E_{\text{定域}} \quad (2)$$

表 6.1 列出定域键的 HMO 键能。

表 6.1 定域碳-碳键的 HMO 键能

键的类型	计算的能量 (β)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$	2.00
$\text{HC}=\text{CH}$	2.07
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}$	2.00
$\text{HC}=\text{C}$	2.11
$\text{C}=\text{C}$	2.17
$\text{HC}-\text{CH}$	0.47
$\text{HC}-\text{C}$	0.44
$\text{C}-\text{C}$	0.46

例如, HMO 计算得到苯的 E_s 为 8.00β 。苯的定域模型有三个双键和三个单键, 因而由表 1 得 $E_{\text{定域}}$ 为 7.61β , 则计算 DRE 为 0.39β 。按方程式 3:

$$\text{DRE} = \Delta H_f^{\text{定域}} - \Delta H_f \quad (3)$$

用生成热计算: $\Delta H_f^{\text{定域}}$, 计算值为 41.0 千卡/摩尔; ΔH_f , 实验值为 19.8 千卡/摩尔, DRE 为 21.2 千卡/摩尔。

综合各类化合物的 DRE 的计算值, 芳香分子具有正的 DRE, 反芳香分子具有负的 DRE, 非芳香分子具有的 DRE 几乎等于零。

由以上所述, 芳香体系的特征——芳香性是与 π 分子轨道的“特殊稳定性”相联系的。分子轨道理论假设, 在芳香体系中, 除了碳-碳和碳-氢之间有 σ 键以外, 还存在着一种更稳定的 π 键 (大 π 键)。

Hückel^(7,11-13) 对芳香化合物的特征用简单分子轨道理论作了满意的解释, 提出以 sp^2 杂化的原子形成的含有 $4n+2$ 个 π 电子的单环平面体系, 具有相应的电子稳定性。通常把这个规律称为 $4n+2$ 规律。

为了求得一个具有 k 个原子的环体系的分子轨道能级, Frost 和 Musulin⁽¹⁴⁾ 作图表示 Hückel 方程: 在一个半径为 2β 的圆圈里画一个具有 k 个顶角的正多边形, 使其一个顶角位于圆圈的最低点, 则从水平中线至每一个顶角的垂直距离代表一个以 β 为单位的能级。例如, $k=5, 6$ 和 7 时, 可表示如下图所示:

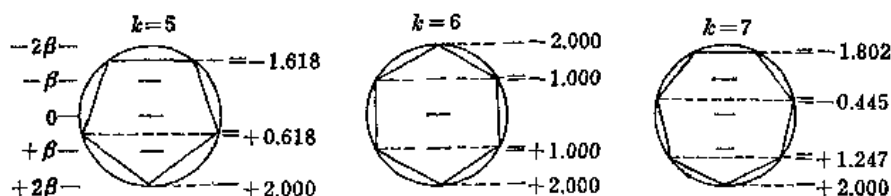


图 6.3a 某些单环体系的 HMO 能级图示

① Dewar 原称之为“共振能”。

这里,每一组能级可以考虑为一个“能级层”,在水平中线下边位置最低的分子轨道总是单一的,可以容纳两个电子。其他在水平中线以下的分子轨道都是成对的,其中每一个分子轨道都能容纳两个电子,因此这些能级层都需要4个电子来填满。显然, $4n+2$ 个电子形成填满了的能级层结构。

单环平面体系的分子轨道能级图的特征是具有一个最低能级成键轨道;另外就是能级比较高的成组的简并对,直至最高能级轨道。如果体系中参加 π 体系的 p 轨道是偶数的,则有单一的最高能级轨道;如果参加 π 体系的 p 轨道是奇数的,则有一对简并的最高能级轨道(图 6.3b)。

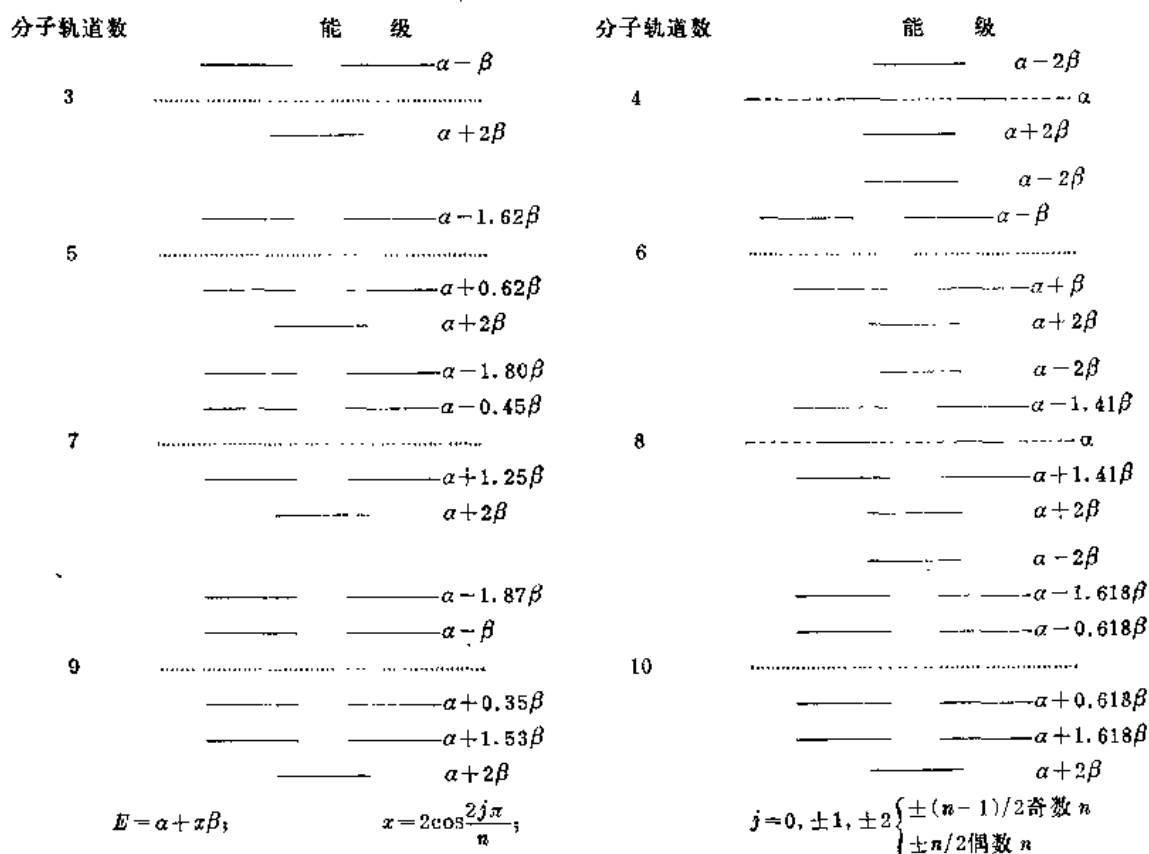


图 6.3b 单环共轭体系的分子轨道能级图

图 6.3 中,在虚线之下者为成键轨道,在虚线之上者为反键轨道,在虚线水平的为非键轨道。由于 β 为负值, α 为原子轨道能量,因而轨道能量为 $\alpha + x\beta$ 者,其能量比原有的原子轨道能量低,称为成键轨道;能量为 $\alpha - x\beta$ 者,则比原子轨道能量高,称为反键轨道;至于能量为 α 的,则其能量与原有的原子轨道能量相等,称为非键轨道。

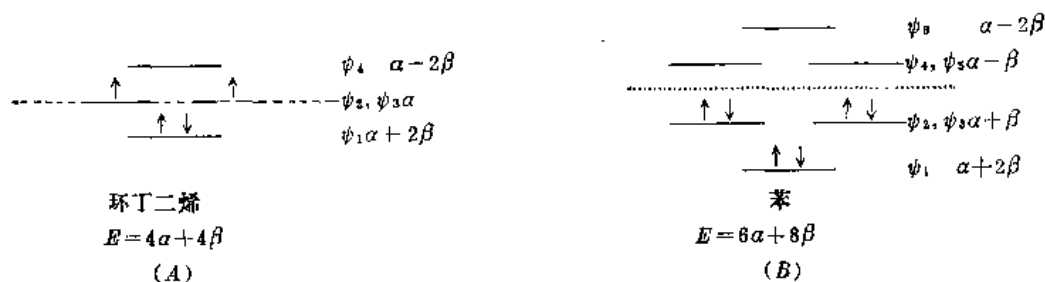


图 6.4 环丁二烯和苯

在基态, 电子优先填入能量比较低的轨道。但若有两个能量相同的轨道(简并轨道), 电子趋向于占有尽量多的轨道——洪特规则。例如, 环丁二烯有 4 个电子和 4 个分子轨道, 其 π 电子填入三个轨道(图 6.4A)。苯有 6 个电子和 6 个分子轨道, 其 π 电子也填入三个轨道(图 6.4B)。

由于在环体系中只有一个能量最低的轨道, 但是能量比较高的轨道是成对的, 显然, 在 π 体系中有 2, 6, 10, 14……个电子时, 才能成为填充满了的体系。因此, 呈现芳香性的分子, π 体系中的电子必须的数目是 $4n+2$, 其中 n 是 0, 1, 2, 3……。含有 $4n$ 个电子的体系, 不仅没有芳香性, 而且在某些例示中甚至比相应的脂环类似物还要活泼。这种情况叫作反芳香性。例如, 苯具有 $4n+2=6$ 个 π 电子, 是个很稳定的芳香体系; 而环丁二烯, 具有 $4n=4$ 个 π 电子, 属于反芳香结构, 比环丁烷要活泼得多, 在一般情况下, 不能存在。

随着科学工作的不断的不断发展, Hückel 规则一次又一次地得到了验证。非苯系 π 体系也服从这个规则。

三员环 π 体系的分子轨道能量图有一个最低能量成键轨道, 和一对简并反键轨道。按 Hückel 规则, 如果这个体系有两个电子, 则应是芳香性的。这种情况相当于环丙烯正离子(图 6.5)。事实上, 环丙烯正离子已曾合成, 而且确已证明有一定的芳香性。而与此相反, 环丙烯负离子, 则极不稳定, 没有芳香性。

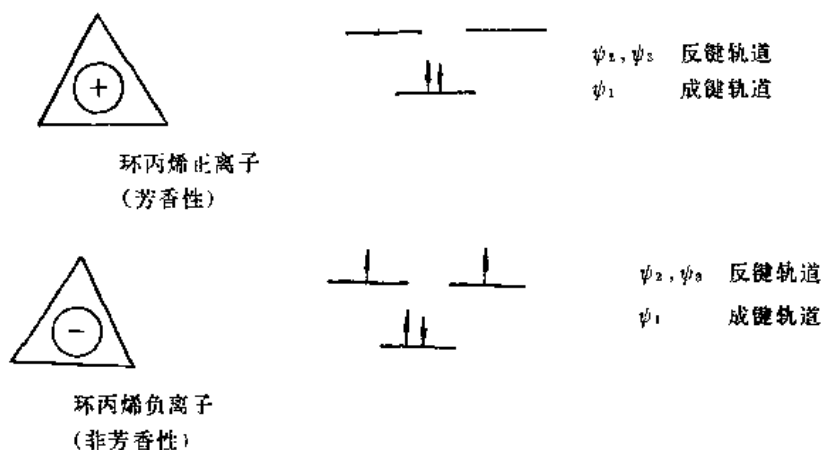


图 6.5 环丙烯正离子和负离子

五员环 π 体系, 如果有六个电子, 预计应有芳香性。环戊二烯负离子具备这种条件, 是一个很稳定的体系(图 6.6)。



图 6.6 环戊二烯负离子

七员环 π 体系, 如果有六个电子, 象环庚三烯正离子那样, 就是一个很稳定的化合物(图 6.7)。



图 6.7 环庚三烯正离子

环辛四烯没有芳香性。但是,由环辛四烯去掉两个电子衍生出来的二正离子(相当于六电子体系);和给环辛四烯加入两个电子衍生出来的二负离子(相当于+电子体系),都已制备成功,并且二者都有一定的芳香性(图 6.8)。

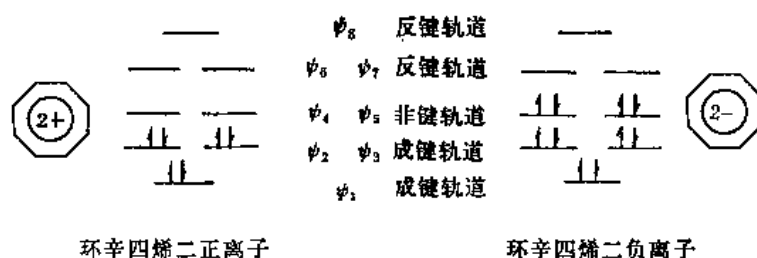


图 6.8

这些具有芳香性的 π 体系如环丙烯正离子、环戊二烯负离子和环庚三烯正离子等都和苯相似,环的碳-碳键相等。因此体系中的正电荷或负电荷并不定域在某一个碳原子上,而是平均分布在所有的碳原子上。

II. 苯系的结构

(一) 苯

自从 1865 年 Kekulé⁽¹⁾ 提出苯分子的结构式(图 6.9)以来,关于苯的结构的研究,从来也没有中断过。



图 6.9

在这个过程中,不少化学家们提出了不同的结构式来代表苯的结构。例如, Claus 的对位键结构式, Dewar 的双环结构式, Ladenburg 的棱形结构式和 Armstrong 的向心结构式(图 6.10)。



图 6.10

但是这些结构式都不能反映苯的实际情况,因而陆续被淘汰了,而且其中棱形结构式和双环结构式所代表的化合物都已经合成,并且证明了它们是苯的“价键异构体”。

1899 年 Thiele 用他的余价学说解释苯的饱和性和稳定性,提出苯环中的键和单键、双键不同,余价彼此结合,成为一个关闭的余键(图 6.11),因而苯环的键是均等的。但是面临芳香性的苯和非芳香性的环辛四烯在性质上的差别,余价学说则无法解释。



图 6.11

1913~20 年间,俄国的 В. А. Измайльский 研究有机染料的吸收光谱发现许多通用的价键

结构式不能圆满地表示染料分子的化学结构，于是引入“中介结构”的概念。1924年德国的 Arndt 又提出了“中介状态”，以图 6.12 所示的结构式为极限，认为苯的结构是在二者之间的“中间状态”。



图 6.12

其后，英国的 Robinson 和 Ingold 提出所谓“中介论”，认为有些分子的结构不能用一种结构式来表示，而“中介”于两个或多种价键式所表示的结构之间，把这些结构式称为“未振动的结构”。

至 20 世纪美国的 Pauling 提出了共振论，用以解释苯的特殊稳定性，认为“有些分子的真正结构是两个或两个以上的价键结构式的共振结果”，把这些价键结构式称为“共振结构”（图 6.13）。

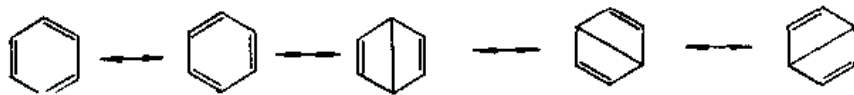


图 6.13 Pauling 提出的苯的共振结构式

其中“ \longleftrightarrow ”为共振符号。

苯的结构的确引起了化学家的极大的兴趣，对其结构的了解，则是在化学反应的研究、物理方法的应用、以及量子化学的发展的基础上，逐步加深的。

光谱研究的结果表明苯分子具有六重对称性，其中六个碳原子位于平面正六边形的角顶，六个碳-碳键彼此相当。X-射线分析⁽¹⁵⁾、电子衍射⁽¹⁶⁾和偶极矩测定，也都证明了苯的平面六边形结构。

在苯环中，相邻的碳原子之间的键长为 1.39\AA [比脂肪族单键键长 (1.54\AA) 短，比脂肪族双键键长 (1.34\AA) 长]，所有的价键角度都是 120° (图 6.14)。

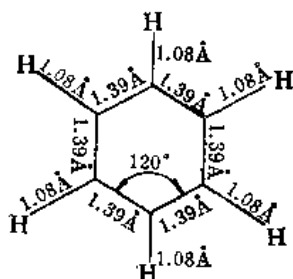


图 6.14

苯分子的各个键角都是 120° ，因而碳原子必须采取 sp^2 杂化轨道，构成六个 $C-C\sigma$ 键如六个 $C-H\sigma$ 键。而每一个碳原子的另外一个 p 电子轨道，则在与环垂直的方向形成 8 字形的轨道相继重叠，均匀对称地配布在整个环上，形成一个环状共轭体系。这里， π 电子公共化， π 电子密度平均化，环上没有单键复键的区别 (图 6.15)。因而，经典的定域化的价键结构式 (环己三烯式) 不能代表苯的结构。

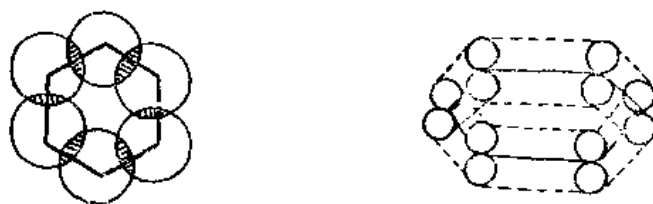


图 6.15 苯分子中 π 键示意图

分子轨道理论处理苯分子,从六个 $2p$ 原子轨道波函数(每个碳原子一个)组成六个分子轨道波函数:

$$\phi_s = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_6\psi_6$$

其中, ϕ_s 为 π 体系的分子轨道波函数; $\psi_1, \psi_2 \cdots \psi_6$ 为碳原子1,2,3,4,5,6上 $2p$ 轨道的原子轨道波函数; $c_1 \sim c_6$ 为表明原子轨道参与分子轨道多少的系数。由于苯环 π 体系是环状的,因而,虽然有六个分子轨道,但是只有四个能级。轨道 ψ_2 和 ψ_3 能量相同,轨道 ψ_4 和 ψ_5 能量相同。苯的六个 $2p$ 电子,两个填入能量最低的 ψ_1 中,另外四个则成对地分别填入 ψ_2 和 ψ_3 中。形成的结构在环中六个碳原子之间的键合是等同的。这样得到的六个分子轨道示于图6.16中。

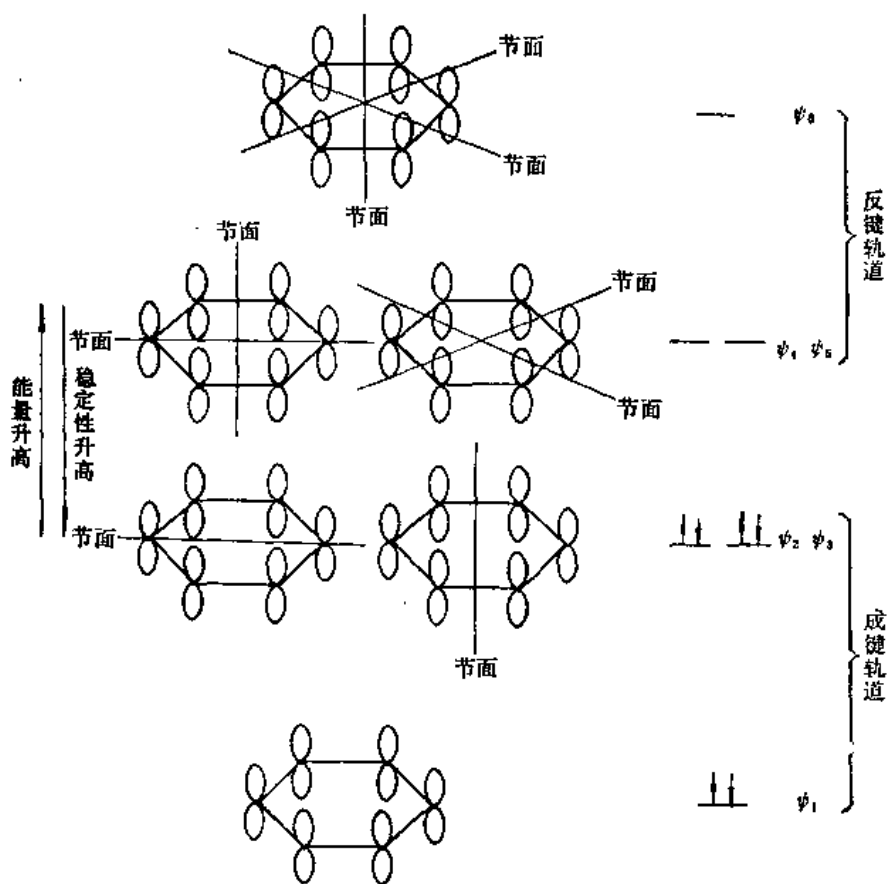


图 6.16 苯的 π 体系中分子轨道能量示意图
(没有+或-号的是在分子轨道的节面的轨道)

能量最低的轨道 ψ_1 没有节面,在C-1和C-2, C-2和C-3, C-3和C-4, C-4和C-5, C-5和C-6, C-6和C-1之间成键;能量较高的轨道 ψ_2 和 ψ_3 各有一个节面,也是成键轨道;能量再高的

轨道 ψ_4 和 ψ_5 各有两个节面, 能量最高的轨道 ψ_6 有三个节面, 这些都是反键轨道。

分子轨道理论表明苯环的 π 电子体系围绕着环完全离域化, 电子云界面分布在原子核平面的上下(图 6.17)。

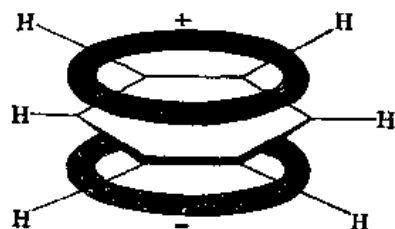


图 6.17 苯分子 π 电子云界面图

(二) 多苯稠环体系

在多苯稠环体系中, 如萘、菲、蒽、苝、蔻、八苯并萘等的环碳原子都在同一平面里。石墨的 C—C 键长为 $1.42 \pm 0.01 \text{ \AA}$ (X-射线衍射), 其他很多多苯稠环体系的键长也都经过精确的测定。图 6.18 是几种多苯稠环体系环碳-碳键的键长。

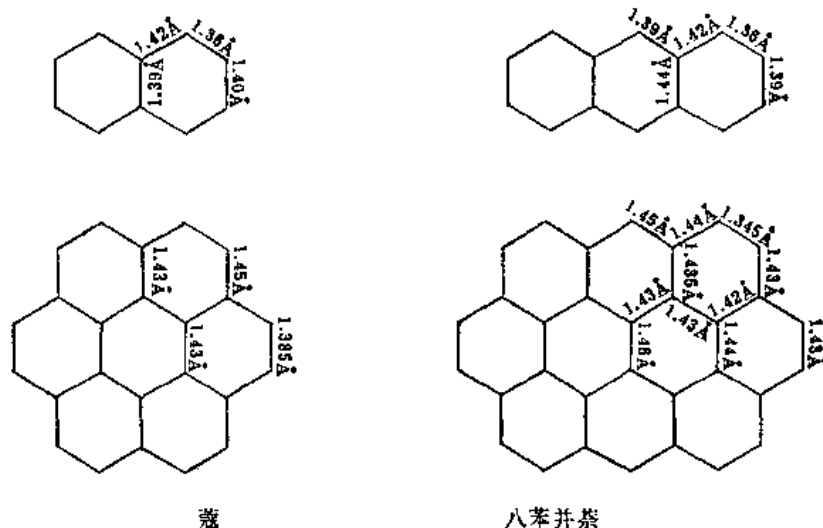


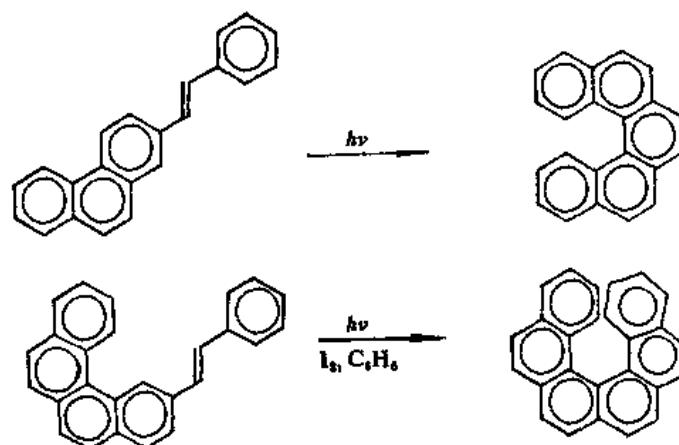
图 6.18

在这些稠环体系中, 碳原子以三个 σ 键和与之相邻的三个原子结合, 这样以 sp^2 杂化轨道结合形成包括 2, 3, 4... 个六边形苯环的平面的骨架, 其余一个 $2p$ 电子则依其 p 轨道与邻位碳原子的 p 电子形成 π 键。这些化合物包含着在整个多环体系中离域化的 π 体系。

苯环的这种并联几乎可以无限制的继续。石墨代表一个极端的情况, 在其中无数个 sp^2 杂化碳原子相互结合, 形成一个离域 π 体系的多六边形结构。

萘和蒽的共轭能都比苯环的低。萘的是 61 千卡/摩尔, 平均每个环只有 30.5 千卡/摩尔。蒽的是 84 千卡/摩尔, 平均每个环的是 26 千卡/摩尔。一般多苯稠环体系的共轭能都比苯的低, 而且并联环愈多, 共轭能愈低。

另外一类多苯稠环体系就是多省(helicenes), 例如, 通过下列反应分别形成的五省和六省都是稳定的芳香体系。



其他如十星苯(3, 3, 3)[decastarphene(3, 3, 3)]⁽¹⁷⁾也已经合成, 并且是一个稳定的芳香体系(图 6.19)。

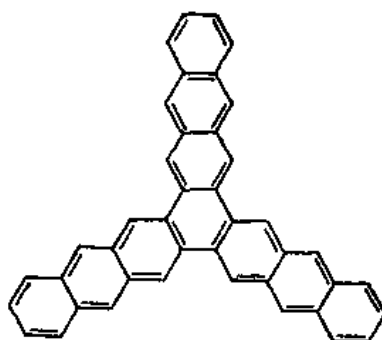


图 6.19

(三) 联苯和联多苯

苯环与苯环各以一个碳原子相互连接形成的联苯、三联苯等化合物中的苯环相互共轭, 两个苯环之间的键长比碳-碳单键短。联苯和联多苯的共轭能和热稳定性都比苯环的高。依据对联多苯和间联多苯(图 6.20)的结构因素⁽¹⁸⁾, 以及计算的 HOMO 能量⁽¹⁹⁾, 都表明了对联多苯的共轭能比间联多苯的高(表 6.20)。

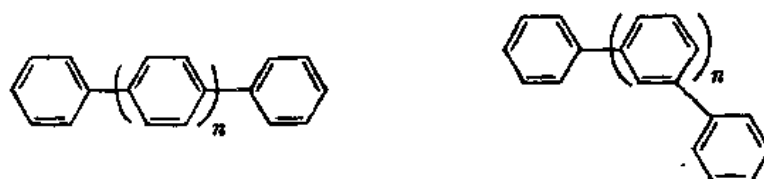


图 6.20 对联多苯和间联多苯

表 6.2 联多苯的HOMO 能量*

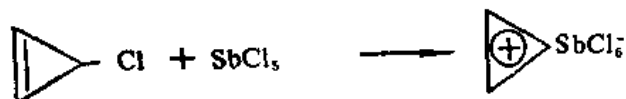
n	0	1	2	3	4	5	6
对位	0.7046	0.5926	0.5360	0.5031	0.4820	0.4677	0.4574
间位	0.7046	0.6622	0.6446	0.6357	0.6307	0.6275	0.6253

* 表中能量 e_H 以 α 为参考零点, 以 β 为单位, 表中值为: $x_H = (e_H - \alpha) / \beta$

III. 小环芳结构

(一) 环丙烯衍生物

(1) 环丙烯离子盐 环丙烯正离子的盐是通过 3-氯代环丙烯与 Lewis 酸如五氯化锑^(20,21), 三氯化铝⁽²¹⁾或四氟硼银⁽²¹⁾作用制备的。



这样形成的六氯锑盐是白色固体, 与空气隔绝, 在室温可以保存几天, 在 -20°C 可以无期限的保存。暴露在潮湿的空气里则引起分解。ir 和 nmr 谱证明了它的正离子结构, 其它的盐也一样。正如对具备这样对称性的分子所期望的, 它的 ir 光谱很简单, 只有四个谱带, 其中两个谱带是 C—H 的伸展谱带, 另外两个相当于以前报告的三氯环丙烯正离子的骨架谱带^(22,23)。nmr 研究的结果表明环丙烯正离子的稳定能比烯丙基正离子的高约 18 千卡/摩尔。Pople 计算环丙烯正离子的共振能在 60 千卡/摩尔以上。

二氯、三氯和四氯代环丙烯与强 Lewis 酸作用分别形成一氯⁽²⁴⁾、二氯⁽²⁴⁾和三氯代环丙烯正子^(22,23)盐(图 6.21)。

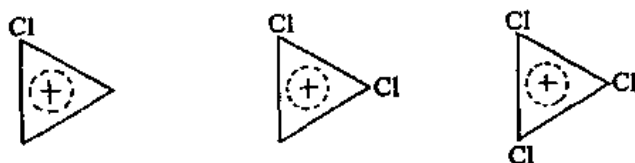
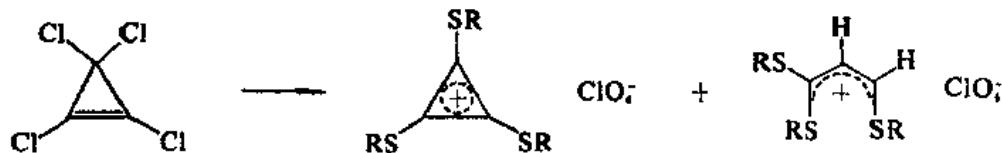


图 6.21 一氯、二氯和三氯代环丙烯正离子

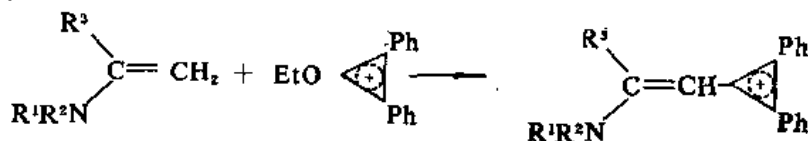
四氯环丙烯与硫醇作用, 然后与高氯酸作用, 形成环丙烯正离子硫醚和烯丙正离子硫醚⁽²⁵⁾。



这些正离子很可能是被硫原子的给电子效应所稳定化。

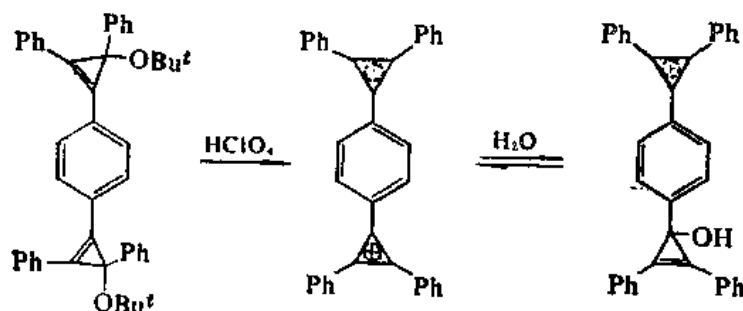
1, 2, 3-三叔丁基环丙烯正离子高氯酸盐^(26,27)很稳定, 可以从水中重结晶。

1, 2, 3-三-(N, N-三甲基胺基)环丙烯正离子盐和其他类似的三胺基盐⁽²⁸⁾都曾经制备过。所有这些盐都很稳定, 不吸水, 很不容易与水发生作用。这里, 很可能是给电子取代基稳定化了环丙烯正离子。但是, 一烷氧基环丙烯正离子盐则容易被亲核试剂所袭击, 取代掉烷氧基⁽²⁹⁻³¹⁾。例如, 烯胺类与之作用, 形成比较稳定的 γ -胺基环丙烯正离子盐^(30,31)。



三苯基环丙烯正离子高氯酸盐也是有一定的稳定性的, 但是没有三苯甲基正离子稳定。

双环丙烯正离子也曾经制备过。例如, 对二(2, 3-二苯基-3-叔丁氧基环丙烯基)苯与高氯酸作用, 形成对二(2, 3-二苯基环丙烯基)苯双正离子⁽³²⁾。后者与水作用, 形成相应的单正离子。



这个双正离子的 nmr 谱表明在分子里正电荷分散在所有的环上。这个双正离子还比较稳定, 但是没有由它衍生出来的单正离子稳定。

以上例举的环丙烯正离子和其取代衍生物都表明这个类型的化合物具有一定的芳香性, 它们的 π 键体系有两个电子, 是符合 Hückel 规则的。这两个 π 电子填充了能量最低的分子轨道。在环体系里电荷不定域在某一个碳原子上, 而是平均分布在环的三个碳原子上。

在环丙烯正离子中, 三苯基环丙烯正离子的键长曾经测定过⁽³³⁾ (图 6.22)。

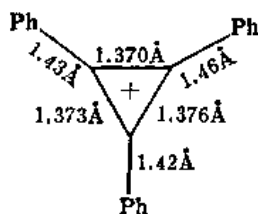
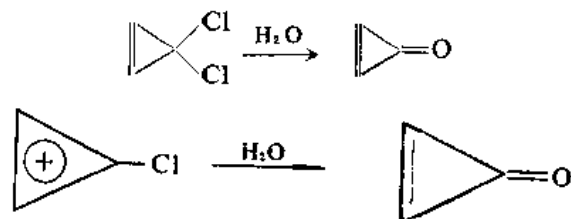


图 6.22 三苯基环丙烯正离子

令人吃惊的是这里测定的三苯基环丙烯正离子中碳-碳键长几乎和苯的一样。

(2) 环丙烯酮 3, 3-二氯环丙烯^(24, 34)或氯代环丙烯正离子盐⁽³⁴⁾水解形成环丙烯酮。



环丙烯酮的 ir 光谱表明, 就是在水溶液中, 它也以酮式化合物存在, 而不形成偕二醇。这种情况和环丙酮显然不同。相似地, 三氯环丙烯正离子盐水解形成二氯环丙烯酮。这个化合物很容易分解, 在室温有时爆炸性地分解⁽³⁵⁾。

相反地, 二叔丁基环丙烯酮则很稳定^(26, 36)。例如, 这个环烯酮在 25% 氢氧化钠水溶液中回流两小时后, 还回收 86% 未反应物; 而在同样的情况下, 二正丙基环丙烯酮则完全被分解。这里叔丁基对袭击羰基的阻碍作用并不很大, 但是, 由于水解产品将是顺式二叔丁基衍生物, 因而二叔丁基环丙烯酮的稳定性可能是和开环后造成的两个叔丁基之间的空间作用相联系的。进一步比较环丙烯酮和以上例举的取代衍生物的稳定性, 可以看出环上的给电子取代基有利于碳氧双键

的极化,从而提高化合物的稳定性;而环上的吸电子取代基的作用则与此相反。

利用在四氯化碳和盐酸之间的分布,对不同取代的环丙烯酮的碱性进行研究的结果表明:与苯基取代相比,烷基取代导致更强的碱性^(37,38)。

量子化学处理联系 ir 和 nmr 光谱,引导人们认为环丙烯酮以图 6.23 中所示的偶极形式存在⁽³⁸⁾。

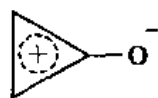


图 6.23

这里,羰基极化为三员环 π 体系符合 Hückel $4n+2$ 规则提供了条件,因而环丙烯酮呈现芳香性。

环丙烯酮亚胺盐(图 6.24)的 nmr 研究表明分子中围绕碳-氮键旋转比在相应的环烷酮亚胺盐中容易⁽⁴⁰⁾。N-芳香基上的吸电子取代基将降低这种旋转的活化焓,相应地,给电子取代基则提高这种旋转的活化焓;另外,直接连接在三员环上的相似的取代基则有相反的效应。显然, N-芳基上的吸电子取代基有利于碳-氮键的极化,因而降低该键旋转的活化焓,同时也提高环的芳香性;而 N-芳基上的给电子基团则不利于碳-氮键的极化,因而提高该键的旋转活化焓,同时也降低环的芳香性。至于直接连接在环丙烯衍生物上的取代基,则吸电子的不利于碳-氮键的极化,因而提高该键的旋转活化焓,同时降低环的芳香性;而给电子取代基,则有利于碳-氮键的极化,从而降低该键的旋转活化焓,同时提高环的芳香性。

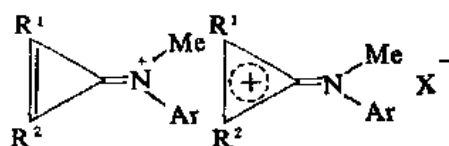


图 6.24

(3) 环丙烯叉衍生物 亚甲基环丙烯(图 6.25)虽属未知。但是它的一些衍生物是已知的;而且是比较稳定的。

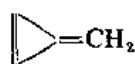


图 6.25

在亚甲基上连接着吸电子基团,分子极化,则环体系可能具有芳香性。例如,双(三氟甲基)乙烯酮与二苯基环丙烯酮作用形成的六氟异丙叉二苯基环丙烯的偶极矩为 7.42D ⁽⁴¹⁾, 因而体系以偶极化的形式存在(图 6.26)。

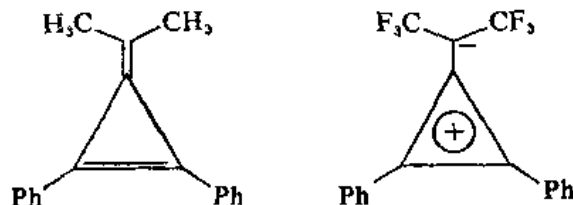


图 6.26

3,3-二氯环丙烯⁽⁴²⁾, 或者是乙氧基环丙烯正离子盐⁽⁴³⁾与 β -二酮的金属络合物缩合形成的环丙烯叉衍生物(图 6.27)是环丙烯酮的插烯体,与环丙烯酮相似,应该有一定程度的偶极化。

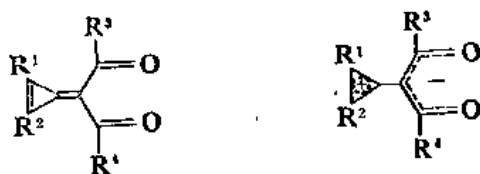
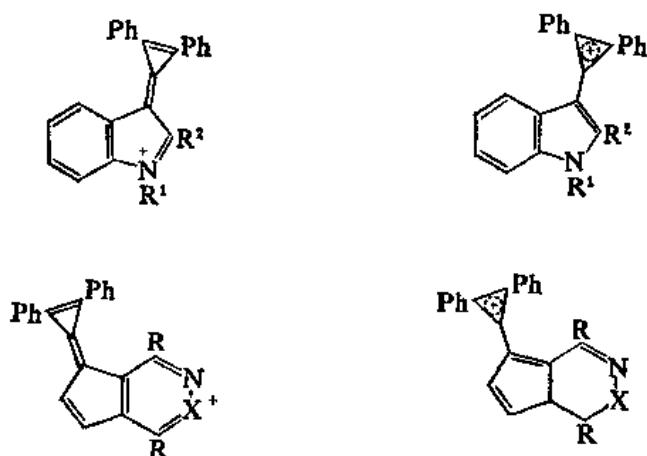


图 6.27

二苯基环丙烯酮与杂环分子如吡咯⁽⁴⁴⁾、呋咯^(44,45)、吡咯嗪⁽⁴⁴⁾ (inolizines)、环戊邻二氮苯 (cyclopenta-pyridazines) 和环戊噁嗪^(46,47) (cyclopenta-oxazine) 缩合形成的产品的 nmr 谱表明正电荷分散在杂环和环丙烯环之间。图 6.28 中所示是其中两个例子。

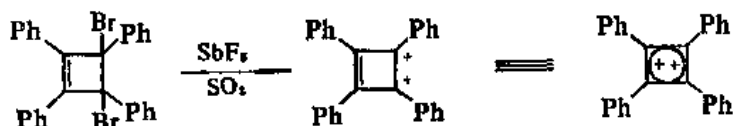


X = O, NH, NPh

图 6.28

(二) 环丁烯衍生物

(1) 环丁烯离子盐 3,4-二溴-1,2,3,4-四苯基环丁烯与 $\text{SbF}_5\text{-SO}_2$ 作用在溶液中形成四苯基环丁烯双正离子。



nmr 谱确证了它的结构⁽⁴⁸⁾。在四苯基环丁烯双正离子中, 正电荷分散在苯环上⁽⁴⁸⁾。3,4-二氯-1,2,3,4-四甲基环丁烯在 -78°C 与 $\text{SbF}_5\text{-SO}_2$ 或 $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$ 作用, 形成四甲基环丁烯双正离子。后者双正离子的结构也是经过 nmr 谱证明的⁽⁴⁹⁾。

(2) 环丁二烯双负离子 由 3,4-二氯环丁二烯与萘钠作用形成环丁二烯双负离子的反应虽曾见诸报导, 但这样的双负离子的结构还没有直接的证明。

联苯撑双锂盐的 ^7Li nmr 谱表明在联苯撑双负离子中有抗磁环流, 并且负电荷离域到整个负离子⁽⁵⁰⁾ (图 6.29)。

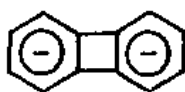


图 6.29

(三) 环戊二烯衍生物

(1) 环戊二烯负离子 环戊二烯是一个酸性烯烃($pK_a=16.0$), 离解形成一个比较稳定的负离子。

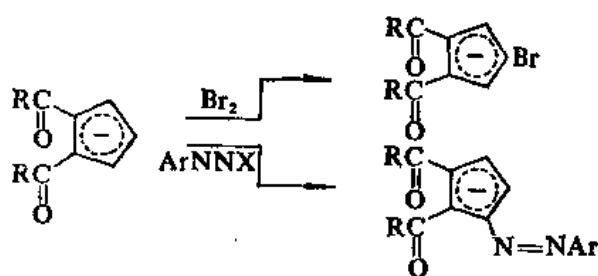


环戊二烯与金属锂作用形成环戊二烯锂。环戊二烯锂的 nmr 谱表明分子中锂离子位于环戊二烯负离子的 π 电子云之上, 形成紧贴着的离子对⁽⁵¹⁾(图 6.30)。



图 6.30

乙酰基环戊二烯负离子盐的负电荷分散在环和氧原子之间, 可以在环上或者氧原子上发生亲电袭击。例如, 甲酰基环戊二烯负离子在氧原子上发生酰基化反应^(52,53), 而 1,2-二酰基环戊二烯负离子与氯甲酸甲酯在氧原子上反应, 与试剂如溴和重氮盐在环上反应⁽⁵⁴⁾。饶有兴趣的是这里溴代反应发生在环的 C-4 上, 而重氮盐偶合发生在 C-3 上。



这里, C-3 上的取代, 认为是反应首先发生在氧原子上, 然后重排列 C-3 上⁽⁵⁴⁾。

综合以上所述, 环戊二烯负离子的电子结构(六个 π 电子 H 键), 其稳定性, 以及所讨论的酰基环戊二烯负离子比较容易发生亲电试剂取代反应等特征, 都体现了这个类型负离子的芳香性。

(2) 环戊二烯依律德 重氮环戊二烯是一个可以离析的、热稳定的化合物, 与重氮烷烃对比, 这里具有芳香环的稳定效应⁽⁵⁵⁾(图 6.31)。

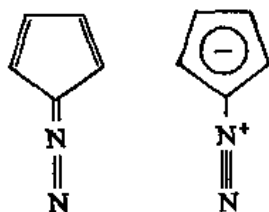
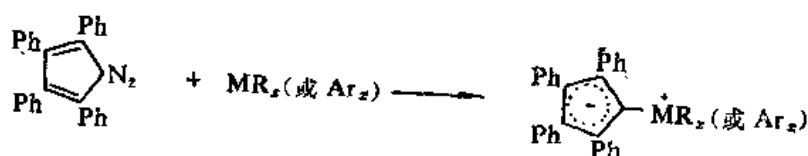


图 6.31

很多种杂正离子四苯基环戊二烯依律德(Ylide)都曾经制备过。例如, 含氮^(56,57)、磷^(58,59)、砷⁽⁶⁰⁾、锑⁽⁶¹⁾、铋⁽⁶²⁾、硫⁽⁶³⁾、硒⁽⁶⁴⁾、碲⁽⁶⁵⁾的四苯基环戊二烯依律德都曾经通过在适当的作用物存在时, 利用重氮环戊二烯的卡宾分解制备过。



M = N, P, As, Sb, Bi, S, Se 或 Te

三甲基硅环戊二烯与二甲亚砷作用, 形成二甲基硫磷环戊二烯依律德⁽⁶⁸⁾。相似地, 与三苯基砷氧化物作用, 形成相应的含砷的环戊二烯依律德^(54, 67, 68)。

另外一个饶有兴趣的依律德是由 3, 5-二溴环戊烯与三(二甲基胺基)磷作用形成的产品⁽⁶⁹⁾ (图 6. 32)。

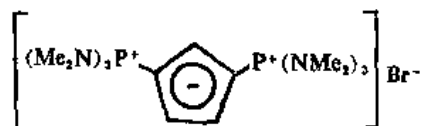


图 6. 32

nmr 谱表明分子中的两个磷原子是相当的。

近年来物理方法^(70, 71) 研究认为三苯基磷环戊二烯依律德的极性比过去估计得高得多, 半经验 MO 计算⁽⁷²⁾ 和这是一致的。因此, 从五员环中 π 电子离域化, 从 X-射线结晶分析测定的 C-1—P 键长, 以及从 pe 光谱推断的磷原子上正电荷的限度, 估计这个类型的化合物是以偶极的形式存在的。二甲基硫磷^(73, 74)、三苯基磷和三苯基砷⁽⁷⁴⁾ 环戊二烯依律德的 nmr 谱分析表明在这些分子里 2, 3-键的键序都比 3, 4-键的大。由于 p_x-d_x 重叠程度, 在 C—As 键中不如在 C—P 和 C—S 中大, 因而可以预期砷磷依律德的极性大, 以及砷磷依律德中环戊二烯负离子性比较强, 这都曾经得到了证实⁽⁷⁵⁾。二甲基硫磷和三苯基磷环戊二烯依律德中环戊二烯负离子特征很相似。

对三苯基磷环戊二烯依律德的反应曾进行过比较广泛的研究, 亲电试剂取代在 2(5)-位置。这样, 三苯基磷环戊二烯依律德一硝化⁽⁷⁶⁾, 一亚硝化⁽⁷⁶⁾, 一酰化⁽⁷⁷⁾, 在 -15°C 一甲酰化⁽⁷⁶⁾, 在比较高的温度二甲酰化^(76, 77) 分别形成相应的取代产品。溴代形成四溴衍生物^(76, 77)。它也发生 Reimer-Tiemann 甲醛化反应⁽⁷⁸⁾。二甲基硫磷环戊二烯依律德对亲电试剂比三苯基磷类似体更活泼, 反应也发生在 2-位置⁽⁷⁹⁾。

对比一系列杂原子正离子四苯基⁽⁸⁰⁾ 和三苯基环戊二烯依律德⁽⁸¹⁾ 的 uv 光谱、稳定性、碱性以及对醛和亚硝基苯的活性的研究表明: 随着原子在周期表中族数增加, 它们的稳定性降低(在碳-杂原子键中 p_x-d_x 重叠降低), 而它们的偶极和亲核性升高。

再有, 含碘依律德也曾经制备过, 取代环戊二烯钾与 $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ 作用, 形成相应的取代环戊二烯碘磷依律德⁽⁸²⁾ (图 6. 33)。



- a) $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CN}, \text{R}^4 = \text{H}$
- b) $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{CN}, \text{R}^3 = \text{H}$
- c) $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{CHO}, \text{R}^3 = \text{H}$
- d) $\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{CO}_2\text{Et}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CN}$

图 6. 33

(3) 富烯衍生物 富烯不很稳定, 但是它的寿命和偶极矩可以被环丙基和胺基所提高。富烯、6,6-二环丙基富烯和 6,6-二(二甲胺基)富烯(图 6.34) 的偶极矩分别为 1.1, 1.7 和 5.4D。

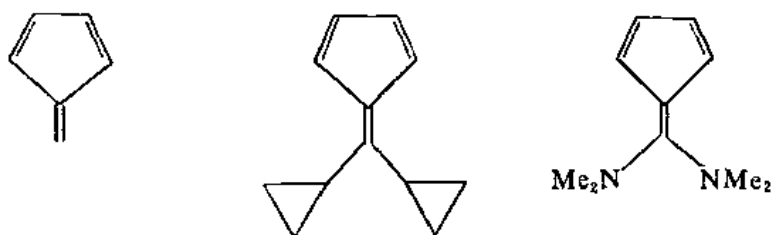


图 6.34

nmr 研究表明 6-二甲胺基富烯具有可估计的偶极性⁽⁸³⁻⁸⁵⁾。6-二甲胺基富烯很容易为重氢甲醇所重氢化, 在 2-, 5- 位置反应很快, 而在 3-, 4- 位置反应进行得比较慢⁽⁸⁵⁾。

饶有兴趣的是具有潜在的负电荷和正电荷的芳香体系⁽⁸⁵⁾。目前了解的最清楚的可能是杯烯 (Calicene, Calix 的意思就是杯)(图 6.35)。

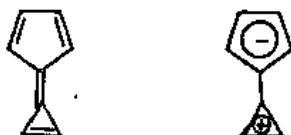


图 6.35

许多取代杯烯都是已知的⁽⁸⁷⁾, 它们的芳香性表现在有的发生亲电取代反应, 如溴代和硝化⁽⁸⁸⁾, 有的偶极矩高⁽⁸⁹⁾ (六苯基杯烯的偶极矩为 6.3D⁽⁹⁰⁾), 有的 uv 光谱受溶剂的影响很大⁽⁸¹⁾ (偶极体系的特点)。

IV. 中环芳结构

(一) 草离子(环庚三烯正离子)

环庚三烯正离子盐如溴化物(图 6.36)的芳香性是早已熟知的⁽⁸²⁾。



图 6.36

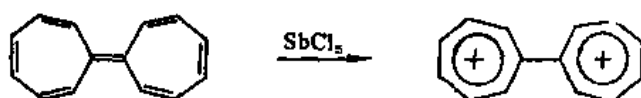
环庚三烯正离子是容易从氧化环庚三烯得到的⁽⁸³⁾, 它的水溶性和 ir 光谱都表明了它的稳定性和对称性⁽⁹⁴⁾。

环庚三烯异硫腈酯离解形成环庚三烯正离子⁽⁸⁵⁾。

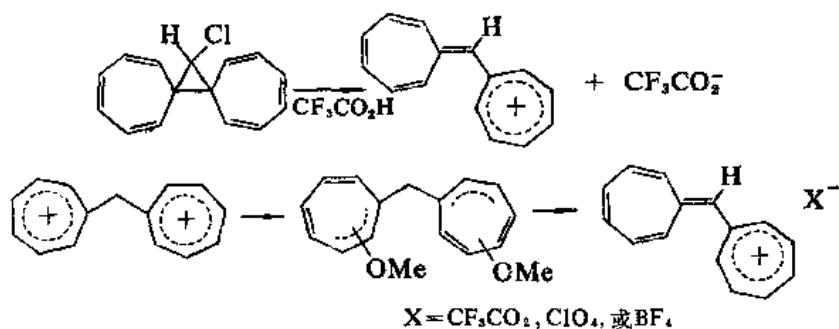


但是, 离解反应随溶剂性质的改变而有所改变。环庚三烯异硫腈酯溶解在 $\text{CD}_3\text{CN}-\text{CDCl}_3(1:3)$ 中, 于 -40°C , 形成酯和离子的混合物; 在 CDCl_3 中, 于 -40°C , 光谱表明只有酯; 而在 CD_3CN 中, 则全部离解, 只鉴定到环庚三烯正离子。这里酯与离子之间的活化能障是 12 千卡/摩尔。

由庚富瓦烯与五氯化锑作用形成的双正离子曾经进行过各种光谱研究⁽⁸⁶⁾。



这里两个环的 π 电子数目都符合 Hückel 规则, 分子有一定的芳香性。2,3-二环庚三烯基氯代环丙烷与 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 作用^(87a), 或二环庚基甲烷双正离子经与 NaOCH_3 作用然后把所得甲醚混合物用高氯酸处理得到的环庚富烯基环庚三烯正离子盐^(87b)也曾经 nmr 研究。这个取代庚三烯正离子非常稳定, 是已知的最稳定的有机正离子之一。



其他取代环庚三烯正离子, 诸如图 6.37 中所示的均经制备过。

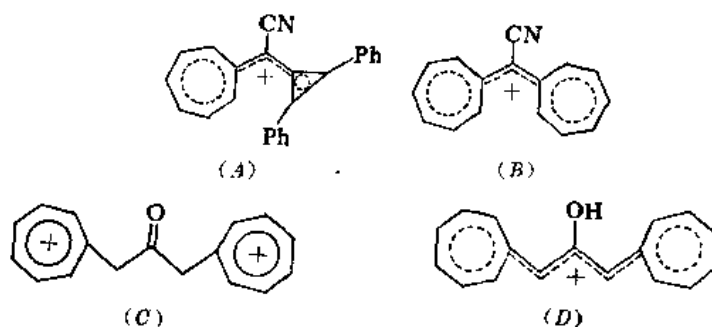


图 6.37

其中(A)和(B)具有相当高的稳定性。

(二) 蓝烃(Azulene)

蓝烃是一个天蓝色的、稳定的化合物。它是一个非苯芳香化合物的典型的例子。如果不考虑 9,10 跨环键, 它的 π 电子体系是符合 $4n+2$ 规则的。这里忽略 9,10-键是可以考虑的, 因为 9,10-键很长, 它的长度接近单键的数值。图 6.37 中所示是平面的取代蓝烃的键长⁽⁸⁸⁾(图 6.38)。

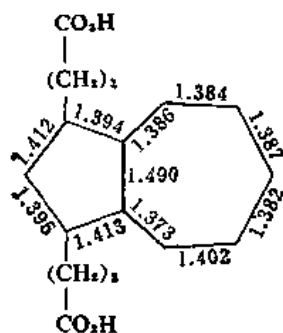


图 6.38

Hückel 计算⁽⁹⁹⁾的结果和测定的数值是一致。以此键长与苯的键长 (1.395 Å) 相比就表明了蓝烃的芳香性。9, 10-键显然没有参加共轭体系, 因此可以把蓝烃看作 [10] 轮烯。

蓝烃的共轭能是 30 ± 2 千卡/摩尔。

nmr 研究证明了蓝烃的芳香性^(100~103)。

蓝烃分子的化学活性相当于一个活泼的芳香化合物⁽¹⁰⁴⁾。亲电取代很容易地发生在 1(3) 位置上, 亲核取代发生在 4(8) 位置上。蓝烃似乎不发生加成反应。这样的化学活性也表明了蓝烃的芳香性。

蓝烃的偶极矩约为 1.0D, 五员环是负的⁽¹⁰⁵⁾。计算值为 1.3D⁽¹⁰⁶⁾, 和实验值吻合。这就引导人们认为蓝烃是有离子结构的(图 6.39)。



图 6.39

这里环庚三烯正离子和环戊二烯负离子耦合在一起形成了一个桥 [10] 轮烯。

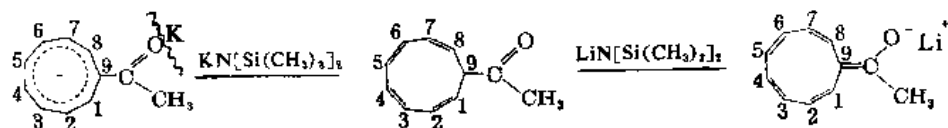
(三) 环壬四烯负离子

双环 [6.1.0] 壬三烯氯化物与金属锂作用, 形成环壬四烯负离子。



环壬四烯负离子的 π 电子体系有 10 个 π 电子, 符合 Hückel 规则。nmr 研究证明它是一个芳香化合物。

另外, 也曾发现有的有机负离子的芳香性与离子对的性质有关。在 THF 中, 9-乙酰基环壬四烯钾盐具有芳香性负离子, 而其锂盐具有烯负离子^(106a)。



(四) 环辛四烯二负离子

环辛四烯与金属钠作用形成环辛四烯二负离子。



环辛四烯二负离子的 π 电子数目符合 Hückel 规则, 它是一个芳香性二负离子。

V. 大环芳结构

(一) $(4n+2)$ 轮烯和去氢轮烯

许多 $(4n+2)$ 轮烯和去氢轮烯均已经合成⁽¹⁰⁷⁾。这些化合物符合 Hückel 规则: 共平面的

$(4n+2)$ 轮烯具有抗磁环流, 因此叫作芳香化合物^①。但是如果环体系不在一个平面里, 则环流降低甚至消失。在这种情况下, π 轨道重叠程度必须减小, 从而 π 电子离域程度也必然降低, 结果形成单键、复键交替。预计大环轮烯的环大到一定的程度则将出现键交替现象。计算结果表明这种现象将出现在 22-和 26-员环之间⁽¹⁰⁸⁾。

(1) [10]轮烯 在 -60°C 照射顺式 9, 10-二氢化萘, 形成两种异构[10]轮烯(图 6.40A和B), 所得混合物在 -80°C 层析分离, 得到纯的结晶⁽¹⁰⁹⁾。

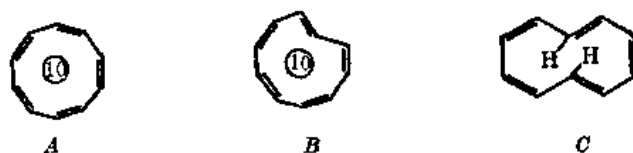


图 6.40

这里 A 是全顺式的, 如果分子在一个平面里, 则 C—C—C 键角远超过其极限值 120° , 因此分子内角张力很大, 分子不能保持在一个平面里。B 是反, 顺, 顺, 顺, 顺式的, 其角张力虽然小些, 但是仍然不能保持环在一个平面里。光谱测定表明这两种构象异构体都没有芳香性。至于图 6.40C。(反, 顺, 反, 顺, 顺式的角张力虽然比较小, 但是环内两个氢原子张力严重的影响分子的稳定性, 这个分子并不存在。但是, 如果用亚甲基代替两个环内氢原子桥连在 C-9 和 C-10, 则可以排除环内氢原子的非键张力。1,6-桥连[10]轮烯是芳香性化合物⁽¹¹⁰⁾。例如, 1,6-亚甲基[10]轮烯, 11-羧基-1,6-亚甲基[10]轮烯和 11,11-二氟-1,6-亚甲基[10]轮烯⁽¹¹¹⁾(图 6.41) 的环可以保持平面。

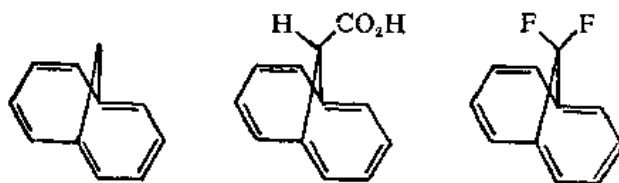


图 6.41 取代 1,6-亚甲基[10]轮烯

nmr 谱表明这类化合物具有典型的抗磁环流, X-光衍射测定表明这类环中键长是均等的。

(2) [14]轮烯 [14]轮烯的两个构型异构体(图 6.42)经过 nmr 谱的详细研究^(107,112)。

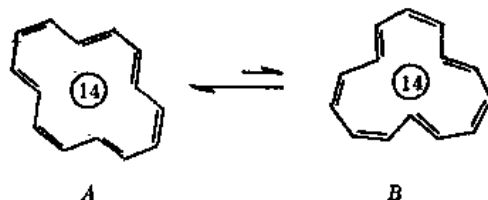


图 6.42

饶有兴趣的是研究的结果表明在平面的过渡状态是可能的时候, 构型异构化通过构象异构化和“键移动”来进行。这里, 从 A 转变到 B 需要活化能 10 千卡/摩尔。[14]轮烯的碳-碳键长为 1.41\AA , 环上没有键长的交替现象。异构体 A 和 B 的共振能估计最高不会超过 10.2 和 6.0 千

① 芳香化合物, 英文写作 Aromatic 或 diatropic compounds。

卡/摩尔⁽¹¹²⁾。

(3) [18]轮烯 [18]轮烯是大轮烯中研究得最多的一个。它符合 $(4n+2)$ 规则。在结晶中,分子是接近平面的,几个立体化学情况⁽¹¹³⁾示于图 6.43 中。

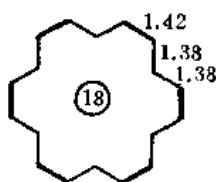


图 6.43 [18]轮烯的平均键长(Å)。
六个顺式碳-碳键用黑体线表示

这里顺式键略长,反式键略短。但测定的键长表明了分子中 π 电子的离域,分子的芳香性。计算数值和测定的键长是一致的⁽¹¹⁴⁾。nmr 化学位移表明分子具有抗磁环流,也证明了分子的芳香性⁽¹¹⁵⁾。

[18]轮烯的化学行为依赖于反应条件是明显的。在小心控制的条件下发生取代反应,如硝化⁽¹¹⁶⁾、乙酰化⁽¹¹⁶⁾、甲酰化⁽¹¹⁷⁾和溴代⁽¹¹⁷⁾。在比较猛烈的条件下,与溴发生加成⁽¹¹⁸⁾,与顺丁烯二酸酐发生 Diels-Alder 反应⁽¹¹⁸⁾。

总之,[18]轮烯具有芳香环的键长,以及高的共轭能和环流,但是有的化学行为是多烯的。这里化学性质和其他物理数据似有矛盾。但是,一般的结论还是[18]轮环是芳香化合物。

许多去氢[18]轮烯均已经合成,图 6.44 中所示的就是其中的两个(A⁽¹¹⁹⁾,B⁽¹²⁰⁾),所有这些
都是典型的芳香化合物。



图 6.44

(4) [22]轮烯和[22]去氢轮烯 [22]去氢轮烯⁽¹²¹⁾(图 6.45A)和[22]轮烯⁽¹²²⁾(图 6.45B)的 nmr 谱表明二者都有抗磁环流,它们都是芳香性轮环,并且[22]轮烯的芳香性比[22]去氢轮烯的强,在后者轮烯中,三键的存在有利于键的交替。

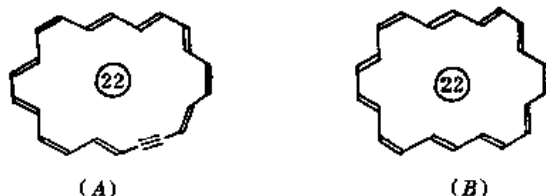


图 6.45

(5) 一去氢[26]轮烯 一去氢[26]轮烯中碳-碳键长没有交替现象。其 nmr 谱显示抗磁环流的特征⁽¹²³⁾,这个分子具有芳香性(图 6.46)。^{[26]轮烯}是目前知道的最大的芳香性轮烯。

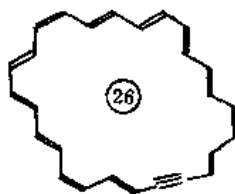


图 6.46

(6) 其他 [28]轮烯未见报导, [30]去氢轮烯没有芳香性⁽¹⁰⁷⁾。

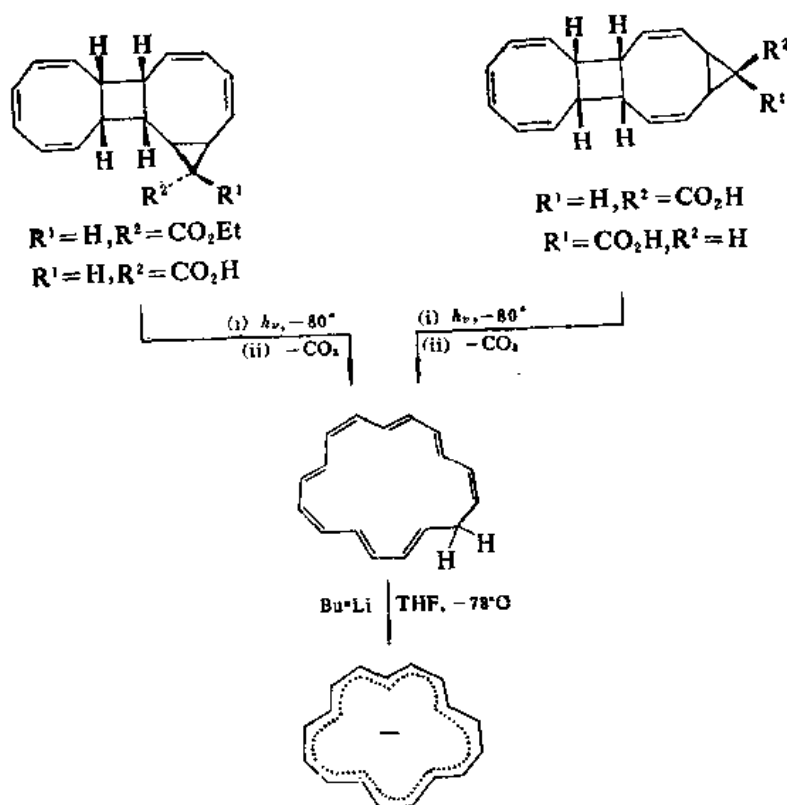
(二) 带电荷的轮烯

(1) 含有奇数碳原子的环壬四烯负离子(图 6.47), 是一个 $10\pi 9C$ 轮烯, 具有芳香性⁽¹²⁴⁾。这个体系比较稳定, 加热至 163°C 也不重排⁽¹²⁵⁾。

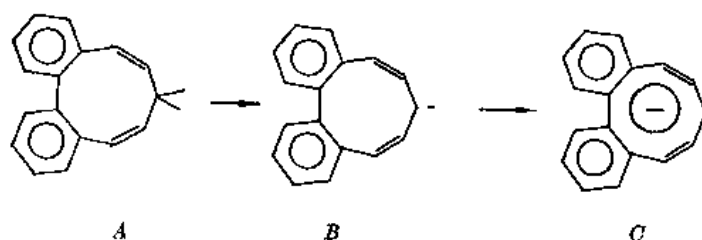


图 6.47

由下列反应式所示形成的是一个 $18\pi 17C$ 轮烯负离子。这个负离子的 nmr 表明它是一个芳香性的负离子⁽¹²⁶⁾。



另外, 饶有兴趣的是电子离域化的过程在二苯并环壬二烯(下列反应式中的 A) 的脱质子反应中是明显可以观察到的。nmr 谱证明二苯并环壬二烯与丁基锂作用首先形成二苯并非芳香的环壬二烯负离子(B), 后者在室温缓慢地异构化为平面的芳香性的负离子(C)⁽¹²⁷⁾。



(2) 含有偶数碳原子的

(i) [12]轮烯二负离子 [12]轮烯二负离子和其母体化合物相似, 具有三个环内氢和九个环外氢(图 6.48)。与[12]轮烯相反, 这个二负离子, 在 -90 和 $+30^{\circ}\text{C}$ 之间, 不发生构象的改变。它的共轭能至少比中性[14]轮烯的大 8 千卡/摩尔⁽¹²⁸⁾。



图 6.48

(ii) 八去氢[24]轮烯二负离子 八去氢[24]轮烯二负离子(图 6.49A)的母体化合物八去氢[24]轮烯(图 6.49B)是个非平面的、非芳香性的多烯。但是由它衍生出来的这个二负离子的 nmr 谱表明和其母体化合物相比, 它有更高的共平面性, 更大程度的电荷离域化, 因而键的离域化是可能的⁽¹²⁹⁾。

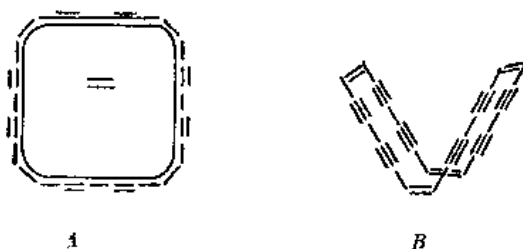


图 6.49

(iii) [16]轮烯二正离子 由 $4n\pi$ 体系减掉两个电子变为 $(4n-2)\pi$ 体系的例子是熟知的。例如, [16]轮烯氧化形成[16]轮烯二正离子⁽¹³⁰⁾(图 6.50)。

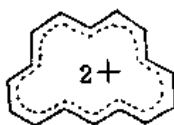


图 6.50

nmr 谱表明[16]轮烯二正离子是一个强的芳香性的 $14\pi 16\text{C}$ 体系。

VI. 同芳结构

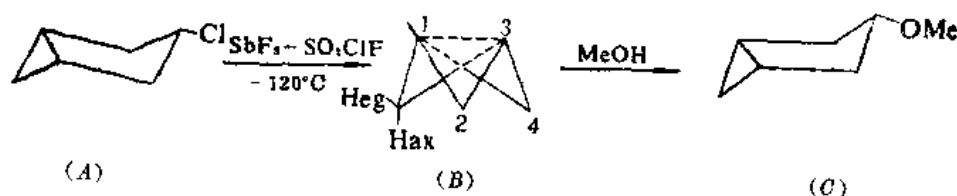
某些环正离子, 在其中既没有正统的芳香体系的 σ -电子骨架, 也没有平行的 $p\pi$ 原子轨道排列, 但是具有某种 $(4n+2)$ 电子的环状排列, 则可能呈现芳香性。这是所谓的“同芳香性”, 具有这种芳香性的结构, 叫作同芳结构。图 6.51 所示的三同环丙烯正离子 (trishomocyclopropenium

cation) 就是一个曾经观察到过的芳香性的非经典的碳正离子⁽¹³¹⁾。



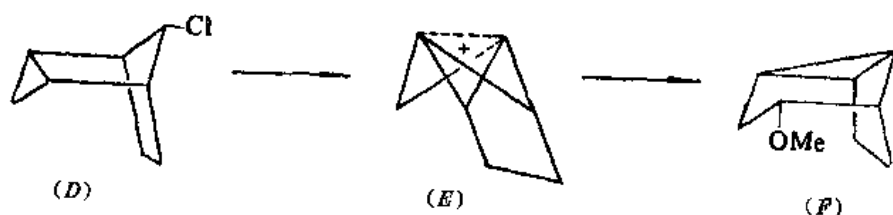
图 6.51

用 $\text{SO}_2\text{ClF}-\text{SbF}_5$ 在 -120°C 处理下列氯化物(A), 形成碳正离子(B), 后者在用甲醇处理时, 给予一个醚(C)。

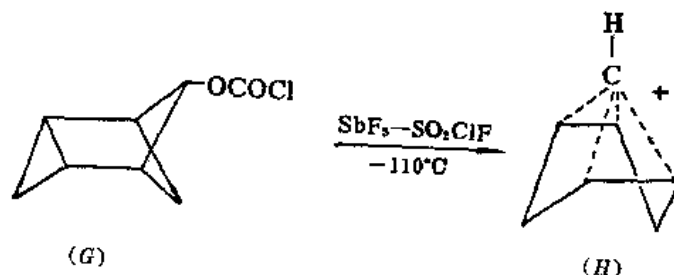


在(B)的 nmr 谱中, C-1、C-3 和 C-5 上的质子出现在 $\tau 8.85$, 在 C-2、C-4 和 C-6 上的平伏的质子在 $\tau 7.06$, 直立的质子在 $\tau 9.80$ 。 ^{13}C nmr 谱呈现两个类型的碳原子的信号。

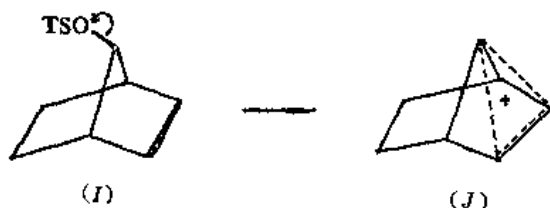
氯化物(D)在同样反应条件下, 给予乙桥正离子(E), 后者与甲醇作用, 形成甲醚(F)⁽¹³²⁾。(E)的 nmr 谱与离域的正离子是一致的。



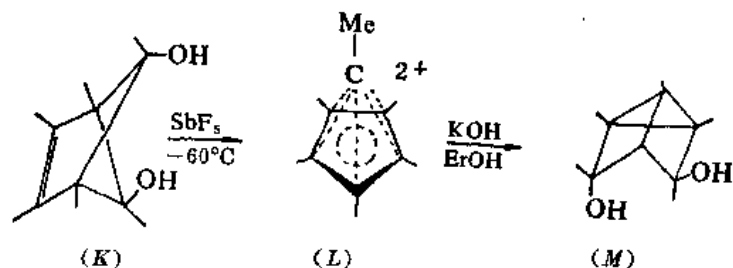
酰氯(G)在 -110°C 与 $\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$ 作用, 给予对称的正离子(H), 后者在 ^{13}C nmr 谱中只表现有三个类型的碳原子⁽¹³³⁾。这里, 可能由于三员环的存在导致削弱了连接在 C-7 上的键, (H) 是最稳定的结构。



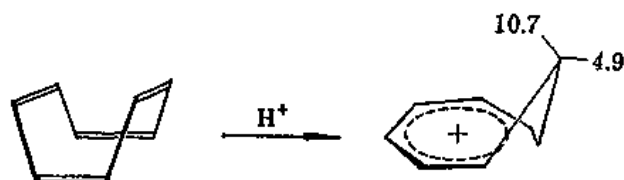
在同芳香性概念发展的过程中, 一个关键性的实验是反式-7-原冰片烯对甲苯磺酸酯(I)的溶剂化反应, 这个化合物的溶剂化速度为相应的饱和类似物的溶剂化速度的 10^{11} 倍。相应的能量差约为 15 千卡/摩尔(活化自由能)。对于这个反应, 目前了解到是通过中间体(J)进行的⁽¹³⁴⁾。



二醇(*K*)与 SbF_5 在 -60°C 作用, 形成二正离子(*L*), 后者与 KOH-EtOH 作用给予二醇(*M*)⁽¹³⁵⁾。计算表明绝大部分正电荷都在五员环上⁽¹³⁶⁾。



当环辛四烯溶解在氟磺酸中时, nmr 谱表明亚甲基的两个质子的信号分别为 4.87 和 10.73 τ 。这种差别表明其中有一个质子在反磁环流中⁽¹³⁷⁾。显然, 这里环上 π 电子构成同芳香性体系。



这个离子可以作为六氯锑酸盐离析出来。

如果用 D_2SO_4 作为酸, 在 -10°C 进行反应, 则重氢原子置换在里边的位置上。在这个温度, 平衡反应缓慢进行, ΔE_a 为 22 千卡/摩尔⁽¹³⁸⁾。

质子化双环[6.1.0]壬三烯^(139a)和反式-9-甲基双环[6.1.0]壬三烯^(139b), 分别形成相应的双同芳香性的环壬三烯正离子(里边的质子在 8.1 τ , 桥外质子在 6.2 τ)和其甲基取代衍生物(图 6.52)。



图 6.52

这里, 反式-9-甲基双环[6.1.0]壬三烯可能先质子化为反式双同芳香性的正离子, 然后重排为顺式正离子。

在适当的碳骨架里, 碳负离子也能表现同芳香性。例如, 双烯(*N*)和重氢化的碱交换烯丙基质子的速度比单烯(*O*)的快 10^5 倍, 显然, 这是通过离子(*P*)进行的⁽¹⁴⁰⁾(图 6.53)。

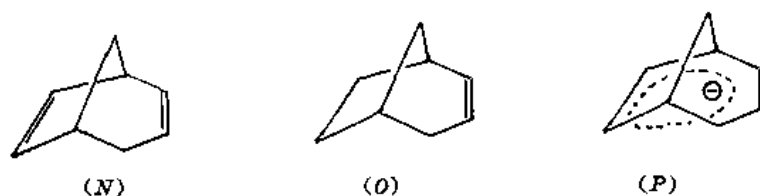


图 6.53

在非质子介质中，可以制备这个离子的稳定的溶液。

nmr 谱表明了体系的亚甲基氢处于强磁场化学位移⁽¹⁴¹⁾，因而是芳香性的。

立体异构碳氢化合物(*Q*)和(*R*)，在 THF 中，于 -80°C ，与金属钾作用，分别形成负离子游离基(*S*)和(*T*)。(*S*)的桥质子在 esr 谱中耦合常数是 17 高斯(Gauss)，这个大的数值表明电子和桥头位置完全相互作用⁽¹⁴²⁾。而由反式异构(*R*)形成的(*T*)则不能平展，相应的耦合常数只有 0.5 高斯⁽¹⁴³⁾。(图 6.54)。

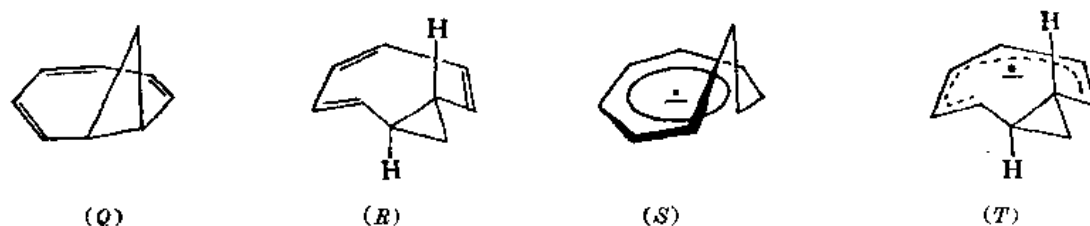


图 6.54

上述负离子游离基(*S*)继续与金属钾作用，形成环壬四烯二负离子(图 6.55)，其中亚甲基的两个氢原子在 nmr 谱中，显示不同的信号，环内氢在比较强的磁场共振，它具有抗磁环流⁽¹⁴⁴⁾。

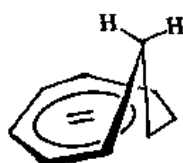


图 6.55

某些中性分子的同芳香性的研究也曾见诸报导。环庚三烯(图 6.56)nmr 研究表明可能有环流⁽¹⁴⁵⁾。



图 6.56

4-亚甲基双环[3.2.1]辛二烯-2,6中碳原子的 ^{13}C nmr 化学位移，表明了分子的同芳香性偶极结构的反映⁽¹⁴⁶⁾(图 6.57)。

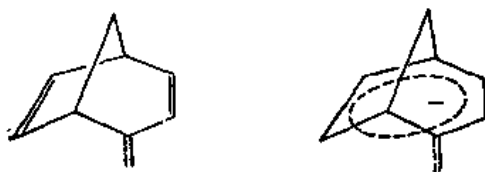


图 6.57

VII. 螺芳结构

当两个共轭体系被一个四面体原子隔开时，两端之间是有相互作用的。可以预计在这种体系中存在稳定能。

电子衍射研究的结果表明螺环[2.4]庚二烯-4,6分子在基态几乎没有从环丙基环发生的离域⁽¹⁴⁷⁾,而相应的三烯,螺环[2.4]庚三烯-2,4,6的电子光谱表明螺环共轭的存在⁽¹⁴⁸⁾(图 6.58)。



图 6.58

1,1'-螺环二萜(图 6.59)的光电子光谱曾进行研究,结果认为在两个环之间存在着相当大的相互作用⁽¹⁴⁹⁾。

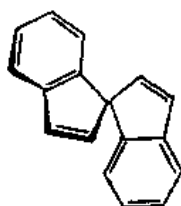


图 6.59

螺环[2.5]辛二烯负离子(A),螺环[2.7]癸三烯负离子(B)和亚甲基环辛三烯负离子(C)⁽¹⁵⁰⁾(图 6.60)均已合成,负离子(A)在 -60°C 即发生重排反应,而负离子(B)在 -30°C 尚称稳定。

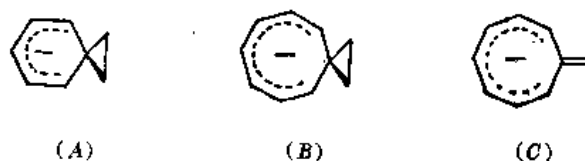
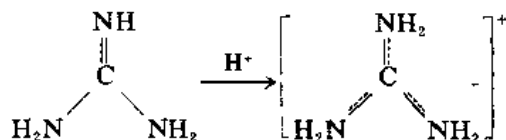


图 6.60

比较负离子(B)和(C)的nmr谱,相对(C)的八员环上的质子来说,(B)的八员环上的是低磁场,尽管从环丙基环给电子,其质子本身呈现相当大的低磁场位移。这表明和(C)的非芳香性相反,(B)是一个芳香性分子。这是曾经发现的第一个例证,在其中由螺环丙环的共轭造成的环流。

VIII. Y-芳结构

一般地讲,胺只是一个弱碱,而胍的碱性强度,可以与无机氢氧化物相比。质子化胍,形成胍正离子,这个正离子是最稳定的碳正离子之一。



胍属于Y形的分子,这样一个体系的正离子获得芳香性是由于 π 电子通过中心离域化,而不是通过周环离域化的⁽¹⁵¹⁾。这样的离域叫作Y-离域作用。

三亚甲基甲烷曾经长时期被认为是一个想像的分子,在其中中心碳原子的键序(4.732),对任何碳原子来说都是最大的。简单HMO理论预计它将是一个三线态一类的⁽¹⁵²⁾(图 6.61)。



图 6.61

三亚甲基甲烷有四个 π 电子, 在基态作为双游离基(图 6.62) 存在, 其 Hückel π 电子 MO 能级模型很类似于不稳定的反芳香性的环丁二烯的^(151, 153, 154)。

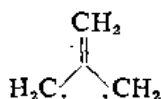


图 6.62

平面的三亚甲基甲烷的 Y 型结构可能通过导入两个电子, 形成一个“闭壳”(closed shell)构型所稳定化。这个理论设想曾被实验所证实。二锂化异丁烯形成三亚甲基甲烷双负离子⁽¹⁵⁵⁾(图 6.63)。尽管这里在同一个共轭体系里和在体系的同一个碳原子上导入第二个电荷, 二锂化进行得比一锂化快。这表明二锂化形成的双负离子比一锂化形成的单负离子稳定。

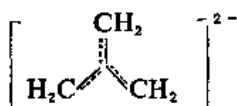


图 6.63

计算⁽¹⁵⁵⁾为这个双负离子芳香性的封闭的电子壳的解释提供了理论根据, 同时也进一步表明了, 由于涉及别的碳原子之间的距离, 周围的 p 轨道没有直接的重叠。这样, 就明确了这种通过中心, 而不是沿着周围离域化的芳香性的一个例子⁽¹⁵⁵⁾, 亦即 Y 芳构化。在这个双负离子中, 电子的排拒作用可能有些抵销形成封闭的电子壳的有利条件。在胍正离子中就没有这种情况, 这里附加的两个电子是从杂原子的未共用电子对来的。六 π 电子胍正离子的填充了的轨道类似苯的相应的轨道⁽¹⁵¹⁾。

IX. 反 芳 结 构

反芳香性的概念是近十余年来提出来的^(156, 157)。芳香化合物均被 π 电子离域所稳定化, 而某些分子^(158~160)却因 π 电子离域而更不稳定。这种体系, “在其中 π 电子离域相当大地提高能量”, 叫作反芳香性体系^(155, 156), 例如, 比较被 π 电子离域所稳定化的环丙烯正离子和因 π 电子离域而更不稳定的环丙烯负离子。假设碳原子形成一个等边三角形, 从简单 Hückel 理论计算⁽¹⁶¹⁾的 π 电子能级示于图 6.64 中。

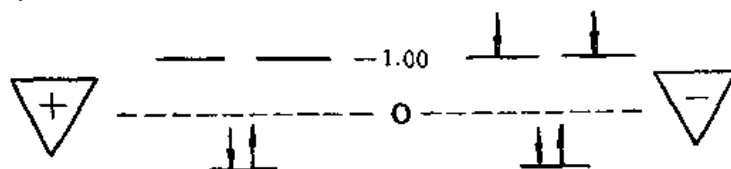


图 6.64 p 轨道能量(单位, β)

概括地讲, 任何 π 电子的 $4n$ 环都是反芳香性的。

比较环丙烯和环丙烷的碱催化氢交换反应, 也可以说明由于共轭而引起的不稳定作用。环丙烷负离子和环丙烯负离子中的环张力可以说是相互比拟的, 而环丙烷衍生物的重氢交换比

环丙烯衍生物的快几百倍。环丙烯交换的慢就表明了负电荷和双键共轭使得环丙烯负离子不稳定。这样,也就证明了这个负离子是反芳香性的(图 6.65)。



图 6.65

环丁二烯(图 6.66)是一个非常不稳定的化合物,在室温不可能离析出来,就是在低温也离析不到。



图 6.66

环丁二烯可以被金属络合所稳定化。例如,环丁二烯与氯化镍形成的络合物(图 6.67)就曾经得到过,X-射线衍射表明在其中碳骨架是平面四方形的⁽¹⁶²⁾。

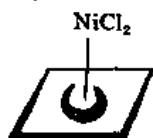


图 6.67

又如三羰基铁络合物(图 6.68)也是已知的。

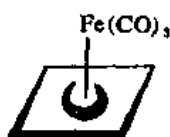


图 6.68

游离的环丁二烯只作为反应的中间体存在。例如,三羰基铁环丁二烯,在 Ce-IV 氧化中,形成环丁二烯的二聚物(图 6.69)。

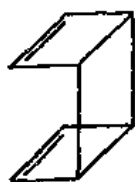


图 6.69

而在丙炔酸甲酯存在的情况下,用 Ce-IV 氧化,则得到加成物⁽¹⁶³⁾(图 6.70)。

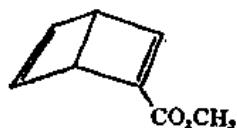


图 6.70

适当地选择取代基可以稳定化环丁二烯。例如,2,4-二(二乙基胺基)环丁二烯-1,3-二羧酸二乙酯⁽¹⁶⁴⁾(图 6.71)就是一个比较稳定的化合物,熔点 52°C。

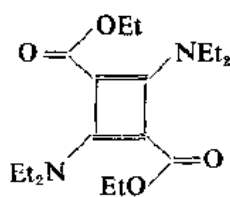


图 6.71

X-射线衍射表明环是正方平面的,但是环的 C—C 键比较长(1.46Å)。另一方面,环外 C—C 和 C—N 键比较短(分别为 1.45 和 1.32Å)。因此,这里难以排除图 6.72 所示的结构。

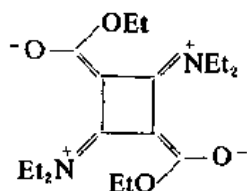


图 6.72

联苯撑(图 6.73)也是已知化合物。X-射线衍射研究表明连接苯环的两个键几乎和单键一样长。

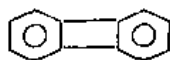


图 6.73

因此,我们可以认为这样的四员环是反芳香性的单线态。nmr 谱研究为这类化合物的反芳香结构提供了证据⁽¹⁶⁵⁾。

环戊二烯正离子也是一个反芳香性体系。比较 9-苯基芴基正离子(图 6.74A)和三苯基甲基正离子(图 6.74B),前者的共平面性肯定比后者的高,从而共轭程度也比较高,但是,前者没有后者稳定⁽¹⁶⁶⁾。

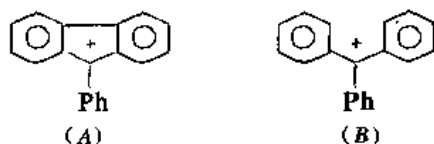


图 6.74

平面的环庚三烯负离子,有八个 π 电子,也是一个反芳香性的离子⁽¹⁶⁷⁾。七苯基环庚三烯负离子(图 6.75)相对地不稳定;只有用很强的碱才能以其母体碳氢化合物去掉质子。

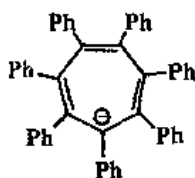
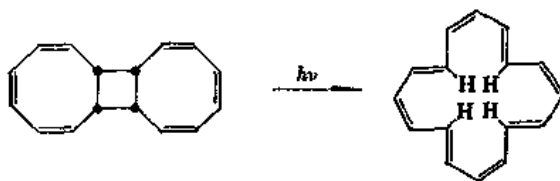


图 6.75

$4n\pi$ 电子大环轮烯的反芳香性的研究也曾见诸报导。光解顺式环辛四烯二聚体,形成[16]轮烯。



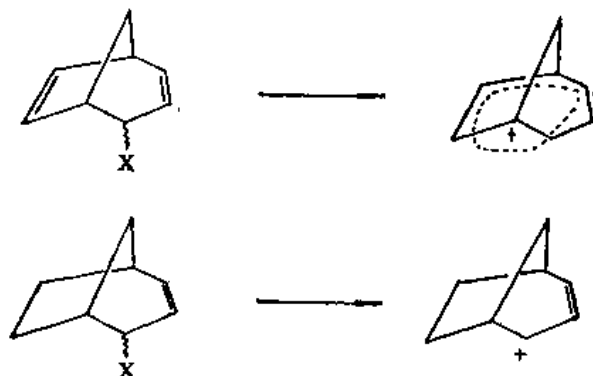
nmr 谱表明这个化合物是反芳香性的⁽¹⁶⁸⁾。X-射线衍射证明分子是接近平面的, 碳-碳键呈现单键和双键之间的交替现象⁽¹⁶⁹⁾。

几种去氢[16]轮烯的研究表明它们也都是反芳香性的⁽¹⁷⁰⁾。

[20]和[24]轮烯^(171,172)和几种它们的去氢轮烯⁽¹⁷³⁾也表现为反芳香性的。

总之, 除环辛四烯以外^①, 所有的 $4n\pi$ 电子环都是反芳香性的。

最后, 还要提到的是“反同芳香性”的概念。双环[3.2.1]辛二烯酯的溶剂解比相应的单烯的慢 100 倍, 可能意味着中间体碳正离子是反同芳香性的, 因而不是不稳定的⁽¹⁷⁵⁾。



另外一种情况就是潜在的反同芳香性 8π 电子负离子⁽¹⁷⁶⁾(图 6.76)。

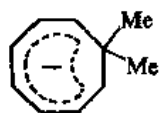


图 6.76

但是, 这方面的研究报导的还不多, 有待于进一步的探讨。

X. 二 茂 铁

二茂铁是一种非常稳定的化合物, 加热至 500°C 亦不分解。它的化学性质也与许多芳香化合物的相似, 例如, 在没有氧气存在的情况下, 对酸和碱都很稳定; 容易发生亲电取代反应⁽¹⁷⁷⁾, 如 Friedel-Crafts 烷基化和酰基化反应、磺化反应、汞化反应等, 而不容易发生加成反应。但是, 遇到氧化试剂(如溴、硝酸等)则被氧化和分解为 Fe^{3+} 和环戊二烯衍生物。

二茂铁的结构⁽¹⁷⁸⁾ 是对称性的, 两个环戊二烯负离子边角交错地排列在 Fe^{II} 的上下(图 6.77)。

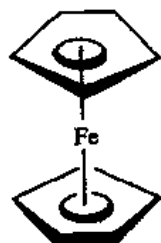


图 6.77

① 环辛四烯是一个马鞍形分子, 电子衍射测量的结果表明其中单键键长 1.42\AA , 双键键长 1.34\AA ⁽¹⁷⁴⁾, 因而没有 π 电子离域或双游离基的可能。环辛四烯是一个非(或伪)芳香分子。

C₅环是平面正五边形的, C—C 键长为 1.440 Å⁽¹⁷⁹⁾, 所有的 C—Fe 距离均相等。二茂铁的抗磁各向异性现象(diamagnetic anisotropy)曾见诸报导⁽¹⁸⁰⁾, $\Delta K=56.0$, 和苯的数值($\Delta K=58$)相比, 在二茂铁中有一个强的环流。

在二茂铁中, 环戊二烯负离子本身的结构(5C, 6 π)是满足了芳香性的要求的。然后, 两个环戊二烯负离子的十个 p 轨道与 Fe^{II} 离子的 3d 轨道重叠, 从而两个环戊二烯负离子的 12 个 π 电子满足了 Fe^{II} 离子的惰性气体结构($12\pi+3d^6=18$ 个电子)。从二茂铁整个分子来说, 这样的结合是非常稳定的。

环戊二烯在结构上的这种特点, 以它在某些反应里, 以及在某些衍生物的反应里, 可以得到进一步的理解。例如, 质子化二茂铁, 反应不发生在五员环上, 而质子与铁相结合(图 6.78)。

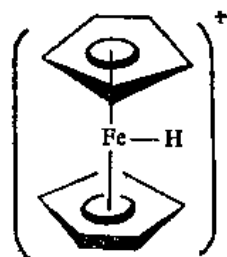


图 6.78

另外, 与此有关的一种现象就是铁原子在氢键中, 可以起碱的作用。例如, 二茂铁乙醇在稀的四氯化碳溶液中, ir 谱表明分子中有三种 OH: 游离的 OH, H 连接在环的 π 体系的 OH 和 H 连在金属的 OH⁽¹⁸¹⁾(图 6.79)。

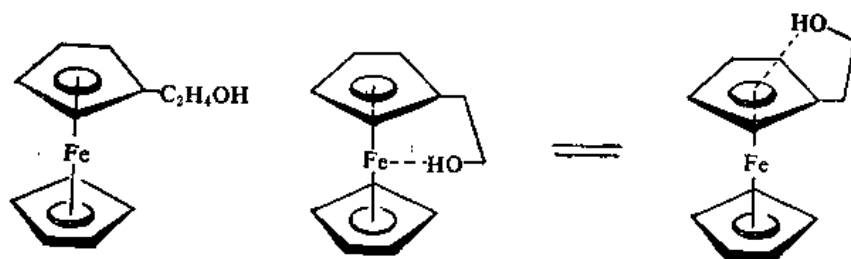


图 6.79

总之, 二茂铁是一个具有芳香体系的某些性质, 但是平常用以确定芳香性的办法对二茂铁不能适用。例如, nmr 谱⁽¹⁸²⁾难以确定测试结果对这样一个复杂分子的意义; 红外光谱⁽¹⁸³⁾只反映了分子的高度对称性。

参 考 资 料

- (1) A. Kekule', *Bull. Soc. Chim. France*, 3, 8(1865).
- (2) G. M. Badger, "Aromatic Character and Aromaticity", Cambridge University Press, New York, 1969.
- (3) L. M. Jackman and Sternhell, "Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry" 2nd ed., Pergamon, Oxford, 1969.
- (4) P. J. Garratt, "Aromaticity", McGraw-Hill, New York, 1971.

- (5) D. M. G. Lloyd, "Carbocyclic Nonbenzenoid Aromatic Compounds", Elsevier, New York, 1966.
- (6) J. P. Snyder, Ed., "Nonbenzenoid Aromatics", Vol. I and II, Academic Press, New York, 1969.
- (7) A. Streit Wieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", Wiley, New York, 1962.
- (8) M. J. S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", McGraw-Hill, New York, 1969.
- (9) N. C. Baird, *J. Chem. Educ.*, **48**, 509(1971).
- (10) L. J. Schaad and B. A. Hess, Jr., *J. Chem. Educ.*, **51**, 640 (1974); B. A. Hess, Jr. and L. J. Schaad, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 305(1971).
- (11) E. Hückel, *Z. Physik.*, **70**, 204 (1931); *ibid.*, **76**, 628 (1932).
- (12) Idem, *International Conference on Physics*, London, 1934, II, *The Physical Society*, London, p9.
- (13) Idem, *Z. Electrochem.*, **43**, 752 (1937).
- (14) A. A. Frost and B. Musulin, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1761(1952); *ibid.*, **21**, 572(1953).
- (15) L. O. Brockway and Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1324(1939).
- (16) L. Pauling and L. O. Brockway, *J. Chem. Phys.*, **2**, 867(1934).
- (17) H. Brockman and Laatsch, *Chem. Ber.*, **106**, 2058(1973).
- (18) 蒋明谦, *化学学报*, **36**, 89(1978).
- (19) 赵学庄和高振衡, *南开大学学报*, 自然科学版(化学专刊), **1**, 19(1978); *化学学报*, **37**(1), 67(1979).
- (20) R. Breslow, J. T. Groves and G. Ryan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 504(1967).
- (21) R. Breslow and J. T. Groves, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 984(1970).
- (22) S. W. Tobey and R. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1459(1964).
- (23) R. West, A. Sado and S. W. Tobey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2488(1966).
- (24) R. Breslow, G. Ryan and J. T. Groves, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 988(1970).
- (25) R. Gompper and U. Jersak, *Tetrahedron Letters*, 1973, 3409.
- (26) J. Ciabottoni and E. C. Nathan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 4195. (1968).
- (27) J. Ciabottoni and E. C. Nathan, *Tetrahedron Letters*, 1969, 4997.
- (28) Z. Yoshida and Y. Tawara, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 2573(1971).
- (29) R. Breslow, T. Eicher, A. Krebs, R. A. Peterson and J. Posner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1320 (1965).
- (30) T. Eicher and A. Löschner, *Z. Naturforsch.*, **21b**, 295(1966).
- (31) T. Eicher and A. Hansen, *Tetrahedron Letters*, 1967, 4321.
- (32) T. Eicher and H. Berneth, *Tetrahedron Letters*, 1973, 2039.
- (33) M. Sundaralingam and L. H. Jensen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 198(1966).
- (34) R. Breslow and G. Ryan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 3073(1967).
- (35) R. West, J. Chickos and E. Osawa, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 3885(1968).
- (36) J. Ciabottoni and E. C. Nathan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 4766(1969).
- (37) E. V. Dehmlow, *Chem. and Ind.*, 1966, 1379.
- (38) E. V. Dehmlow, *Chem. Ber.*, **101**, 410(1968).
- (39) A. Krebs and B. Schrader, *Liebigs Ann.* **709**, 46(1967).
- (40) A. Krebs and J. Breckwoldt, *Tetrahedron Letters*, 1969, 3797.

- (41) I. Agranat and M. R. Pick, *Tetrahedron Letters*, 1973, 4079.
- (42) S. S. Hecht, *Tetrahedron Letters*, 1970, 4385.
- (43) T. Eicher and N. Pelz, *Chem. Ber.*, **103**, 2647(1970).
- (44) M. A. Battiste and J. H. M. Hill, *Tetrahedron Letters*, 1968, 5537.
- (45) M. A. Battiste and J. H. M. Hill, *Tetrahedron Letters*, 1968, 5541.
- (46) D. Lloyd and N. W. Preston, *Chem. and Ind.*, 1969, 1055.
- (47) D. Lloyd and N. W. Preston, *J. Chem. Soc. C*, 1969, 610.
- (48) G. A. Olah and G. D. Mateescu, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 1430(1970).
- (49) G. A. Olah, J. M. Bollinger and A. M. White, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 3667(1969).
- (50) R. H. Cox, H. W. Terry and L. W. Harrison, *Tetrahedron Letters*, 1971, 4815.
- (51) R. H. Cox, H. W. Terry and L. W. Harrison, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 3297(1971).
- (52) K. Hafner, W. Bauer and G. Schulz, *Angew. Chem.* **80**, 800(1968); *Angew. Chem. Int. Edn.* **1**, 806.
- (53) K. Hafner and F. Schmidt, *Tetrahedron Letters*, 1971, 2237.
- (54) D. Lloyd and N. W. Preston, *J. Chem. Soc. C*, 1968, 2464.
- (55) W. von E. Doering and C. H. DePuy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5955(1953).
- (56) I. B. Band, D. Lloyd, M. I. C. Singer, and F. I. Wasson, *Chem. Commun.*, 544(1966).
- (57) D. Lloyd and M. I. C. Singer, *J. Chem. Soc. C*, 1971, 2939.
- (58) D. Lloyd, M. I. C. Singer, M. Regitz and A. Liedhegener, *Chem. and Ind.*, 1967, 324.
- (59) M. Regitz and A. Liedhegener, *Tetrahedron*, **23**, 2701, (1967).
- (60) D. Lloyd and M. I. C. Singer, *Chem. and Ind.*, 1967, 510.
- (61) D. Lloyd and M. I. C. Singer, *Chem. and Ind.*, 1967, 787.
- (62) D. Lloyd and M. I. C. Singer, *Chem. Commun.*, 1967, 1042.
- (63) D. Lloyd and M. I. C. Singer, *Chem. and Ind.*, 1967, 118.
- (64) D. Lloyd and M. I. C. Singer, *Chem. Commun.*, 1967, 390.
- (65) B. H. Freeman and D. Lloyd, *Chem. Commun.*, 1970, 924.
- (66) S. McLean and G. W. B. Reed, *Can. J. Chem.*, **48**, 3110(1970).
- (67) G. S. Harris, D. Lloyd, N. W. Preston and M. I. C. Singer, *Chem. and Ind.*, 1968, 510.
- (68) D. Lloyd and M. I. C. Singer, *J. Chem. Soc. C*, 1971, 2941.
- (69) Z. Yoshida, S. Yoneda, T. Yato and M. Hazama, *Tetrahedron Letters*, 1973, 873.
- (70) H. L. Ammon, G. L. Wheeler and P. H. Watts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 6158(1973).
- (71) G. A. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 5092, 7735(1973).
- (72) Z. Yoshida, K. Iwata and S. Yoneda, *Tetrahedron Letters*, 1971, 1519.
- (73) Z. Yoshida, S. Yoneda and M. Hazama, *Chem. Commun.*, 1971, 716.
- (74) E. E. Ernstbrunner and D. Lloyd, *Chem. and Ind.*, 1971, 1332.
- (75) E. E. Ernstbrunner and D. Lloyd, *Chem. and Ind.*, 1971, 1332.
- (76) Z. Yoshida, S. Yoneda, Y. Murata and H. Hashimoto, *Tetrahedron Letters*, 1971, 1523.
- (77) D. Lloyd and M. I. C. Singer, *Chem. and Ind.*, 1971, 786.
- (78) Z. Yoshida, S. Yoneda and T. Yato, *Tetrahedron Letters*, 1971, 2973.
- (79) Z. Yoshida, S. Yoneda and M. Hazama, *J. Org. Chem.* **37**, 1364(1972).
- (80) B. H. Freeman, D. Lloyd and M. I. C. Singer, *Tetrahedron*, **28**, 343(1972).
- (81) D. Lloyd and M. I. C. Singer, *Tetra Redron*, **28**, 353(1972).

- (82) K. Friedrich and W. Amann, *Tetrahedron Letters*, 1973, 3689.
- (83) A. P. Downing, W. D. Ollis and I. O. Sutherland, *Chem. Commun.*, 1968, 1053; *J. Chem. Soc. B*, 1969, 111.
- (84) A. Mannschreck and U. Kölle, *Tetrahedron Letters*, 1967, 863.
- (85) A. Mannschreck and U. Kölle, *Chem. Ber.*, **102**, 243 (1969).
- (86) H. Prinzbach, "*Pure Appl. Chem.*", **28**, 281 (1971).
- (87) *Chem. Eng. News*, **43**, 42, April, 9, (1965); H. Prinzbach, D. Seip and U. Fischer, *Angew. Chem.*, Int. Ed., **4**, 242 (1965); W. M. Jones and R. S. Pyron, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1608 (1965); A. S. Kende and P. T. Izzo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1609 (1965); A. S. Kende, P. T. Izzo and P. T. MacGregor, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3359 (1966).
- (88) A. S. Kende, P. T. Izzo and W. Fulmer, *Tetrahedron Letters*, 1966, 3697.
- (89) E. D. Bergmann and I. Agranat, *Tetrahedron*, **22**, 1275 (1966).
- (90) E. D. Bergmann and I. Agranat, *Chem. Commun.*, 512 (1965).
- (91) A. S. Kende and P. T. Izzo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4162 (1965).
- (92) W. von E. Doering and L. H. Knox, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3203 (1954).
- (93) K. Conrow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5461 (1959); A. P. ter Borg, R. van Helden and A. F. Bickel, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **81**, 164 (1962).
- (94) W. von E. Doering and H. Kranch, *Angew. Chem.*, **68**, 661 (1956).
- (95) H. Kessler and A. Walter, *Angew. Chem. Internat. Edn*, **12**, 773 (1973).
- (96) H. Volz and M. Volz-de Lecea, *Ann.*, **750**, 136 (1971).
- (97) (a) I. Fleming, *J. Chem. Soc.*, Perkin I, 1933, 1019; (b) Y. Kayama, M. Odo and Y. Kitahara, *Chem. Letters*, 1973, 1169.
- (98) H. L. Ammon and M. Sundaralingam, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 4794 (1966).
- (99) K. B. Wiberg, *Physical Organic Chemistry*, 1964, p. 120, Wiley, London.
- (100) A. J. Fry, B. W. Bowen and P. A. Leermakers, *J. Org. Chem.*, **32**, 1970 (1967).
- (101) W. G. Schneider, H. J. Bernstein and J. A. Pople, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 3497 (1958).
- (102) D. J. Bertelli, T. G. Andrews Jr., and P. O. Crew, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 5286 (1969).
- (103) J. A. Jones, T. D. Alger, D. M. Grant and W. M. Litchman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 2386 (1970).
- (104) D. Lloyd, *Carbocyclic Nonbenzenoid Aromatic Compounds*, Elsevier, New York, 1966, p. 192.
- (105) H. J. Tobler, A. Bauder and Hs. H. Günthard, *J. Mol. Spec.*, **18**, 239 (1965).
- (106) R. D. Brown and B. A. W. Collier, *Theor. Chim. Acta*, **7**, 261 (1967).
- (106a) G. Boche and F. Heidenhain, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 283 (1978).
- (107) F. Sondheimer, *Accounts Chem. Res.*, **5**, 81 (1972).
- (108) M. J. S. Dewar and G. J. Gleicher, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 685 (1965).
- (109) S. Masamune, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 4966 (1971).
- (110) E. Vogel, *Chemical Society (1967)*, Aromaticity, Special Publication No. 21 (London; The Chemical Society), p. 113.
- (111) C. M. Gramaccioli and M. Simonetta, *Tetrahedron Letters*, 1971, 173.
- (112) J. F. M. Oth, *Pure Appl. Chem.*, **25**, 573 (1971).
- (113) H. P. Figeys, "*Topics in Carbocyclic Chemistry*", Vol. 1, p. 269, (1969) Logos Press, London.
- (114) J. N. Murrell and A. Hinchliffe, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 2011 (1966).

- (115) F. Sondheimer, *Proc. Roy. Soc.*, **297A**, 173(1967).
- (116) I. C. Calde, P. J. Garratt, H. C. Longuet-Higgins, F. Sondheimer and R. Wolovsky, *J. Chem. Soc. (C)*, 1967, 1041.
- (117) E. P. Woo and F. Sondheimer, *Tetrahedron*, **26**, 3933 (1970).
- (118) 参考资料114, p. 179.
- (119) K. Fukui, T. Okamoto and M. Nakagawa, *Tetrahedron Letters*, 3121 (1971); J. Ojima, T. Katakami, G. Nakaminami and M. Nakagawa, *Tetrahedron Letters*, 1115 (1968); M. Iyoda and M. Nakagawa, *Tetrahedron Letters*, 3161(1972).
- (120) W. H. Okamura and F. Sondheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 5991(1967).
- (121) G. M. Strongin, et al., *U. S. S. R. Pat.* 228677(1968).
- (122) G. A. Sokolskii, and L. I. Ragulin, *U. S. S. R. Pat.* 230 137 (1968).
- (123) B. W. Metcalf and F. Sondheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 5271(1971).
- (124) J. J. Katz and P. J. Garratt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2852(1963); E. A. LaLancette and R. E. Benson, *ibid.*, **85**, 2853 (1963).
- (125) E. A. LaLancette and R. E. Benson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1941 (1965).
- (126) G. Schröder, et al., *Angew. Chem. Internat. Edn.* **12**, 325 (1973).
- (127) P. J. Garratt and K. A. Knapp, *Chem. Commun.*, 1215(1970).
- (128) J. F. M. Oth and G. Schröder, *J. Chem. Soc. B*, 1971, 904.
- (129) R. M. McQuikin, F. J. Garrat and F. Sondheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 6682(1970).
- (130) J. F. M. Oth, et al., *Angew. Chem.*, **85**, 352 (1973).
- (131) S. Masamune, et al., *Canad. J. Chem.*, **52**, 855(1974).
- (132) S. Masamune, et al., *Canad. J. Chem.*, **52**, 858(1974).
- (133) S. Masamune, et al., *Angew. Chem. Internat. Edn.*, **12**, 769(1973).
- (134) A. Diaz, M. Brookhart and S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3133(1966).
- (135) H. Hogeveen and P. W. Kwant, *Tetrahedron Letters*, 1973 1665.
- (136) H. T. Jonkman and W. C. Nieuwport, *Tetrahedron Letters*, 1973, 1671.
- (137) J. L. von Rosenberg, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2842(1962).
- (138) S. Winstein, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2047(1966).
- (139) (a) P. Warner and S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 1284 (1971); (b) L. A. Paquette, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 3386(1973).
- (140) J. M. Brown and J. L. Occolowitz, *Chem. Commun.*, 376(1965).
- (141) J. M. Brown, *Chem. Commun.* 638(1967); S. Weistein, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 3656 (1967).
- (142) R. Rieke, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 4729(1966); T. J. Katz et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 4732(1966).
- (143) G. Moshuk, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 2179(1968).
- (144) M. Ogliaruso, R. Rieke and S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 4731(1966).
- (145) H. J. Dauben, Jr., et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 811(1968); *ibid.*, **91**, 1991 (1967).
- (146) M. Sakai, *J. C. S. Chem. Commun.*, 1974, 6.
- (147) J. F. Chiang and C. F. Wilcox, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 2885(1973).
- (148) H. Dürr, B. Ruge and H. Schmitz, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, **12**, 577(1973).
- (149) A. Schweig, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 5426(1973).

- (150) S. W. Staley, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 5052(1973); S. W. Staley, et al., *ibid*, 5051; S. W. Staley, et al., *ibid*, 5804.
- (151) P. Gund, *J. Chem. Educ.*, **49**, 100(1972).
- (152) I. O. Sutherland, *Annual Reports on the Progress of Chem.* (for 1966) L×111, p. 392(1967).
- (153) P. Dawd, *Accounts Chem. Res.*, **5**, 242(1972).
- (154) F. Weiss, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **24**, 278(1970).
- (155) J. Klein and A. Medlik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1971, 275.
- (156) R. Breslow, *Angew. Chem. Intern. Edn.* **7**, 565(1968).
- (157) Idem, *Chem. Eng. News*, **43**, 90(1965).
- (158) R. Breslow, J. Brown and J. J. Gajewski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 4383 (1967).
- (159) M. J. S. Dewar, *Articles in Aromaticity*, Special Publication No. 21, *Chemical Society*, London, 1967, P206.
- (160) R. Brestow and S. Mazur, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 584(1973).
- (161) A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, John Wiley and Sons, New York, 1961.
- (162) J. D. Dunitz, et al., *Helv. Chim. Acta*, **45**, 647(1962).
- (163) J. D. Fitzpatrick, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3254 (1965); *Chem. Eng. News*, **43**, 38 (1965); R. Pettit, *Pure Appl. Chem.*, **17**, 253(1968).
- (164) H. J. Lindner and Gross, *Angew. Chem., Intern. Edn.*, **10**, 490(1971); R. Gompper and G. Seybold, *Angew. Chem., Intern. Edn.*, **7**, 824(1968); M. Neuenschwander and A. Niederhauser, *Chimia*, **22**, 491(1968); *Helv. Chim. Acta*, **53**, 519(1970).
- (165) H. P. Figeys, *Angew. Chem., Intern. Edn.*, **7**, 642(1968).
- (166) E. A. Chandross and C. F. Sheley Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 4345(1968).
- (167) R. Breslow and H. W. Chang, *ibid.*, **87**, 2200(1965).
- (168) G. Schröder and J. F. M. Oth, *Tetrahedron Letters*, 1966, 4083.
- (169) S. M. Johnson and I. C. Paul, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 6555(1968).
- (170) I. C. Calder, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 4954 (1968).
- (171) B. W. Metcalf and F. Sondheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 6675(1971).
- (172) I. C. Calder and F. Sondheimer, *Chem. Commun.*, 904(1966).
- (173) K. Stöckel and Sondheimer, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 335 (1972); F. Sondheimer and R. Wolovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4755(1959); I. C. Calder and P. J. Garratt, *J. Chem. Soc., (B)*, 660(1967).
- (174) M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.*, **20**, 1724(1966).
- (175) (a) A. F. Diaz, M. Sakai, and Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 7477(1970); (b) R. A. Moriarty and C. L. Yeh, *Tetrahedron Lett.*, 383(1972).
- (176) S. W. Staley and N. J. Pearl, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 2731(1973).
- (177) R. B. Woodward, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 3458(1952).
- (178) M. D. Rausch, *J. Chem. Educ.*, **37**, 568(1960).
- (179) A. Haarland and J. E. Nilsson, *Acta Chem. Scand.*, **22**, 2653(1968).
- (180) R. Mathis, et al., *J. Chem. Phys.*, **41**, 3652(1964).
- (181) D. S. Trifan and R. Bacskai, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5011(1960).
- (182) S. A. Butter and H. C. Beachell, *Inorg. Chem.*, **5**, 1820, (1966); R. E. Carter, et al., *J. Amer.*

Chem. Soc., **82**, 5846 (1960).

(183) D. Lloyd, *Carbocyclic Nonbenzenoid Aromatic Compounds*, Elsevier, New York, 1966 p 89.

补充参考资料

- (1) H. Zollinger, Ed., *Organic Chemistry*, Series Two Vol. 3, *Aromatic Compounds*, Butterworths, London-Boston, 1973, 1976.
- (2) C. W. Bird and G. W. H. Cheeseman, *Senior Reporters, Aromatic and Heteroaromatic Chemistry*, Vol 3., *The Chemical Society*, Burlington House, London, 1975.
- (3) W. J. le Noble, *Highlights of Organic Chemistry*, an advanced textbook, Marcel Dekker, Inc. New York, 1974.
- (4) A. Streitwieser, *Molecular Orbital theory for Organic Chemists*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961.
- (5) W. T. Borden, *Modern Molecular Orbital Theory for organic Chemists*, Prentice-Hall, New York, 1975.
- (6) C. A. Coulson, B. O'Leary and R. B. Mallion, Hückel, *Theory for Organic Chemists*, Academic Press, New York, 1978.

第七章 游 离 基

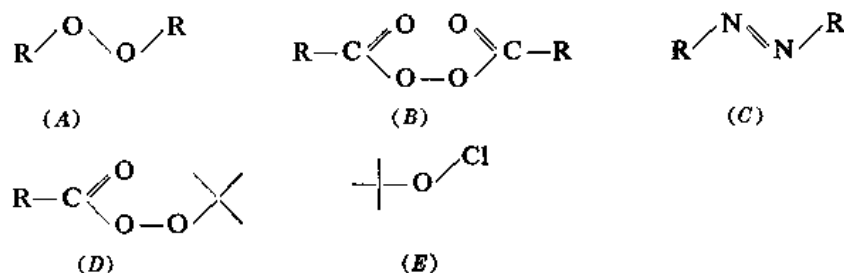
在许多反应中,如在烷烃的裂解、重氮盐的分解、光催化的氯代、羧酸的电解、过氧化物的分解以及许多化合物的光解反应中,都形成游离基。一般,游离基是比较活泼的。但是,由于它们各自结构的特点,它们的活泼性也不一样,活泼的游离基很容易发生各种化学反应,不仅彼此之间发生反应(再结合或歧化),而且与没有离解的分子发生反应,形成新的游离基。这样形成的新游离基,再与分子作用,一直到通常的游离基的活性消失而形成饱和(或不饱和)的分子时为止。稳定的游离基,如三对苯基甲基⁽¹⁾和三对硝基苯基⁽²⁾,不仅在溶液中存在,就是在固体状态下,也作为单分子的游离基存在。

在本章里将分别对游离烷基、三芳甲基等游离基,以及游离基的稳定性,游离基的捕集,游离基的形状,笼蔽的游离基(caged radical),多游离基,离子基等做一个简单的介绍,至于它们的反应则将在有关章节里进行讨论。

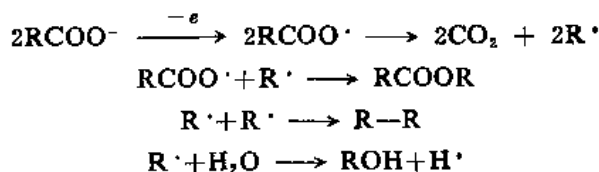
I. 游 离 烷 基

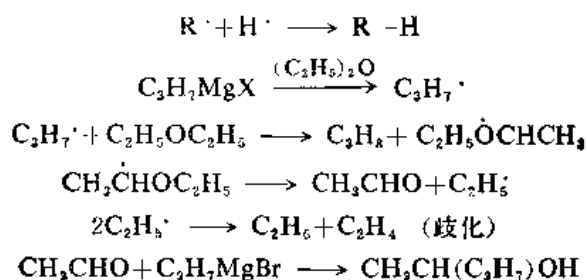
Paneth 和 Hofeditz⁽³⁾使四甲基铅[Pb(CH₃)₄]与氢或氮的混合气体,在约 1~2 厘米汞柱压力下,通过一灼热至 500~600°C 的石英管,发现有金属 Pb 镜生成,附着于石英管壁。若将火焰往气体来源方向移动,则方才生成的 Pb 镜消失,如再将 Pb 消失后所得的产品加热,则又得 Pb 镜。其后证明此分解作用中产生的气体与 Zn 镜作用,形成的产品为 Zn(CH₃)₂,从而证明 Pb(CH₃)₄ 分解形成的产品为游离甲基。Paneth 和 Lautsch 通过相似的实验也测定了乙基的生成⁽³⁾。

在许多有机反应里,都形成游离烷基。例如,在烷基过氧化物(图 7.1A),酰基过氧化物(图 7.1B),偶氮化合物(图 7.1C),过酸酯(图 7.1D)的热分解⁽⁴⁾;次氯酸叔丁酯(图 7.1E)的光分解⁽⁵⁾,

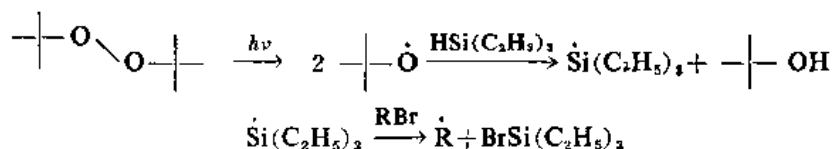


以及 Kolbe⁽⁶⁾电解羧酸盐或 Grignard 试剂的反应等,都形成游离烷基。

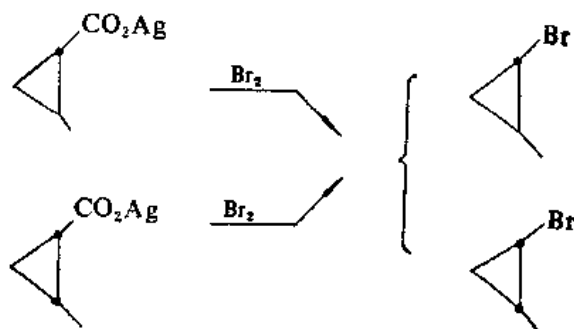




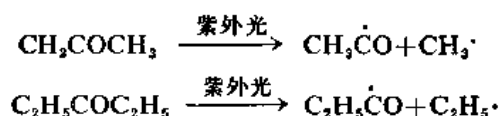
一个方便的和独特的途径是在 -40°C 光解叔丁基过氧化物, 三乙基硅烷和溴化物的混合物, 反应可能是通过下列历程进行的⁽⁷⁾:



溴和羧酸银如顺和反甲基环丙烷甲酸银的 Hunsdiecker 反应, 形成相应的溴化物, 就是通过游离基历程进行的⁽⁸⁾。又如, 气态丙酮、甲乙酮、戊酮-3 等在石英 Hg 灯照射的光解反应里, 产品与



Sb, As, I₂, Te, Pb 等作用, 形成相应的金属有机化合物⁽⁹⁾。这样, 由丙酮所得产品与 Te, Hg, As 作用, 分别形成 Te(CH₃)₂, Hg(CH₃)₂, As(CH₃)₃; 由戊酮-3 形成的产品与 As 作用, 形成 As(C₂H₅)₃; 由庚酮-4 形成的产品与 Hg 作用形成 Hg(正-C₃H₇)₂:



随着实验技术和测试条件的不断发展, 人们对活泼游离基的研究日益深入, 了解日益增多。近年来, 连更短暂的、更不稳定的游离基, 如游离的氢原子⁽¹⁰⁾, 以及游离的电子⁽¹¹⁾也都进入了这个行列。

碱金属可逆地溶解在液态氨中, 形成蓝色的(稀的)或紫铜色的(浓的)溶液; 而且, 这种溶液可以起还原剂的作用。在这些溶液中, 金属原子离解为离子和游离的电子, 后者的 esr 谱是可以测定的。加入一定的催化剂如 Fe³⁺ 离子可以促进这些电子的反应, 形成没有颜色的氨离子和氢:

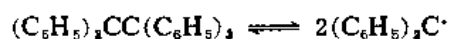


这个反应是可逆的⁽¹²⁾, 因此, 将氢气通入到 NaNH₂ 的液态氨溶液, 可以得到同样的颜色和 esr 信号; 以上反应的平衡常数约为 10⁵。水合电子⁽¹³⁾最好是通过放射分解形成。由于这些溶液

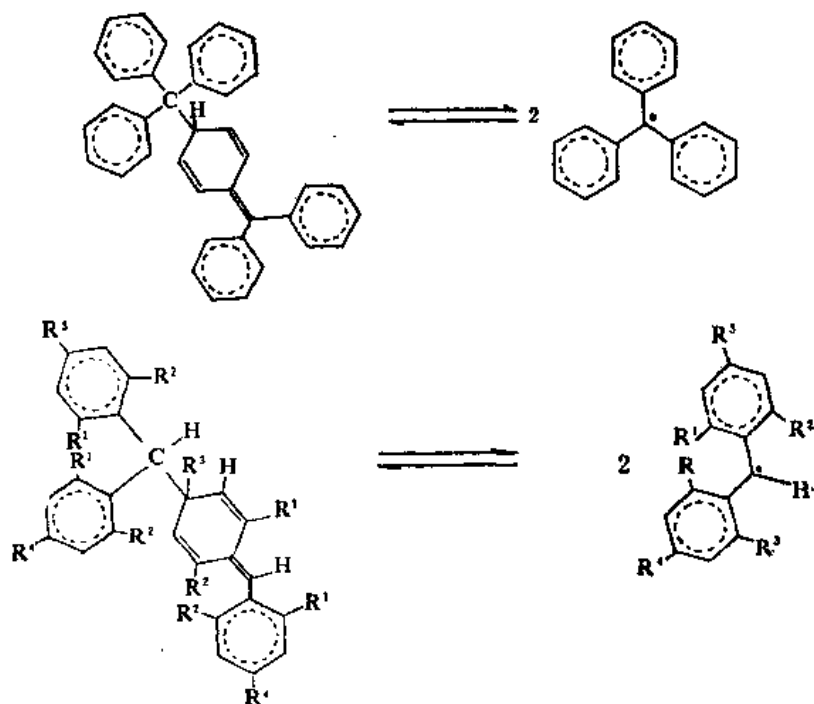
很不稳定,尤其是在酸性溶液中,确定其存在是很困难的。这里形成的电子很快就和质子结合形成氢原子。水合的电子和氨合的电子的显著区别在于前者是在一个比较小得多的“模槽”(cavity)里(也许是 1\AA)⁽¹⁴⁾。

II. 三苯甲基类

Gomberg⁽¹⁵⁾在1900年用金属钠处理三苯基氯甲烷,以期得到六苯乙烷,但是,他没有得到预期的结果,而得到的是一个黄色溶液,这个溶液的颜色,加热则变深,冷却则变淡;若将溶液浓缩,则颜色变淡,若将所得浓的溶液稀释,则颜色变深。此外,所得产品与Na作用,形成三苯甲基钠;与卤素作用,形成 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CX}$ ($\text{X}=\text{卤素}$);与 O_2 作用,形成过氧化物 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COOC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ 。分子量测定的结果相当于 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ 。根据这些情况 Gomberg 提出反应包括了六苯乙烷的离解,形成三苯甲基:

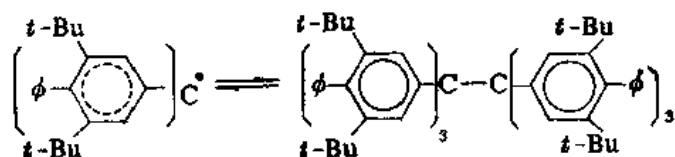


其后,基于高度拥挤的基团和高度共轭的芳香基团,对许多新的、比较稳定的游离基进行了制备和研究。但是,关于三苯甲基类二聚以及二聚体的离解,直至1968年 H. Laukamp 和 W. H. Nauta^(16a)重新研究了三苯甲基和一系列烷基取代二苯基甲基游离基的单体-二聚体的平衡,才揭示了反应的本来面貌。常规的 nmr 研究表明二聚体具有醌式结构,可逆反应是如下列所示进行的:



R^1	R^2	R^3	R^4	m. p. ($^{\circ}\text{C}$)
Me	Me	H	H	120
Me	Me	H	Me	115
Me	Me	Me	Me	137
<i>t</i> -Bu	H	H	H	—

另外,在1978年 M. Stein 和 W. Winter⁽¹⁶⁶⁾报导三-(2,6-二叔丁基-4-联苯基)甲基二聚形成六-(2,6-二叔丁基-4-联苯基)乙烷:



产品的结构是通过 X-射线, ir, nmr 和质谱证明的。三-(2,6-二叔丁基-4-联苯基)甲基在排除了空气的苯溶液中是稳定的。这是到现今为止发现的第一个由相应的三芳基甲基形成的没有桥联的六芳基乙烷。

三苯甲基类游离基是中性的和顺磁性的物质,它们都是具有颜色的化合物,表 7.1 中例举个别三苯甲基类游离基的颜色。

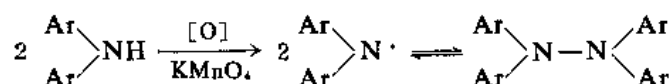
表 7.1 个别三苯甲基类游离基的颜色

游 离 基	颜 色	游 离 基	颜 色
三苯甲基	黄	三邻甲氧基苯甲基	橘黄
二苯基对甲氧基苯甲基	深红	苯对联苯- α -萘甲基	深红褐
二苯基邻甲氧基苯甲基	红褐	二苯基对联苯甲基	橘红
二苯基- β -萘甲基	红	苯二对联苯甲基	红
二苯基- α -萘甲基	深红褐	三对联苯甲基	深紫
二苯基-1-菲甲基	深红		

III. 杂原子游离基

(一)含氮的游离基

(1) 二芳基胺基 用高锰酸钾在冷的丙酮溶液里氧化二芳基胺,形成四芳基肼:

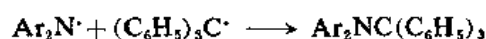


所形成的中间产品二芳基胺基在溶液中于室温时虽然完全聚合为相应的肼,但四芳基肼在较高温度部分离解为二芳基胺基。例如,将四苯基肼在甲苯中的无色溶液,加热至 70°C,则可见二苯胺基的绿棕颜色;若将此溶液冷却则颜色消失。四(对二甲胺基苯基)肼的离解度,在稀的苯溶液里约为 10%;在稀的硝基苯溶液里约为 20%。

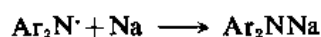
游离胺基性活泼,与 NO 作用形成 N-亚硝基衍生物。例如,将 NO 通入保持在 90°C 的四苯肼溶液里,则得 N-亚硝基二苯胺,产率 100%:



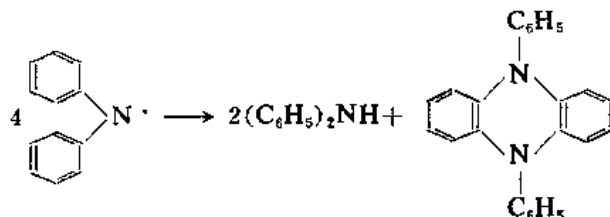
二芳基胺基与三苯甲基作用,形成 N, N-二芳基三苯甲基:



与金属钠作用,形成二芳基胺基钠:

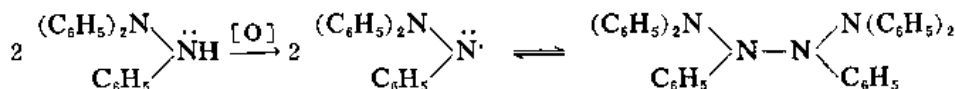


二芳基胺基在溶液中又可以歧化, 形成相应的胺和 N, N'-二取代二氢吩哑嗪。例如, 二苯胺基歧化为二苯胺和 N, N'-二苯二氢吩哑嗪:



四芳基肼在溶液中不稳定, 即因其过渡到游离基后, 能发生歧化作用。

(2) 三芳基肼基 用缓和的氧化剂如过氧化铅在低温 (-60°C) 氧化三芳基肼, 得六苯基四氮烷, 在反应过程里先形成中间产品三芳基肼基, 后者二聚为六苯基四氮烷:



六苯基四氮烷为无色结晶固体, 但在乙醚、甲苯、氯苯等溶剂中, 形成深蓝色溶液。溶液经稀释或加热后, 则颜色变深, 这都象征着三苯肼基的形成。

α, α -二苯- β -2, 4, 6-三硝基苯肼基(图 7.2)比较稳定。分子量测定和磁性研究表明在固态情况下亦不聚合为相应的四氮烷衍生物。

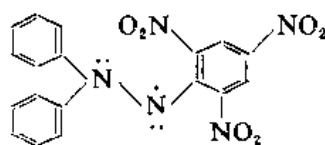


图 7.2

(二) 含氧的游离基

(1) 半醌式游离基 在碱性介质中还原醌时, 中间产物半醌以游离基的形式存在(磁性测定)。在分子里, 未成对电子显然以同等程度分属于两个氧原子(图 7.3)。

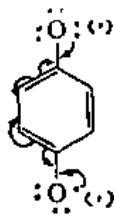
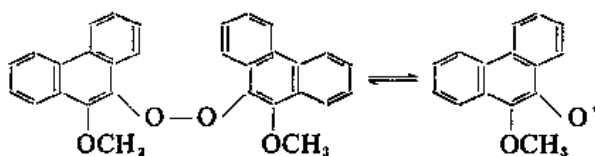


图 7.3

用弱氧化剂氧化酚属化合物得过氧化物, ArOOAr , 后者能离解为芳基氧基 ArO^\cdot 。若用过氧化铅在乙醚溶液中氧化 9-甲氧基-10-菲酚, 则得 9-甲氧基-10-菲氧基, 后者可逆地二聚为过氧化双-(9-甲氧基-10-菲基):

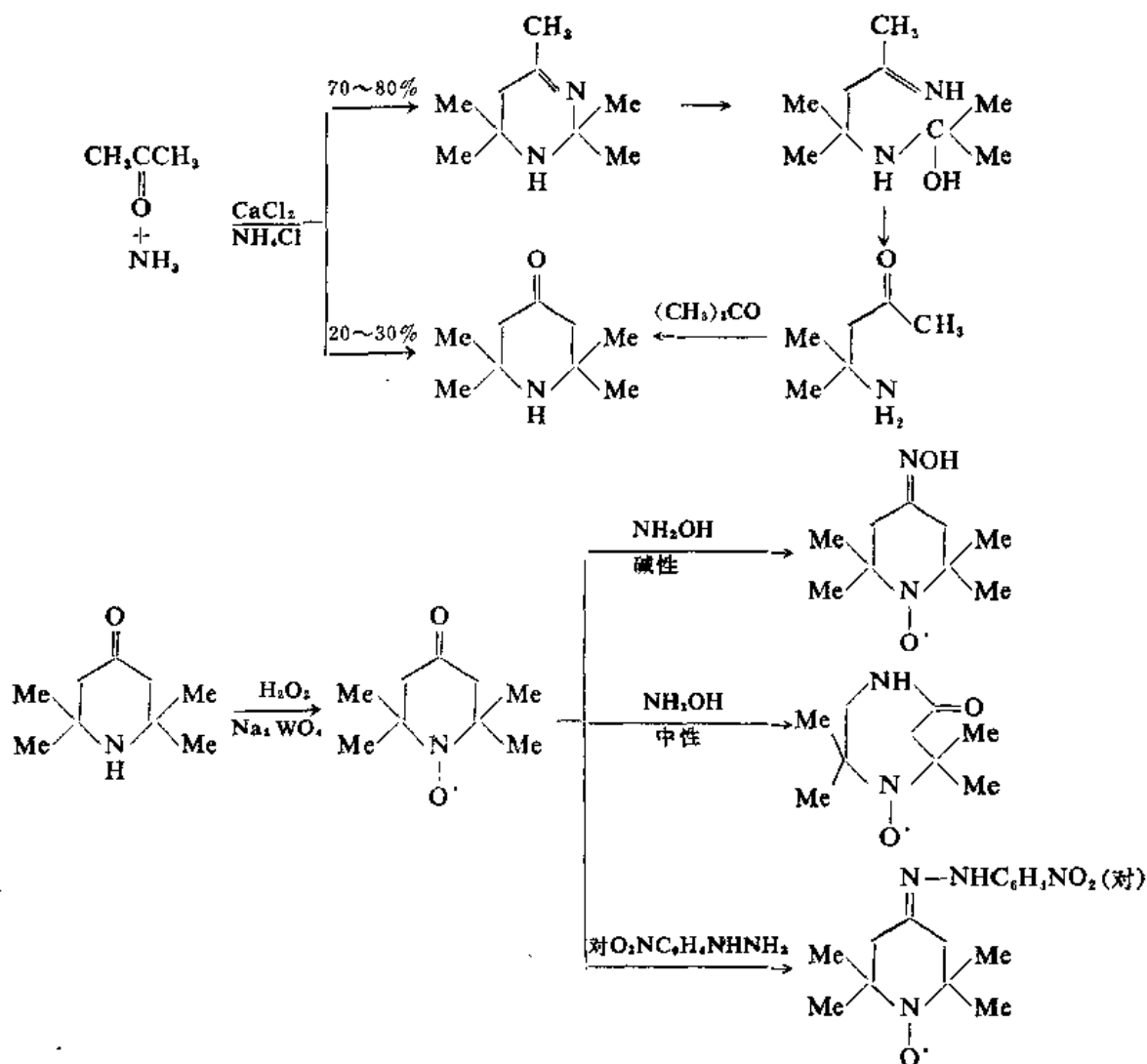


形成的过氧化物为无色物质, 但在溶液中形成的游离基为绿蓝色。

用相似的方法氧化其他菲酚衍生物, 如 9-乙氧基-和 9-氯-10-菲酚, 分别得到相应的芳基氧基。磁性测定表明, 芳基过氧化物在苯溶液中, 在黑暗处离解极少(少于 2%); 但当溶液在可见光照射下, 离解度稍高。

芳基氧基与空气中的氧气无作用, 与 I_2 , NO 无作用; 但与三苯甲基作用, 形成三苯甲基衍生物 $ArOC(C_6H_5)_3$; 与 K 作用形成盐 $ArOK$; 与 $Zn-CH_3CO_2H$, HI 或苯肼作用, 被还原为相应的酚。

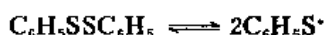
(2) 氮氧化物游离基 2, 2, 6, 6-四取代六氢吡啶酮-4-氧-1 是一系列稳定的游离基。例如, Rozantsev 等⁽¹⁷⁾氧化 2, 2, 6, 6-四甲基六氢吡啶酮⁽¹⁸⁾得到相应的氮氧化物游离基。刘有成等⁽¹⁹⁾改进了合成方法, 进一步研究了 2, 2, 6, 6-四甲基六氢吡啶酮-4-氧-1 的化学和物理性质, 以及其构象(扭曲椅式)。



2, 2, 6, 6-四甲基六氢吡啶酮-4-氧-1 游离基具有高度的稳定性, 可以长期保存, 并且能在某些官能团反应(如与 NH_2OH , 对- $O_2NC_6H_4NHNH_2$ 的反应和 Beckman 重排)中保持不变。

(三) 含硫的游离基

二芳基二硫化物 ArSSAr 和二芳基过氧化物相似，在溶液中离解为游离的芳基硫基 ArS' 。例如，二硫化二苯为无色固体，但在溶剂中形成黄色溶液，后者随温度的升高而颜色变深：



苯硫基与三苯甲基、 Na 和 Ag 作用，分别形成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SNa}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SAg}$ 。

8-苯硫基-1-过萘甲酸叔丁酯(图 7.4A)的分解速度比过萘甲酸叔丁酯(图 7.4B)大 4000 倍，主要的分解产品是没有重排的物质(图 7.4C)，因此，提高反应速度的因素不是形成一个特殊稳定的产品，而像是形成了一个“非经典的”中间体游离基(图 7.4D)⁽²⁰⁾。

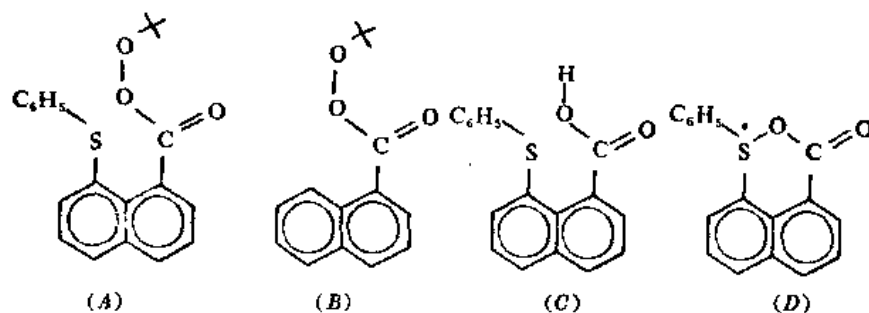


图 7.4

IV. 游离基的稳定性

对于游离基的稳定性，电子离域、空间阻碍、螯合作用以及邻位原子的性质，都可能起作用。

游离烷基是一类非常活泼的游离基，而三苯甲基类游离基，虽然也是比较活泼的物质，但它们比游离烷基稳定得多。三苯甲基类的这种表现和它们的结构特点是分不开的。在三苯甲基类游离基里，由于体系的共轭，电子离域，因而独电子电子云不是集中在一个碳原子上，而是分散在包括苯环在内的更多的碳原子上(图 7.5)，这样就提高了游离基的稳定性。

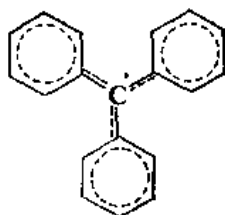


图 7.5

独电子与分布在三个苯环上的 π 电子共轭，为三苯甲基游离基在结构上的特点。这种结构在游离烷基里是不存在的，因而三苯甲基的反应性能，和那种独电子位于一个碳原子上的游离基的反应性能不同。只能在短促的时间内存在的甲基类型的游离基，可以剧烈地与极大数目的各种物质，乃至贵金属作用；而三苯甲基类游离基则相对的比较不活泼，仅仅比较容易和最强烈的试剂(卤素、钠、氧等)相互作用。

一般，增加独电子电子云的分散的可能性，则游离基的稳定性也随之提高。例如，三对联苯甲基(图 7.6A)和三对硝基苯甲基(图 7.6B)都比三苯甲基稳定得多。

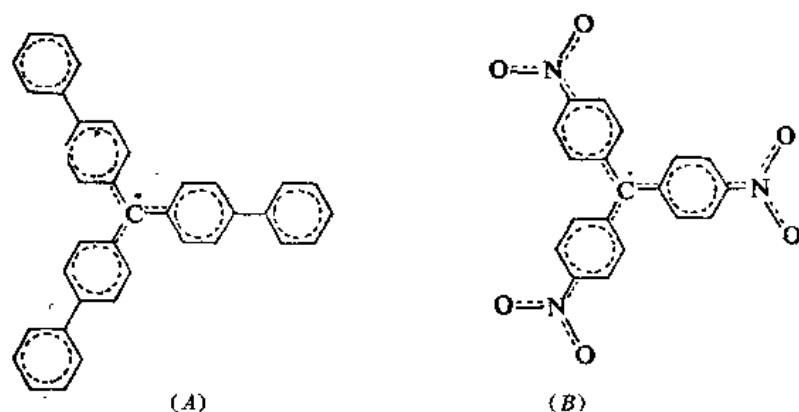


图 7.6

电子离域稳定化游离基的另外一个突出的例子是 2, 2-二苯基-(2', 4', 6'-三硝基苯) 肼基。这种游离基没有二聚现象, 既使对它施加压力至 100,000 大气压也不二聚。仅仅观察到的是电阻的巨大的可逆降低, 从在一个大气压下约 10^{13} 欧姆降低到在高压下的 10^4 欧姆; 显然, 在这些情况下, 独电子不是仅仅定域于一个游离基, 而是分散于全部晶体的电导带, 并且形成一个半导体⁽²¹⁾ (图 7.7)。

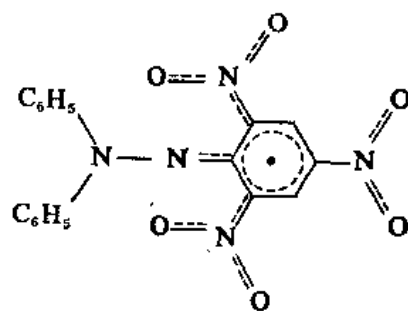


图 7.7

下列化合物(α -nitronitroxides) (图 7.8) 也具有这种对称的结构 (用 esr 证明的); 它们是可以离析的, 并且对氧是稳定的⁽²²⁾。

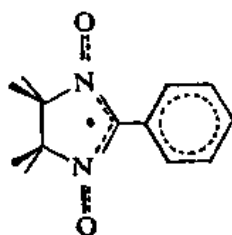


图 7.8

另外一种情况, 例如, 全氯二苯甲基 (图 7.9) 是一个顺磁性固体, 对氧也稳定⁽²³⁾。

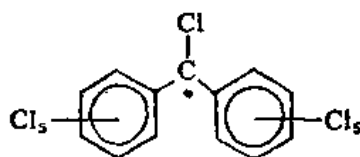


图 7.9

这里, 共轭效应, 独电子离域到氯原子的 d 轨道可能是很重要的。

除了电子离域以外, 游离基的稳定性和与该碳原子相互结合的基团的空间阻碍也是密切关联的。在三芳基甲基中, 游离基的稳定性, 在某些情况下, 空间因素可能在起主导作用。例如, 三-(2, 6-二甲氧基)苯甲基(图 7.10A)即使在固态也完全不聚合, 而另外一方面, 倍半咕吨氢基(sesquixanthryl)二聚体(图 7.10B)连在溶液中也并没有离解的迹象⁽²⁴⁾。

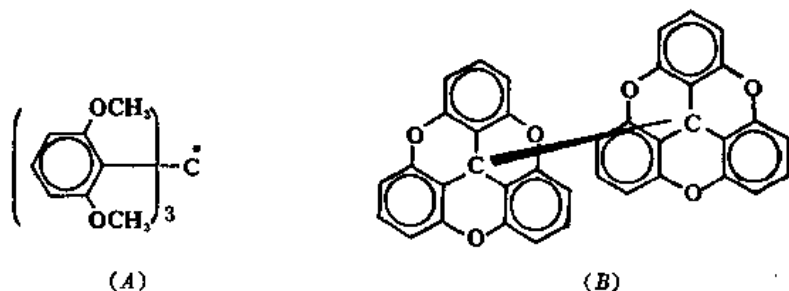


图 7.10

这里更显著的是潜在的咕吨氢基(xanthryl)游离基很可能是平面的, 而三-(2, 6-二甲氧基)苯甲基里的三环远远不是共平面的。因而, 这里空间因素的作用比电子离域的作用要大的多。

一些其他类似的例子也曾发现过, 至少某些六苯乙烷衍生物似是可以存在的; 例如, C^{13} nmr 谱证明 9-苯基芴基二聚体就是这样的(图 7.11)⁽²⁵⁾。

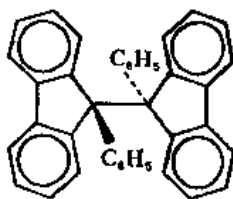


图 7.11

另外, 全氯二苯甲基(图 7.9)的稳定性和空间因素也是分不开的。这里三个足够大的取代基对游离基的稳定性提供了条件⁽²³⁾。

由以上例举的一些事实可以看到, 在某些情况下, 电子离域似在起主导作用, 而在另外一些情况下, 则空间因素似在起主导作用。这里必须注意的是在绝大多数情况下, 电子离域和空间因素都在起着明显的作用。例如, 氧化酚属化合物形成醌式结构, 在羟基被叔丁基所掩护时, 则形成可以离析的游离基⁽²⁶⁾(图 7.12)。

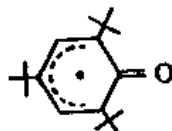


图 7.12

在这个例子中, 产品游离基的 ir 谱在 1660cm^{-1} 呈现了羰基的吸收峰, 表明了电子离域到环里的作用。

这组化合物的一个突出的例子是下列游离基(galvinoxyl radical)(图 7.13), 这个游离基

是可以离析出来的,并且在空气中是稳定的⁽²⁷⁾。

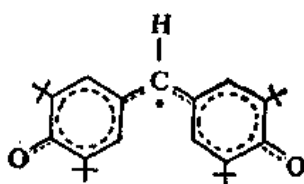


图 7.13

在某些例子里,螯合作用对游离基也起着稳定化作用。例如,由锂和2,2'-联吡啶作用形成的深颜色的固体(A)和(B)⁽²⁸⁾(图7.14)。这类化合物的对称性,可以相应的硼化合物(图7.14 C)作为例证。

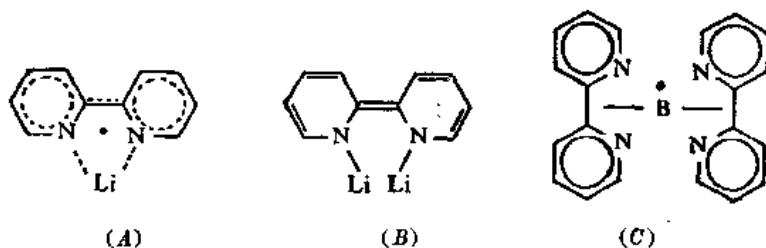


图 7.14

氮氧化物游离基(图7.15)是一组很稳定的游离基⁽¹⁷⁻¹⁸⁾,特别是如果有大的或者是电负性大的基团掩护着N—O基时,则更稳定。

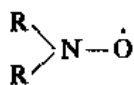


图 7.15

半经验的HMO计算结果表明2,2,6,6-四甲基六氢吡啶酮-4-氧-1具有异核双原子三电子定域键($\text{N} \equiv \text{O}$)的分子结构⁽¹⁹⁾,从而阐明了这个类型的游离基的稳定性。

叔丁基二茂铁氮氧化物(图7.16)也是一个饶有兴趣的氮氧化物游离基,这个游离基在固体状态是稳定的。

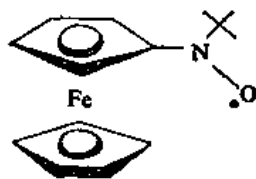


图 7.16

用X-射线衍射法测定构型表明分子中没有发生畸变,因而可以发生Fe—O键合⁽²⁰⁾。

液体游离基二叔丁基氮氧化物(图7.17)可以作为其他游离基的溶剂;它和溶质游离基的快速自旋交换(spin exchange)能加强这些游离基的nmr信号,使之达到可以测定的程度⁽³⁰⁾。

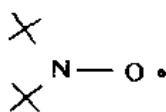


图 7.17

羟胺如 N-羟基六氢吡啶酮-4, 有时可以用以指示那些寿命太短, 直接观察难以检定的游离基的存在。这里形成的氮氧化物游离基在溶液中是稳定的, 其 esr 谱是容易检测的⁽³¹⁾。



如果在 *d*-位置上有氢原子, 则很容易发生氢提取反应。为了避免氢提取反应, 可以利用 Bredt 规则, 如在图 7.18 中所示的 (A); 但是, 仍然发生缓慢的二聚, 形成产品 (B) (图 7.18)⁽³²⁾。

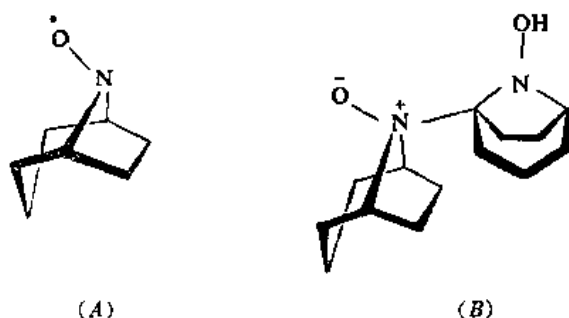


图 7.18

最后, 还要提到的是与过渡金属键合也能稳定化游离基。例如, 图 7.19A 所示的游离基三羰基钴就曾经离析出来并且研究过^(33a); 图 7.19B 所示的游离基三羰基铁在普通实验室条件下就可以离析出来^(33b)。

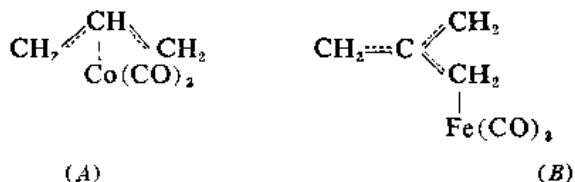


图 7.19

V. 自旋捕集

在许多反应里, 游离基在起作用。虽然在低温可以研究这些游离基的特点, 但是时常希望在发生反应的条件下研究关于反应的性质的一些问题; 但是在使用的反应条件下, 游离基的寿命太短, 因而难以直接鉴定。早期使用的办法之一是使用游离基捕集物。这样, 使反应在一个含有容易被提取的氢原子的物质存在的情况下进行, 以便产生一个比较稳定得多的游离基, 或者使用一个本身就是游离基的物质, 以捕集那些比较活泼的游离基⁽³⁴⁾。利用这种方法只能得到游离基参加反应的讯息, 但是不能鉴定这些游离基。

为了解决这个问题, 曾经有人设计了自旋捕集的技术⁽³⁵⁾。

基本概念是这样的: 在一个指定介质中, 产生游离基, 如果同时有一个适当的亚硝基化合物

如 2-亚硝基-2-甲基丙烷(图 7.20)存在时,则将发生加成反应,形成一个长寿命的氮氧化物,于是就可以通过偶合常数(a_N 和 a_H)鉴定这个游离基。

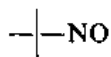


图 7.20

在许多情况下,这个氮氧化物是已知的,只需要做一些比较。但是,在另一些情况下,则需要更多的经验来确认它们。现在已知的 a_N : 烷基, 10~15 高斯; 烷氧基, 接近 30 高斯; 酰基, 只有 6~9 高斯。

Schiff's 碱氧化物,如图 7.21 中所示的,具有相似的用途。在这种情况下,也可以利用 $a_{\alpha-H}$ 。

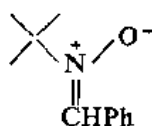
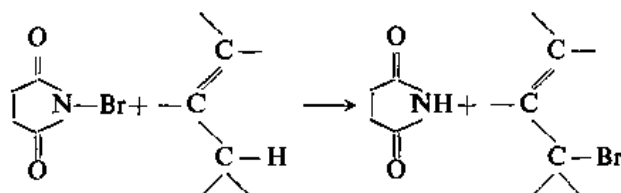


图 7.21

$a_{\alpha-H}$ 通常是 2~3 高斯,但是靠近原来游离部分的氢原子现在比较远了,如果它的分裂情况还不是已知的,则使得它更难鉴定。

以丁二酰亚胺基为例,一般考虑它似乎是在用 N-溴代丁二酰亚胺进行烯丙基溴化反应中的中间体⁽³⁶⁾。



在 2-亚硝基-2-甲基丙烷(图 7.20)存在时,形成图 7.22 所示的游离基,具有强度相同的 9 条线,这就表明了两个互不相等的氮原子($a_{N_1}=16.4$ 高斯, $a_{N_2}=1.81$ 高斯)⁽³⁷⁾。

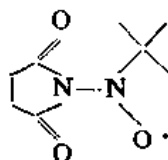


图 7.22

相似地,如果把 2-亚硝基-2-甲基丙烷,加入到正在分解的乙酰基过氧化物溶液中,则 esr 信号: $a_N=15.2$ 高斯, $a_H=11.3$ 高斯⁽³⁸⁾表明甲基被捕集,形成 N-甲基-N-叔丁基氮氧化物游离基(图 7.23)。

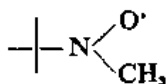


图 7.23

用 2-亚硝基-2-甲基丙烷(图 7.20)捕集反应过程中产生的游离基,也证明了二苯酮被醇光还原也是通过游离基历程进行的⁽³⁹⁾。

进行这些实验必须注意的是:负离子也能加到自旋捕集物上,以及如果可能相继地发生氧化

时,虽然没有涉及到游离基,也可能得到信号。丁基锂引发的苯乙烯的负离子聚合作用就能形成氮氧化物信号⁽⁴⁰⁾。相反地,如果有容易被氧化的化合物如碘化物或硫醇存在,一些氮氧化物可能被还原成羟胺,因而鉴定不到⁽⁴¹⁾。

其他氮氧化物如 N-叔丁基-N-(三-甲基丁烯基-3)-氮氧化物(图 7.24A)则容易发生歧化反应,形成 2-亚硝基-2-甲基丙烷(图 7.20)和(B)(图 7.24)⁽⁴²⁾。

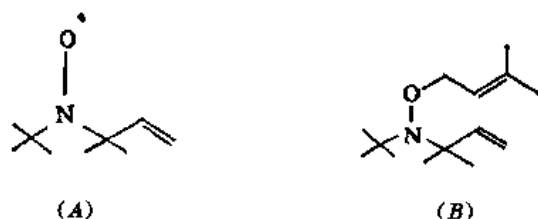


图 7.24

此外,另外一些自旋捕集物,例如,1-亚硝基金刚烷⁽⁴³⁾(图 7.25A),全重氢叔亚硝基丁烷⁽⁴⁴⁾(图 7.25B),苯甲腈-N-氧化物⁽⁴⁵⁾(图 7.25C),也曾经推荐过。

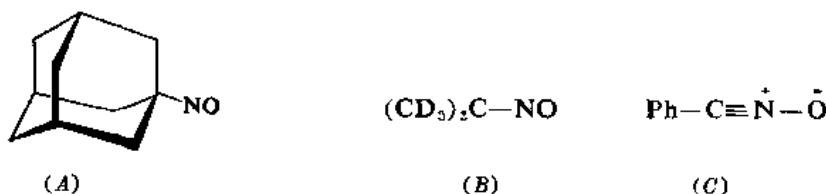


图 7.25

VI. 游离基的立体化学⁽⁴⁶⁾

甲基游离基的真空 uv 表明它是平面的或接近平面的⁽⁴⁷⁾(图 7.26A),但是平面构型的和棱锥形的游离甲基(图 7.26B)之间能量差别不大。

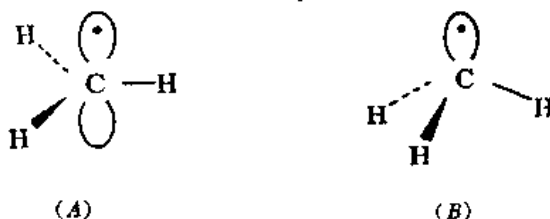


图 7.26

esr 研究表明甲基和其他烷基都是平面构型的⁽⁴⁸⁾。在这样的构型里,键的杂化是 sp^2 ,未成对电子在 p -轨道里。

近年来,通过对许多稠环和笼状体系化合物的化学研究,从其刚性结构,得到了许多具有明确的棱锥形构象的游离基,并且把它们和以平面结构存在,或者能够以平面结构存在的游离基进行比较。这些棱锥形游离基,包括 1-金刚基(图 7.27A),1-双环[2.2.2]辛基(图 7.27B),脱甲樟脑基(图 7.27C),顺和反十氢化萘基(图 7.27D 和 E),以及三苯并-1-双环[2.2.2]辛基(triptycyl)(图 7.27F)。

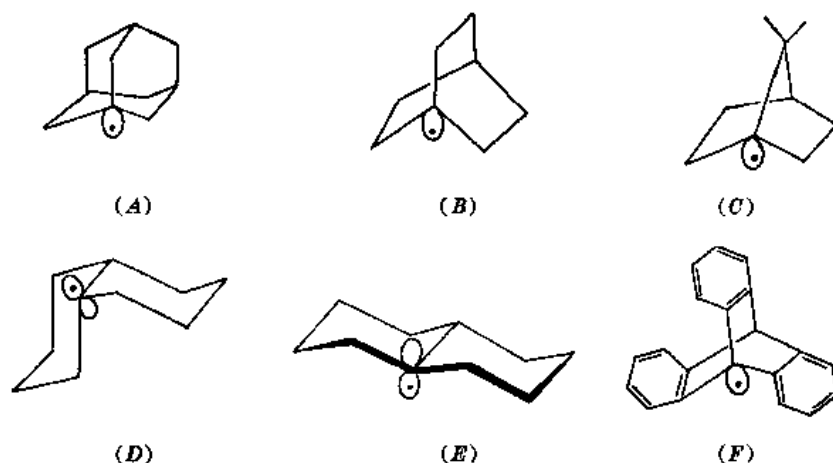


图 7.27

其中, 1-金刚基和双环辛基的棱锥形结构经过 esr 谱的证明⁽⁴⁹⁾。

过羧酸叔丁酯(RCO_2Bu^t) (图 7.28A, B, C 和 D) 热分解的动力学研究表明随 R 基团的不同, 其相对速度也不相同。

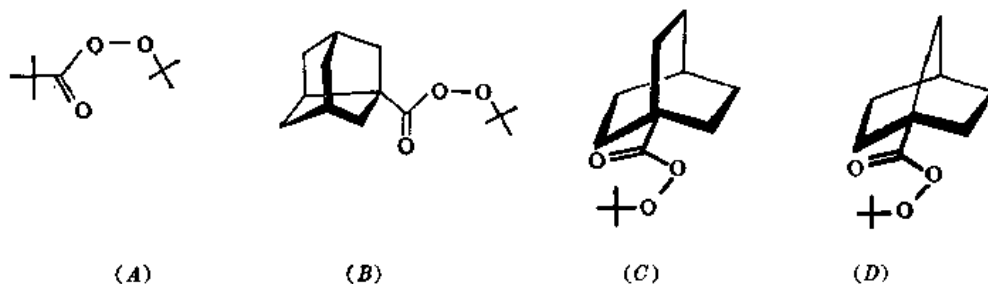


图 7.28

它们的相对速度如下所示:

叔丁基 \geq 1-金刚基 $>$ 1-双环[2.2.2]辛基 $>$ 1-原冰片基

这里, 测定的它们的相对速度是 1:0.4:0.05:0.0004⁽⁵⁰⁾。如果过羧酸酯的分解是按协同的两个键断裂进行的:



则可以把形成 R^\cdot 的相对速度看作 R^\cdot 的相对稳定性的反映, 从而可以认为这些烷基倾向于作为平面构型存在。但是, 必须注意的是: 过酸酯的分解也涉及到极性过渡状态, 因而速度是依赖于游离基 R^\cdot 和正离子的稳定性的。

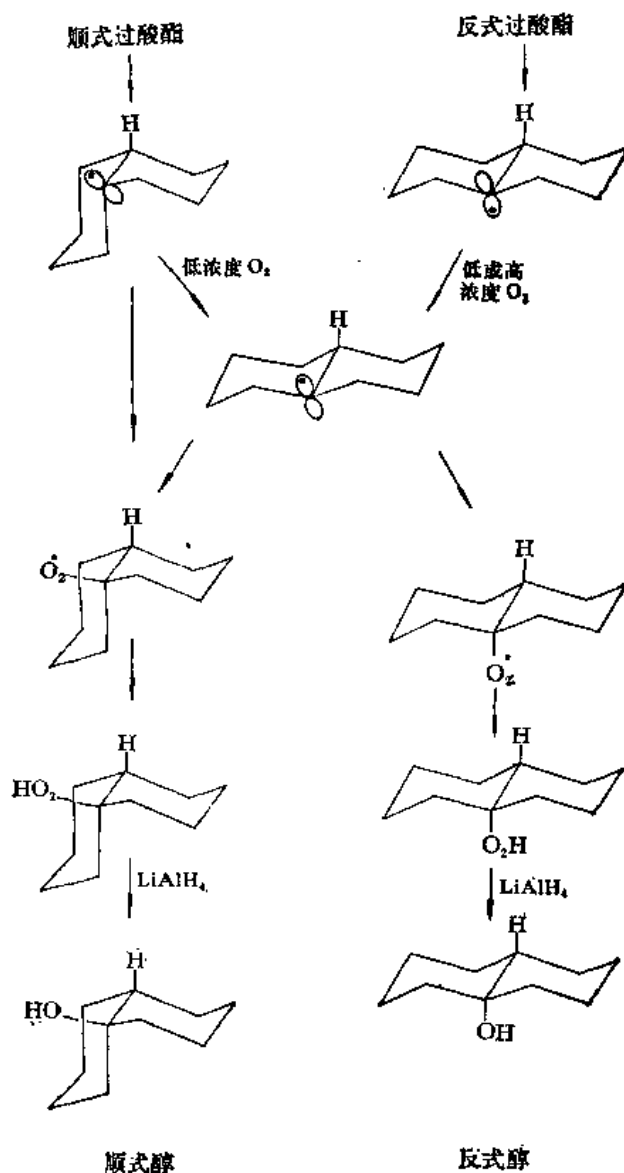
顺式和反式 9-十氢化萘过甲酸叔丁酯(RCO_2OBu^t) 在氧气存在的情况下分解, 然后用

表 7.1 顺和反 9-十氢化萘过甲酸叔丁酯的分解

过 酸 酯	O_2 (大气压)	反式醇: 顺式醇
反式	1	7
	600	6.7
顺式	1	7
	545	0.4

LiAlH_4 处理, 形成顺式和反式 9-十氢化萘醇 (ROH)⁽⁶¹⁾, 实验结果列入表 7.1 中。

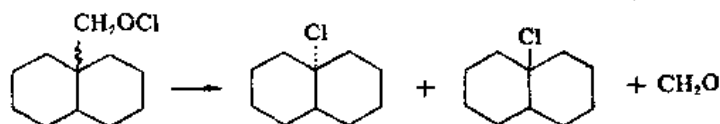
这里, 由反式过酸酯形成的反式 ROH 和顺式 ROH 的比例与氧气的压力无关, 反式醇为主要产品; 而顺式过酸酯分解时, 形成的反式醇 ROH 和顺式醇 ROH 的比例则依赖于氧的压力, 在使用的最高压力下, 顺式醇变为主要产品。观察到的这些现象, 可以认为反应是通过下列历程进行的, 实际结果也是如此。



这里, 由反式过酸酯形成的反式十氢化萘基的结构只需少许扭曲就可以转变为平面构象; 而顺式异构体, 则需要有一个椅式环翻转, 才能达到平面构象。这个过程, 相对于反应在高浓度氧存在时反应所需的时间, 可能是要慢得多。因此, 结果形成顺式醇为主要产品。但是, 氧气的浓

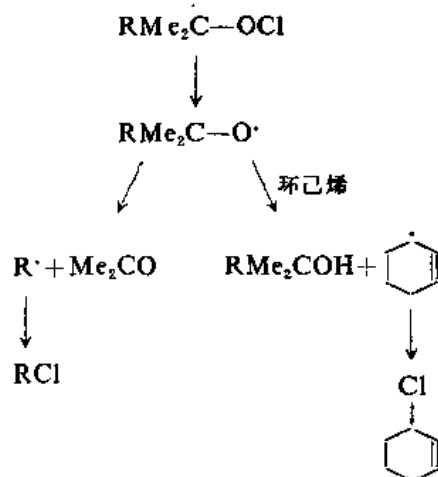
度低时, 顺式游离基有足够的时间转变为平面结构, 从而在与氧作用以前, 转变为平面构象, 形成顺式和反式 ROH。棱锥形的顺式游离基, 如果有足够的时间就转变为平面构象的事实, 表明平面构象比较稳定。

9-十氢化萘基的构象, 也曾经通过次氯酸顺式和反式十氢化萘基甲酯(ROCl)研究过⁽⁵²⁾, 后者的分解反应如下所示:



从反式次氯酸酯得到的反式和顺式 RCl 的比例, 和原始的次氯酸酯的浓度无关, 并且形成比较多的反式氯化物(30:1, 在 -40°C); 而从顺式次氯酸酯形成的 RCl, 则依赖于原始次氯酸酯的浓度, 在高浓度有利于顺式氯化物的形成, 在低浓度有利于反式产品的形成。这些结果, 也同样可以理解为表明平面构象比较稳定。

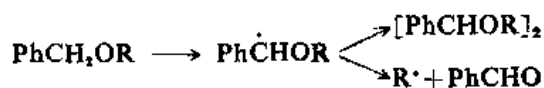
从次氯酸酯 $\text{RMe}_2\text{C}-\text{OCl}$ 热分解形成的叔烷氧基 $\text{RMe}_2\text{C}-\text{O}^\cdot$ 可以发生: (a) 降解反应, 形成 R^\cdot 和丙酮, 然后 R^\cdot 袭击次氯酸酯, 形成 RCl, 和/或 (b) 在环己烯存在的情况下, 从后者化合物提取氢原子, 形成 3-环己烯基, 然后后者与次氯酸酯作用, 形成 3-氯代环己烯, 如下所示:



由于裂解的难易依赖于这样形成的游离基 R^\cdot 的稳定性, 因而当一系列次氯酸酯在同样反应条件下分解时, RCl 和氯代环己烯的比例, 可以作为衡量不同的 R^\cdot 的相对稳定性的尺度, 这样测定的结果表明 R^\cdot 的相对稳定性: 异丙基 > 乙基 > 1-原冰片基 ~ 甲基⁽⁵³⁾。这里再一次表明桥头棱锥形游离基是相对不稳定的。

相似地, 脱甲樟脑基和三苯并-1-双环[2.2.2]辛基⁽⁵⁴⁾的相对稳定性, 由它们从过氧化物 $(\text{RCO})_2\text{O}_2$ 形成的难易程度推测, 是和甲基的相同的。

从苄醚 PhCH_2OR , 通过游离基(如叔丁氧基)提取苄基氢原子, 形成的 α -烷氧基苄基游离基 $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HOR}$, 发生(a)二聚反应成(b)裂解反应, 形成游离基 R^\cdot 和苯甲醛; 或者同时发生反应(a)和(b)⁽⁵⁵⁾:



这里, 如果裂解形成相对稳定的游离基 R^\cdot , 则裂解将为主要反应。但是, 如果裂解形成非常不稳定的游离基, 则裂解速度降低, 二聚变为主要反应。因而, 二聚产品和苯甲醛的比例(r)可以作为衡量游离基 R^\cdot 的相对稳定性的尺度。

利用苄醚体系研究一些桥头游离基的稳定性的结果⁽⁶⁶⁾列入表 7.2 中。从二聚体-苯甲醛的比例(r)可以看出具有刚性的棱锥形结构的游离基, 如 1-金刚基和 1-脱甲樟脑基的相对稳定性是低的, 和甲基或乙基游离基的相似。在所列的金刚基中, 叔-1-金刚基游离基($r=2.5$)比仲-2-金刚基游离基($r=0$)更不稳定。这里, 后者游离基能够以棱锥(sp^3)或平面(sp^2)构象存在。1-脱甲樟脑基和 2-原冰片基, 这两个双环庚基游离基也是一样。

表 7.2 从 $Ph\dot{C}HOR$ 得到的二聚体-苯甲醛比例(r)

R:	Me	Et	1-金刚基	2-金刚基	1-脱甲樟脑基	2-原冰片基
r :	4.5	2.2	2.5	0	3.6	0.07

一般, 游离基的构象和该碳原子上键角是相关联的, 如果键角中有一个必须小于 120° , 则该游离基倾向于棱锥形的, 例如, 7-氧-2-原冰片游离基(图 7.29)(在溶液中形成的)的 esr 谱表明 $a_{3H-内}$ 约为 20 高斯, $a_{3H-外}$ 约为 40 高斯。

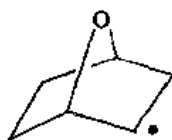
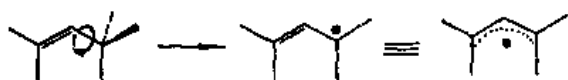


图 7.29

如果游离基是平面的, 这些数值应该大致相等; 因此, 这种情况表明 2-氢原子必然是排布向内的⁽⁵⁷⁾。

取代基一般倾向于稳定化游离基; 叔游离基比仲游离基容易形成。特别是能够形成平面构象时, 这种情况就更明显。这里, 空间效应在起作用, 如果有芳香取代基时, 电子离域也能起作用⁽⁴⁶⁾。

独电子和相邻不饱和键的共轭作用, 可以通过烯丙基游离基的构象是否保持不变来研究, 这种共轭给予正常的单键以双键性质, 阻碍着其正常的旋转的自由。



在气相, 这种游离基具有相对比较长的寿命, 不能保持构象不变。例如, 下列三种偶氮化合物(图 7.30A, B, C), 在气相加热时, 给予等同的六种辛二烯(图 7.30D, E, F, G, H, I)的混合物⁽⁵⁸⁾。

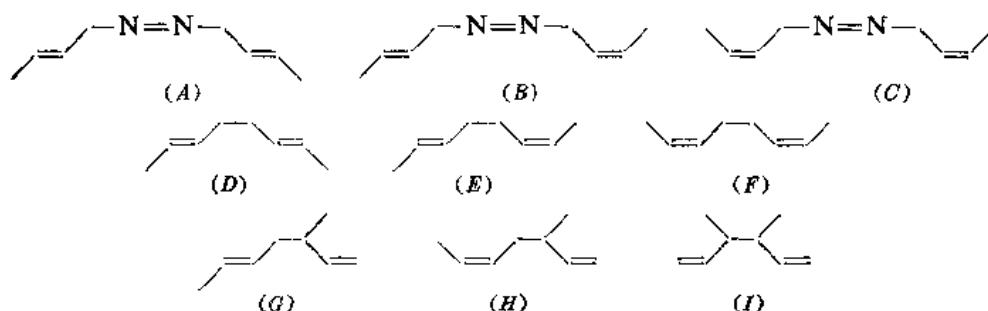
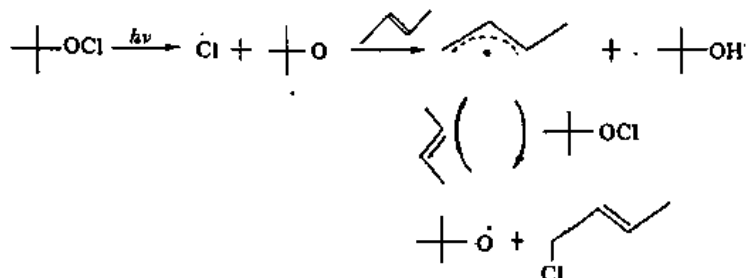


图 7.30

烷基自由

在溶液中,内部和外部的运动的自由严重地被阻碍,在这种情况下,烯丙基游离基确是有其构象稳定性,例如,当用光照射反式-2-丁烯和次氯酸叔丁酯时,发生链锁反应,在其中形成的主要产品 1-氯-2-丁烯是反式的;相似地,顺式-2-丁烯在同样反应条件下给予顺式异构体⁽⁵⁹⁾。



第四族元素的其他游离基均似是棱锥形的。用叔丁氧基提取硅烷上的氢原子,形成硅游离基。 $\cdot\text{SiH}_3$ 游离基的偶合常数为 266 高斯,这个系列至 SiMe_3 , 此等数值仅仅少许降低。所有这些游离基都认为是棱锥形的⁽⁶⁰⁾。

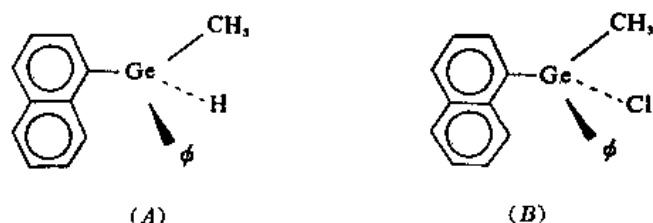


图 7.31

另外一种办法就是观察从光学活性物质形成的游离基。如果用过氧化苯甲酰,在迴流的四氯化碳中处理拆析过的甲基苯基- α -萘基锗烷(图 7.31A),得到的氯化物(图 7.31B),保留其构型不变。因此,中间体锗游离基必须是棱锥形的,并且需要相当的活化能才能转化⁽⁶¹⁾。

另外一种情况,似是形成了“桥式”或“非经典的”游离基。例如, 8-苯硫基-1-过萘酸叔丁酯(图 7.32A)比 1-过萘酸叔丁酯(图 7.32B)分解得快 4000 倍,形成的主要产品是没有重排的(图 7.32C)。因此,促进反应速度的因素不是由于形成非常稳定的产品⁽⁶²⁾, 而似是形成了桥式或非经典的游离基(图 7.32D)。

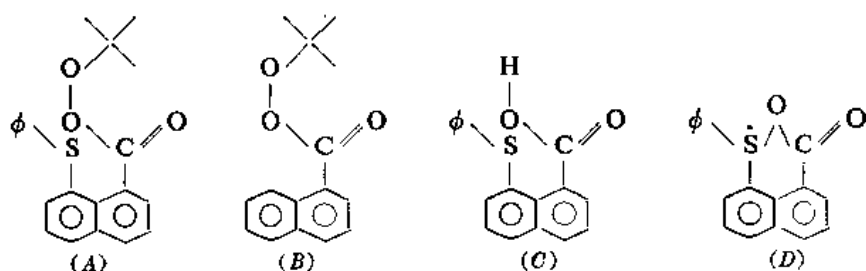
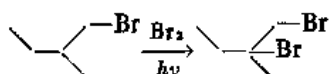


图 7.32

溴也能参与游离基的形成。例如,光催化溴代烷烃形成邻二溴代物;另外,光溴代拆析过的 1-溴代-2-甲基丁烷,形成的邻二溴代产品是光学活性的⁽⁶³⁾。



相似地, 在顺式和反式-4-溴-1-叔丁基环己烷(图 7.33A 和 B)中, (A)只给予反式邻二溴代物(图 7.33C); 而(B)反应得比较慢, 选择性没有那么高⁽⁶⁴⁾。这表明图 7.33D 所示的非经典游离基在起作用^①。

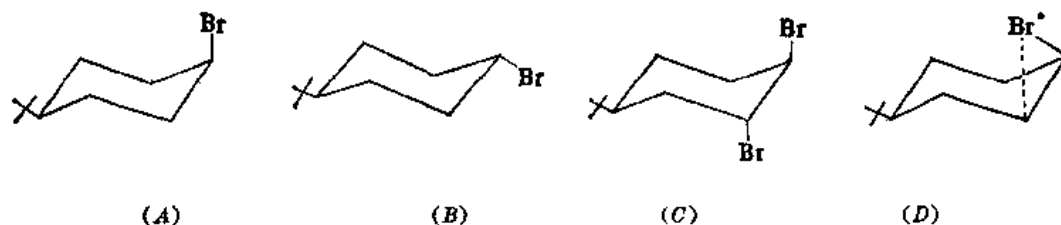


图 7.33

VII. 拢着的游离基

当偶氮甲烷(图 7.34)和全重氢偶氮甲烷的混合物在气相加热时, 形成乙烷, 乙烷- d_3 和乙烷- d_6 的混合物; 但是, 如果在异辛烷溶液中进行反应, 则产品中并没有乙烷- d_3 ⁽⁶⁸⁾。

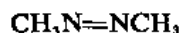


图 7.34

这个结果是所谓的“笼效应”的论证之一。游离基通常是从它们的母体分子, 作为相邻的游离基对产生出来的。在液相中, 这种游离基对, 在暂短的时间内, 被拢在一起, 亦即, 在扩散开以前, 渡过一段时间, 在这个时间里, 它们可能相互结合; 一旦分离开, 它们就面临一套新的反应。相对于相继地扩散, 结合反应显然是快的。如果密度一定程度的大, 事实上, 拢着的游离基在气相也是存在的。这样, 在加压的丙烷中, 偶氮甲烷光解形成乙烷和甲烷; 如果一氧化二氮存在, 也不影响乙烷的形成; 但是, 形成的甲烷的量被压低⁽⁷⁰⁾。这里一氧化二氮是一个净化剂——去除分开的游离基, 但是不去除拢着的游离基。利用净化剂, 可以确定哪些产品是在笼中形成的, 哪些不是在笼中形成的; 后者的产率依赖于净化剂的浓度, 而前者的产率则不然。这样, 在碘、溴和 2,2-二苯基苦味酰肼游离基存在的情况下, 从偶氮化合物(图 7.35A)形成的再结合产品(图 7.35B)的产率曾经测定过: 在所有情况下都是一样的, 除非添加物的浓度很高时, 一般不因添加物的浓度的不同而改变⁽⁷¹⁾。

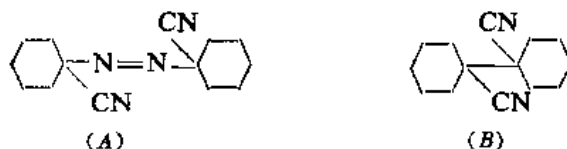


图 7.35

产品的分布时常也很大程度的受溶剂的粘度、压力等因素的影响。这样, 当苯基偶氮三苯甲

① Tanner⁽⁶⁵⁾对这些结果曾提出异议, 认为反应是通过溴原子提取 β -氢原子, 然后形成的游离基脱掉溴原子形成烯烃, 相继地, 后者再发生反式加成的历程进行的。但是, Ronneau⁽⁶⁶⁾报导: 如果使用同位素溴标记化合物进行反应, 同时捕集 HBr 和 Br_2 , 结果在形成的无机化合物中, 没有什么放射性; 另一方面, 离析出来形成的邻二溴代物, 结果所有的放射性依然完全在原来的位置。这样就进一步证明了 Skell 的报导是正确的。后来, Skell⁽⁶⁷⁾ 和 Traynham⁽⁶⁸⁾ 都证明 Tanner 的实验是不能重复的。

烷(图 7.36A)在碘存在的情况下,在一个大气压下分解,给予 3%“笼”中产品(图 7.36B)。如果这个反应在 2500 大气压下进行,“笼”中产品产率提高到 70%⁽⁷²⁾。

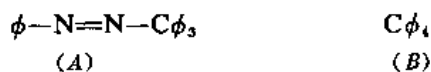


图 7.36

在“笼”中的游离基的性质,曾经通过一系列实验进行研究过⁽⁷³⁾。内消旋和 *dl*-偶氮双-3-甲基-2-苯基-2-丁烷(图 7.37A 和 B), 分别给予等同的内消旋和 *dl*-碳氢化合物(图 7.37C 和 D) 的 1:1 的混合物,以及歧化产品(图 7.37E 和 F)。

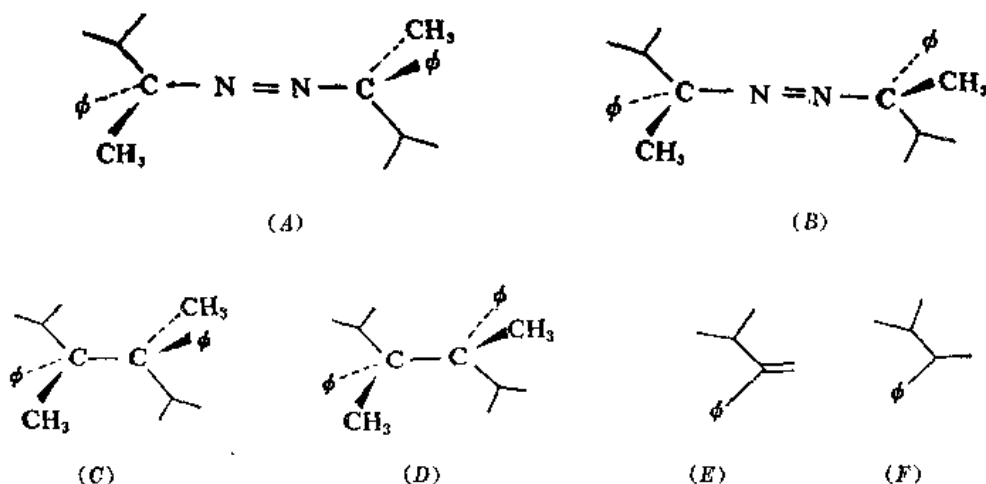


图 7.37

这就表明拢着的游离基在“笼”中可以自由旋转,并且在结合成产品之前进行旋转;当这个反应于 -196°C 在刚性玻璃体中进行光分解,然后加温,(A)只给予(C);(B)只给予(D);这里,旋转的自由不复存在。再有,在低温下可以用 esr 直接观察到游离基对;其中有一半自旋仍然成对,另一半是不成对的(三线态)。另外,Greene⁽⁷⁴⁾也报导过相似的实验和结果。

形成最终产品的游离基好像并不永远是反应的第一阶段形成的:两个 C—N 键不一定同时断裂,因此,可能有首先形成的游离基对,如图 7.38 所示。

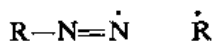


图 7.38

通过同位素效应对速度的影响,表明在 α -苯基乙基偶氮甲烷(图 7.39)中,两个键必须是相继地断裂的⁽⁷⁵⁾。

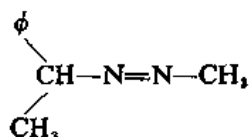


图 7.39

另外,过氧化物有三个键可能发生断裂。例如,过氧化甲酰(图 7.40A)形成乙烷和乙酸甲酯,这就意味着在游离基对里有(B)和(C)(图 7.40)。再有,如果使用羰基 O^{18} 标记的(D)(图

7.40), 剩余的反应物中含有一定量的(*E*)(图 7.40)。因此, 双生的游离基对含有乙酰氧基游离基(图 7.40F)⁽⁷⁸⁾。

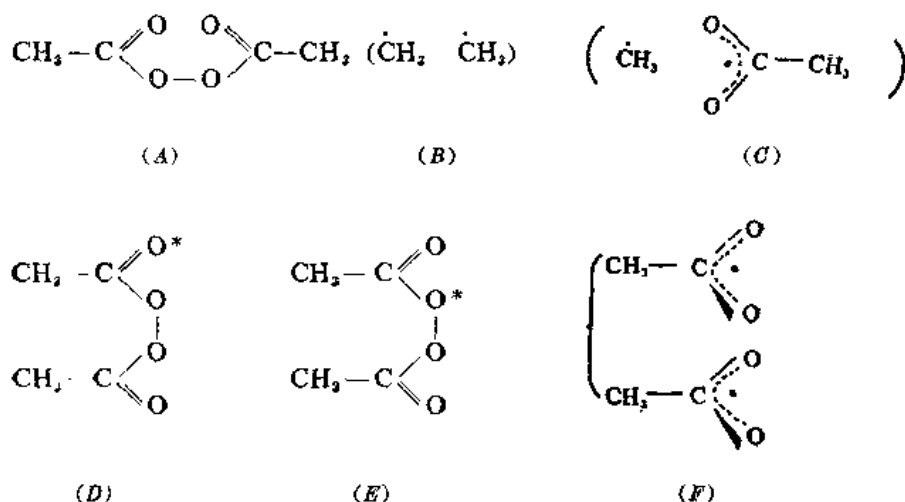


图 7.40

VIII. 多 游 离 基

两个游离基在“笼”中被束缚在一起, 并且不能扩散分离, 则产生一种新的情况。这种情况不仅出现于环状分子发生键的断裂, 而且很可能也出现于禁阻的环加成反应中⁽⁷⁷⁾。

环芳烷(cyclophanes)裂解形成的双游离基就是其中的一个例子。这里, 自旋被许多原子所隔开。例如, 拆析的[2, 2]对芳环(图 7.41A)在 200°C 消旋速度不受溶剂的极性的影响。如果在对二异丙基苯存在的情况下加热, 部分母体环芳烷转变为开链化合物(图 7.41B), 如果在顺丁烯二酸二甲酯或反丁烯二酸二甲酯存在的情况下分解, 则形成等同的加成产物的混合物(图 7.41C)⁽⁷⁸⁾。

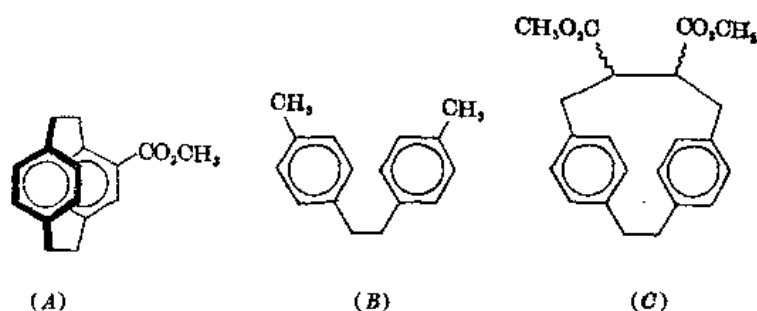
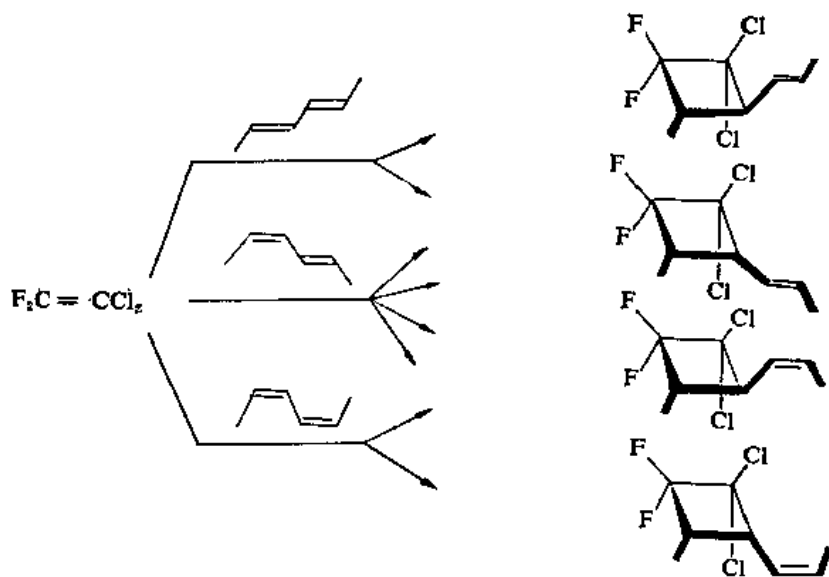


图 7.41

显然, 这里首先发生一个桥键的断裂, 相继地, 环旋转, 最后闭环或进行游离基的反应。

在禁阻的[2+2]加成中, 游离基中心比较接近。测定 1, 1-二氯-2, 2-二氟乙烯对三种异构 2, 4-己二烯的[2+2]环加成中形成的产品的量, 来研究闭环和内部旋转的相对速度。结果得到的混合物表明: 在闭环前, 形成的新键可能有足够的时间旋转十次, 但是烯丙基部分保持构象不变⁽⁷⁸⁾。



1-吡唑啉(图 7.42A)热分解, 形成中间体三亚甲基(图 7.42B)。

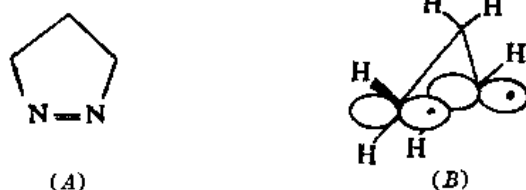


图 7.42

这个反应的产品是环丙烷和丙烯。三亚甲基作为中间体是根据以下实验结果提出的。顺式和反式 3-甲基-4-重氢吡唑啉(图 7.43A 和 B)形成等同的产品(顺式和反式丁烯-2, 丁烯-1 以及两种异构甲基环甲烷, 其中 50% 重氢和甲基顺式, 50% 重氢和甲基反式)混合物⁽⁸⁰⁾。

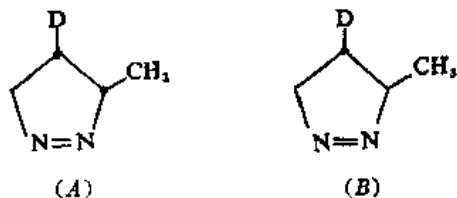


图 7.43

但是, 另外一种说法认为反应是通过二氮双游离基进行的⁽⁸¹⁾。偶氮化合物(A)(图 7.44)热分解, 形成的主要产品是(B)(图 7.44), 而不是(C)(图 7.44)。因而, 可以解释为反应是通过(D)和(E)(图 7.44)阶段进行的。

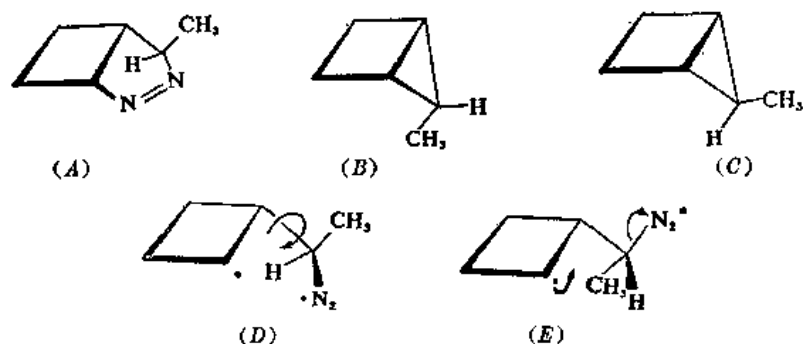


图 7.44

三亚甲基甲烷是一个有趣的双游离基。

如果 3-亚甲基环丁酮(图 7.45A)或 4-亚甲基-1-吡唑啉(图 7.45B)在 -196°C 光解, esr 谱表明形成的是三线态双游离基(图 7.45C)⁽⁸²⁾。如果使 4-亚甲基-1-吡唑啉(图 7.45B)进行热分解, 则得到亚甲基环丙烷(图 7.45D), 但是用标记化合物进行研究的结果表明: 在形成产品以前, 三个碳原子的位置是彼此相当的⁽⁸³⁾。

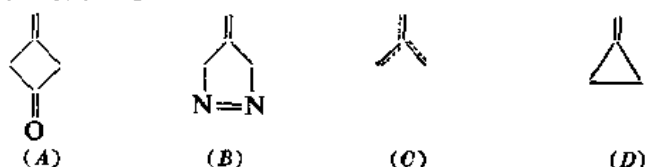


图 7.45

三亚甲基甲烷可以发生二聚, 形成 1, 4-二亚甲基环己烷, 也可以和其他活泼中间体作用, 形成加成产品。例如, 环丁烯衍生物(图 7.46A)和二碘代异丁烯(图 7.46B)与金属钾在气相共热, 可以得到环丁二烯加成物(图 7.46C)⁽⁸⁴⁾。

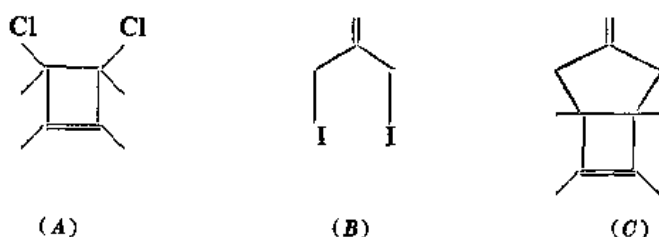


图 7.46

平面的双游离基三亚甲基甲烷与三羰基铁键合, 则形成稳定的络合物(图 7.47), 这个稳定的络合物曾经在普通实验室的条件下离析出来⁽⁸⁵⁾。

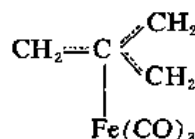


图 7.47

更复杂的双游离基也曾见诸报导。四重氢-1, 2-二亚甲基环丁烷(图 7.48A)在 275°C 和 (B)、(C) (图 7.48) 互变平衡。显然, 反应是通过双基(D) (图 7.48) 进行的⁽⁸⁶⁾。

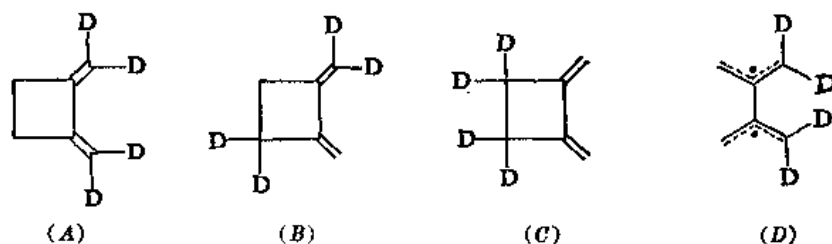


图 7.48

如果在反应混合物中, 也加入没有标记原子的(A) (图 7.48), 产品中没有得到二重氢化合物。因此, 在反应过程中没有产生丙二烯⁽⁸⁷⁾。

另外一个类型的双游离基的形成, 至少在一些情况下会引起热色现象——加热或研磨一定的固体发生的可逆的颜色变化。双蒽酮(图 7.49A)是黄色固体, 加热则变绿, 冷却后又恢复其原来的黄色。由于这个绿色化合物是顺磁性的, 因而认为其结构应如图 7.49B 所示的⁽⁸⁸⁾。

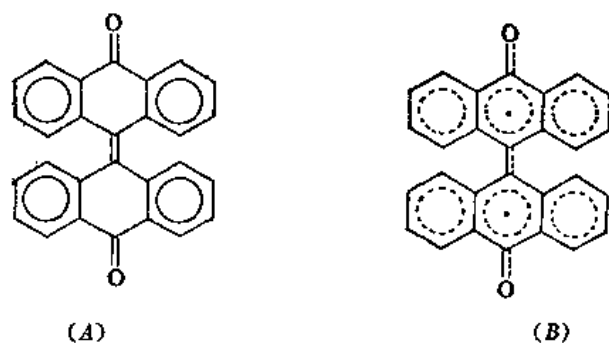
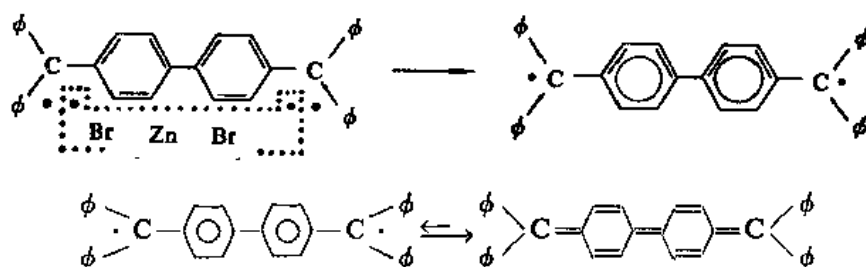


图 7.49

许多比较稳定的双游离基也曾见诸报导。用锌粉处理二溴代对, 对'二(二苯甲基)联苯, 形成 Chichibabin 化合物。这个化合物虽然是抗磁性的, 但是给予弱的 esr 信号。因而, 可能可逆地提供少量的双游离基⁽⁸⁹⁾。



但是, 由于空间阻碍, 使得分子不能形成平面的醌式异构体时, 例如, 在 Chichibabin 化合物的四氯衍生物里, 氯原子妨碍了分子的平面放置, 产品(图 7.50)为顺磁性的双游离基⁽⁹⁰⁾。

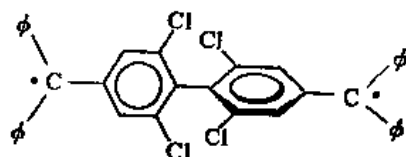


图 7.50

再如图 7.51 所示的也是顺磁性物质⁽⁹¹⁾。

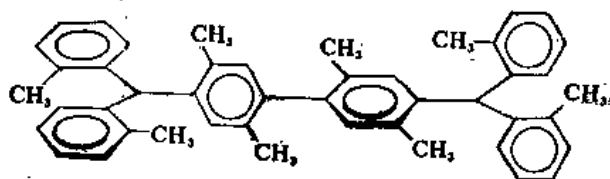


图 7.51

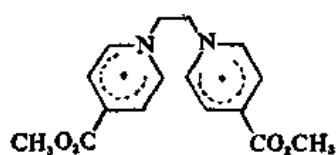
另外, 引人注意的是: 无色的固体亚硝基化合物, 一般认为是二聚体(图 7.52A); 但是, 时常呈显弱的 esr 信号, 这里可能存在着少量的双氮氧化物(图 7.25B)⁽⁹²⁾。



图 7.52

对游离基 1, 1'-乙撑双-(4-羧甲酯基吡啶)(见下图), 也曾经离析出来过⁽⁹³⁾。这个物质是顺

磁性的, 其 esr 谱可以在稀溶液中测定, 但是在浓溶液中, 可能是缔合作用阻挠了 esr 测定。



目前已知最稳定的双游离基, 可能是“加尔温诺克西尔”(galvenoxyl)类似物(图 7.53⁽⁸⁴⁾和 B⁽⁸⁵⁾)。

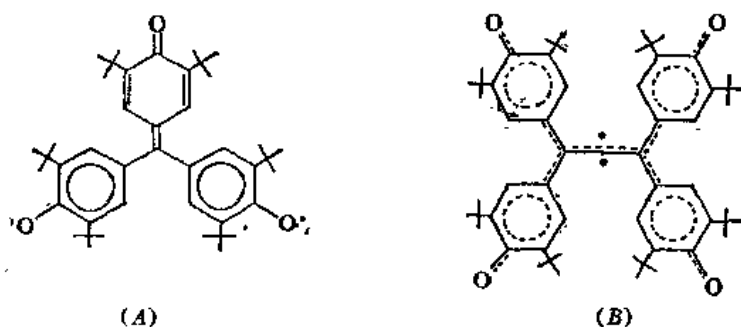


图 7.53

几种 1, 3, 5-三取代苯三游离基也曾见诸报导。其中, (A)⁽⁸⁶⁾(图 7.54)是顺磁性的, 对氧很敏感, 部分缔合; (B)⁽⁸⁷⁾(图 7.54)的磁化率表明分子是三个独电子; (C)(图 7.54)是三氮氧化物⁽⁸⁸⁾。

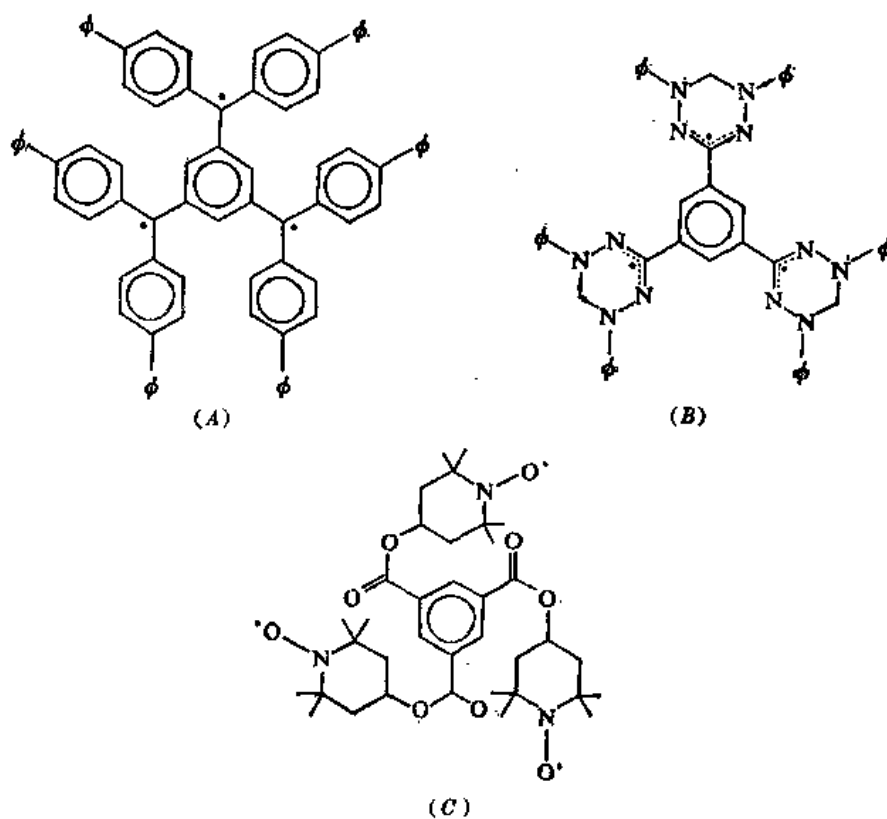


图 7.54

(C) (图 7.54) 是一个红色稳定的固体, 在室温展现 1:1:1esr 三线态。

另外, 几种四游离基也是已知的。例如, 图 7.55 所示就是其中的一个⁽⁹⁹⁾。

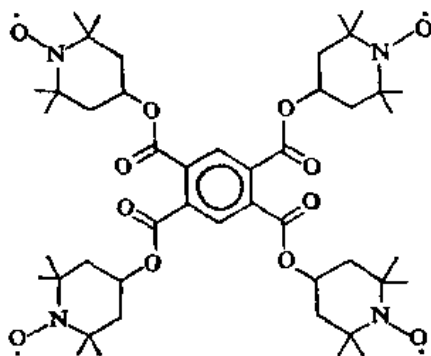


图 7.55

IX 离子基

从 2-硝基丙烷形成的电荷分散在几个原子上的负离子^① (图 7.56A), 与很多烷基化试剂作用, 取代发生在氧原子上, 形成产品(B) (图 7.56)。但是, 例外的是对硝基苄基衍生物如(C) (图 7.56), 在氧原子上烷基化以外, 还形成碳原子上的烷基化产品(D) (图 7.56):

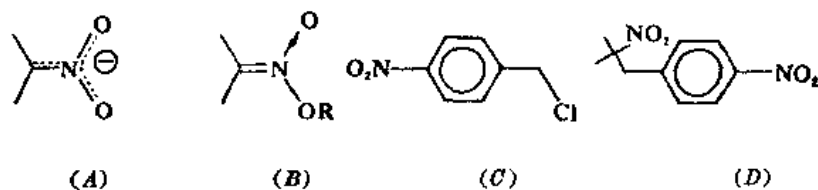
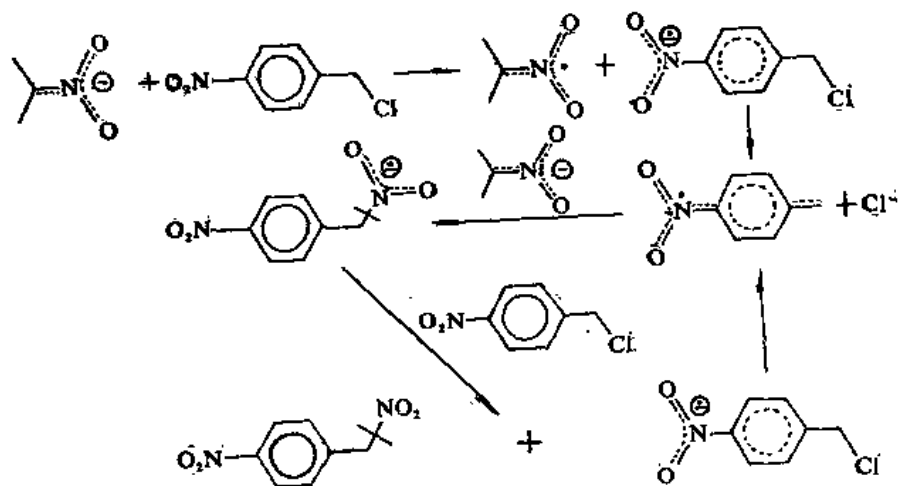


图 7.56

这种情况, 可能是通过下列链锁反应历程形成的⁽¹⁰¹⁾:



在反应进行的时候, 可以观察到 esr 信号。如果加入其他可以形成游离基负离子的硝基化合物, 则链锁中断, 反应终止。所得最终产品是 S_N2 取代的产物。

① Kornblum 把电荷分散在几个原子的负离子叫作 ambident anion⁽¹⁰²⁾。

[2.2]对环苯烷在乙醚溶液中与钾作用,形成相应的游离基负离子。但是,这些游离基负离子都是非常不稳定的。如果,容纳电子的空轨道能级不是很高,则可以预期一个比较稳定的游离基负离子。例如,6,6-二苯基富烯(图 7.57A)就很容易转变为游离基负离子(图 7.57B)⁽¹⁰²⁾。

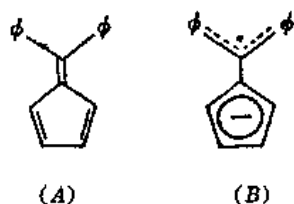


图 7.57

在这一点上,半双酮是重要的;它们是稳定的,很容易保存的游离基负离子。通常很容易从具有 α -亚甲基的酮制取半双酮⁽¹⁰³⁾。



环烷基半双酮(图 7.58A)中,环丙基半双酮的 α_{Ha} 比这系列任何其他化合物的小好几倍,这表明在这类化合物里环丙基是以交叉的构象排布的(图7.58B)⁽¹⁰⁴⁾。



图 7.58

在电子传递的反应里,游离基正离子也有时作为中间体出现⁽¹⁰⁵⁾。例如,用二氧化氯和其他一电子氧化剂氧化脂肪胺时,反应就是这样开始的⁽¹⁰⁶⁾。



如果通过电氧化或化学方法如溶解在硫酸里(在有些情况下, $AlCl_3-CH_3NO_2$ 的混合物也可以⁽¹⁰⁷⁾)适当地制备,这些产品时常是可以保存的。例如,通过极谱氧化曾经得到四(二甲基氨基)乙烯游离基正离子(图 7.59)⁽¹⁰⁸⁾。

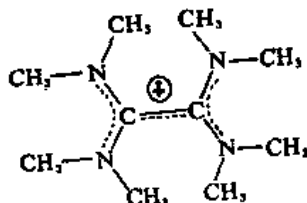


图 7.59

在某些情况下,游离基正离子盐是可以离析的。氯氧化(A)(图 7.60)给予稳定的、紫色的盐(B)(图 7.60),后者化合物具有五重 esr 谱。进一步氧化,形成芳香性双正离子二铈盐(C)(图 7.60),后者与亚硫酸氢钠作用,再生成(B)(图 7.60)⁽¹⁰⁹⁾。

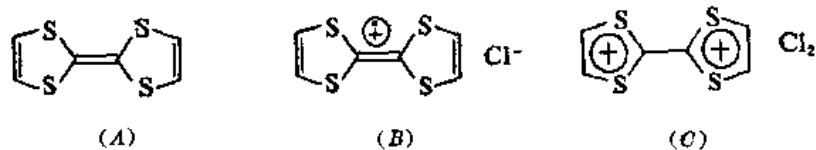


图 7.60

许多游离基离子的溶液是比较容易得到的。在有机合成中, 作为试剂, 它们是很有前途的。萘游离基负离子在四氢呋喃中, 与 1, 4-二氯戊烷作用, 给予双环差向(立体)异构体对(A) (图 7.61)⁽¹¹⁰⁾; 与水作用, 形成 Birch 还原产品(B) (图 7.61)⁽¹¹¹⁾。

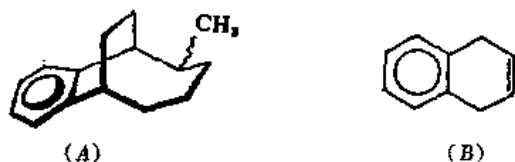


图 7.61

最后还要提到的是游离基多离子, 游离基多离子的稳定性随电荷的增多而迅速下降, 它们的 esr 变得更复杂。虽然如此, 在某些场合里, 还是制备成功了的。例如, 1, 1, 3, 3-四苯基烯丙基游离基双负离子(A) (图 7.62), 在四氢呋喃中, 在 -50°C 是稳定的, 并且呈现二重 esr 谱, 这里没有进一步的偶合, 表明这些环和烯丙基骨架不是共平面的⁽¹¹²⁾。环庚三烯二负离子游离基(B) (图 7.62) 也曾经制备过; 其 esr 谱 $a_{\text{H}} = 3.48$, $a_{\text{Na}} = 1.47$ 高斯⁽¹¹³⁾。

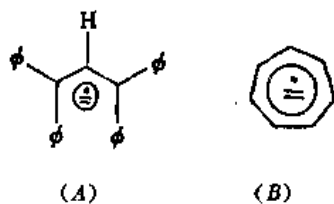


图 7.62

Koelsch 游离基(图 7.63A) (不能离析, 但对氧很稳定⁽¹¹⁴⁾) 的黄色四氢呋喃溶液与一个当量的金属钾作用, 颜色变蓝, 同时 esr 谱消失。第二个当量的钾使颜色变绿, 呈现新的 esr 谱(和原来中性分子的不同), 这里只和三对质子发生作用; 因此, 独电子必须是位于一个苧环之中。如果再和钾作用, 则形成橘黄色三负离子(图 7.63B); esr 谱则又失掉。用少量的氧, 可以追溯其逆反应的颜色变化⁽¹¹⁵⁾。

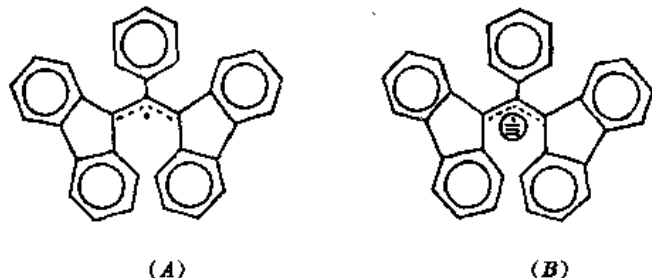
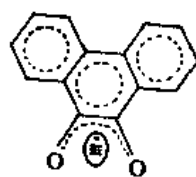
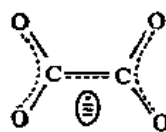


图 7.63

用相似的方法处理菲醌, 得到紫色的游离基三负离子(图 7.64A), esr 谱表明了独电子的五重信号。另外, 草酸三负离子基(图 7.64B)也曾观察到过⁽¹¹⁶⁾。



(A)



(B)

图 7.64

参 考 资 料

- (1) Müller, Müller-Rodloff, and Bungl, *Ann.*, **520**, 235(1935).
- (2) Marvel, Müller, Himel, and Kaplan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 2771 (1939).
- (3) Paneth and Hofeditz, *Ber.*, **62**, 1335(1929); Paneth and Lautsch, *Ber.*, **64**, 2702(1931).
- (4) C. Walling, *"Free Radicals in Solution"*, Wiley, New York, 1957.
- (5) C. Walling and B. B. Jacknow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 6108, (1960).
- (6) W. B. Smith and H. G. Gilde, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5325(1959).
- (7) A. Hudson and R. A. Jackson, *Chem. Commun.*, 1323 (1969).
- (8) D. E. Applequist and A. H. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2372(1960).
- (9) Pearson, *J. Chem. Soc.*, 1718(1934).
- (10) W. A. Pryor and R. W. Handerson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 7234(1970); P. Neta, *Chem. Rev.*, **72**, 533(1972).
- (11) S. R. Logan, *J. Chem. Educ.*, **44**, 344 (1967); K. Eiben, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **9**, 619 (1970).
- (12) E. J. Kirschke and W. L. Jolly, *Science*, **147**, 45 (1965).
- (13) G. Lepoutre and J. Jortner, *J. Phys. Chem.*, **76**, 683 (1972).
- (14) R. R. Hentz and D. W. Brazier, *J. Chem. Phys.*, **54**, 2777 (1971).
- (15) M. Gomberg, *Ber.*, **33**, 3150(1900).
- (16) (a) H. Laukamp and W. H. Nauta, *Tetrahedron Letters*, 1968 No2, 249; (b) M. Stein, et al., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 692(1978); (c) K. Mislow, et al., *Fortschr. Chem. Forsch.*, **47**, 1(1974).
- (17) E. G. Rozantev and V. D. Sholle, *Synthesis*, **3**, 190, 401(1971).
- (18) 村山奎介等, 日本化学会志, **90**, 298(1969).
- (19) 刘有成, 江志勤, 雷学工, 中国化学会 1978 年年会论文摘要集, 有机化学部分, 119 页。
- (20) T. H. Fischer and J. C. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3382 (1966).
- (21) H. Inokuchi, I. Shirotani, and S. Minomura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 1234(1964).
- (22) J. H. Osiecki and E. F. Ullman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 1078(1968); E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, and R. Darcy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 7049(1972).
- (23) M. Ballester and J. Riera, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 4505 (1964); M. Ballester, J. Riera, J. Castafier, C. Badia, and J. M. Monso, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 2215(1971).
- (24) M. J. Sabacky, C. S. Johnson, R. G. Smith, H. S. Gutowsky, and J. C. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 2054(1967).
- (25) H. A. Staab, K. S. Rao, and H. Brunner, *Ber.*, **104**, 2634(1971).

- (26) V. D. Pokhodenko, et al., *Russ. Chem. Rev. (English Transl.)*, **37**, 435(1968); L. M. Strigun, et al., *ibid.*, **37**, 421(1968).
- (27) G. M. Coppinger, *Tetrahedron*, **18**, 61 (1962).
- (28) S. Herzog and R. Taube, *Z. Chem.*, **2**, 208(1962).
- (29) A. R. Forrester, S. P. Hepburn, R. S. Dunlop, and H. H. Mills, *Chem. Commun.*, 698(1969).
- (30) R. W. Kreilick, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 2711(1968).
- (31) W. J. le Noble, E. M. Schulman, and D. N. Skulnik, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 4710(1971).
- (32) G. D. Mendenhall and K. U. Ingold, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 7166 (1972).
- (33) (a) R. Seip, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 1966(1972); (b) G. F. Emerson, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3172(1966).
- (34) H. J. Shine, J. A. Waters, and D. M. Hoffman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3613(1963).
- (35) (a) A. Mackor, et. al., *Tetrahedron Letters*, 2115(1966); (b) C. Lagercrantz, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3466 (1971); (c) E. G. Janzen, *Accounts Chem. Res.*, **4**, 31(1971).
- (36) J. H. Incremona and J. C. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 627 (1970).
- (37) C. Lagercrantz and S. Forshult, *Acta Chem. Scand.*, **23**, 708 (1969).
- (38) M. J. Perkins, P. Ward, and A. Horsfield, *J. Chem. Soc.*, B, 395 (1970).
- (39) I. H. Leaver and G. C. Ramsay, *Tetrahedron*, **25**, 5669 (1969).
- (40) A. R. Forrester and S. P. Hepburn, *J. Chem. Soc.*, C, 701 (1971).
- (41) (a) H. J. Emeleus, P. M. Spaziant, and S. M. Williamson, *Chem. Commun.*, 768 (1969); (b) K. Murayama and T. Yoshioka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1942 (1969).
- (42) R. L. Craig and J. S. Roberts, *Chem. Commun.*, 1142 (1972).
- (43) J. W. Hartgerink, et al., *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, **88**, 481 (1969).
- (44) R. J. Holman and M. J. Perkins, *J. Chem. Soc.*, C, 2324 (1971).
- (45) B. C. Gilbert, V. Malatesta, and R. O. C. Norman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 3290(1971).
- (46) C. Rüchardt, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **9**, 830 (1970).
- (47) G. Herzberg, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 262**, 291 (1961).
- (48) M. C. R. Symons, *Nature Lond.*, 1969, **22**, 1123.
- (49) P. J. Krusic, T. A. Rettig, and P. V. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 995 (1972).
- (50) J. P. Lorand, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 5266 (1972); R. C. Fort and R. E. Franklin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 5267 (1968); L. B. Humphrey, et al., *Can. J. Chem.*, **46**, 3099(1968).
- (51) P. D. Bartlett, R. E. Pincock, J. H. Rolston, W. G. Schindel, and L. A. Singer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2590 (1965).
- (52) F. D. Greene and N. N. Lowry, *J. Org. Chem.*, **32**, 875 (1967).
- (53) F. D. Greene, M. L. Savitz, F. D. Osterholtz, H. H. Lau, W. N. Smith, and P. M. Zanet, *J. Org. Chem.*, **28**, 55(1963).
- (54) S. F. Nelson and E. F. Travacedo, *J. Org. Chem.*, **34**, 3651 (1969).
- (55) R. L. Huang and S. S. Si-Hoe, *Vistas in Free Radical Chemistry*, W. A. Waters ed., Pergamon Press, London, 1959, P242.
- (56) W. H. Chick and S. H. Ong, *Chem. Commun.*, 1969, 216.
- (57) T. Kawamura, T. Koyama, and T. Yonezawa, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 7222 (1970).
- (58) R. J. Crawford, J. Hamelin, and B. Strchlke, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 3810 (1971).
- (59) C. Walling and W. Thaller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3877(1961).

- (60) P. J. Krusic and J. K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 3938(1969).
- (61) H. Sakurai and K. Mochida, *Chem. Commun.*, 1581 (1971).
- (62) T. H. Fisher and J. C. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3382(1966).
- (63) P. S. Skell, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2849(1963).
- (64) P. L. Skell and P. D. Readio, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3334(1964).
- (65) D. D. Tanner, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 7398(1969).
- (66) C. Ronneau, et al., *Tetrahedron Lett.*, 317 (1972).
- (67) P. S. Skell and K. J. Shea, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 6550(1972).
- (68) J. G. Traynham, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 6552 (1972).
- (69) R. K. Lyon and D. H. Levy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4290(1961).
- (70) R. K. Lyon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1907(1964).
- (71) H. P. Waits and G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1911(1964).
- (72) (a) R. C. Lamb and J. G. Pacifici, *J. Phys. Chem.*, **70**, 314 (1966). Cf. also (b) R. C. Neuman and J. V. Behar, *Tetrahedron Lett.*, 3281(1968); (c) R. C. Neuman, *Accounts Chem. Res.*, **5**, 381(1972).
- (73) P. D. Bartlett and J. M. McBride, *Pure Appl. Chem.*, **15**, 89(1967).
- (74) F. D. Greene, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 867(1970).
- (75) S. Seltzer and F. T. Dunne, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2628(1965).
- (76) J. W. Taylor and J. C. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3650(1966); **89**, 6904(1967).
- (77) (a) L. Salem and C. Rowland, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**, 92 (1972); (b) L. Salem, *Pure Appl. Chem.*, **33**, 317(1973).
- (78) (a) H. J. Reich and D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 3517 (1969); (b) M. H. Delton and D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 1669 (1972); (c) D. J. Cram and J. M. Cram, *Accounts Chem. Res.*, **4**, 204(1971).
- (79) L. K. Montgomery, K. Schueller, and P. D. Bartlett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 622(1964).
- (80) (a) R. J. Crawford, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3963(1966), (b) R. J. Crawford, et al., *ibid*, **89**, 3907(1967); (c) R. J. Crawford, et al., *ibid*, **89**, 3908(1967).
- (81) D. H. White, P. B. Condit and R. G. Bergman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 7931(1972).
- (82) P. Dowd and K. Sachdev, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 715(1967).
- (83) R. J. Crawford and D. M. Cameron, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2589(1966).
- (84) R. G. Doerr and P. S. Skell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 3062(1967).
- (85) G. F. Emerson, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3172(1966).
- (86) (a) J. J. Gajewski and C. N. Shih, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 4532 (1967); (b) W. Von E. Doering and W. R. Dolbier, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 4534(1967).
- (87) J. J. Gajewski and C. N. Shih, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 1675(1972).
- (88) R. B. Woodward and Wasserman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5007(1959).
- (89) C. A. Hutchison, et al., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1485(1952).
- (90) Müller and NeuHoff, *Ber.*, **72**, 2063 (1939); Theilacker and Ozegowski, *Ber.*, **73**, 33, 898 (1940).
- (91) E. Müller, et al., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **5**, 6(1966).
- (92) W. Theilacker, et al., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **4**, 688(1965).
- (93) (a) E. M. Kosower and Y. Ikegami, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 461(1967); (b) Y. Ikegami,

- et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 3274(1972).
- (94) N. C. Yang and A. J. Castro, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 6208(1960).
- (95) E. A. Chandross, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1263(1964).
- (96) G. Schmaus, et al., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **4**, 596(1965).
- (97) R. Kuhn, et al., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **4**, 72(1965).
- (98) M. B. Neiman, et al., *Bull. Acad. Sci. U. S. S. R. (Engl. Transl.)*, 529(1965).
- (99) E. G. Rozantsev, et al., *Bull. Acad. Sci. U. S. S. R. (Engl. Transl.)*, 695(1965).
- (100) N. Kornblum, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 6269(1955).
- (101) (a) N. Kornblum, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 5660, 5662(1966); (b) G. A. Russell, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 5663(1966).
- (102) C. M. Camaggi, et al., *J. Chem. Soc., B*, 2416(1971).
- (103) G. A. Russell, *Science*, **161**, 423 (1968).
- (104) G. A. Russell, and H. Melkus, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 160(1967).
- (105) A. Ledwith, *Accounts Chem. Res.*, **5**, 133(1972).
- (106) L. A. Hull, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 1163(1967).
- (107) W. F. Forbes and P. D. Sullivan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2862(1966).
- (108) K. Kuwata and D. H. Geske, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2101(1964).
- (109) (a) F. Wudl, et al., *Chem. Commun.*, 1453(1970). (b) H. N. Blount and T. Kuwana, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 5773 (1970).
- (110) J. F. Garst, *Accounts Chem. Res.*, **4**, 400(1971).
- (111) S. Bank and W. D. Closson, *Tetrahedron Lett.*, 1349(1965).
- (112) P. Dowd, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4968(1965).
- (113) N. L. Bauld. and M. S. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4390(1965).
- (114) C. F. Koelsch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 4439(1957).
- (115) E. G. Janzen, and J. G. Pacifici, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 5504(1965).
- (116) N. L. Bauld, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3894(1964).

第八章 碳正离子

I. 引言

含有带正电荷的三价碳原子的化合物叫做碳正离子。这里, 正碳原子是缺电子的(具有六个价电子), 因此, 可以利用 sp^2 或 sp^3 杂化轨道形成化学键。它们是平面的(图 8.1A)或 棱锥型的(图 8.1B)。

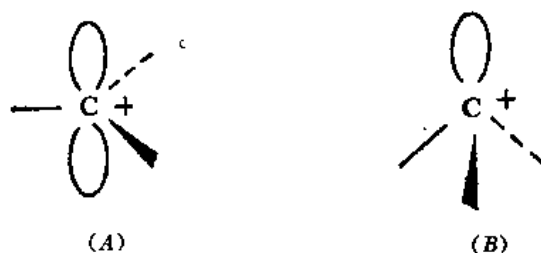


图 8.1

但是, 无论哪一种情况, 都具有一个低能级空轨道。碳正离子的简单的例子如甲基正离子(图 8.2A)、三甲基碳正离子或叔丁基正离子(图 8.2B)、苄基正离子(图 8.2C)和烯丙基正离子(图 8.2D)。

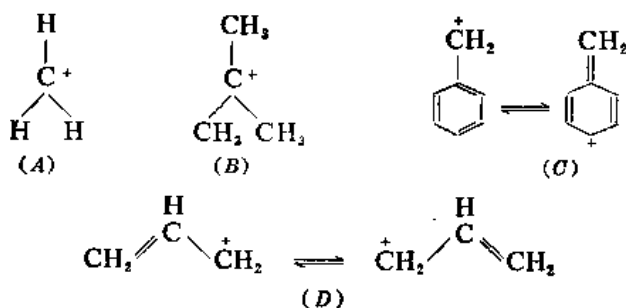


图 8.2

(C) 和 (D) (图 8.2) 表明碳正离子如何以其空轨道与不饱和结构共轭, 从而正电荷离域。和含有未共用电子对的原子共轭也是可能的。例如, 在氧-碳正离子(图 8.3A)和氮-碳正离子(图 8.3B)中, 碳原子上的正电荷分别与相邻的氧和氮原子上的未共用电子对共轭, 正电荷分别分散在碳原子和氧原子及碳原子和氮原子上。

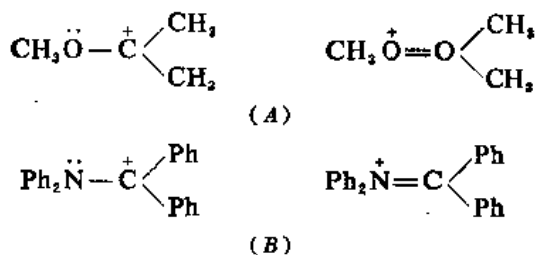
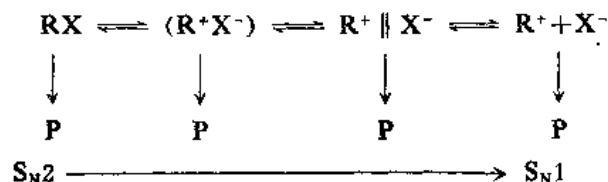


图 8.3

在这类正离子中,正电荷主要是在杂原子上,特别是与氧原子相比,杂原子是电负性比较小的氮原子时,尤其为甚。显然,这里杂原子的未共用电子对离域,补偿了碳正离子的电子贫乏性。

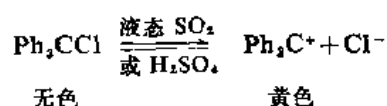
经过两个世纪研究的结果,了解到有机卤化物和酯的离解是一个连续地涉及到几个中间体的复杂的过程,这种反应可以表示如下:



在这四个主要阶段的每一个阶段中,进一步离解和逆反应在竞争,溶剂和加入的亲核试剂在竞争,Wagner-Meerwein重排和氢化物转移在竞争,等等。

II. 碳正离子的辨认

三苯卤代甲烷在某些溶剂中,形成深黄的颜色。这里发生的可逆反应是“离子性离解”,形成的离子是颜色比较深的物质。



这里,共价键卤代物的离解是通过物理方法如黄色溶液的导电性能和溶液的冰点降低证明的。

另外,许多含有三个或两个芳基的碳正离子都曾经制备和鉴定过,其中有些具有良好的染料或指示剂性能。例如,结晶紫(图 8.4A)和孔雀绿(图 8.4B)都是早已熟知的。

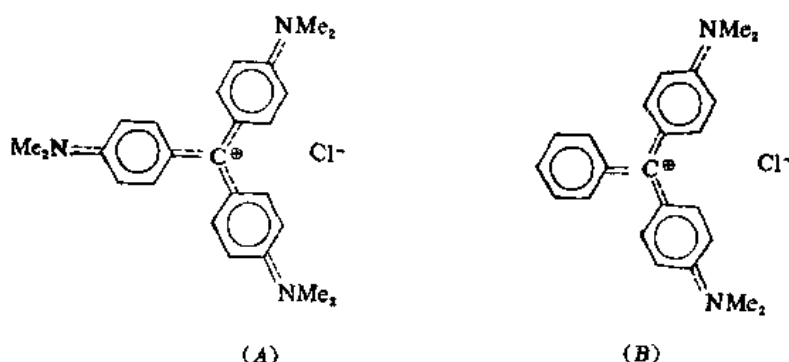
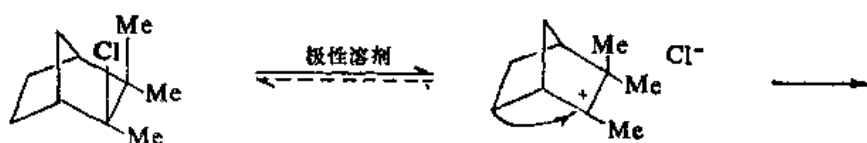
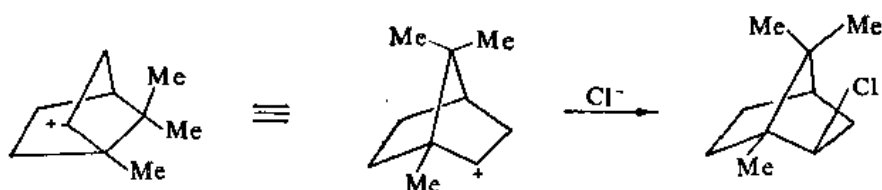


图 8.4

但是,在这些正离子中,电子离域的结果,氮原子上电子密度降低,从而带有部分正电荷,因而时常称之为“亚胺正离子”。

在萜类的重排反应中,碳正离子经常作为反应中间体出现。例如,蒎烯氯化氢在极性溶剂中重排为异冰片基氯,就是按下列历程,通过相应的碳正离子完成的。

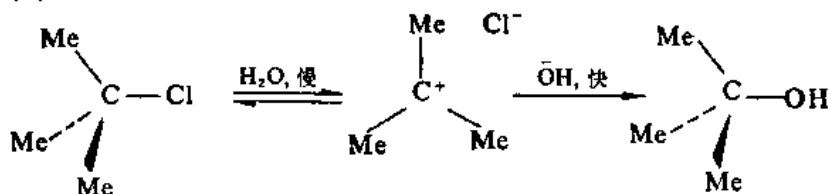




这里, 认识到邻位基团转移到正性碳原子上, 对萜类的许多复杂的化学变化就得到了满意的解释。



另外, 在许多取代反应中, 动力学研究的结果, 引导人们认为反应是通过碳正离子中间体进行的。例如, 按 S_N1 历程进行的叔丁基氯的水解反应, 决定反应速度的步骤是叔丁基氯离解形成叔丁基正离子和氯负离子。



近十余年来, 对稳定化及研究过去认为只能短暂存在的碳正离子的技术得到了很大的发展, 目前认为碳正离子是许多溶剂解作用和酸催化的反应中的过渡中间体。在许多类型的反应里, 碳正离子确实作为中间体存在是没有疑问的。

III. 在溶剂解反应里的碳正离子

比较各种反应物和烷氧离子在相应的醇里的取代反应的速度, 可以看出在许多情况下, 反应速度与烷氧基负离子的浓度无关, 只是在反应物是一级。特别是叔化合物如叔丁基卤化物和中心碳原子上电荷能够离域的物质, 如烯丙基和苄基卤化物, 都是这样的。这种反应通常叫作 S_N1 反应。在这些反应里, 反应物首先离解为碳正离子, 后者相继地与溶剂作用, 形成溶剂解的产品。

这些反应时常和涉及溶剂分子作为取代试剂的反应难以区别开; 这种反应也是一级反应。因而用速度规律不能解决问题。这两种途径之间的区别是很小的, 是难以确定的。为了探讨其间的区别, 可以利用某些稳定的碳正离子进行研究。在溶剂解反应里, 碳正离子肯定是通过 S_N1 途径形成的。

这里, 三芳基甲基衍生物是比较适用的, 由于分子中的三个芳基提供的空间阻碍作用和结构特点, 电荷可以离域(例如图 8.5 所示的), 以致使得它们成为比较理想的研究对象。

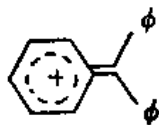
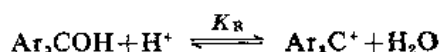


图 8.5

三芳基甲基作用物加入溶剂中, 立即发生溶剂解作用, 因而测定其反应速度和速度变化是困难的; 但是, 应用电导测定可以论证连在中等极性、非质子溶剂如二氧化硫中发生的离解作用。事实上, 在稳定的、非亲核的、相反的离子存在的情况下, 三芳基甲基正离子的盐变为稳定的、可以离析的物质; 例如, 三芳基甲基正离子的六氯锑盐、过氯酸盐、四氟硼盐都是可以离析的盐⁽¹⁾, 它们的溶液可以导电, 它们的光谱性质与其共价键衍生物如相应的醇不同⁽²⁾。

在酸的水溶液中, 时常也能形成这样的碳正离子。



它们的稳定性可以用 $\text{p}K_R$ (醇和碳正离子浓度相等的 pH 值) 来表示。这里, 三苯甲醇的 $\text{p}K_R$ 值为 -6; 三对甲氧基苯甲醇为 0.8, 图 8.6 所示的醇为 9.1; 通过 uv 或 nmr 可以测定离子的浓度, 从而得到 $\text{p}K_R$ 值⁽³⁾。

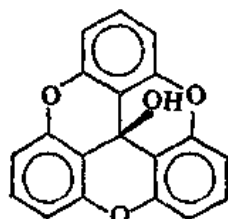


图 8.6

在这种体系里, 吸电子或给电子取代基对溶剂解速度是有一定的影响的。例如, 在乙醚和乙醇溶液中, 以相应的氯化物形成三芳基甲基乙醚的速度, 在对位有甲氧基时提高 100 倍; 在对位有硝基时降低约 100 倍⁽⁴⁾。

一个非常有启示的实验是: 当三芳基甲醇 (图 8.7A) 溶解在冷的硫酸里时, 溶液的 nmr 谱有三个甲基信号, 表明分子中形成了鎓盐⁽⁵⁾ (图 8.7B)。



图 8.7

在这个盐里, 一个硫原子和碳正离子中心相结合, 另外两个硫原子分别连接在两个旋转足够慢的苯环上, 以致两个甲基处在不同的磁场环境中。但温度升高, 则开始发生甲基交换, 如果交换按照 $\text{S}_{\text{N}}2$ 取代反应历程进行, 一个硫原子取代另一个硫原子, 则两个甲基信号将会重合, 而第三个信号则保持不同; 但是, 这里三个信号同时重合; 因而, 这个过程是按 $\text{S}_{\text{N}}1$ 历程进行的, 结果导致形成真正的碳正离子 (图 8.8)。

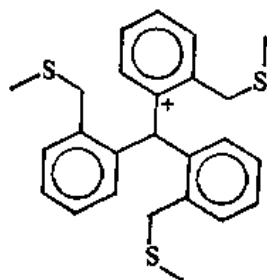


图 8.8

因此, 可以认为: 至少, 在三苯甲基作用物的情况下, 碳正离子确实存在, 而且就是在取代试剂紧紧靠近的时候, 它们也可能是取代反应中的中间体。这些化合物的溶剂解作用进行得非常快, 使得它们不适于一般作比较使用。

桥头取代的笼状结构, 按 S_N2 历程从背后取代是不可能的, 从这方面看, 它们是比较好的模型。而另一方面, 其他效应在起作用, 带来一定的复杂性, 又使得它们不适于作比较使用。平面构型的碳正离子是比较容易形成的, 而不能设想为平面构型的碳正离子, 如 1-原冰片基正离子 (图 8.9), 就是在最有利的条件下, 形成的也是极其缓慢的。



图 8.9

例如, 1-氯双环[2.2.1]庚烷的乙醇解速度比叔丁基氯的慢约 10^{13} 倍⁽⁶⁾。刚性比较弱的桥头取代结构, 如 1-金刚烷衍生物, 溶剂解得比较快; 这里, 和在后边的叔原子中心重叠, 稳定化了碳正离子⁽⁷⁾ (图 8.10)。

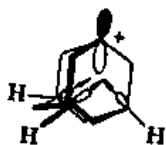


图 8.10

此外, 另人感兴趣的模型溶剂解化合物是苯基异丙基卤化物 (图 8.11A)、叔丁基卤化物 (图 8.11B) 和 2-金刚基卤化物 (图 8.11C)。

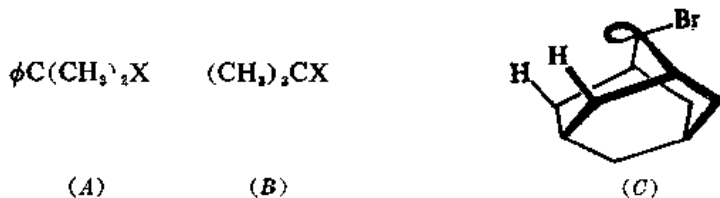


图 8.11

苯基异丙基卤化物及其环上取代衍生物, 曾用以测定 σ^+ 常数⁽⁸⁾ (第五章 VI.)。这些 σ^+ 常数是通过这些化合物于 25°C 在含有 90% 丙酮和 10% 水的混合物中的溶剂化速度测定的。

叔丁基溴化物在乙醇中的溶剂解速度,比异丙基溴化物的约快 1000 倍⁽⁸⁾;在甲酸中,这个比例约为 10^7 ⁽¹⁰⁾。因此,可以设想:使用极性溶剂可以很大程度地加速涉及离解的反应。用 Grunwald-Winstein 关系可以定量地描述溶剂效应⁽¹¹⁾。

$$\log k/k_0 = mY$$

其中, k 是一个指定作用物,在一定的溶剂中为溶剂解速度常数, k_0 是在标准溶剂(80%乙醇水溶液)中的速度常数, Y 是溶剂的离解能力(根据定义:80%乙醇水溶液的离解能力为零), m 为反应对改变溶剂的敏感性的尺度(根据定义:叔丁基氯的为 1)。 Y 的数值:纯的乙醇为 -2;甲酸为 +2;水为 +3.6;三氟乙酸和氟磺酸⁽¹²⁾ 的离解能力更大。作用发生在叔碳上的 m 数值约为 1,而大多数作用发生在仲碳上的只约为 0.3⁽¹³⁾;这个区别表明在仲酯的溶剂解作用里,溶剂从背后促进反应的进行,而叔作用物则不然。

关于仲作用物发生 S_N1 溶剂解作用的可能性引起人们很大的兴趣。2-金刚基体系(图 8.11C)是一个典型的模型⁽¹⁴⁾:这里,背后的直立氢原子阻碍取代反应的进行。这个化合物在溶剂解反应里,表现为形成碳正离子,后者和溶剂之间没有共价键,但是溶剂解反应确是发生了;其 m 值为 1.03,(异丙基溴化物的是 0.43)⁽¹⁵⁾。

判断在溶剂取代反应里的碳正离子的另外一些办法如:(1)在某些情况下, α -甲基很大程度地提高反应速度,化合物图 8.11C 的这个因子是 10^8 ,异丙基氯只是 10^4 ⁽¹⁶⁾。(2)一个好的亲核试剂如叠氮离子,可以用作捕集剂;亦即捕集中间体但不影响速度规律⁽¹⁷⁾。又如硼氢化物离子也是常用的捕集剂,它捕集碳正离子中间体,形成碳氢化合物⁽¹⁸⁾。在那些溶剂化和退减竞争的反应里,如果游离的碳正离子是中间体,那么产品的比例(例如烯和醇的比例)将不依赖于脱掉的基团⁽¹⁹⁾。(3)就是反应速度对离去的基团的敏感性。例如,速度比例 $ROTs/RBr$ 在纯净的 S_N1 反应里可以大到 10^4 ,在纯净的 S_N2 反应里可以小于 1⁽²⁰⁾。

立体化学也提供一个重要的判断。如果作用物是拆分过的化合物,而且发生溶剂解的中心也是不对称中心,简单的平面的碳正离子将导致完全消旋化⁽²¹⁾。但是,必须注意的是碳正离子中心的“平面性”,并不必须意味着整个离子的“平面性”,从而导致光学不活泼性。例如,X-射线衍射表明三对氨基苯甲基过氯酸盐(图 8.12)的中心碳原子是平面的;但是,三个环离开平面 30° ⁽²²⁾。

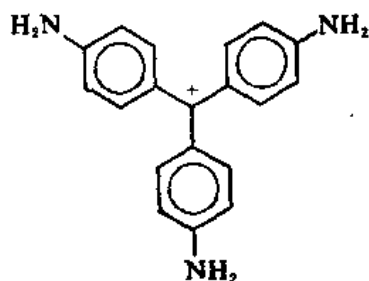


图 8.12

拆分过的三芳基衍生物(图 8.13A)的溶剂解反应,主要给予旋光性保留的醇;显然,这里碳正离子的寿命虽然比较长,但是,还是没有足够的稳定性,因而没有足够的时间,通过如图 8.13B 中所

示的键的旋转而消旋。

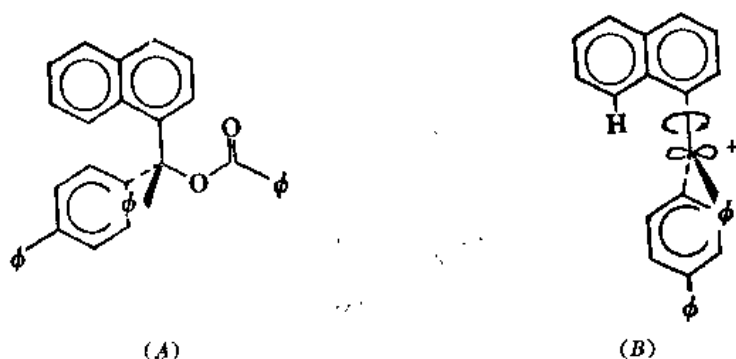


图 8.13

连在硫酸溶液中的这种离子也是光学活性的，并且这些溶质可以通过水解转变成原来拆分过的醇⁽²³⁾。

对于通过强酸质子化醇、醚、缩醛、酯和正酯形成的碳正离子，曾经提出过截然不同的看法。原则上，这里发生同样的问题：是溶剂帮助水或醇分子从质子化的中间体(图 8.14)中脱掉，抑或碳正离子中间体在起作用。

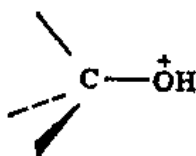


图 8.14

和 S_N2 及 S_N1 途径相似，这些反应可以作为 A_2 和 A_1 历程来考虑，它们之间在实验里的第一次区分是基于 Hammett H_o 函数；但是，这将导致一定的误差，结果降低了它的可靠性。例如，氧杂环丁烷，如果按 A_1 历程进行水解，则将产生伯碳正离子，而根据速度常数和 H_o 的关系，就曾认为反应是这样进行的⁽²⁴⁾。

通过压力对反应速度的影响，可以得到比较满意的结果。在这种情况下，如果 A_1 历程在进行，由于过渡状态以简单的键断裂为特征，因而其活化体积的数值势必是正的；而在 A_2 途径中，取代反应将导致比原始状态更紧密的过渡状态。例如，正甲酸甲酯在酸催化的水解反应中，给予活化体积 $+2.4^{(25)}$ ，二乙基缩乙醛为 $0.0^{(25)}$ ，氧杂环丁烷为 -5.5 (厘米³/摩尔)⁽²⁶⁾。这种数值的变化(从叔的或烷氧基稳定化的离子的正值到氧-亚甲基连接的负值)是一般可以通用的，直至今日还没有发现例外。

另外，通过盐效应⁽²⁷⁾、同位素效应⁽²⁸⁾和在混合溶剂中溶剂解反应的活化参数的分析⁽²⁹⁾等的研究得到了更重要、更深入的了解。

IV. 碳正离子的生成

溶剂解反应一般适用于叔碳体系或者是不需要溶剂的作用，而通过某些途径得到稳定化的碳正离子。在更困难的情况下，使用好的脱掉的基团，和/或使用高度非亲核性的介质，可能形成碳正离子。

脱掉的基团的性质可以造成很大的区别。这些基团最好对碳原子是一个极弱的亲核性的。氯离子、溴离子、碘离子都是弱的亲核性的,但是碳酸基,特别是那些具有吸电子基团的,是更好的脱掉的基团。下列基团(图 8.15)是在溶剂解反应中常遇到的脱掉的基团。

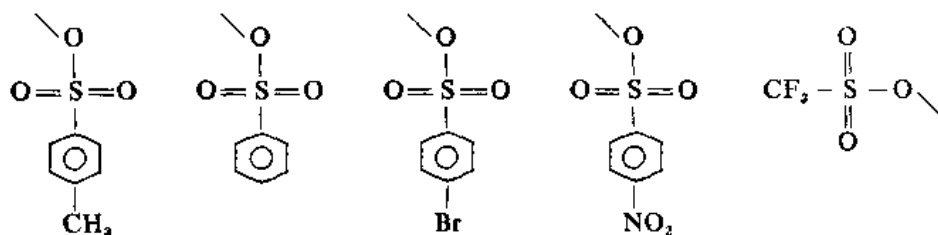


图 8.15

除非被大量的吸电子基团取代,一般羧基(RCO_2^-)不容易从碳原子上离解掉;酚基也是一样。下列衍生物(图 8.16)可以从适当的碳原子上参加反应。

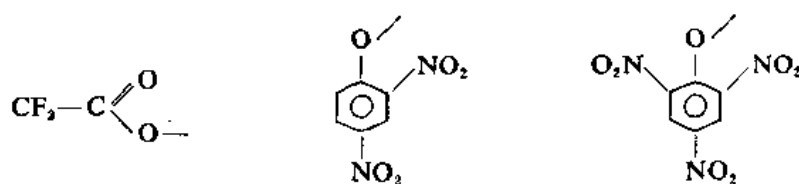
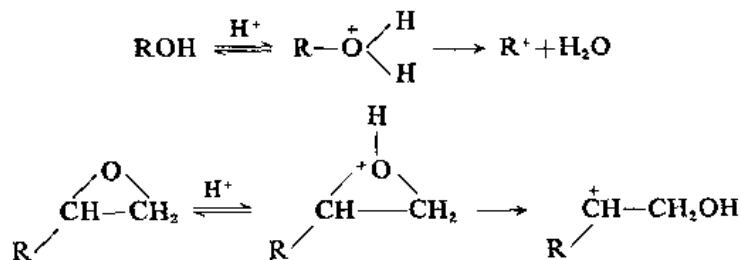
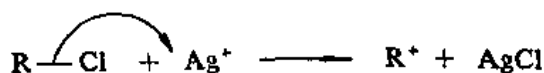


图 8.16

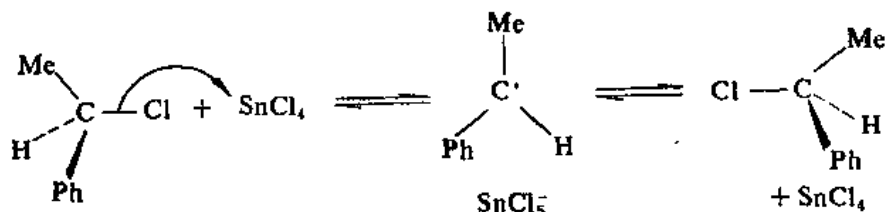
由于 OH^- 和 OR^- 是强的亲核试剂,因而醇和醚是难以被取代的,但是质子化可以促进它们离解的。



一般地讲,这种效应是通过质子化的亲电子催化作用。在碳正离子形成的过程中,另外一种亲电子催化是卤化物的银离子催化反应,



以及在微量的四氯化锡存在的情况下, α -氯代乙苯的消旋作用。

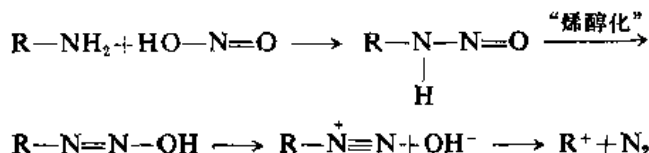


介质对碳正离子的形成也是十分重要的。几乎任何一个卤化物、醇、酯在介质如硫酸、氟磺酸、五氯化锑等中,都可以形成稳定的碳正离子。例如,从很不活泼的四氯化碳和四氯锑叠氮化

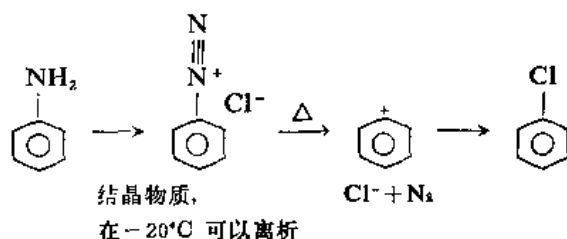
物就曾经离析到过三叠氮甲基正离子的六氯锑盐⁽³⁰⁾。

如果作用物是烯烃,只需要质子化就可以,同时没有脱掉的基团。许多试剂如卤素对烯烃的加成,就是通过碳正离子进行的。

亚硝酸脱胺是另外一个形成碳正离子的方法,在这个反应里首先形成重氮离子作为不稳定的中间体,然后脱掉氮,形成碳正离子。

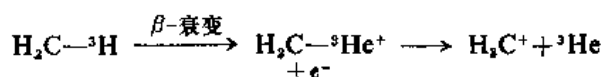


脂肪族重氮离子极不稳定,就是在溶液中,也很快地放出氮气。芳香族重氮离子比较稳定得多,时常可以离析出来。它们热分解,形成芳香基正离子。

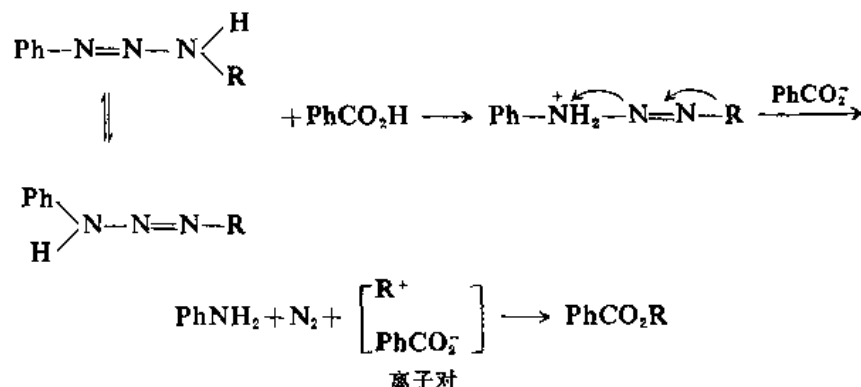


亚硝酸脱胺时常产生和溶剂解不同的产品,因而有人认为以上所述的两种正离子都参与了形成产品的步骤⁽³¹⁾。

最容易脱掉的基团可能是由氚(^3H)放射衰变形成的 ^3He 原子。后者不能和碳成键,从而提供了在气相中的碳正离子的来源。



三氮烯类化合物的酸催化分解也为形成碳正离子提供了有用来源。



在碱性醇中,三卤甲烷的卡宾反应(生成大量的一氧化碳)可能首先形成了 $\text{R}-\text{O}=\text{C}-\text{X}$ 。这是已知的唯一的在碱性介质中形成碳正离子的方法。

V. 非经典碳正离子⁽³²⁾

邻位基团 $\text{C}=\text{C}$ π 键和 $\text{C}-\text{C}$ 及 $\text{C}-\text{H}$ σ 键参与形成的碳正离子中间体,叫作非经典(或桥

连的)碳正离子。在经典碳正离子中,正电荷定域在一个碳原子上,或者与未共用电子对、或在烯丙基位置的双键或三键共轭而离域化。在非经典碳正离子中,正电荷通过不在烯丙基位置的双键或三键,或通过一个单键而离域化。例如,7-原冰片烯正离子^①(图 8.17),原冰片正离子(图 8.18)和环丙基甲基正离子(图 8.19)都是非经典正离子。7-原冰片烯正离子由于在正电荷碳原子和双键之间有一个碳原子,因而叫作同烯丙基碳正离子。

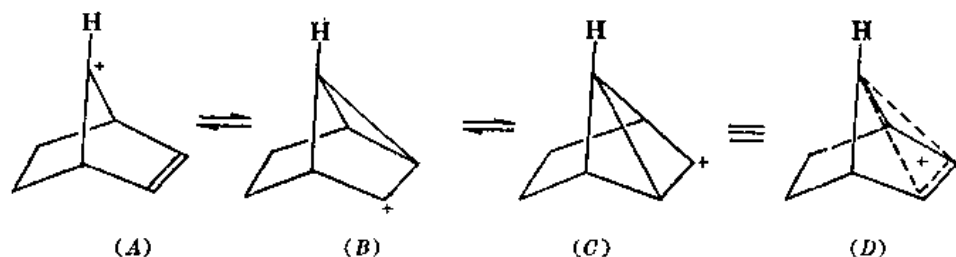


图 8.17

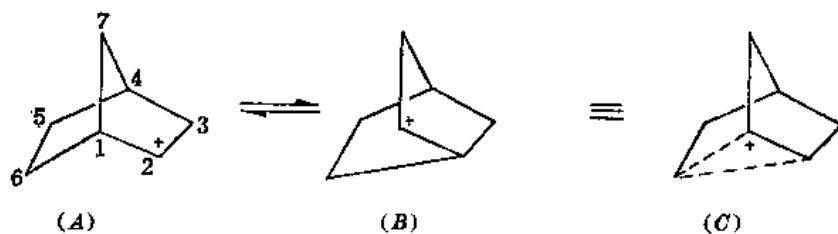


图 8.18

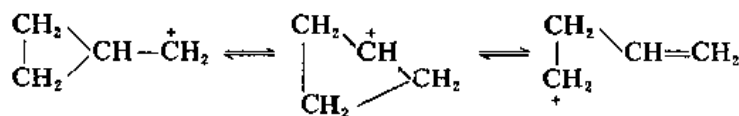
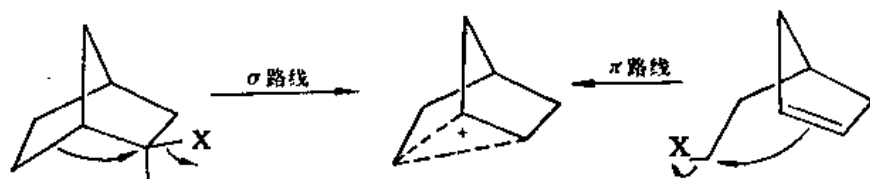


图 8.19

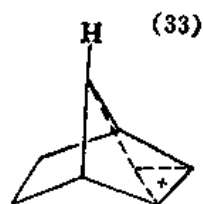
如果选择适当的作用物,可以通过不同的途径制备非经典正离子。例如,2-卤代原冰片烷,或2-(环戊烯基-4)-卤乙烷⁽⁸⁴⁾脱掉卤离子,都形成相应的原冰片正离子(图 8.18)。



第一个途径,由于涉及到 σ 键参与反应,因而叫作 σ 路线。第二个途径叫作 π 路线⁽⁸⁵⁾。

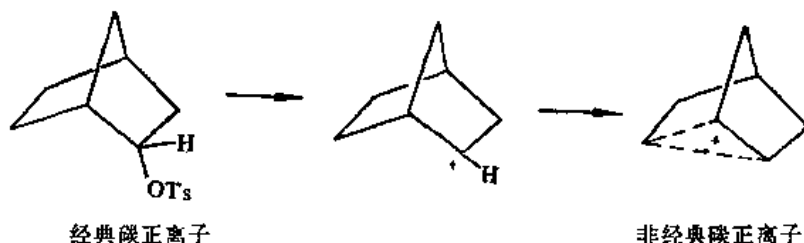
关于非经典碳正离子是否存在的问题,至今还有争论。反对的意见认为结构式(A)、(B)、(C)(图 8.17)[或(A)、(B)(图 8.18)等]不是典型的形式,而且它们之间存在着快速的平衡。

① nmr 谱表明桥碳原子上没有什么正电荷,因而其结构,如下表示比较好:



在赞成和反对非经典碳正离子的争论中, 邻位基团的作用和非经典碳正离子的存在之间的区别, 还没有弄清楚⁽³⁶⁾。如果在任何一个反应里, 非经典碳正离子存在, 如上述示例中所示, 则具有电子离域的离子是个别的反应中间体。如果碳-碳双键或单键参与了脱掉离开的基团, 形成碳正离子, 就可能涉及到非经典碳正离子, 但是其间没有什么必须的联系。这里有四种可能性:

第一, 没有邻位基团的帮助, 脱掉的基团就离开了, 然后形成了非经典碳正离子, 例如,



在这种情况下, 不提高反应速度(和对甲苯磺酸环戊酯相比, 这里不涉及非经典碳正离子)。

第二, 一个碳-碳双键或单键可能起了作用, 但是可能给予一个开放式的碳正离子, 例如,



在这种情况下, 虽然不涉及桥离子, 但是势必提高反应速度。

第三, 同时涉及邻位基团的作用和非经典碳正离子, 例如,



第四, 没有邻位基团的作用, 形成经典碳正离子。

反应速度的提高时常是邻位基团帮助的反映, 但并不一定是非经典碳正离子存在的反映。

但是, 也有迹象表明 π 键和 σ 键参与了反应, 以及非经典碳正离子的存在促进了反应速度的提高⁽³⁷⁾。

(1) $C=C$ 作为邻位基团 $C=C$ 作为邻位基团的最引人注目的迹象是对甲苯磺酸-7-原冰片烯酯(图 8.20A)的乙酸解比对甲苯磺酸-7-原冰片酯(图 8.20B)的快 10^{11} 倍, 并且保持构型不变⁽³⁸⁾。

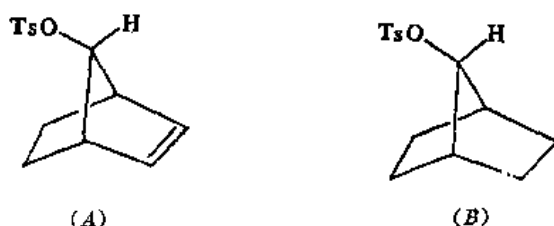


图 8.20

单独反应速度数据并不能完全证明(A)(图 8.20)的乙酸涉及到非经典中间体(图 8.17D);但是,肯定这是 C=C 有助于 OTs 基团脱掉的明显迹象。有人曾经提出这里一对快速平衡的经典碳正离子(图 8.17B 和 C)也是在反应速度上反映了这样一个结果的原因⁽³⁹⁾。但是,比较(A)、(B)、(C)(图 8.21)在 140°C 的乙酸解的速度,得到的结果是 1:13.3:148⁽⁴⁰⁾。这种情况和上述观点是不相容的,而和图 8.17D 中间体是一致的。

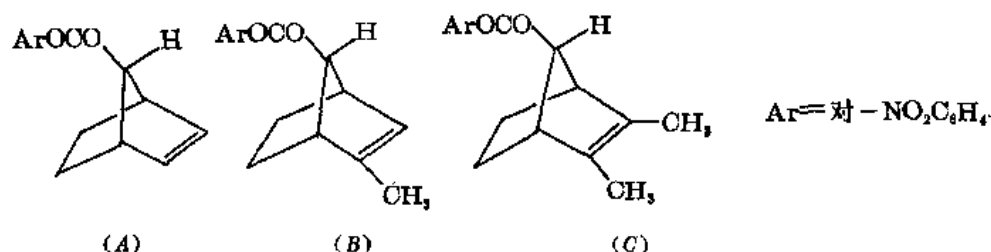


图 8.21

这个中间体在两个碳原子上有部分正电荷,而且被甲基所稳定化。但是,如果涉及在(B)和(C)(图 8.17)之间的平衡,则这些离子只是各自在一个碳原子上有一个正电荷。导入一个甲基,则正电荷在叔碳原子上,因而提高反应速度,但是这将意味着有利于(A)(图 8.22),而不利(B)(图 8.22)。

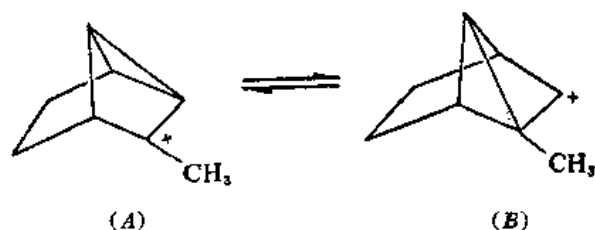


图 8.22

第二个甲基的引入,由于它必将位于一个不带电荷的碳原子上,因而对反应速度没有什么影响。

进一步证明图 8.17 确是一个非经典碳正离子,是从相对稳定的原冰片二烯正离子(图 8.23)的 nmr 谱得到的。这里, nmr 谱表明 2 及 3 质子和 5 及 6 质子是不相当的⁽⁴¹⁾。那么,在带正电荷的碳原子和一个双键之间存在着相互作用⁽⁴²⁾。

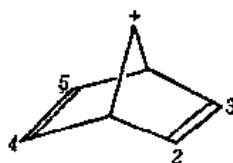


图 8.23

在图 8.20A 的情况里,双键的空间排布特别有利于试剂从背后袭击连接着即将脱掉的基团的碳原子(因而能很大地提高反应速度);但是,有许多现象证明其他双键在同烯丙基位置⁽⁴³⁾和在更远的位置⁽⁴⁴⁾也能有助于反应的进行,但一般速度比例比较低得多。例如,对溴苯磺酸-β-(顺-7-原冰片烯基)乙酯(图 8.24A),在 25°C,乙酸解速度比相应的饱和同系物(图 8.24B)的快 140,000 倍⁽⁴⁵⁾。

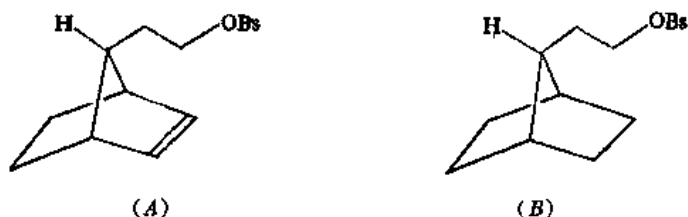


图 8.24

(2) 环丙基作为邻位基团⁽⁴⁶⁾ 环丙烷环的性质和双键的相似。因此, 环丙基在适当的位置也能起邻位基团的作用。例如, 由反三环[3.2.1.0^{2,4}]辛醇-8 的对硝基苯甲酸酯(图 8.25)溶剂解比原冰片醇-7的对硝基苯甲酸酯溶剂解快约 10^{14} 倍^(47a)。

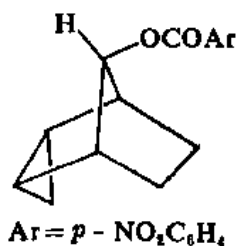


图 8.25

又如, 对溴苯甲酸酯(A)(图 8.26)的乙酸解速度比相应的没有环丙烷体系的酯(图 8.26B)的快 5000 倍^(47b)。

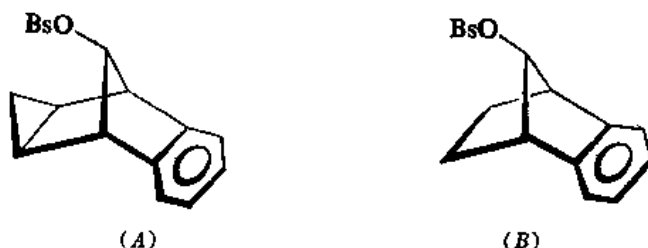


图 8.26

作为邻位基团, 在适当位置的环丙烷环的效应⁽⁴⁸⁾比双键的⁽⁴⁹⁾大。环丙烷体系必须在适当的位置是根据以下事例强调指出的: 对溴苯甲酸酯(A)(图 8.27)的溶剂解速度比对溴苯甲酸原冰片酯-7(图 8.27B)的快约五倍⁽⁵⁰⁾, 而对溴苯甲酸酯(C)(图 8.27)的溶剂解速度比(B)(图 8.27)的慢约三倍^(50b,51)。

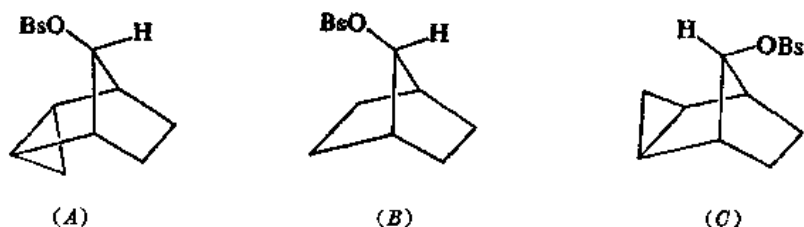


图 8.27

在对硝基苯甲酸酯(图 8.25)以及已知的所有其他环丙基有助于反应的情况里, 碳正离子中形成的 p 轨道和环丙烷体系的参与的键相互直交^(50b,52)。这样, 为形成非经典碳正离子提供了条件。

至于碳正离子中形成的 p 轨道和环丙烷体系的键平行的⁽⁵²⁾, 以及形成的 p 轨道直接在环丙烷体系平面之上(如图 8.28 所示)⁽⁵³⁾的, 都没有观察到反应速度的提高。

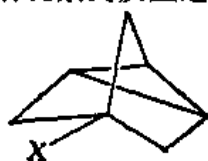


图 8.28

处于适当位置的环丁烷体系, 也能提高反应速度, 但是效果比较小。例如, 图 8.29A 所示的酯的乙酸解速度比相应的 7-原冰片酯(图 8.29B)的快 2×10^4 倍⁽⁵⁴⁾。

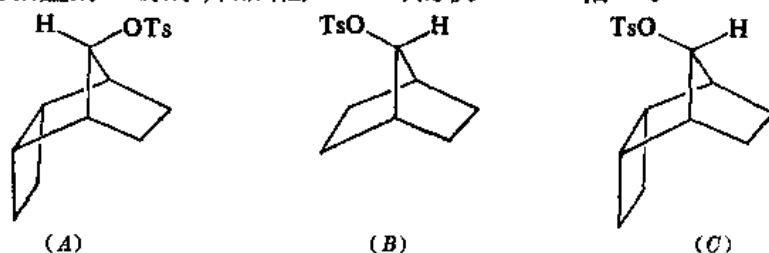


图 8.29

这里, 适当的位置也是必要的, 如图 8.29(C)所示的酯和(B)(图 8.29)比较, 则乙酸解速度并没有提高。

(3) 碳-碳单键作为邻位基团⁽⁵⁵⁾

(a) 2-原冰片体系 在研究 $C-C\sigma$ 键是否能作为邻位基团起作用, 注意力比较集中在 2-原冰片体系上。对溴苯磺酸光学活性外-2-原冰片酯(图 8.30A)在乙酸中溶剂解给予两个外乙酸酯的外消旋混合物⁽⁵⁶⁾; 没有得到内异构体⁽⁵⁷⁾。

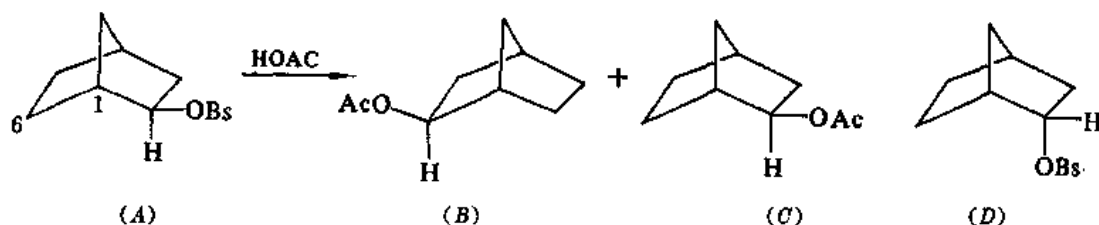


图 8.30

再有, (A)(图 8.30)溶剂解速度比内异构体(图 8-30D)的快350倍。这里: (1) 光学活泼的外异构体只给予外消旋的外异构体, 和(2)外/内速度比高, 因而认为 1,6-键有助于外异构体的脱掉基团的离开, 并且是通过非经典中间体(图 8.31A)进行反应的。

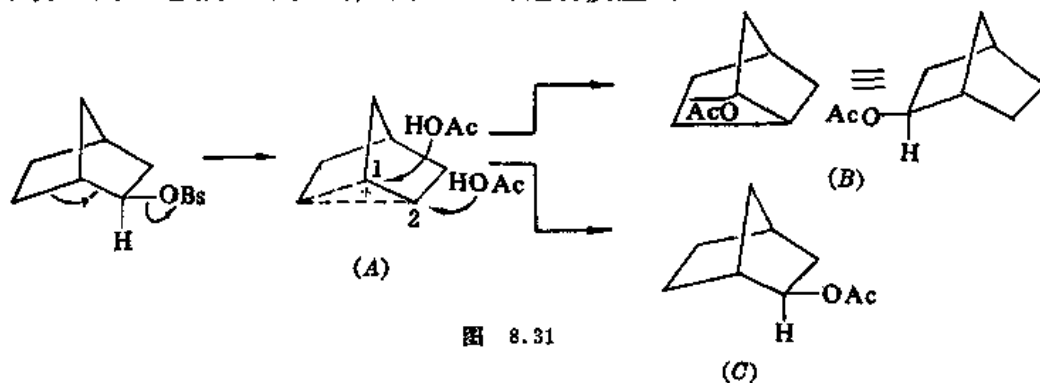


图 8.31

内异构体(图 8.30D)的溶剂解就得不到 1,6-键的帮助,这里 1,6-键对由背后的袭击并不处于有利的地位,以致(D)(图8.30)的溶剂解在“正常”的速度进行,因此,(A)(图8.30)的溶剂化速度比较大,必然是由于内在的因素引起的。产品的立体化学也可以用中间体(A)(图 8.31)来解释,由于在(A)(图 8.31)中,1 和 2 位置彼此相当,因而被亲核试剂袭击的机会是等同的,但是在两种情况的任何一种,都只从环外的方向受到袭击。

另外,内异构体(图 8.30D)乙酸给予的完全是外乙酯(图8.31B 和C)。对这种情况,Winstein 和 Trifan 认为首先形成经典正离子(图 8.32A),然后后者转变为更稳定的非经典正离子(图 8.31A)。

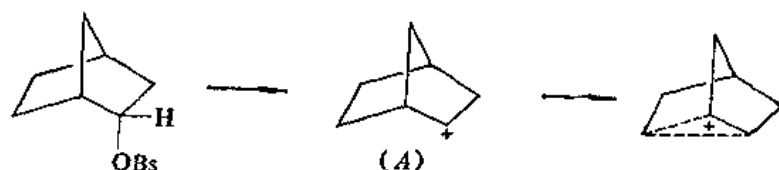


图 8.32

这种说法的证据是内异构体(图 8.30D)溶剂解产品不是外消旋混合物,而所含(C)(图 8.31)比(B)(图 8.31)多些(相当于 3~13% 构型转化,因溶剂不同而有所差异)⁽⁶⁷⁾,这就引导人们认为形成的(A)(图 8.32)在转变为非经典正离子(图 8.31A)以前,部分形成了(C)(图8.31)。

对 σ 键参与和非经典正离子(A)(图8.31)的概念,Brown⁽⁸⁷⁾曾提出异议,他认为(A)(图8.30)溶剂解没有 1,6-键参与而形成经典离子(A)(图 8.32),后者和(A)(图 8.33)建立快速平衡。

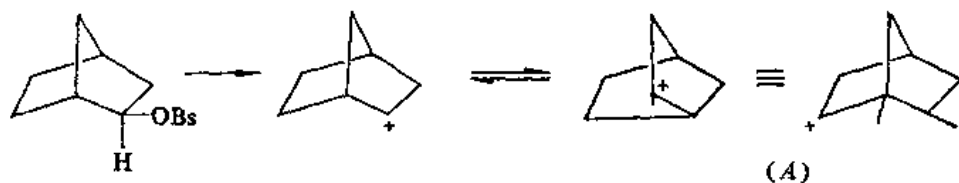


图 8.33

显然,从(A)(图 8.32)到(A)(图8.33),以其逆反应,(A)(图 8.31)必然存在,而 Brown 认为(A)(图 8.31)是过渡状态而不是中间体。

对 2-原冰片体系的研究,虽然作了大量的工作,以了解 1,6-键是否参与了反应,中间体(图 8.31A)是否存在,但是至今还有争论⁽⁶⁸⁾。在使用的溶剂解条件下,是否形成了中间体(图8.31A)还有待进一步证明。但是,在某些条件下,非经典 2-原冰片正离子的存在,曾见诸报导。Olah 及同工作者于 -150°C 在 $\text{SbF}_5\text{-SO}_2$ 和 $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5\text{-SO}_2$ 中,得到了 2-原冰片正离子,在这种条件下,结构是固定的,氢转移是没有的。质子和 ^{13}C nmr 以及激光 Raman 光谱和 X-射线电子光谱⁽⁶⁹⁾研究表明在这些条件下,这个离子肯定是非经典的⁽⁶⁹⁾①。Olah 和同工作者用角质子化的原三环烷表示其结构(图 8.34A),这里,如图 8.34B 所表示的,可以更清楚地看出其对称性。

① Olah 的结论也曾遇到异议⁽⁶¹⁾。

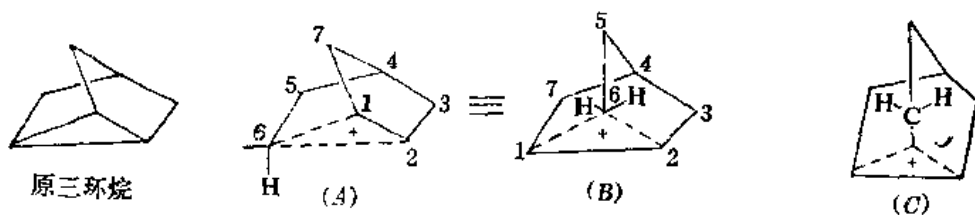


图 8.34

几乎所有的正电荷都在 C-1 和 C-2 上, 很少在桥碳 C-6 上。由于这种情况意味着 C-6 基本上是四面体配布的, 因而 Olah^(60b)认为如图 8.34C 所示的表示要更好些, 这里涉及到的是二电子三中心键, 和甲烷正离子 CH_3^+ 的结构⁽⁶²⁾(图 8.35)相似。

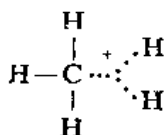


图 8.35

(b) 环丙基甲基体系 在研究 C—C σ 键参与形成碳正离子的过程中, 研究得最多的可能还是环丙基甲基体系。

在简单的伯环丙基甲基体系的溶剂解反应中, 由于环的 σ 键的参与, 速度是有所提高的。在反应中, 最先形成的离子是没有重排的环丙基甲基正离子⁽⁶³⁾。这里, 如图 8.36 所示, 环丙基甲基正离子的正电荷被 2, 3-和 2, 4- σ 键所稳定化(“对称地”稳定化)。



图 8.36

没有取代基的环丙基甲基正离子曾经在过酸中, 于低温制备过; 在这里, 它作为三个彼此相当的不对称的正离子(图 8.37A, B, C)的平衡混合物存在⁽⁶⁴⁾。在(A)(图 8.37)中, 有一个二电子三中心键, 在其中 C-1 桥连 C-2, C-4 键(或, 相同地, C-4 桥连 C-1, C-2 键); 在图 8.37 (B) 和 (C)中, 也有相类似的键。

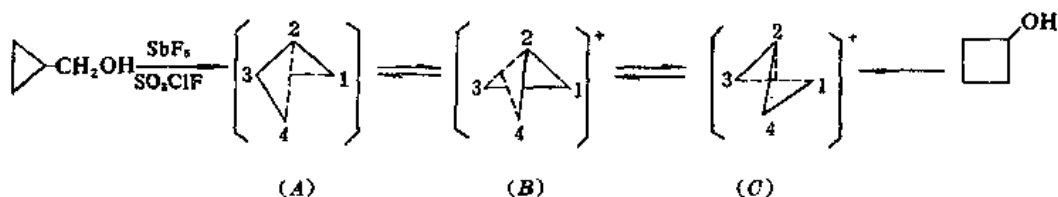


图 8.37

这样的结构是通过质子和 ^{13}C nmr 谱证明的, 其中 C-1, C-3 和 C-4 是完全相当的(^{13}C 化学位移, 138; 而 C-2 的是 85), 连接在这三个碳原子上的六个氢原子作为两组存在, 每一组都是由三个彼此相当的质子组成的; 一组, $\delta=4.21$; 另一组 $\delta=4.64$ 。另外, 无论由环丙基甲醇开始还是由环丁醇开始都得到同样的环丙基甲基正离子的混合物, 是由于仲环丁基比伯环丙基甲基更不稳定得多。

(c) 甲基作为邻位基团 关于在开链化合物中的 C—C 键是否也能起到帮助的作用, 也曾作

过大量的探讨。在溶剂解反应中,对甲苯磺酸新戊酯(图 8.38A) 几乎完全重排, (B)(图 8.38) 必然出现在反应过程中。

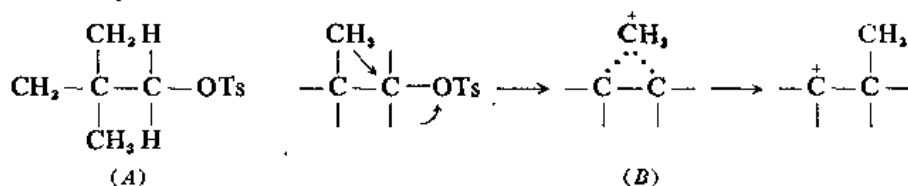
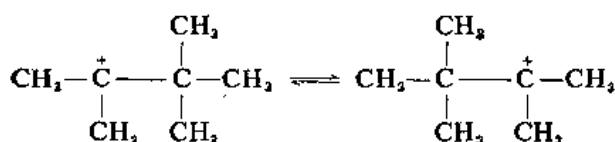


图 8.38

但是, (1)脱掉的基团的离开和 CH_3-C 键的形成是否是协同的(亦即甲基是否帮助了反应的进行)? (2)(B)(图 8.38)是中间体,还是过渡状态? 对于第一个问题现在还没有一个明确的答案。但是,在某些情况下,新戊基体系中的甲基,确实帮助了反应的进行⁽⁶⁵⁾。(B)(图 8.38)作为中间体的证明是:在这些反应里,可以离析出少量的环丙烷体系(10 至 15%)⁽⁶⁶⁾。(B)(图 8.38)是一个质子化的环丙烷,失去质子即给予环丙烷。为了离析具有(B)(图 8.38)结构的物质,在过酸中,于低温制备了二甲基叔丁基碳正离子⁽⁶⁷⁾。但是,质子和 $^{13}\text{Cnmr}$ 以及 Raman 谱都表明这是一对快速平衡的开链离子。



自然,结构(图 8.39)必然出现在反应过程中,连接着两个开链离子,但只是过渡状态。

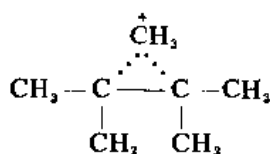


图 8.39

IV. 苯环作为邻位基团

在研究碳正离子的过程中,发现许多迹象表明在 β -位置的芳香环可以起邻位基团的作用对苯甲磺酸-L-苏-3-苯基-2-丁酯(图 8.40A),在乙酸中,溶剂解表明了反应的立体化学⁽⁶⁸⁾。在得到的乙酸酯产品中含 96% 苏式异构体和 4% 赤式异构体。

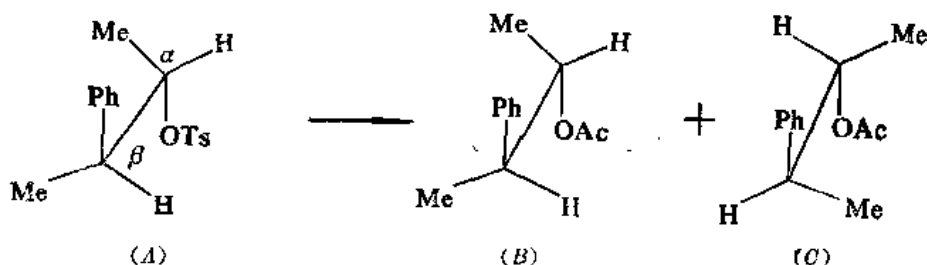


图 8.40

再有,这里形成了等量的 D 和 L 苏式异构体(图 8.40B 和 C, 外消旋混合物)。在甲酸中溶剂解得到更少的赤式异构体。这些结果引导人们认为:由于苯基在起邻位基团的作用,因而保持

构型不变。但是, 反应速度的研究表明并不这么简单。如果 β -芳基参与了脱掉的基团离开反应物, 则溶剂解速度势必提高。可是事实上并不是这样。再有, 如果有一个甲基是用 C^{14} 标记的, 并且再拆分产品, 结果标记完全如图 8.41 所示的位置。

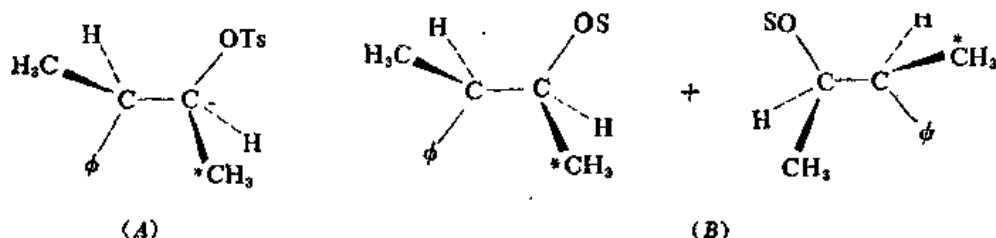


图 8.41

使用(+)-赤非对映异构体(图 8.42), 产品完全保持赤式构型。

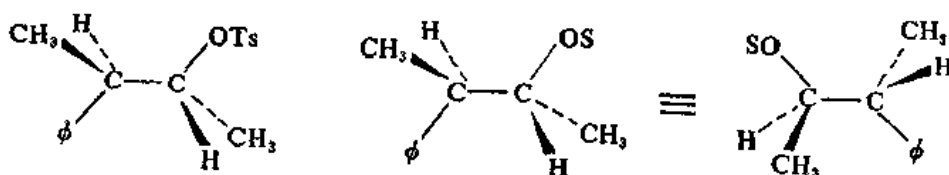


图 8.42

如果假定反应是通过开链式的离子进行的: 如图 8.43 所示, 可以发生内部旋转, 并且可以从任何一边和溶剂碰撞,

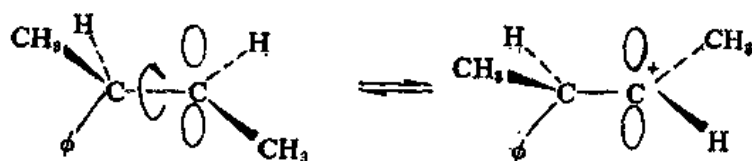


图 8.43

或者包括快速平衡的离子如图 8.44 所示, 并且具有同样的旋转和从任何一边捕获溶剂的特点, 则不能解释以上所述的这些结果。

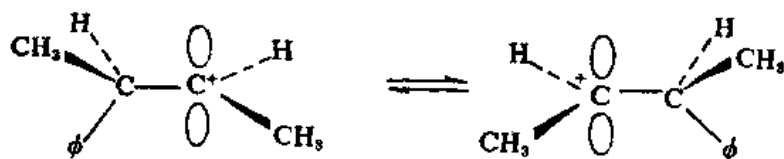


图 8.44

形成这些结果需要的中间体是可以与溶剂在 C-2 或 C-3 反应, 但是只能在与苯基相反的一边进行反应的对称的苯基桥连的离子(图 8.45),



图 8.45

或者是一对平衡比和溶剂反应快得多,而且不能发生内部旋转的开链式的离子。

Cram 推断反应是通过前者(苯基连接的)中间体进行的,以及离解形成这些产品是协同反应,亦即苯环参与了反应。

另一方面, Brown 则强调这些反应不像其他具有苯环参与了反应那样,提高反应速度;因此,他认为没有苯环参与形成中间体,而且这些离子是快速平衡的、不能发生内旋转的经典正离子⁽⁶⁸⁾。

问题在于:如果 β -苯基没有参与反应,那么它对反应速度应起什么作用?苯基对邻位原子有空间效应和诱导效应;如果只是因为母体分子和取代衍生物溶剂解速度常数是一样的,就说 β -苯基无助于一定的反应,那将是错误的。因此,需要一个典型的化合物,在其中苯环不能参与反应来进行实验。苯并原冰片烷衍生物(图 8.46A)⁽⁷⁰⁾可能是一个理想的模型,这里形成的碳正离子中空 p 轨道不能与芳香 π 电子云重叠,这个化合物的溶剂解速度比同系物(图 8.46B-E)的小,相对比例分别为 12, 47, 9 和 800;这里, (A)(图 8.46)和 (E)(图 8.46)的区别是特别明显的。

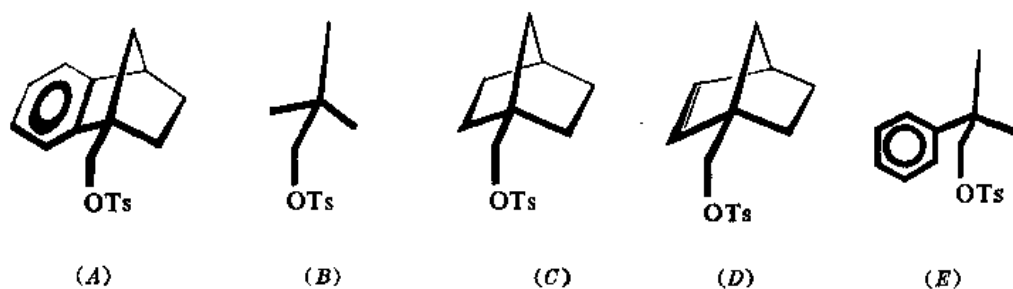


图 8.46

另外, Brown 比较不同的对甲苯磺酸- β -苯基乙酯(图 8.47A)的甲酸解和相应的酮的硼氢化物还原的速度,发现对甲氧基取代基提高前者反应的速度比提高后者反应的多。因而他也同意苯环参与了反应,但是认为这里形成的是一种很弱的、 π 型的,并且像是导致平衡的 π -络合物

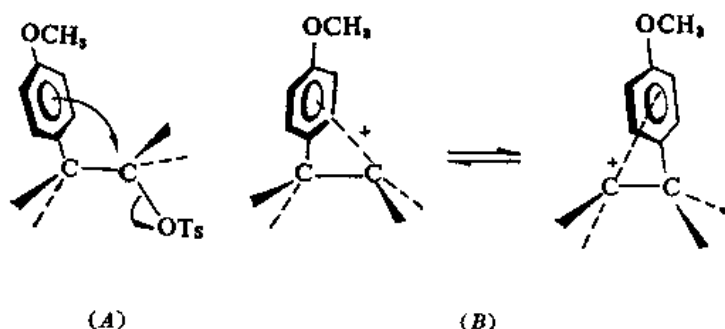
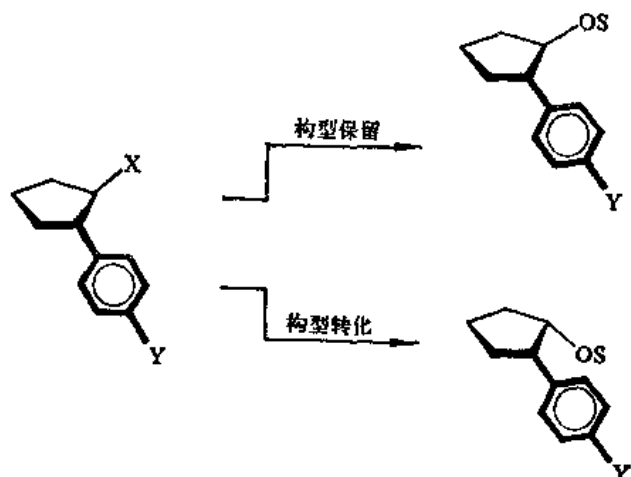


图 8.47

(图 8.47B)⁽⁷¹⁾。但是, Cram 研究对硝基对-3-苯基-2-丁基体系的影响,结果表明反应并不保持构型不变,而是发生了构型转化(从苏式作用物变为赤式产品,反之亦然)⁽⁷²⁾。为了减少由于对位取代基而引起的立体化学变化, Brown 利用环状化合物进行研究⁽⁷³⁾。



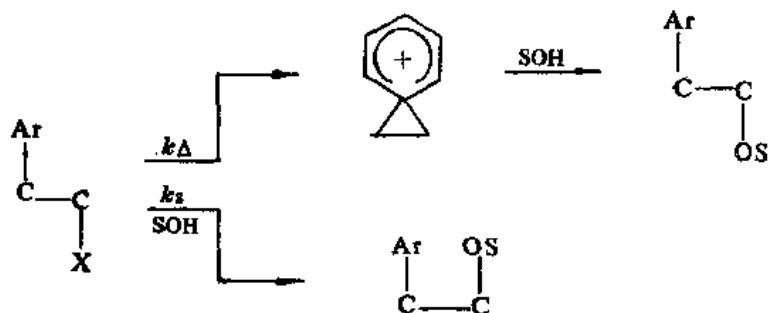
这里, 顺式作用物主要形成消减产品和少量的构型转化了的溶剂解产品。另一方面, 反式作用物形成构型不同由几乎完全保留构型不变(对甲氧基, 98-2)至完全构型转化(对硝基, 100-0)的溶剂化产品。但是, 两者反应的 ρ 值和对甲氧基/对硝基速度比大致是等同的。

在研究 β -苯基衍生物的作用时, 必须考虑到的是同时发生的有助的反应和无助的反应(或者更确切地说溶剂帮助的反应)。

为了研究 β -苯基是否参与了反应, 极端非亲核的和离解的溶剂三氟乙酸得到广泛的应用⁽⁷⁴⁾, 从而使得有可能研究那些不然得不到苯参与的反应。例如, 在三氟乙酸中, 对甲苯磺酸 1-苯基-2-丙酯的溶剂解速度比对甲苯磺酸异丙酯的快 17 倍, 而在乙醇中, 则慢 6 倍。再有, 在三氟乙酸中, 拆分过的作用物 100% 保持构型不变, 但是在乙醇中, 93% 构型转化⁽⁷⁵⁾。

就连在对甲苯磺酸-2-苯基乙酯中, 苯基的参与也是很重要的; 在乙醇中, 它的溶剂解速度比对甲苯磺酸乙酯的慢 4 倍, 而在三氟乙酸中, 则快 3000 倍。

总之, 从反应速度的研究得到的根据不是那么简单的, 2-芳基乙基衍生物里的伯碳和仲碳体系的溶剂解, 可以通过两个途径, 因而情况比较复杂。在其中一个途径(标记为 k_A)中, 芳基表现为邻位基团, 推出脱掉的基团, 形成桥式正离子, 称为苯正离子(phenonium ion)(图 8.45), 然后再被溶剂 SOH 推出, 从而最后的结果是



取代反应保持构型不变(如果图 8.45 结构从另一边开环, 则发生重排)。另外一条途径(k_s)是在连接着脱掉的基团的碳原子上被溶剂 S_N2 袭击, 最终的结果是取代反应发生构型转化, 并且没有

发生重排的可能。无论脱掉的基团是在伯碳原子上还是在仲碳原子上^①，这两个途径之间没有交叉；它们是完全独立的⁽⁷⁸⁾。总的速度常数 k_t (通过滴定脱掉的基团测定的) 可表示如下：

$$k_t = Fk_{\Delta} + k_s$$

其中 F 为结构(图 8.45)转变为产品的分数。这里， F 是需要的，图 8.45 结构可能作为离子对存在，以致可能发生部分回转，成为原来的化合物。至于在一个指定的条件下，这两个途径中以哪个途径为主，则决定于溶剂和芳基的性质。几种普通溶剂的 k_{Δ}/k_s 比依下列次序而升高： $\text{EtOH} < \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} < \text{HCO}_2\text{H} < \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ⁽⁷⁷⁾。与此一致，在 50°C ，对甲苯磺酸-1-苯基-2-丙酯溶剂解保持构型不变的百分数为：在乙醇中，7%；在乙酸中，35%；在甲酸中，85%⁽⁷⁷⁾；在三氟乙酸中，100%⁽⁷⁵⁾。

关于图 8.45 所示的结构，几年来虽有争论，但现在已经制备了几个在溶液中的稳定的离子，并且可以用 nmr 进行研究。例如，图 8.48⁽⁷⁸⁾、图 8.49^(78,79) 和图 8.45⁽⁸⁰⁾ 所示结构，均曾见诸报导。

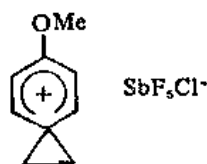


图 8.48

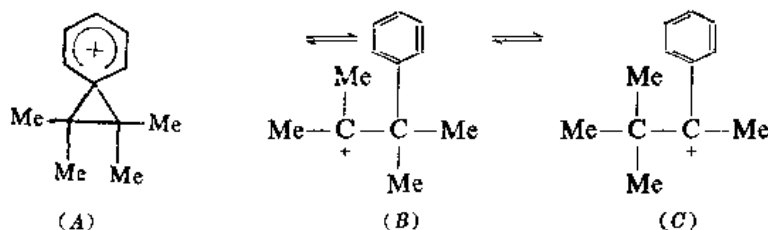


图 8.49

这些苯正离子都是在低温用 $\text{SbF}_5\text{-SO}_2$ 处理相应的 β -苯基氯乙烷制备的。这里没有亲核试剂不仅排除了 k_s 途径，也排除了对苯正离子的亲核袭击。

质子和 ^{13}C nmr 表明图 8.45、图 8.48 和图 8.49 所示结构均系经典碳正离子，其中共轭只是在六员环中。这里的三员环是一个正常的环丙烷环，受到相邻的苯环上的正电荷的影响是很小的。nmr 谱表明这类离子的六员环没有芳香性，但是结构和碳正离子相似。

其他芳香体系也能参与中间体的形成，例如，对甲苯磺酸 α -和 β -萘基乙酯的溶剂解比相应的苯基己酯的快⁽⁸¹⁾。对甲苯磺酸-2-(9-蒎基)-乙-1,1- d_2 酯(图 8.50A)，在乙酸解反应中，给予的全部是 k_s 产品(对甲苯磺酸-2-苯基乙酯，在同样条件下溶剂解 10% 按 k_{Δ} 途径进行)。再有，在缓冲的水-1,4-二氧六环中，除 15% 2-(9-蒎基)乙醇以外，还给予 85% 螺环化合物(图 8.50B)，后者在酸性条件下，迅速转变为醇⁽⁸²⁾。

① 当脱离的基团在叔碳原子上时， k_{Δ} 和 k_s 均不重要，在这种情况下，反应历程是 $\text{S}_{\text{N}}1$ ，中间体是开放式的碳正离子 $\text{ArCH}_2\text{CR}_2^+$ 。这个途径标记为 k_e 。

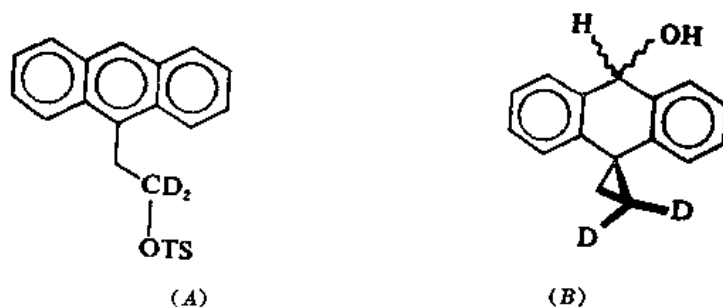


图 8.50

相似地, 对甲苯磺酸- β -(1-蓝基)乙酯(图 8.51A), 也认为是通过螺环庚正离子(图 8.51B)进行反应的⁽⁸³⁾。

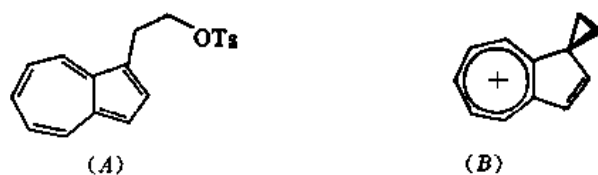


图 8.51

一个特殊的情况是对羟基苯基乙酯, 在含有一个当量的碱的叔丁醇中的反应。这里, 对氧化物负离子(图 8.52A)使得苯基的参与作用(叫作 ArI^-3 参与作用)极大地提高, 速度提高大约10倍, 形成的产品是一个不稳定的, 但是可以离析的螺环化合物(图 8.52B)⁽⁸⁴⁾。

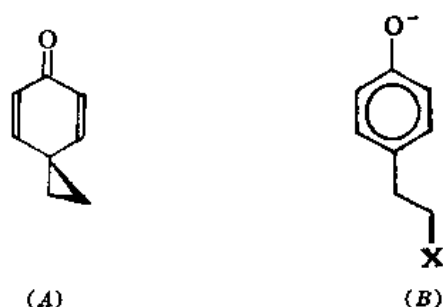


图 8.52

连 ArI^-5 的参与作用也是有效的, 例如在 4-环羟基苯基乙酯(图 8.53A)形成(B)(图 8.53)的速度至少提到 50 倍⁽⁸⁶⁾, 由 4-对羟基苯基环己酯(图 8.53C)形成(D)(图 8.53)⁽⁸⁶⁾ 的速度也有很大的提高。

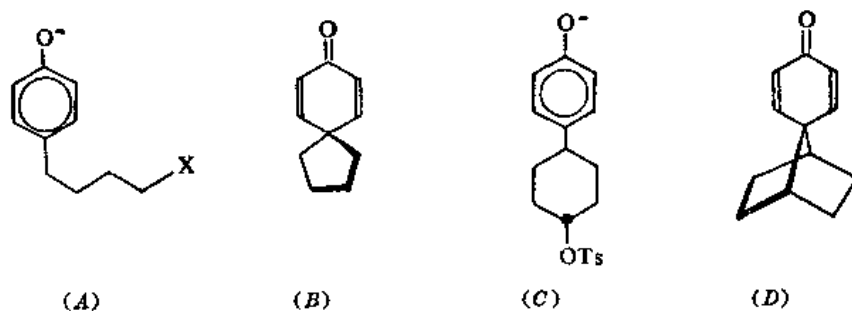


图 8.53

VII. *n*-参与作用

氮原子是毫无疑问地能够参与碳正离子的形成的，四烷基胺离子是熟知的稳定的物质。在溶剂化反应中氮原子和反应中心有一定距离的含氮物质形成环状产品。胺基的存在将提高溶剂解速度。例如，4-溴丁胺环化形成四氢吡咯的速度比 1-溴代丁烷在相似的条件下的水解速度快一百万倍⁽⁸⁷⁾。

氧原子没有那么稳定，但是，是存在的。以单键连接的氧原子在离解反应里是能起参与作用的。例如，对溴苯磺酸反-2-乙酸基环己酯(图 8.54A)与乙酸反应的速度比顺式异构体(图 8.54B)的快 600 倍⁽⁸⁸⁾；这里，(A)(图 8.54)转变为反-1, 2-二乙酸基环己烷(图 8.54C)；如果使用的原料酯是拆分过的，那么得到的产品是外消旋混合物。这些事实表明乙酸基的参与导致形成一个对称的中间体(图 8.54D)。

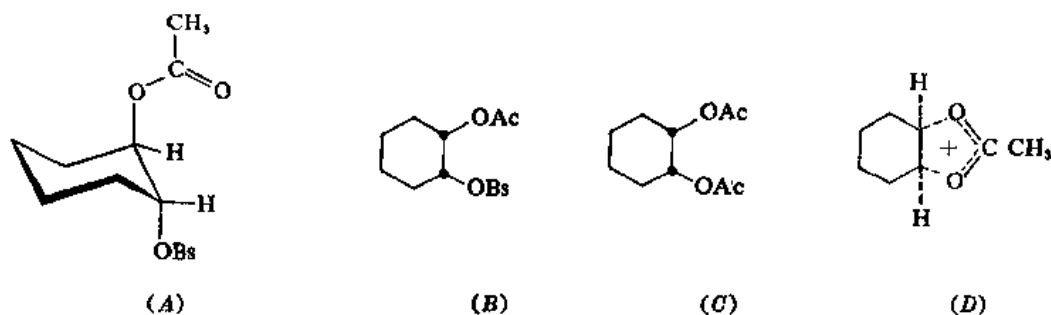


图 8.54

对溴苯磺酸 1-D 标记-6-氧杂-2-原冰片酯(图 8.55A)乙酸化，形成 50/50 的相应的乙酸 1-D 标记(图 8.55B)和 2-D 标记外酯(图 8.55C)，这种情况的最合理的解释是外作用物溶剂解，伴随着 O-参与，直接给予(D)(图 8.55)。

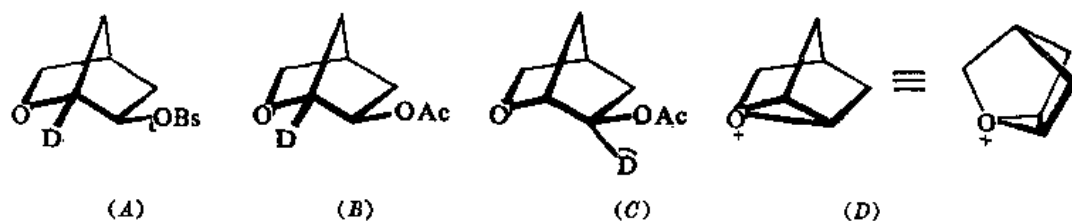


图 8.55

而相应的内作用物(图 8.56A)没有这样的帮助，溶剂解形成一般的碳正离子(图 8.56B)，相继地重排成为氧离子⁽⁸⁹⁾。

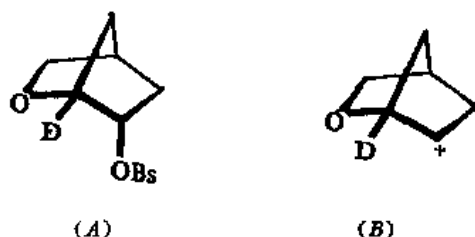


图 8.56

氧原子的邻位基团作用,在许多情况下是可以看到的。例如,对溴苯磺酸-4-甲氧基-1-戊酯(图 8.57A)和对溴苯磺酸-5-甲氧基-2-戊酯(图 8.57B)乙酸解给予同样产品混合物⁽⁸⁰⁾。这里,二者形成了同样的中间体(图 8.57C)。

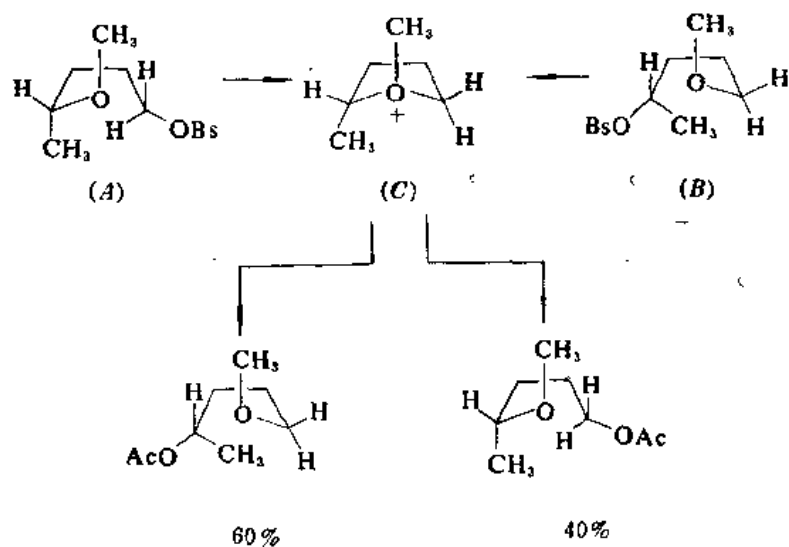


图 8.57

对甲苯磺酸反-4-甲氧基-1-³H-环己酯(图 8.58A)进行乙酸解时,给予 24% 乙酸反-4-甲氧基环己酯,其中在位置 1 的 ³H 比在位置 4 的多 35%⁽⁸¹⁾。

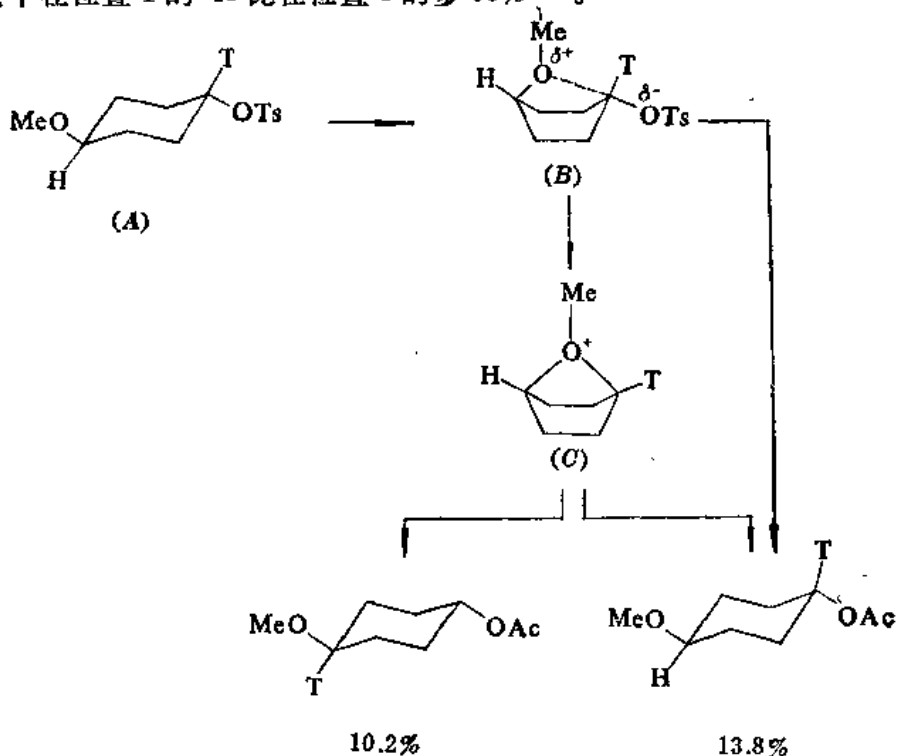


图 8.58

这里,除了很小的同位素效应以外,如果反式产品全部是从以共价键结合的中间体(C)(图 8.58)形成的,则重氢应在 C-1 和 C-4 上平均分布。另外,由于普通的 S_N2 反应将导致构型转化;因

而, 过量的 1-重氢化的乙酯不可能来自 S_N2 反应。这样, Noyce 和同工作者提出离子对中间体 (图 8.58B), 后者可以转变为 (C) (图 8.58), 也可以直接转变为取代产品。

杂原子的电负性越高, 则问题变得越困难。一个典型的例子是: 赤-3-溴-2-丁醇 (图 8.59A) 与溴氢酸作用, 给予内消旋-2,3-二溴丁烷 (图 8.59B); 相应的苏溴代醇则给予异构二溴化物的 *d, l*-混合物。显然, 这些反应保持了构型不变⁽⁸²⁾。

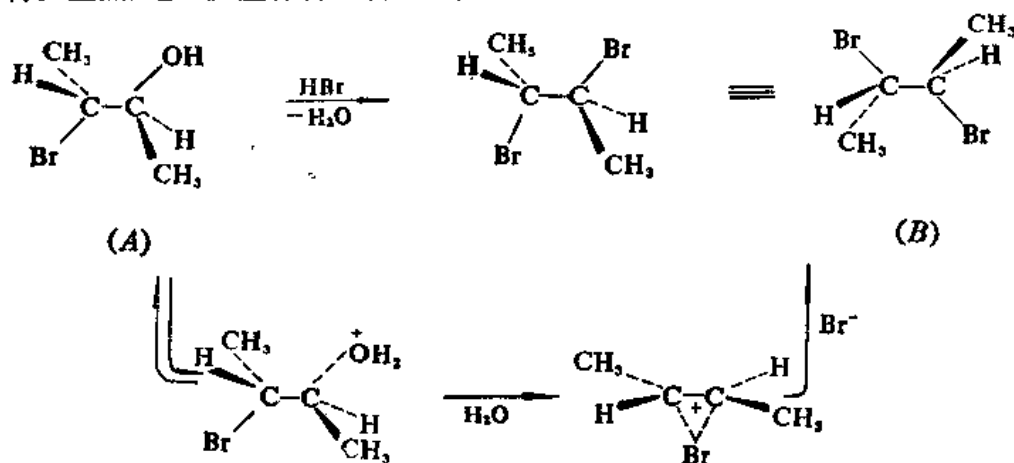
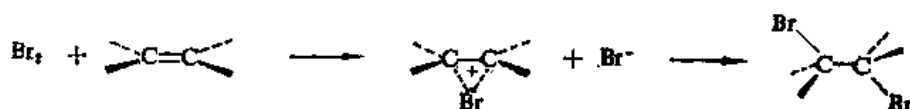


图 8.59

这里, 如果邻位溴原子没有参加正离子的形成, 而只是生成了开链碳正离子, 则溴负离子可以从碳正离子的任何一面加成, 从而导致立体化学的“交叉”。因而邻位溴原子参与了反应, 形成的中间体和反式溴加成的一样。



近年来, 这样的离子的存在得到了有力的支持, 在金刚烷叉金刚烷 (adamantylideneadamantane) (图 8.60A) 的溴化反应中, 曾离析出来了相应的盐 (图 8.60B)⁽⁸³⁾。

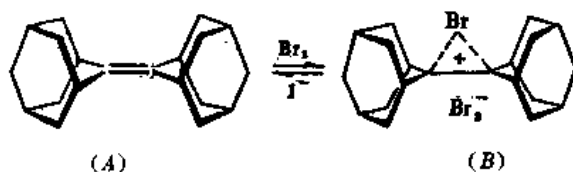


图 8.60

这里, 拥挤的环境使得加成到带正电荷的部分是困难的: 加入碘负离子则发生逆反应。

距离比较远些的溴参与形成正离子的例子, 也曾见诸报导, 例如, 溴和原冰片烯衍生物 (A) (图 8.61) 作用, 得到产品 (B) 和 (C) (图 8.61), 比例约为 7:1⁽⁸⁴⁾。

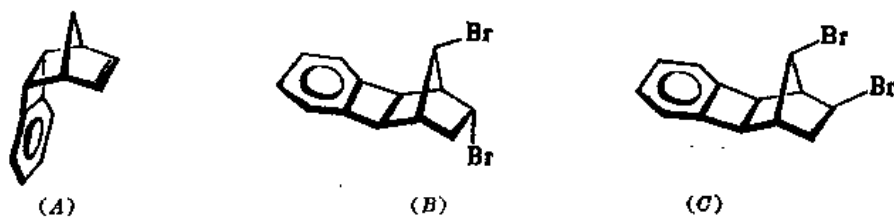


图 8.61

形成(C)(图 8.61)的途径是: 首先形成溴正离子(图 8.62A), 相继地发生 Wagner-Meerwein 重排, 以及在碳正离子(图 8.62B)上的外袭击。

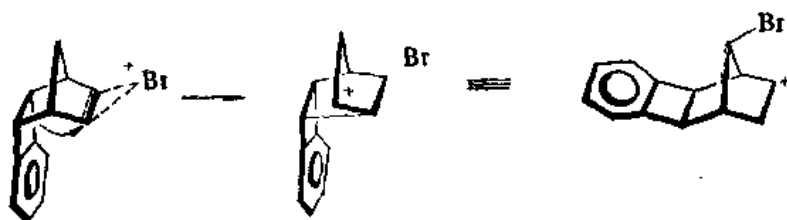


图 8.62

溴离子优先从内方向加成应归结于图 8.63 所示的溴离子。



图 8.63

氯也能参与到正离子的形成。例如, 对硝基苯磺酸-4-氯-1-戊酯(图 8.64A)乙酸解, 形成 73%(B)(图 8.64)和 27%重排产品(图 8.64C)。

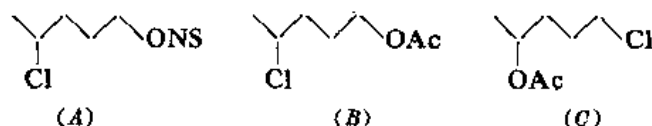


图 8.64

但是, 这些数据并不一定能证明反应形成了氯正离子。重排可能是氯参与形成正离子的迹象。另外, 如果使用缓冲剂 (NaOAc) , 则在溶剂解过程里不发生重排。显然, 在反应过程中, 形成的强酸(对硝基苯磺酸)能够反复地从乙酸解产品再生离子, 从而提高重排产品的总的几率。反之, 用三氟乙酸作缓冲剂, 则反应全部按重排途径进行。显然, 溶剂的帮助不存在, 则分子内部基团参与形成正离子就变得更为重要。但是氯正离子的存在仍需要进一步的证明⁽⁸⁵⁾。

低温 nmr 表明氯正离子存在的可能性。当 1,4-二氯丁烷, 于 -60°C , 溶解在过酸溶剂如氟磺酸-五氟化锑的混合物中, nmr 谱表明形成的是对称性物质(图 8.65A)⁽⁸⁶⁾。这里, 离子(图 8.65B)的快速平衡也可以作为谱图的解释。

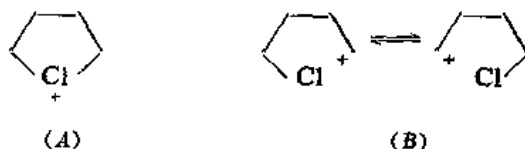


图 8.65

但是, 近年来离析到的二甲基卤正离子六氟锑盐, 确证了这个类型正离子的存在。再有 Raman 光谱测定也支持这些物质的对称性结构⁽⁸⁷⁾。金刚烷叉金刚烷的氯化, 也形成氯正离子⁽⁸⁸⁾, 但是后者没有相应的溴化物稳定。必须注意的是不能在设想可能形成氯正离子的情况下, 就认为有氯正离子参与反应, 过酸和一般亲核性介质很不相同。Olah 的证明仅说明氯正离子可以存在, 而不能在任何情况下任意推广。

总之,根据目前的了解,邻位基团只有在环大小合适的时候,才能参与形成正离子。例如, $\text{MeO}(\text{CH}_2)_n\text{OBs}$, 在 $n=4$ 或 5 时(相当于五员或六员中间体), 邻位基团的参与才显得重要, 但是 $n=2$ 或 3 时, 则不然⁽⁸⁹⁾。另外, 对不同的反应, 最适宜的环大小也不相同。

下列例举的是一些重要的邻位基团: COO^- (但不是 COOH), OCOR , COOR , COAr ⁽¹⁰⁰⁾, OR , OH , O^- ⁽¹⁰¹⁾, NH_2 , NHR , NHCOR , SH , SR , S^- ⁽¹⁰²⁾, I , Br 和 Cl 。作为邻位基团, 卤素的效应依 $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ 的次序而递降⁽¹⁰³⁾。氯是一个很弱的邻位基团, 只有在溶剂不发生干扰的时候, 才能显示邻位基团的作用。例如, 当对甲苯磺酸-5-氯-2-己酯, 在乙酸中溶剂解, 氯没有参加正离子的形成, 但是在亲核性比较弱的三氟乙酸中, 氯作为邻位基团参与正离子的形成, 变为反应的主要途径⁽¹⁰⁴⁾。

许多卤素正离子中间体, 例如, 图 8.66A 和 B 所示的稳定的盐(在 $\text{SbF}_5\text{-SO}_2$ 或 $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$ 中)都曾经制备过⁽¹⁰⁵⁾, 有的还得到了结晶。

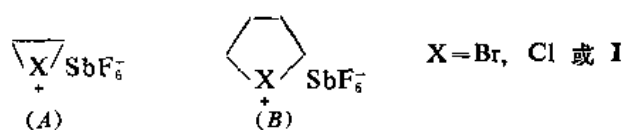
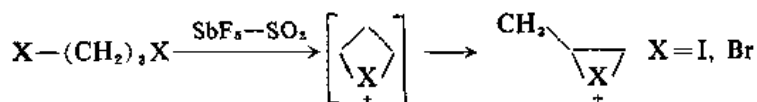


图 8.66

制备这类正离子的四员同系物, 没有得到结果, 可能形成的四员中间体, 发生了重排反应。



但是, 四员环溴正离子(图 8.67)曾经见诸报导⁽¹⁰⁶⁾。

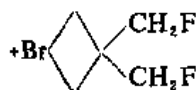


图 8.67

氟没有作为邻位基团的迹象⁽¹⁰³⁾。

VIII. 双碳正离子

关于双碳正离子的研究, 也曾屡见报导, 但是经过进一步的研究, 有的被否定了, 有的被进一步证实了。

五甲基苯甲酰三氯(图 8.68A)溶解在纯硫酸里, i -当量换算因子为 5; 这种现象曾经被解释为这里形成了双碳正离子(图 8.68B)⁽¹⁰⁷⁾

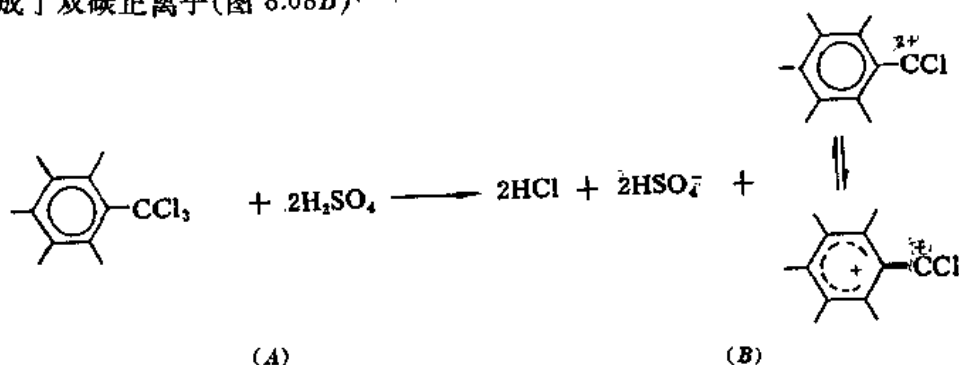


图 8.68

这种推论需要盐酸不和硫酸作用才行;但是,盐酸与硫酸作用形成氯磺酸:



因而, *i*-当量换算因子的解释应为⁽¹⁰⁸⁾:



另外,这种苯甲酰三氯与五氯化锡作用,给予一个红颜色的盐,后者与环庚三烯作用,形成共价的二氯化物(图 8.69)⁽¹⁰⁹⁾。

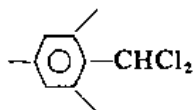


图 8.69

四苯基二氯环丁烯(图 8.70A)与四氯化锡作用,给予一个盐,后者盐曾被描述为双碳正离子盐(图 8.70B)⁽¹¹⁰⁾。

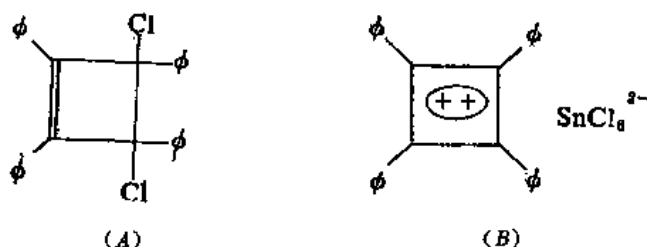


图 8.70

但是, X-射线衍射研究,表明这是一个单碳正离子盐(图 8.71)⁽¹¹¹⁾

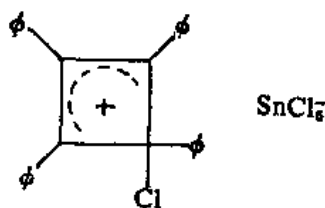


图 8.71

2,4-二苯基-4-溴-3-羟基-2-环丁烯酮(图 8.72A)溶解在硫酸里,呈现一个红色的溶液,其 nmr 谱表明形成了结构如图 8.72B 所示的双正离子⁽¹¹²⁾。

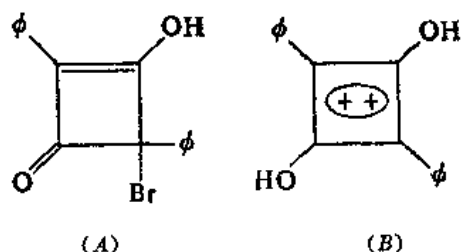


图 8.72

另一方面,如果 1,2,3,4-四甲基-3,4-二氯环丁烯(图 8.73A),溶解在五氯化锡和二氧化硫的混合物中,溶液的 nmr 谱,开始呈现三个单线峰(在 7 和 8 τ 之间,比例 1:2:1)(图 8.73B);但是,放置后,出现一个新的谱,在 6.3 τ 有一个峰。用甲醇捕集,形成二醚(图 8.73C)。显然,这里

形成了四甲基环丁二烯双正离子(图 8.73D)⁽¹¹³⁾。

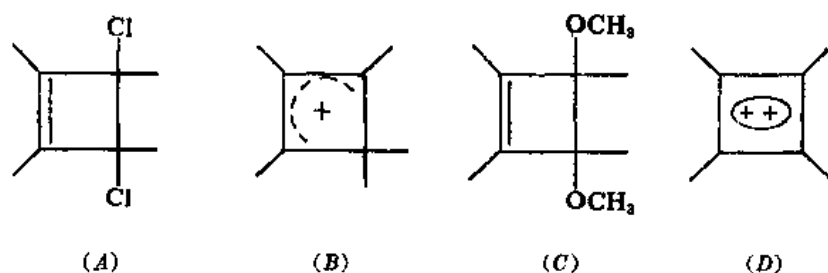


图 8.73

扩大高度稳定的三芳基碳正离子和芳基正离子,得到了比较大的成功。例如, (A)(图 8.74)和(A)(图 8.75)在硫酸中, *i*-当量换算因子分别为 5 和 7。推断, 这里形成了双碳正离子图 8.74 (B)和图 8.75(B)⁽¹¹⁴⁾。

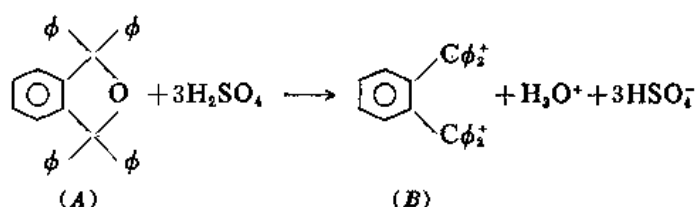


图 8.74

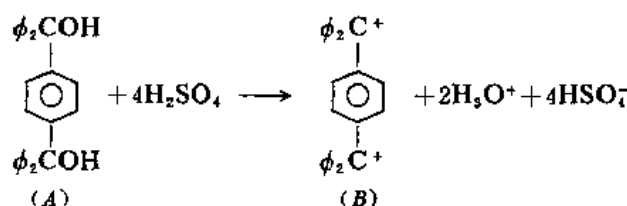


图 8.75

Vol'pin 及其同工作者制备了如图 8.76A 所示的双庚三烯盐, 其 nmr 谱呈现一个单线峰(在 0.45 τ)。这个盐和氯化铝锂作用, 形成双环庚三烯⁽¹¹⁵⁾。

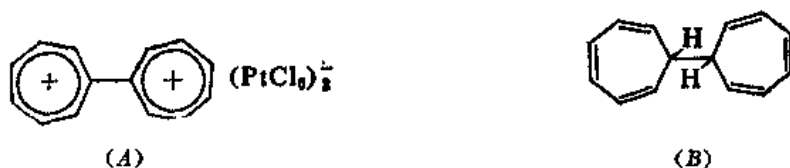
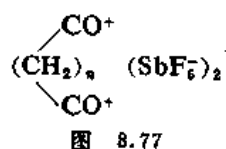


图 8.76

酰氟在五氟化锑中的溶液的nmr 谱表明了酰正离子的存在, 延伸到双官能团的同系物导致双酰正离子(图 8.77)。这些盐是可以离析的⁽¹¹⁶⁾。



当 $n=1$ 时, 正电中心太接近, 形成络合物, nmr 谱表明其结构如图 8.78A 所示。但是, 使用二氟草酰时, 则报导利用一系列的溫度变化, 能形成图 8.78B 所示的结构。

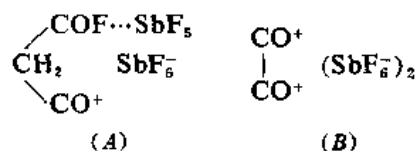


图 8.78

红外谱表明这里存在着 $\text{C}\equiv\text{O}$ 键(在 2182 和 2235 cm^{-1}), 而正常的谱带(在 1700 cm^{-1}) 不复存在⁽¹¹⁷⁾。

再有要提到的是: Olah 及同工作者⁽¹¹⁸⁾报导, 在过酸介质中, 全甲基代碳氢化合物(图 8.79A, B, C)被氧化和 D(图 8.79)被质子化, 成为同一的离子, 似如图 8.79E 所示。

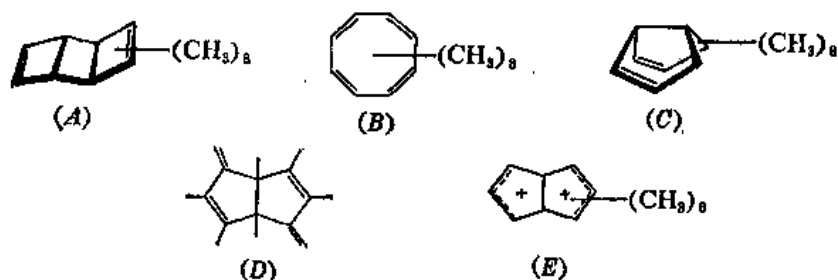


图 8.79

nmr谱有三个单线峰在 $6.7, 7.7$ 和 7.9τ , 比例 $2:1:1$; 这就排除了芳香 6π 体系(图 8.80A)的可能; 但是, 不能排除不太像的(B)(图 8.80)。

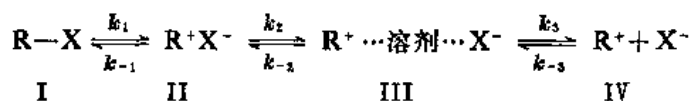


图 8.80

IX. 离子对^(119;120)

一个中性物质形成碳正离子是分步进行的。在第一步里, 形成紧贴着的离子对, 在其中碳正离子和脱掉的基团在相邻的位置, 被静电引力吸引在一起, 被周围的溶剂分子包围着。它们只有有限的寿命, 因此是中间体。

在Winstein^(120;121)的离子对学说中, 下列 I 为中性物质, II 为紧贴着的离子对, III 为溶剂分隔的离子对(一般用 $\text{R}^+ || \text{X}^-$ 表示之), IV 为游离的正离子。



离子对的存在, 是从几方面证明的。例如, α, α -二甲基烯丙基氯(图 8.81A)进行乙酸解, 同时溶剂解为(B)(图 8.81)和重排为 γ, γ -异构体(图 8.81C)。

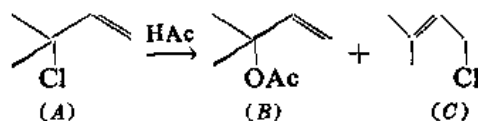


图 8.81

由于异构体溶剂解得比较慢得多, 一级速度作图包括两个分支(图 8.82), 这可能是由于在溶液中的游离的氯离子“外回转”到共轭稳定化的烯丙基正离子; 但是, 添加氯离子并不影响反应产品的分布, 因此氯离子的“回转”是内部的⁽¹²²⁾。

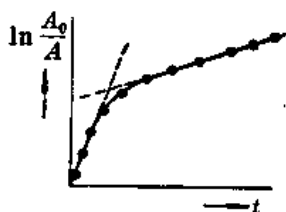


图 8.82 同时发生异构化的溶剂化作用

苯甲酸烯丙酯类的离子对研究得比较详细。例如, 对硝基苯甲酸-1,3-二甲基烯丙酯(图 8.83A)形成的正离子和负离子原则上是对称性的, 在这种情况下, 可能测定溶剂解速度、顺-反异构化速度、消旋速度、标记碳的位移速度和氧交换速度。在水-丙酮溶液中, 消旋速度比溶剂化速度快五倍; 添加同离子盐并不影响反应速度; 而且, 如果标记的对硝基苯甲酸存在, 标记不介入反应。这就表明反应是通过离子对(图 8.83B)进行的。

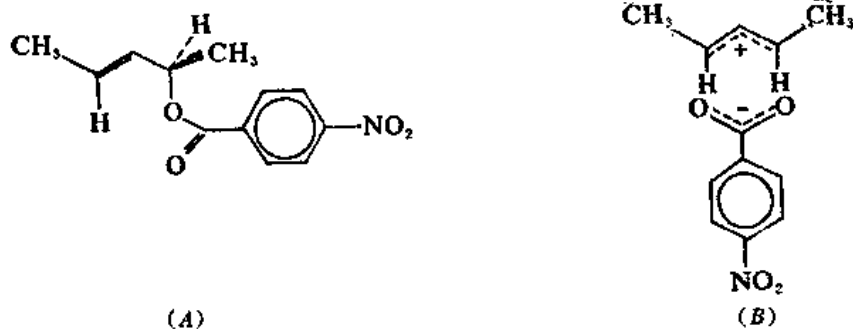


图 8.83

氧交换(在羰基和任何位置之间)和消旋速度相同, 这就排除了任何如图 8.84 所示的 4-中心异构化作用。

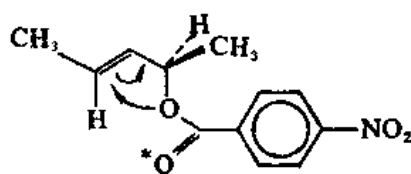


图 8.84

如果重新拆分消旋了的酯, 鉴定在构型反转了的酯的氧标记, 则发现在部分产品里氧原子发生了交换, 这就排除了如图 8.85 所示的共价键过程。

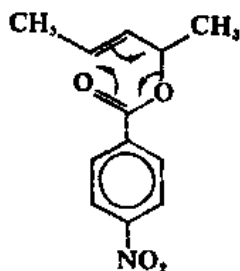


图 8.85

然而交换并不完全。这样, 虽然异构化必须涉及离子对, 但是相对于正离子, 负离子不能完全自由地旋转⁽¹²³⁾。用苯磺酸酯也进行过相似的实验⁽¹²⁴⁾。

通过这样研究, 可以揭示在离子对里的许多简单过程的重要性; 但是, 有兴趣的是没有观察到烯丙体系的顺-反异构化。后者反应的活化能, 显然要比其他反应的高。

“单独-生成”方法也曾成功地应用在离子对中间体⁽¹²⁵⁾。测定苯甲酸二苯甲酯(图 8.86A)的乙醇分解和氧交换速度, 可以看到在离解和回转之间, 离子对(图 8.86B)分隔大约是等同的; 二苯基重氮甲烷(图 8.86C)和苯甲酸的反应, 原则上也是通过同样的离子对开始的, 事实上也给予大约等量的苯甲酸二苯甲酯和二苯基甲乙醚(图 8.86D)。

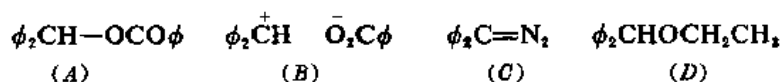
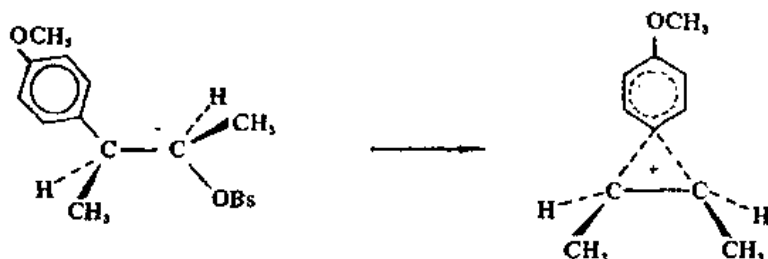


图 8.86

从盐效应的研究也得到了重要的资料⁽¹²⁶⁾。几种手征性烷基衍生物离解形成非手征性中间体。例如, 对溴苯磺酸苏对甲氧基苯基-2-丁酯离解形成具有平面对称性的“桥离子”:



这个化合物乙酸解⁽¹²⁰⁾, 和以上讨论的烯丙基化合物一样, 由于 $k_a > k_t$ ^①, 加入同离子也不降低反应速度。但是, 在反应介质中加入非亲核性的盐, 则提高离解速度(k_a)(图 8.87)。

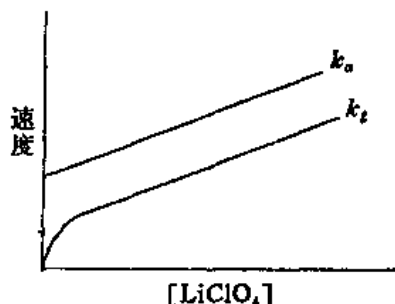


图 8.87 在对溴苯磺酸苏对甲氧基苯基-2-丁酯的乙酸解中 $[\text{LiClO}_4]$ 对光学活性消失速度(k_a)和产品形成速度(k_t)的效应。

离解介质的离子强度提高, 则呈现盐的浓度和速度之间的线性关系。

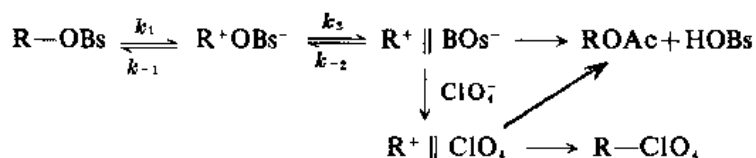
$$\frac{k}{k_0} = 1 + b[\text{盐}]$$

除了盐的浓度很低以外, 也存在着对产品形成的正常的盐效应, 添加少量的高氯酸锂, 如图 8.87 中陡的部分所示的, 速度提高得很快。添加少量的盐使产品形成的速度提高的程度, 比由离子强

① k_a 为光学活性消失速度, k_t 为产品形成速度。

度效应预期的大(离子强度效应可以从 k_a 观察到), 这种效应称为“特殊盐效应”。针对这种情况, Winstein⁽¹²¹⁾ 提出两个类型的离子对中间体: 一个紧贴着的离子对(R^+X^-)和一个溶剂分隔的离子对($R^+||X^-$)。

这样, 高氯酸离子和溶剂分隔的离子对的反应, 与从溶剂分开的离子对回转为紧贴着的离子对(k_{-2}) 竞争。高氯酸离子对直接变为溶剂解产品(乙酸酯)①。



这样, 开始添加高氯酸离子, 和 k_{-2} 竞争。当所有的 k_{-2} 被消除以后, 速度对 $[ClO_4^-]$ 作图的斜率变平。

这里, 两种离子对中间体存在的证明是: 在一个回转步骤(k_{-2})被消除以后, 另一个回转步骤还在继续进行(如 $k_a > k_r$ 所表示的)。自然, 这个步骤是 k_{-1} 从紧贴着的离子对回转的。从紧贴着的离子对回转只受正常的盐效应(离子强度效应)的影响, 正如图 8.87 中所示的 k_a 的线性斜率那样。由于提高离解速度必然相应地提高产品形成的速度, 因而在开始的陡的斜率以后, k_a 和 k_r 斜率是平行的。

又如, 乙酸异胆甾酯(图 8.88A), 在乙酸中, 并有催化量的高氯酸时, 异构化为乙酸胆甾酯(图 8.88B)。

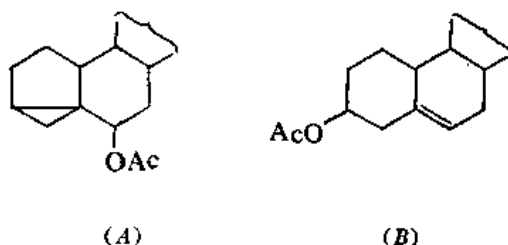
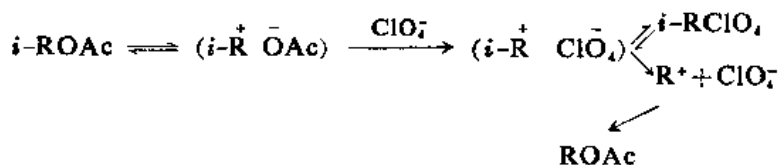


图 8.88

速度规律是:

$$R = k[HCIO_4]$$

因此, 认为反应是按下列历程, 通过两种离子对进行的。



在异构化的过程里, 高氯酸暂时变为中性物质(高氯酸酯)⁽¹²⁷⁾。

再有就是溴离子可以捕集溶剂分隔的离子对, 形成以共价键结合的溴化物, 而不能捕集紧贴

① 这里形成乙酸酯而不形成高氯酸酯, 可能是由于形成的高氯酸酯不稳定, 或者由于高氯酸离子的亲核性如此的弱, 以致主要是被溶剂袭击。

着的离子对, 后者仍然可以回转⁽¹²⁸⁾。

光学活性和羰基氧标记的对硝基苯甲酸对氯二苯基甲酯(图 8.89)发生回转反应, 不受添加对硝基苯甲酸盐的影响; 在酯里, 氧交换比消旋快, 依次消旋比溶剂化快。

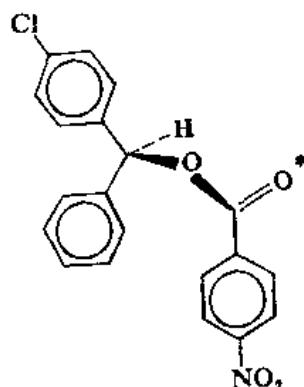
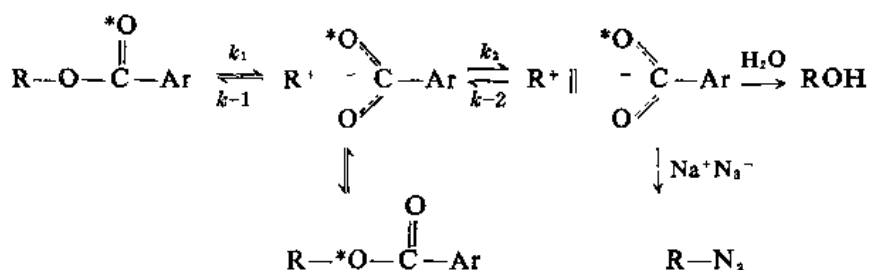


图 8.89

如果加入叠氮离子, 由于氧交换在继续, 因而回转依然进行; 但是酯消旋被停止。虽然, 在这里消旋(由于需要正离子旋转, 因而比上述的烯丙基的情况要难些)与溶剂分隔的离子对是密切关联的; 但是, 在紧贴着的离子对里, 负离子已然发生了旋转⁽¹²⁹⁾。因而, 用两个离子对, 和叠氮离子只捕集溶剂分离开的离子对, 可以很好地解释这种现象:



最后, 两性离子也是离子对, 在其中两个离子不仅被静电引力连接在一起, 而且也被共价键或共价链的键连接在一起, 在两性离子中, 依律德特别重要⁽¹³⁰⁾; 这类化合物具备下列体系(图 8.90)。

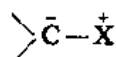


图 8.90

X 可以是硼、氮、磷、硫等; 其中有的是可以离析出来的化合物。在极少数的情况里, 两个电荷都在碳原子上⁽¹³¹⁾。例如, 环丙烷衍生物(图 8.91A)和甲醇, 在 150°C 作用给予一个开环产品(图 8.91B)。如果使用拆分过的化合物, 则消旋速度比甲醇分解速度快 100 倍。这里, 消旋反应和甲醇分解反应都是一级的; 如果两性离子(图 8.91C)是中间体, 则反应对改变溶剂的反映和预期的情况是一致的。

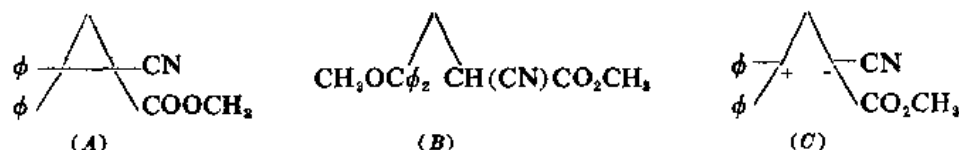


图 8.91

参 考 资 料

- (1) H. J. Dauben, et al., *J. Org. Chem.*, **25**, 1442(1960).
- (2) A. Hantzsch, *Ber.*, **54**, 2573(1921).
- (3) (a) V. Gold and B. W. V. Hawes, *J. Chem. Soc.*, 2102 (1951); (b) N. C. Deno, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3044(1955); (c) J. C. Martin and R. G. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2252(1964); (d) A. E. Young, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 4532(1966); (e) S. V. McKinley, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 4715(1971).
- (4) A. C. Nixon and G. E. K. Branch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 492(1936).
- (5) (a) R. Breslow, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 4056(1968); (b) R. Breslow, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 4051(1968).
- (6) R. C. Fort and P. von R. Schleyer, *Adv. in Alicyclic Chem.*, **1**, 283(1966).
- (7) R. C. Fort and P. von R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 4194(1964).
- (8) H. C. Brown and Okamoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1913(1957).
- (9) S. Winstein, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 2700(1951).
- (10) L. C. Bateman and E. D. Hughes, *J. Chem. Soc.*, 945(1940).
- (11) E. Grunwald and S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 846(1948).
- (12) (a) I. L. Reich, A. Diaz and S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 5635 (1969); (b) A. Diaz, I. L. Reich, and Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 5637(1969).
- (13) S. Winstein and H. Marshall, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1120(1952).
- (14) J. L. Fry, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 2538(1970).
- (15) D. J. Raber, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 5977(1970).
- (16) J. L. Fry, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 2540(1970).
- (17) J. M. Harris, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 5729(1970).
- (18) H. M. Bill and H. C. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 1473(1966).
- (19) J. H. Bayless, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 5790(1965).
- (20) H. M. R. Hoffmann, *J. Chem. Soc.*, 6753(1965).
- (21) 确定在溶剂化反应中的立体化学的其他方法, 参阅C. A. Kingsbury and W. B. Thornton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3159(1966).
- (22) L. L. Koh and K. Eriks, *Acta. Cryst.*, **B27**, 1405(1971).
- (23) (a) B. L. Murr and C. Santiago, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 1826 (1966); (b) B. L. Murr and C. Santiago, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 2964(1968); (c) B. L. Murr and L. W. Feller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 2966(1968).
- (24) J. G. Pritchard and F. A. Long, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2667(1956); **80**, 4162(1958).
- (25) J. Koskikallio and E. Whalley, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 809(1959).
- (26) W. J. le Noble and M. Duffy, *J. Phys. Chem.*, **68**, 619(1964).
- (27) A. Streitwieser, "Solvolytic Displacement Reactions", McGraw-Hill, New York, 1962.
- (28) S. E. Scheppele, *Chem. Rev.*, **72**, 511(1972).
- (29) E. M. Arnett and D. R. McKelvey, *Record Chem. Prog.*, **26**, 185(1965).
- (30) U. Müller and K. Dehnicke, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **5**, 841(1966).
- (31) C. J. Collins, *Accounts Chem. Res.*, **4**, 315(1971).

- (32) Olah and Schleyer, "Carbonium. Ions", Vol 3, John Wiley & Sons, New York, 1972.
- (33) Olah and Liang, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 6803(1975); Olah, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 4627, (1970); *ibid.*, **94**, 808 (1972); *Acc. Chem. Res.*, **9**, 41~52(1976).
- (34) Lawton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 2399(1961); Bartlett, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1288(1965).
- (35) Winstein and Carter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4485, (1961).
- (36) Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3767(1964).
- (37) 赞成非经典正离子的论述,参阅: Winstein, Aromaticity, *Chem. Soc. Spec. Publ. no. 21*, 5-45 (1967); *Q. Rev., Chem. Soc.*, **23**, 141-176(1969); 反对非经典正离子的论述,参阅: Brown, *Acc. Chem. Res.*, **6**, 377(1973); *Tetrahedron*, **32**, 179(1976); Hückel, *Ann.*, **711**, 1(1968).
- (38) Winstein and Shatavsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 592(1956).
- (39) Brown and Bell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2324(1963); Brown, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 2900(1975).
- (40) Gassman and Patton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 2160(1969).
- (41) Story and Saunders, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4876 (1962); Story, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3630 (1963); Lustgarten, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 2347(1972).
- (42) 非经典碳正离子的证明,参阅: Winstein and Ordonneau, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2084(1960); Diaz, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3133(1966); Brookhart, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3135 (1966); Richey and Lustgarten, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3136 (1966); Lustgarten, et al., *Tetrahedron Lett.* 1699(1970); Richey, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 3783(1970).
- (43) 作为例子,参阅: Clossen and Kwiatkowski *Tetrahedron*, **21**, 2779(1965); Cristol and Nachtigall, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 7132 (1968); Masamune, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 4322 (1969); Hess, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 5657 (1969); Lambut and Holcomb, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 3952(1971); Brown, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 7449(1975)等。
- (44) 作为例子,参阅: Goering and Closson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3511(1961); Bartlett, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1314(1965); Bly and Swindell, *J. Org. Chem.*, **30**, 10(1965); Marvel, et al., *J. Org. Chem.*, **33**, 2991(1968); Cogdell, *J. Org. Chem.*, **37**, 2541(1972); Gream, *Aust. J. Chem.*, **25**, 1051(1972)等。
- (45) Bly, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 880(1967).
- (46) Haywood-Farmer, *Chem. Rev.*, **74**, 315~350(1974).
- (47) (a) Tanida, Tsuji and Irie, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 1953(1967); Battiste, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 1954(1967); (b) Battiste, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 6276(1971).
- (48) Lambert, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 1570(1973).
- (49) Battiste, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 2144 (1970); Gassman and Fentiman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2551(1970); Coates and Kirkpatrick, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 4883(1970); Coates and Yano, *Tetrahedron Lett.*, 2289(1972); Masamune, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 8239 (1972); Gassman and Creary, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 2729(1973).
- (50) (a) Battiste, et al., 参考资料 47; (b) Haywood-Farmer and pincock, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 3020(1969).
- (51) Haywood-Farmer, et al., *Tetrahedron*, **22**, 2007(1966).
- (52) Gassman, seter and Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 1673(1971).
- (53) Sherrod, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 3469(1970); **94**, 4615 (1972); Bingham, et al., *J.*

- Amer. Chem. Soc.*, **92**, 3471(1970).
- (54) Sakai, Diaz and Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 4452 (1970); Battiste and Nebzydoski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 4450 (1970); Schipper, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** 4706 (1974).
- (55) Olah, *angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **12**, 173-212(1973).
- (56) Winstein and Trifan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1147, 1154(1954).
- (57) 在 0.02% 以下; Winstein, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 376(1965).
- (58) 赞成非经典(A)(图 8.31)的, 参阅: Hartman and Traylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 6147(1975); Battiste and Fiato, *Tetrahedron Lett.*, 1255(1975); Nordlander, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 181 (1974) 等。反对非经典正离子的, 参阅: Brown, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 2899 (1975); Brown and Liu, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 2469 (1975); Brown and Kawakami, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 5221 (1975); Brown, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 610 (1975); Brown, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 7351(1974); Peter and Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 263, 265 (1974); Gream, et al., *Aust. J. Chem.*, **27**, 567 (1974); Rothberg and Garnick, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 457(1974); Banerjee and Werstiuk, *Can. J. Chem.*, **54**, 678 (1976) 等。
- (59) Olah, Liang, Mateescu and Riemenschneider, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 8698(1973).
- (60) (a) Olah, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 4627(1970); (b) Olah, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 808(1972); *Acc. Chem. Res.*, **9**, 41~52(1976).
- (61) Fong, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 7638 (1974); Kramer, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **11**, 177~224 (1975).
- (62) 关于五价络合正离子, 参阅 Olah, *Technol.* **1**, 566~573(1971); *Chem. Br.*, **8**, 281~287 (1972) 和参考资料 60。
- (63) Wiberg and Ashe, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 63(1968).
- (64) Olah, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 146(1972); Hehre, and Hibeity, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 302(1974); Kelly and Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 3897(1975).
- (65) Dauben and Chitwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 6876(1968).
- (66) Skell and Starer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2971 (1960); Silver, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2971(1960); Friedman and Bayless, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 1790(1969); Friedman, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 1795 (1969); Friedman and Jurewicz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 1800, 1803(1969); Dupuy, et al., *Tetrahedron, Lett.*, 3193(1971); Silver and Meek, *Tetrahedron Lett.*, 3579(1971); Dupuy and Hudson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1715 (1972); Meek, et al., *J. Org. Chem.*, **41**, 323(1976).
- (67) Olah and white, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 5801(1969); Olah, Comisarow and Kim, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 1458(1969); Olah, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 459(1971).
- (68) Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 3863(1949); **74**, 2129(1952); *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3767 (1964).
- (69) H. C. Brown, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2137(1965).
- (70) J. W. Wilt, et al., *Tetrahedron Lett.*, 4073(1966).
- (71) H. C. Brown, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 370(1967).
- (72) (a) D. J. Cram and J. A. Thompson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 6766 (1967); (b) J. A. Thompson and D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 1778(1969).

- (73) C. J. Kim and H. C. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 4286, 4287(1969).
- (74) P. E. Peterson and J. F. Coffey, *Tetrahedron Lett.*, 3131(1968).
- (75) J. E. Nordlander and W. J. Kelly, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 996(1969).
- (76) Harris, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 7508 (1969); Brown, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 5244(1970); Brown and Kim, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 5765(1971).
- (77) Diaz, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 6546 (1968); Diaz and Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 4300(1969); Schadt and Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 7860(1973).
- (78) (a) Olah, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 5259 (1967); (b) Ramsey and Manner, *J. Org. Chem.*, **37**, 3310(1972).
- (79) Olah, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 1458(1969).
- (80) Olah, et al. *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 6877(1971); Ebersson, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3054(1965); Olah and Liang, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 2236(1975).
- (81) C. C. Lee and A. G. Ferman, *Can. J. Chem.*, **43**, 3387(1965); **44**, 841(1966).
- (82) L. Ebersson, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3504(1965).
- (83) R. N. McDonald and J. R. Curtis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 2530(1971).
- (84) R. Baird and S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 567(1963).
- (85) R. Baird and S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 788(1962).
- (86) R. Barner, A. S. Dreiding, and H. Schmid, *Chem. Ind. (London)*, 1437(1958).
- (87) G. Salomon, *Helv. Chim. Acta*, **19**, 743(1936).
- (88) S. Winstein, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 821(1948).
- (89) L. A. Spurlock and R. G. Fayter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 2707(1972).
- (90) Allred and Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 3991, 3998(1967).
- (91) Noyce, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 885(1960); Noyce and Bastian, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1246 (1960).
- (92) S. Winstein and H. J. Lucas, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 1576(1939).
- (93) J. Strating, J. H. Wieringa and H. Wynberg, *Chem. Commun.*, 907(1969).
- (94) M. Avram, et al., *Tetrahedron Lett.*, 3851(1969).
- (95) (a) P. E. Peterson and J. F. Coffey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 5208(1971); (b) P. E. Peterson, *Accounts Chem. Res.*, **4**, 407(1971).
- (96) G. A. Olah, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 2587(1968).
- (97) G. A. Olah. and J. R. DeMember, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 718(1970).
- (98) J. H. Wieringa, et al., *Tetrahedron Lett.*, 4579(1970).
- (99) Winstein, et al., *Tetrahedron*, **3**, 1(1958); Allred and Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 4012 (1967).
- (100) Ward and Sherman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 3812(1968); Temnikova, et al., *J. Org. Chem. USSR*, **8**, 1229(1972).
- (101) Perst, "Oxonium Ions in Organic Chemistry", pp100~127, *Verlag Chemie*, Weinheim/Bergstrasse, 1971.
- (102) Gundermann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2**, 674~683(1963).
- (103) Peterson, *Acc. Chem. Res.*, **4**, 407~413(1971).
- (104) Peterson, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 5902 (1967); Reich and Reich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 2654(1974).

- (105) Olah, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 4744(1967); **90**, 947(1968); **90**, 4675 (1968); **90**, 2587, 6988(1968); Peterson, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 2840(1970); **94**, 5017(1972); **95**, 2222 (1973); *J. Org. Chem.*, **38**, 1015(1973); *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 7449(1973). *J. Org. Chem.*, **41**, 362(1976); Olah et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 3387(1973); **96**, 3565 (1974); **96**, 8112 (1974).
- (106) Exner, et al., *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, 361(1973).
- (107) H. Hart and R. W. Fish, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 5894 (1958), **82**, 5419 (1960); **83**, 4460 (1961).
- (108) (a) R. J. Gillespie and E. A. Robinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2428 (1965); **86**, 5676 (1964); (b) N. C. Deno, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5676(1964).
- (109) H. Valz and M. J. Volz de Lecca, *Tetrahedron Lett.*, 3413(1965).
- (110) H. H. Freedman and A. M. Frantz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4165(1962).
- (111) (a) R. F. Bryan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 733(1964); (b) H. H. Freedman and A. E. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 734(1964).
- (112) D. G. Farnum and B. Webster, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3502(1963).
- (113) G. A. Olah, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 3667(1969).
- (114) H. Hart, T. Sulzberg and R. R. Rafos, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1800(1963).
- (115) I. S. Akhrem, E. I. Fedin, B. A. Kvasov, and M. E. Vol'pin, *Tetrahedron Lett.*, 5265 (1967).
- (116) (a) G. A. Olah, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2733(1962); (b) G. A. Olah and M. B. Comisarow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3313(1966).
- (117) M. Adelhelm, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **8**, 516(1969).
- (118) J. M. Bollinger and G. A. Olah, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 3380(1969).
- (119) J. M. Harris, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **11**, 90(1974).
- (120) D. J. Raber, J. M. Harris, and P. v. R. Schleyer, "Ions and Ion Pairs in Organic Reactions", Vol 2, M. Szwarc, Ed., Wiley-Interscience, New York, 1974, Chapter 3.
- (121) S. Winstein et al., *Chem. Soc. (London) Spec. Pub.*, **19**, 109(1965).
- (122) W. G. Young, S. Winstein, and H. L. Goering, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1958(1951).
- (123) H. L. Goering and M. M. Pombo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2515(1960).
- (124) H. L. Goering and R. W. Thies, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 2967(1968).
- (125) A. F. Diaz and S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 1318(1966).
- (126) S. Winstein, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 2597(1954).
- (127) A. Ehret and S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2048(1966).
- (128) (a) S. Winstein, et. al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4986(1961); 最近关于特殊盐效应, 参阅(b) S. J. Cristol, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 2187 (1972); (c) I. L. Reich, A. F. Diaz, and Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 2256(1972)
- (129) H. L. Goering and J. F. Levy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 120(1964).
- (130) (a) P. A. Lowe, *Chem. Ind. (London)*, 1070 (1970); (b) R. F. Hudson, *Chem. Brit.*, 7,287 (1971).
- (131) (a) E. W. Yankee and D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 6328, 6329, 6331(1970); (b) D. J. Cram and A. Ratajczak, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 2198(1968).

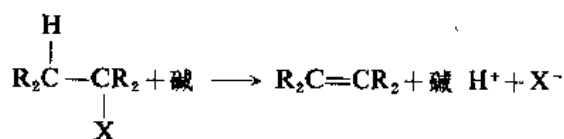
第九章 碳负离子

I. 引言

碳负离子是碳原子上带有负电荷的体系(化合物或中间体),在某些芳香体系(第六章)中,在某些游离基中间体(第七章),以及在 ElcB(退减反应,单分子,共轭碱),在互变异构、电环化、亲核芳香取代等反应中形成的中间体都涉及到了碳负离子。在本章里将仅就 ElcB 中的碳负离子、两可负离子(Ambidentanion)、亲核芳香取代反应形成的碳负离子中间体、碳负离子的结构和稳定性、相反离子螯合作用、以及负离子对等方面作一个简单概括的介绍。

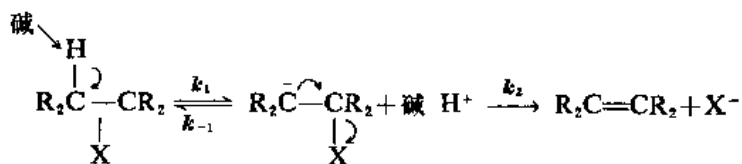
II. 在 ElcB 中形成的碳负离子

ElcB 是在强碱的作用下,发生的 β -退减反应。



X=卤素,对甲苯磺酸基等

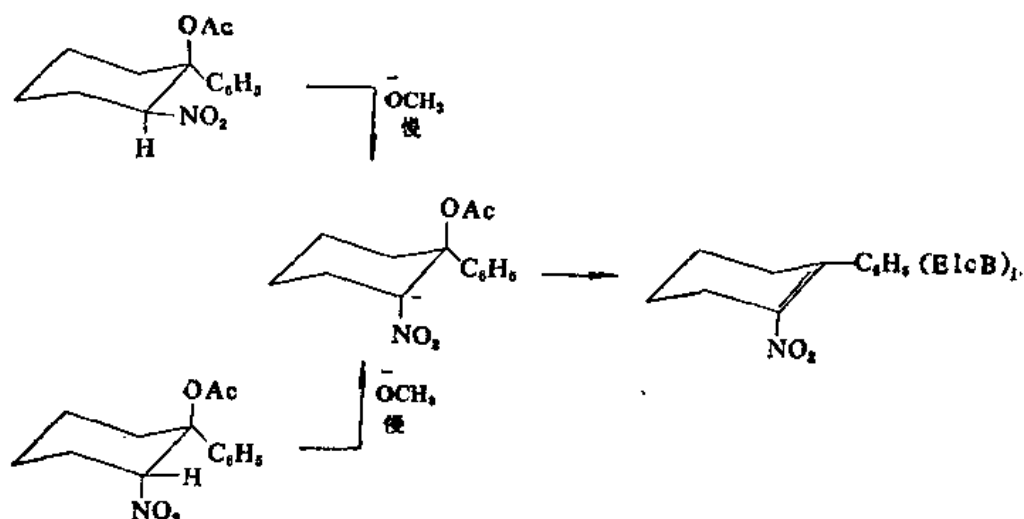
在反应过程中,强碱袭击 β -碳原子上的氢原子,相继地,形成碳负离子,然后脱掉 X,形成烯烃。



ElcB 历程,有的是可逆的($k_{-1} \gg k_1$),标示如(ElcB)_R;有的是不可逆的($k_2 \gg k_{-1}$),标示如(ElcB)_I。实际上,无论是可逆的还是不可逆的,都是二级反应。ElcB 符号中的数字表明共轭碱的反应是单分子的。

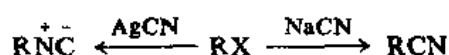
通过 ElcB 历程形成碳负离子的有利条件是:(1)强碱的存在和作用,(2)在 β -位置具有稳定碳负离子的基团,(3)即将离开的基团不容易从作用物上脱掉,和(4)作用物难以形成碳正离子。例如,下列反应中形成的碳负离子就是 ElcB 历程中的中间体⁽¹⁾。



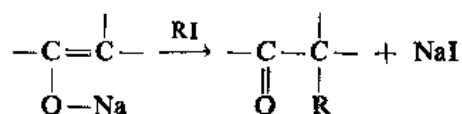


Ⅱ. 两可负离子

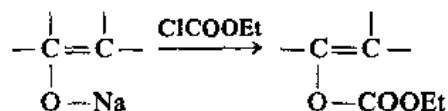
卤代烷与氰化钠作用形成腈, 而与氰化银作用形成异腈。



在所有的酮-烯醇碱金属盐(或其他盐)的烃基化反应里, 都形成 C- 衍生物——酮式衍生物。



而在某些酰基化反应里, 形成 O- 取代产品^(2,3)。例如,



这些以及许多类似的反应, 曾经提出是通过两可负离子进行的。下面例举几种两可负离子(图 9.1A、B、C、D)⁽⁴⁾。

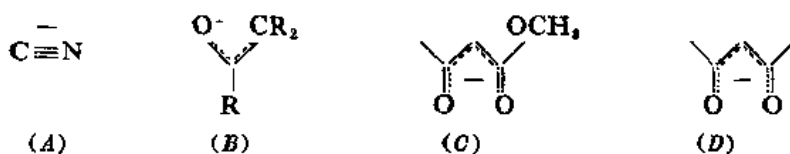
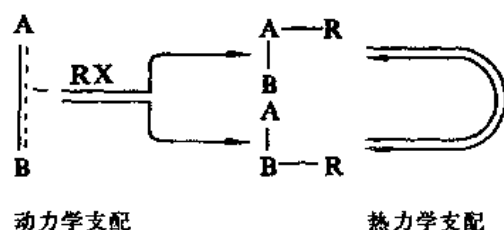


图 9.1

但是, 更广泛和更深入研究的结果表明所涉及到的反应过程时常是比较复杂的。这里, 涉及到动力学问题, 也可以涉及到热力学问题。以往的判断都是企图解释动力学的产品比例。但是, 在实验过程中, 是否能保证产品稳定不变则是非常重要的; 如果在使用的反应条件下, 产品之间可以发生转变, 则所得结果表明了热力学的比例。



例如, 苯乙酰丙酮负离子(图 9.2A)与氯乙酰作用⁽⁵⁾, 在缓和的反应条件下, 烯醇酯(图 9.2B)为主要产品; 但是在稍微猛烈一些的条件下, 则上述产品重排为(C)(图 9.2), 如果在更高的温度下处理, 则得到的产品为三酮(图 9.2D)。

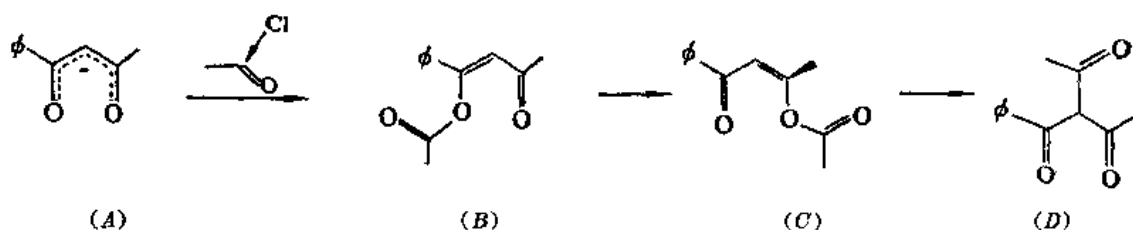
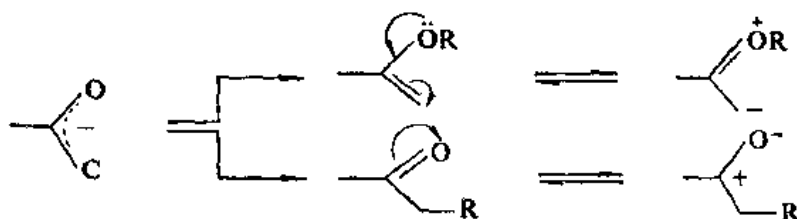


图 9.2

在这个及许多其他情况里, 动力学有利的热力学有利的产品是不相同的。由于电荷主要集中在电负性最强的原子上, 因而最初的袭击发生在电负性最强的原子上, 另一方面, 如果考虑产品, 从其结构的共轭特点可以看出, 如果反应发生在体系的另一端, 那就能更好地满足其对电子的要求。



另外需要考虑的是实际的产品分布, 虽然从合成或生产的角度来看是很重要的, 但是用以推导理论说明, 则有时会出现偏差。活化自由能是依赖于温度的。熵和焓的微小的差别, 能够改变反应的结果。例如, 在某一个温度主要发生C-烷基化, 而在另外一个温度, 则主要发生O-烷基化反应。

在酮属化合物脱掉 α -氧原子形成的负离子中, 电子离域、电子密度一定程度地平均化(图 9.1B)。但是, 更迫切需要知道的是在形成的共轭体系中, 电子密度分布的实际情况。Kloosterziel 对比巴豆醛的负离子(图 9.3A)和1,4-戊二烯(图 9.3B)的nmr 谱。化学位移(τ)清楚地表明其间的差别。巴豆醛负离子的电荷主要集中在氧原子上⁽⁶⁾(至少在液态氨介质中是这样的)。相邻原子上的质子之间的偶合常数全在 10~15Hz 范围内, 这表明二者负离子都具有如图 9.2 中所示的 W-构型。

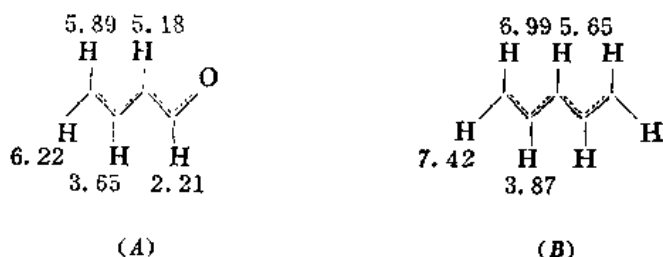
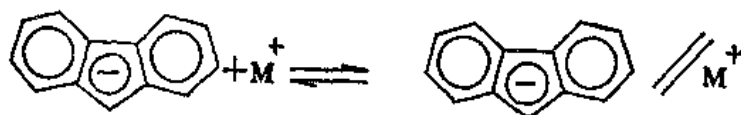


图 9.3

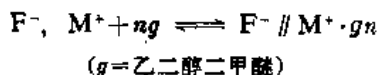
IV. 相反离子的整合

苯酚盐在醚属溶剂中的烷基化作用受溶剂的性质的影响是非常显著的。例如, 1-氯代正丁烷于25°C 在THF、乙二醇二甲醚、三缩四乙二醇二甲醚、五缩六乙二醇二甲醚中, 与苯酚盐作用, 反应速度比例为 1:8:1200:3600⁽⁷⁾。这里, 多乙二醇二甲醚有利于正离子的溶剂化, 从而剩下负离子暴露于试剂的袭击。

9-芴基盐的 uv 谱对溶剂和浓度的改变是敏感的。在 9-芴基盐的 THF 溶液中, 由于 9-芴基负离子中的环流, THF 的 nmr 谱向高磁场转移。在 9-芴基盐的 THF 溶液中, 加入乙二醇二



甲醚, 则发生几种激烈的变化。THF 的 nmr 谱恢复正常, 但乙二醇二甲醚的 nmr 谱转向高磁场。同时, uv 谱转向松弛的离子对的 uv 谱。因此, 这里建立了一个新的平衡⁽⁸⁾。



如图 9.4A 所示的环状多醚⁽⁹⁾的合成⁽¹⁰⁾为这方面工作的进展提供了更有利的条件。冠醚可以把正离子完全包围在里边(图 9.4B)。

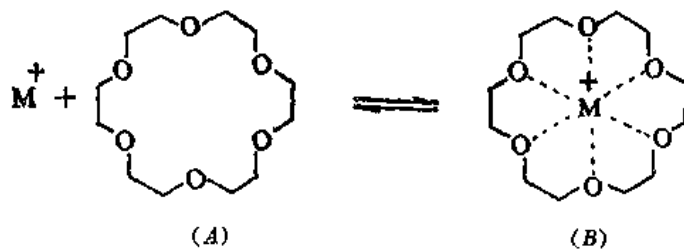


图 9.4

这个过程的稳定常数是可以测定的⁽¹¹⁾, 而且测定的结果和从几何观念预期适合的情况是完全一致的。例如, 钠离子在冠-18 醚的空穴里最适合, 但是铯和冠-21 醚达到平衡常数最高值, 当氧被硫或氮所置换时, 和软金属离子, K 还要大。许多这类络合物的结晶, 已经得到过, 而且它们之中的许多, 已经 X-射线衍射测定过结构⁽¹²⁾。

在促使离子对松弛上, 环状多醚比线状多醚更为有效; 在某些情况下, 稳定常数大于 10^8 ⁽¹³⁾。在生物体系中, 也曾发现几种更复杂的类似物, 例如图 9.5A 所示的(nonactin), 它们在生物体系中很可能参与金属离子的运输^(11b)。

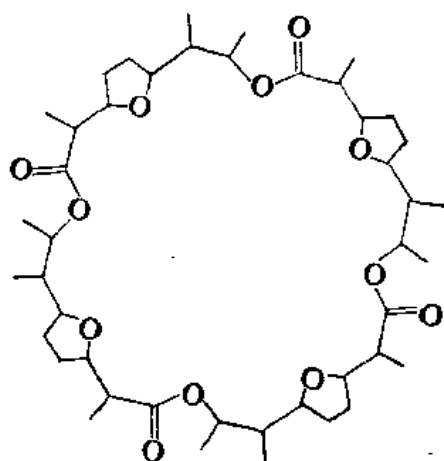


图 9.5A

这种络合的结果是溶解度很大程度地提高；例如，在大环胺醚(图 9.5B) (“隐藏剂” “Cryptates” 之一)存在的情况下，硫酸钡在水里的溶解度很大⁽¹⁴⁾。

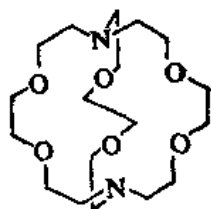


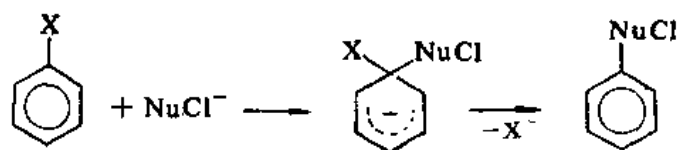
图 9.5B

V. 亲核芳香取代反应中形成的碳负离子

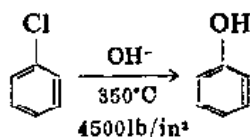
芳香体系上的亲核取代反应，时常是按两种历程进行的：(1)加成-退减历程，和(2)退减-加成历程。而这两种历程，又是分别通过两种不同类型的碳负离子完成的。

(一) 加成-退减历程中的碳负离子

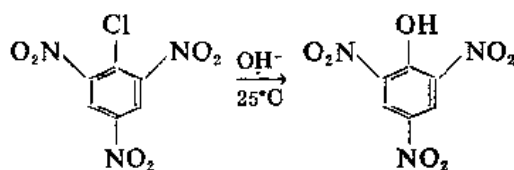
在加成-退减历程中的第一个步骤就是形成环己二烯负离子：



这种碳负离子，必将有效地被吸电子取代基所稳定化，特别是在邻位和对位的吸电子取代基的稳定化效果(比在间位的相应的取代基的)要更好，例如，氯苯与碱可能不是按加成-退减历程进行的，置换反应很难发生。



而 2, 4, 6-三硝基氯苯, 在常压下, 25°C, 就能与碱作用, 形成 2, 4, 6-三硝基苯酚^(15,16)。



显然, 在 2, 4, 6-三硝基氯苯与 OH^- 加成形成的负离子中间体里, 由于体系的共轭特点, 负电荷不仅分散在邻位和对位碳原子上, 而且也分散在取代基的氧原子上(图 9.6), 因而吸电子的硝基取代基对加成形成的中间体, 具有稳定化作用, 这样的负离子中间体比较容易形成, 结果反应比较容易发生。

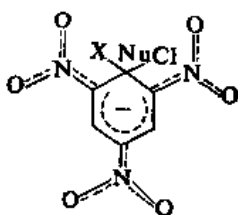
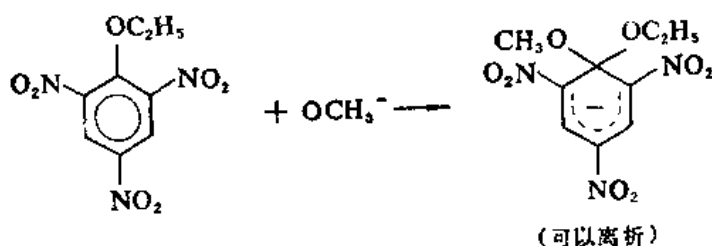


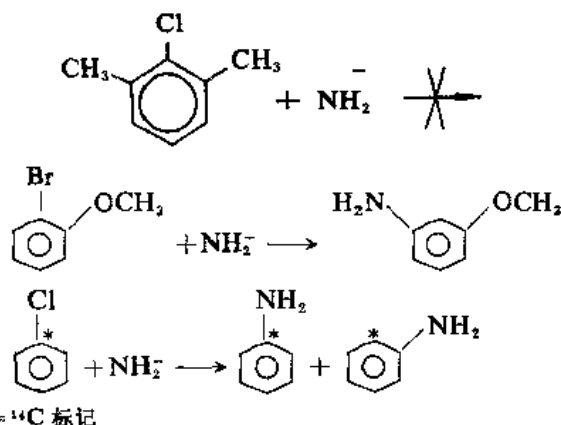
图 9.6

最后, 在加成-退减历程中形成了碳负离子的最有力的证明是: 在离去的基团不容易脱掉的情况下, 曾经离析到环己二烯负离子⁽¹⁷⁾。



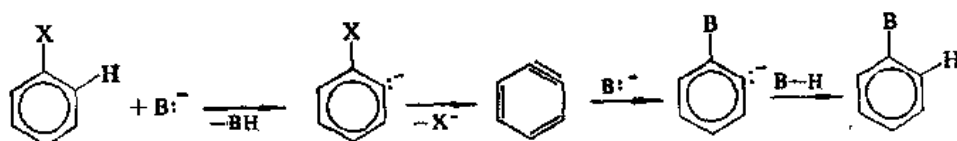
(二) 退减-加成历程中的碳负离子

退减-加成反应是在强碱(如 NH_2^-) 的作用下进行的。这种反应有两个特点: (1) 邻位必须有氢原子, 和 (2) 取代的位置和脱掉的基团的位置可以不同^(18,19)。例如:

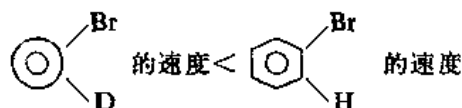


这两种情况都令人设想反应首先脱掉邻位氢原子, 形成相应的碳负离子, 相继地, 脱掉即将离去的基团, 形成去氢苯, 然后后者与强碱试剂结合, 形成另一个碳负离子, 最后, 碳负离子获得质

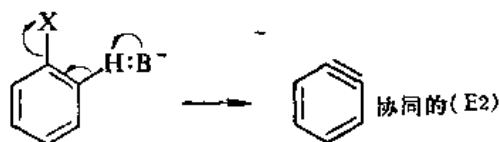
子,完成取代反应。



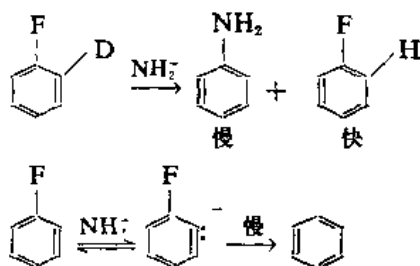
但是,在使用的条件下,由于取代基的不同,有的可能发生分步反应,有的可能发生协同反应。同位素效应研究,排除了溴苯分步快速脱掉质子的历程^(18,20)。



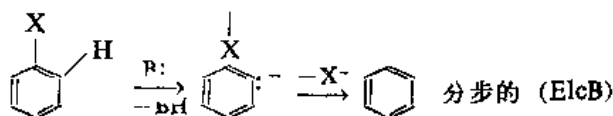
改变即将脱掉的基团,速度次序为: $\text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ 。如果反应是分步进行的,而且脱掉质子是决定反应速度的步骤,则在改变即将脱掉的基团时,反应速度不应该有所不同。因而,在苯环上的强碱置换反应里,同位素效应和即将被取代的基的影响,都表明反应是按协同历程进行的。



但是,重氢化的氟苯和氨化钠作用,形成苯胺,则伴随着非重氢化的氟苯的快速形成,这里可能是通过快速的和可逆的碳负离子进行的。



显然,即将离开的基团是个比较难以脱掉的基团时,则反应分步进行,首先形成碳负离子。



VI. 结构与稳定性

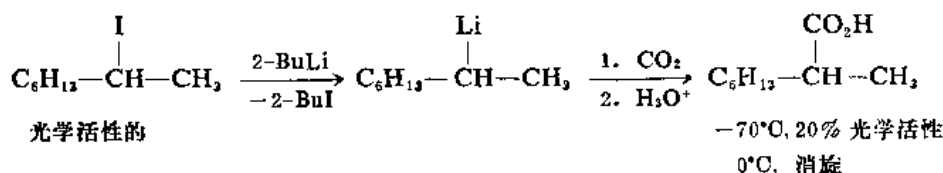
(一) 结构

碳负离子有两种比较合乎情理的结构: (1) 一个平面的 sp^2 杂化构型(图 9.7A), 和(2) 一个棱锥型的 sp^3 杂化构型(图 9.7B)。

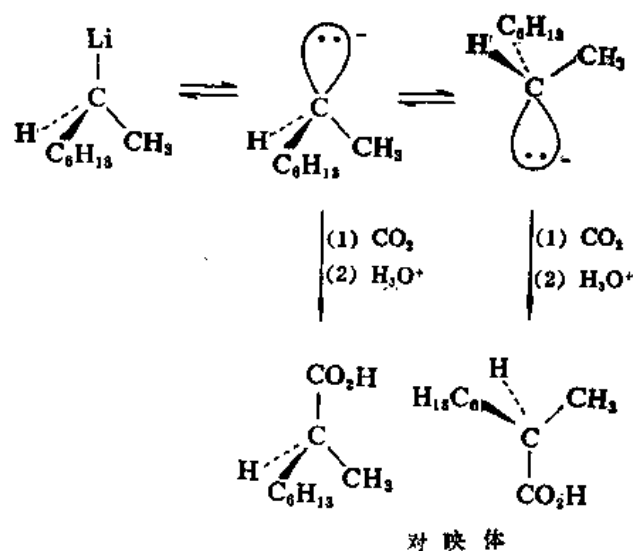


图 9.7

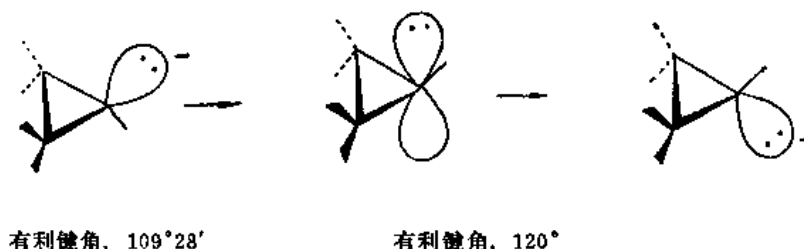
提高轨道的 s 性质的成分(例如, $sp^2=33\%s$, $sp^3=25\%s$), 则轨道更靠近原子核, 能量有所降低。如果负离子的孤电子对更靠近原子核, 则它们更稳定, 因而碳负离子可能是棱锥型的 sp^3 杂化构型的。同时, 在棱锥构型中, 孤电子对和三对成键电子之间的排拒作用最小。这种解释从由金属-卤素置换制备光学活性 2-辛基锂的研究得到了证明。



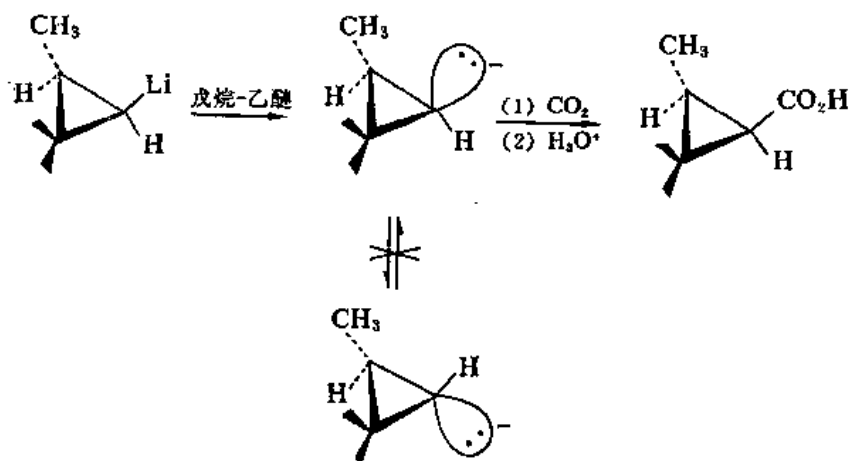
这个锂化合物和 CO_2 在 -70°C 作用, 给予 20% 光学活性(亦即 60% 保持构型不变, 40% 发生构型转化), 但是在 0°C 给予外消旋混合物⁽²¹⁾。这些结果和共价⁽²²⁾锂化合物离解形成快速平衡(通过转化)的棱锥型负离子对, 然后袭击 CO_2 是一致的; 在 -70°C 达到平衡以前, 袭击 CO_2 , 部分保留构型不变, 但是在 0°C 达到平衡, 结果消旋。



碳负离子结合在三员环里, 则其构型转化势垒提高。在三员环里存在着环张力; 键角局限于 60° (四面体构型应为 $109^\circ 28'$), 在构型转化的过程里, 碳负离子必须通过平面配布, 但是这里键角仍然局限于 60° (平面配布键角应为 120°)。



因此, 构型转化必然伴随着比较的张力提高。因而, 顺式-2-甲基环丙基锂的碳负离子立体有择地形成顺式酸⁽²³⁾。



光学活性烷烃的碱催化的消旋和氢同位素交换也有相似的效应。用 $\text{CH}_3\text{OD}/\text{CH}_3\text{O}^-\text{K}^+$ 处理光学活性(A)(图 9.8), 给予交换和消旋比例数值 $1^{(24)}$; 但是, 在同样反应条件下, (B)(图 9.8) 给予比例数值 8080⁽²⁵⁾; 这里, (A)(图 9.8) 转化和消旋必然比回转和重氢化快, 而(B)(图 9.8) 则不然。(C)(图 9.8) 可能是平面的。

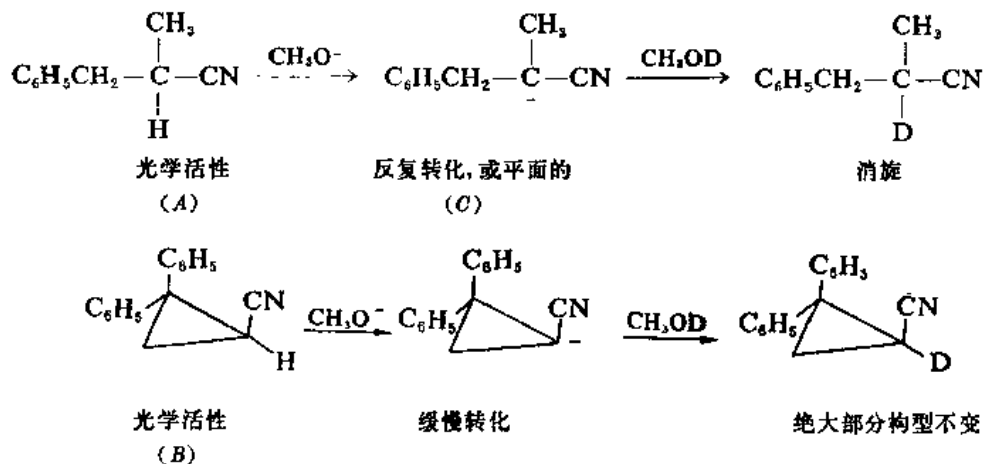
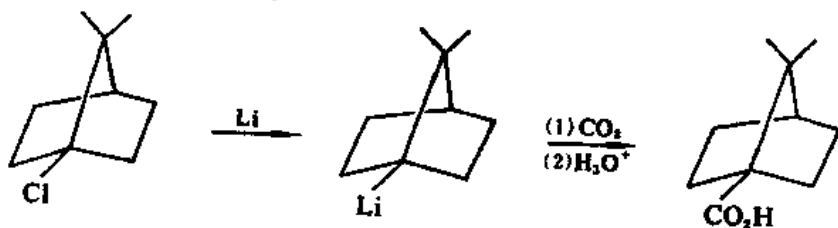
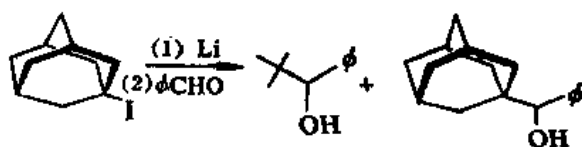


图 9.8

桥头有机锂化合物容易形成, 和它们正常地与亲电试剂发生反应的事实, 为碳负离子的棱锥型电子构型提供了进一步的证明⁽²⁶⁾。



1-碘金刚烷与过量的叔丁基锂作用, 然后加入苯甲醛, 结果形成 1-叔丁基苯甲醇和 1-金刚基苯甲醇⁽²⁷⁾。这表明 1-金刚基锂确实存在, 以及碳负离子是适应非平面的桥头部分的。



1-H-十一氟双环[2.2.1]庚烷(图9.9), 在 $\text{CH}_3\text{OT}-\text{CH}_3\text{O}^-\text{K}^+$ 中, 以其唯一的氢原子与重氢交换, 甚至比 2-H-七氟丙烷还要容易⁽²⁸⁾; 因而, 这种情况再一次表明碳负离子在桥头上是适应的。



图 9.9

固体碳负离子结构(如图9.10所示)的 X-射线研究也表明碳负离子的构型不是平面的⁽²⁹⁾。

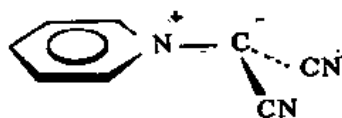
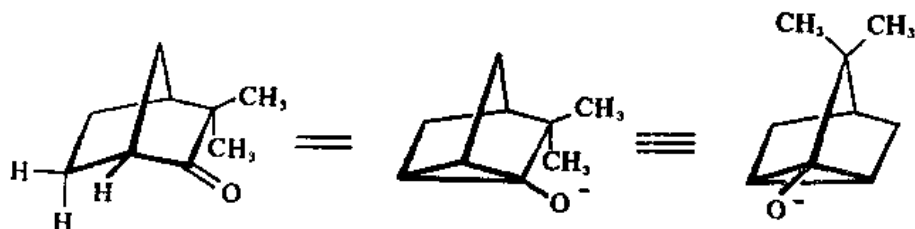


图 9.10

在碳负离子的化学中, 同烯醇负离子占一个特殊的地位。光学活性莨尼酮(Camphenilone)在高温和叔丁基负离子存在的情况下, 发生消旋作用; 如果使用 d-标记的叔丁醇, 这个化合物可以结合三个重氢原子。这些现象和下列所示是一致的⁽³⁰⁾。



由于同烯醇化物容易回转为酮式化合物, 因而考虑可能它不只是环丙醇的负离子, 而且具有真正的烯醇的性质(图9.11)。

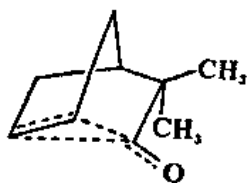


图 9.11

一个与此有关的现象是: 桥头酮醇如(A)(图9.12), 在碱性介质中的交换性能⁽³¹⁾。长时间在温热的 $\text{D}_2\text{O}-\text{OD}^-$ 中, 结果在分子中导入四个重氢原子(与 OH 交换的以外), 这里, 平衡必然建立在(B)和(C)(图9.12)之间, (D)(图9.12)为中间体或过渡状态。

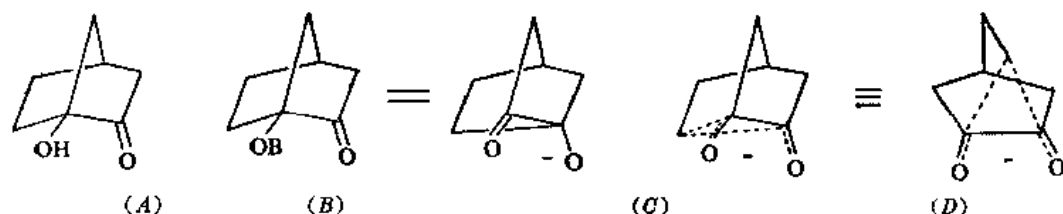


图 9.12

双酮(A)(图 9.13)是一个有趣的化合物,分子中除了一个氢原子以外,其它所有的氢原子都应该可以通过负离子(B)(图 9.13)进行交换;但是,需要进一步研究,以探讨其究竟。

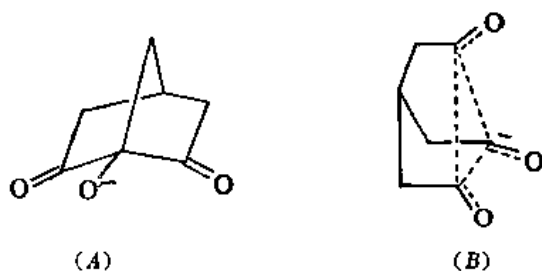
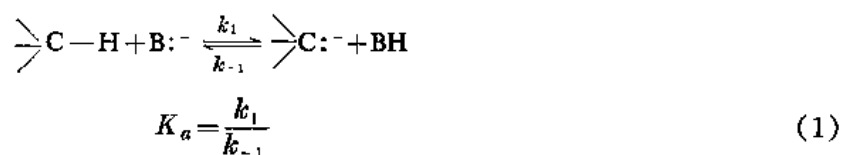


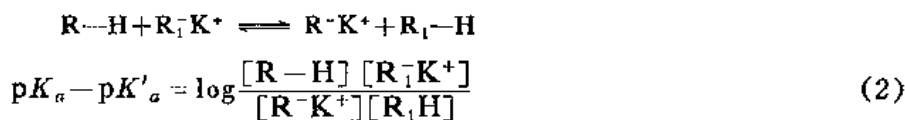
图 9.13

(二) 稳定性

(1) 测定方法 测定碳氢化合物的酸性就很容易知道碳负离子的相对稳定性。在碱存在的情况下:



由于酸性碳氢化合物的酸性是如此的弱,因而需要比简单的滴定更复杂的技术来确定。普通使用的方法是根据两个酸性碳氢化合物和它们的金属盐之间建立起来的平衡来测定⁽³²⁾。这个相互“竞争的方法”给予两个碳氢化合物的 $\text{p}K_a$ 的差数,如果一个酸的 $\text{p}K_a$ 是已知的,则可以由所得差数确定另一个化合物的 $\text{p}K_a$ 。

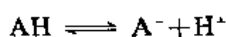


这种方法也曾用于金属-卤素交换反应⁽³³⁾。



这种方法遇到的困难是在这些反应里涉及到离子对,和作用于这种离子对的溶剂效应,例如,酸性碳氢化合物的钾盐在一种溶剂里,可以作为游离的离子存在,而在另一种溶剂里,则作为靠紧的离子对存在。这种效应能够导致酸性随溶剂的不同而互异。再有,在研究过程里,使用的有机锂和有机镁化合物是共价键的(不是离子键的),并且在溶液中作为聚集体存在⁽²²⁾。为了测定酸性,最好是能够研究游离的、单体的碳负离子之间的平衡;钾盐在二甲亚砜中具备这种情况^(22c)。

pK_a 是用活度(a_x)表示的;因此,如果适当的测定,应不受介质的影响。



$$pK_a = -\log K_a = -\log \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} \quad (3)$$

$$a_x = \gamma_x [X] \quad (4)$$

在稀的水溶液中,可以使活度等于浓度(亦即活度系数 $\gamma=1$),而且可以直接测定 pK_a 。但是,要得到弱酸性的酸性碳氢化合物的可以测定的平衡,必须使用强碱性介质(时常使用非水或混合溶剂),在这种介质中,不能使活度和浓度相等,并且不能直接测定真实的热力学的或不依赖于溶剂的 pK_a 。测定浓酸溶液的酸性,时常使用 Hammett 发展的研究方法⁽³⁴⁻³⁶⁾。这样得到的所谓“酸性函数”作为酸性(或碱性)衡量尺度。酸性函数研究的根据是观察到的:在不同的水和硫酸的混合物中,一对指定的质子化的芳香胺的给质子的相对程度基本上是一个常数;亦即, $ArNH_3^+$ 和 $Ar_1-NH_3^+$, 在所有的酸混合物中:

$$\log \frac{[Ar-NH_3^+]}{[Ar-NH_2]} - \log \frac{[Ar_1-NH_3^+]}{[Ar_1-NH_2]} = C \quad (5)$$

对于这种现象的重要性的了解,有助于考虑 A^-H^+ 类型的酸的 pK_a 的方程式:

$$pK_a = -\log \frac{[H^+][A]}{[AH^+]} = \log \frac{\gamma_{H^+} \gamma_A}{\gamma_{AH^+}} \quad (6)$$

于是两个酸 AH^+ 和 BH^+ 的 pK_a 的差值是:

$$pK_a - pK'_a = \log \frac{[AH^+]}{[A]} - \log \frac{[BH^+]}{[B]} + \log \frac{\gamma_{AH^+} \gamma_B}{\gamma_A \gamma_{BH^+}} \quad (7)$$

根据方程式(5),方程式(7)右边的前两项必然与溶剂的变化无关。这样,活度系数这一项必然也和溶剂无关,并且由于这项在水中是零,因而在所有的溶剂中也必然是零,因此,

$$\log \frac{\gamma_{AH^+} \gamma_B}{\gamma_A \gamma_{BH^+}} = 0 \quad (8)$$

和

$$\log \frac{\gamma_{AH^+}}{\gamma_A} = \log \frac{\gamma_{BH^+}}{\gamma_B} \quad (9)$$

换言之,在不同的水-硫酸混合物中,相似地 $Ar-NH_3^+$ 的 pK_a 的常数差值,是两个酸活度系数的相似的变化结果。Hammett 研究的大量的芳香胺都反映这种性质。

根据方程式(5),从一系列的酸在不同的溶剂中,得到两个重要的结果。第一,可以计算,在稀的水溶液以外的溶剂中,酸的 pK_a 值。考虑两个酸, $ArNH_3^+$ 和 $Ar'NH_3^+$, 假设 $ArNH_2$ 具有足够强的碱性来提供实验(例如 uv 谱)可以测定的在水中的离解度,但是 $Ar'NH_2$ 没有足够强的碱性来提供可以测定的平衡。再有,假设两个酸,在 5% H_2SO_4 中离解到可以测定的程度,以致方程式(5)可以确定。如果 $ArNH_3^+$ 在水中的 pK_a 是已知的,那就可以从方程式(7)的解答得到 $Ar'NH_3^+$ 的 pK_a , 这个数值是不能在水中测定的。如果 $ArNH_2$ 这样一个强碱,在 10% H_2SO_4 中不能测定其平衡,则不能用它在这个溶剂中测定 pK_a 。但是,假设 $Ar'NH_2$ 是一个比较弱的碱,那就能在比较强的酸性介质中用以测定比较更强的酸(或比较弱的碱)的 pK_a 。使用这种比较弱的和比较更弱的碱的“交搭”(overlapping)技术,就可能测定只在 100% H_2SO_4 中有效地质

子化的碱的 pK_a 。

从方程式(5)得到的第二个重要结果是各种水-硫酸混合物的酸性的定量的解说, 无论什么溶剂, 一个特定的碱的 pK_a 是一个常数。

$$pK_a = \log \frac{[AH^+]}{[A]} - \log \frac{a_{H^+} \gamma_A}{\gamma_{AH^+}} \quad (10)$$

如果 pK_a 是个常数, $\log [AH^+]/[A]$ 所给予的质子化的程度, 决定于活度项, $\log a_{H^+} \gamma_A / \gamma_{AH^+}$ 。所以, 这最后一项确定溶剂从 AH^+ 接受质子和把质子给予 A 的能力。换言之, $\log a_{H^+} \gamma_A / \gamma_{AH^+}$ 是衡量溶剂体系(在这里是水-硫酸混合物)的酸性的尺度。Hammett 把这一项称为酸性函数 H_0 , 其中写在下边的符号表示使用的是一个中性的碱($ArNH_2$), 如在方程式 11 中的 H_0 。测定一个已知的 pK_a 的酸在溶剂中的 $[AH^+]/[A]$ 的比例, 就可以确定一个特定的溶剂混合物的 H_0 值(方程式 12)。

$$H_0 = -\log \frac{a_{H^+} \gamma_A}{\gamma_{AH^+}} \quad (11)$$

$$pK_a = \log \frac{[AH^+]}{[A]} + H_0 \quad (12)$$

总结 Hammett 关于芳香胺在水-硫酸中的工作, 观察在相似的质子化的芳香胺在水-硫酸混合物中的活度系数比例(方程式 9)和恒定的酸性差值(方程式 5)。我们可以在水溶液中由已知 pK_a 值较强的碱测定不太强的碱的 pK_a 值, 然后在硫酸溶液中利用后者测定比较弱的碱的 pK_a , 再在比较浓的硫酸溶液中测定更弱的碱, 如此下去, 利用不同强弱的碱把不同浓度硫酸溶液中的测定值联系起来(即所谓的“交搭”)。这样直至可以测定在水溶液中无法测定而只能在纯硫酸溶液中测定的极弱的碱的 pK_a 值。其次, 根据 H_0 用胺的已知的 pK_a 值(称为 Hammett 指数)可以测定水-硫酸混合物的酸性。Hammett 指数也曾用以测定其他溶剂体系(如 $HClO_4$, FSO_3H 和 CF_3SO_3H)的 H_0 值, 而且这些 H_0 值, 曾经用以测定芳香胺以外的弱碱的碱性。

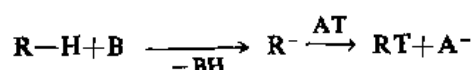
其他指数和酸性函数, 也曾有所引用。例如, 为了在强碱介质中, 测定弱酸的酸性, 曾经引用一个 H_- 酸性函数⁽³⁹⁾。这个方法, 在强碱性溶液(如二甲基亚砷-甲醇-甲醇钠)中, 用硝基苯胺作为弱酸:

$$pK_a = \log \frac{[ArNH_2]}{[ArNH^-]} + H_- \quad (13)$$

一旦用“交搭”方法测定了硝基苯胺的 pK_a 值, 就可以测定不同的浓碱溶液的 H_- 值, 于是就可以用这些已知 H_- 的浓碱溶液, 测定酸性碳氢化合物的 pK_a 。

必须注意的是酸性函数的研究是近似的研究。而且在某些溶剂混合物中, 应用这个方法就不成功; 另外, 这个方法也依赖于如何选择指数^(3, 736)。

碳氢化合物的酸性。也曾时常用力学技术来测定, 普通使用的方法是测定碱催化的氢同位素交换的速度^(22, 40, 41)。



在表 9.1 中列举几种酸性碳氢化合物的 pK_a , 由于新的、更准确的结果随时在发表, 表中数据仅作参考。

表 9.1 酸性碳氢化合物的 pK_a ^(32, 46, 51)

化 合 物	pK_a	化 合 物	pK_a
$CH_2(CHO)_2$	5	三苯甲烷	30
$HC(CN)_3$	5.1	二苯甲烷	32
乙酰基丙酮	9	甲苯(α 位置)	35
$CH_2(CN)_2$	11.2	环庚三烯	36
丙二酸二乙酯	13	乙烯	36.5
硝基甲烷	15	苯	37
环戊二烯	15	环丙烷	39
蒽	21	甲烷	40
丙酮	24	乙烷	42
乙炔	25	环丁烷	43
$CH_3SO_3CH_3$	28.5	环戊烷	44
乙腈	29	环己烷	45

(2) 影响碳负离子稳定性的因素

s 性质效应

如前所述, 轨道的 s 性质越大(sp^3 轨道与 p 轨道比较), 则独电子对的稳定性也越大; 因而, 简单的碳负离子采取棱锥型构型。与此一致, $C-H$ 键的 s 性质百分数和这个键的酸性也是密切相关的⁽³²⁾。例如, 从乙烷至乙烯至乙炔的酸性, 随着 $C-H$ 键的 s 性质的百分数, 而平稳的提高(表 9.1)。

$C-H$ 键的 s 性质百分数, 也是角张力的函数; 当四面体碳原子的一个键角, 由于结合在小环里而变小, 则引进了角张力, 同时环外的 $C-H$ 键的 s 性质提高。这种情况, 曾经通过分子轨道计算, 和 $^{13}C-H$ nmr 谱偶合常数(偶合常数和 $C-H$ 的 s 性质成正比)得到了证明⁽⁴²⁾。正如所预期的, 沿着系列环己烷、环戊烷、环丁烷和环丙烷酸性平稳的上升。Streitwieser 曾经报导, 一系列环烷, 从环丙烷至环十四烷, 质子提取速度和 $^{13}C-H$ 偶合常数呈线性关系⁽⁴³⁾。必须注意的是这些质子提取是和基态性质(^{13}C 偶合)相关联的; 因而, 不必考虑产品或过渡状态的性质; 这从环状烷烃形成碳正离子的情况不同, 在形成碳正离子的过程里, 离解导致角张力的改变是重要的。其间的重要区别在于碳负离子和烷烃具有相似的构型。形成碳负离子构型不改变, 因而基态和过渡状态的张力效应基本上是一样的。这就可以根据基态的性质考虑活性问题。

角张力效应的一个极端的例子, 可以在三环[3.1.0.0^{2,6}]己烷(图 9.14)的叔氢原子容易发生交换的情况看出⁽⁴⁴⁾。

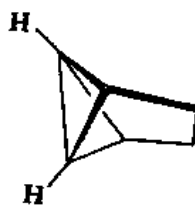


图 9.14

共轭效应⁽³²⁾

正如丙酮、乙腈、硝基甲烷和甲苯等所表现的相对强的酸性(表 9.1), 碳负离子的碳原子上的负电荷可以有效地离域, 并且被共轭所稳定化(图 9.15)。

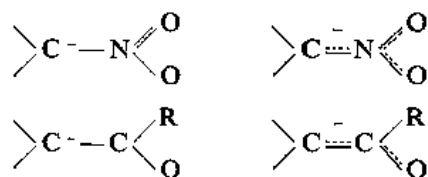


图 9.15

环戊二烯的强酸性($pK_a=15$)也是共轭效应所造成的。在这里, 环戊二烯负离子的独电子对, 结合到芳香体系里(六个 π 电子), 在整个环里离域化(9.16)。

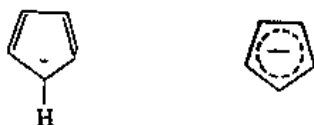


图 9.16

与此相反, 环庚三烯的酸性比环戊二烯的弱 21pK_a 单位。这里的区别在于从环庚三烯脱掉一个质子, 形成反芳的八个 π 电子碳负离子(图 9.17)。

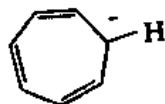


图 9.17

共轭效应的条件是相互作用的集团, 必须是共平面的。例如, 环己二酮-1,3(图 9.18A)的酸性比双环[2.2.2]二酮-1,6(图 9.18B)的强得多, 后者二酮不能形成共平面的碳负离子。

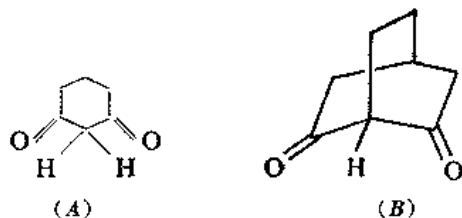
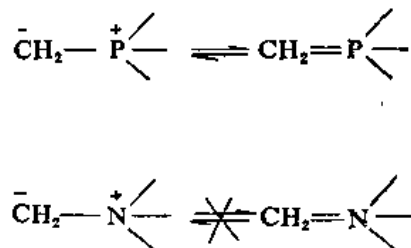


图 9.18

考虑体系里的共轭, 不仅 p 轨道之间的重叠是重要的, p 轨道和 d 轨道之间的重叠也是很重要的。例如, 四甲基磷离子, 在 D_2O/OD^- 中, 重氢交换速度比四甲基铵离子的快 10^6 倍⁽⁴⁵⁾, 这种差别是由于磷化合物中的 $p-d$ 交盖的稳定化效应, 而在氮化合物中则不可能, 氮没有空 d 轨道来接受独电子对。



此外, σ 和 π 体系共轭, 对碳负离子也有稳定化效应。例如, 氟原子取代在负电荷中心的 β 位置, 对碳负离子就有稳定化作用(表 9.2)^(32,46)。

表 9.2 一系列一氢氟碳在 $\text{CH}_3\text{OD}-\text{CH}_3\text{O}-$ 的重氟交换速度

化 合 物	相对速度	化 合 物	相对速度
CF_3H	1	$(\text{CF}_3)_2\text{CFH}$	10^8
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$	6	$(\text{CF}_3)_3\text{CH}$	10^9

诱导效应

吸电子取代基将稳定化富电子的碳如季胺基连接在烷烃上, 使之比烯烃的酸性还要强。和烷基的给电子效应一致, 烷烃的酸性次序是伯 > 仲 > 叔。

溶剂效应

在所有的涉及到离子的反应里, 溶剂对参与反应的离子都有很大的稳定化的作用。在没有溶剂的情况下, 气相中的离子反应是高度活泼的; 一般, 反应是按游离基历程进行的。例如, HCl 离解为游离基需要 103 千卡/摩尔而离解为离子需要 333 千卡/摩尔。由于 HCl 在极性溶剂中很容易离解, 因而溶剂稳定化离子的效应是很明显的。

离子回旋加速共振谱技术, 曾应用以研究气相离子反应。其中一个方面就是测定相对的气相酸性。在某些情况下, 曾经得到惊人的结果。例如, 观察到在气相, 醇的酸性次序是 $t\text{-BuOH} > i\text{-PrOH} > \text{EtOH} > \text{MeOH} > \text{H}_2\text{O}$ ⁽⁴⁷⁾, 这种情况和普通在溶液中观察到的恰好相反。虽然一般考虑烷基的诱导效应是给电子的, 但是也曾提出烷基的比较大的可极化性(与 H 相比), 使之在离域化负电荷上是有效的(与 H 相比)。在溶液里次序相反, 反映了在溶剂化中的位阻效应。就是说, 比较大的烷基的空间阻碍作用, 使得烷氧负离子不能很好的溶剂化。因而, 比较大的烷基使得负离子不稳定, 从而导致降低在溶液中的酸性。

在气相中, 碳氢化合物的酸性和碳负离子的稳定性也有突出的表现。例如, 在气相中, 甲苯的酸性比甲醇的强, 丙烯的酸性比水的强⁽⁴⁷⁾。在没有溶剂存在的情况下, 取代基的共轭和诱导效应在起主导作用。对碳负离子稳定化的取代基, 如芳基、乙酰基、苯甲酰基和腈基, 在气相中和在溶液中的效应的次序大体上是相同的⁽⁴⁸⁾。

了解溶剂对离子稳定性的效应, 就可以在许多场合里, 为了某些特殊的目的选择溶剂。例如, 极性的质子溶剂如水和羟基溶剂是能够有效地溶剂化正离子和负离子的; 正离子是通过同独电子对偶极作用溶剂化的, 负离子是通过形成氢键溶剂化的。极性的非质子溶剂, 虽然能够溶剂化正离子, 但是不能有效地溶剂化负离子。这样, 负离子在极性的非质子溶剂中比较更活泼⁽³²⁾。图 9.19 所示是几种非质子酸。

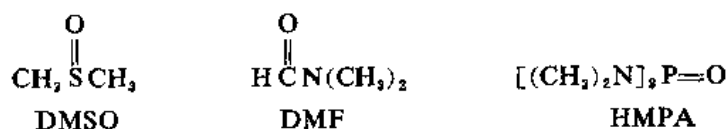
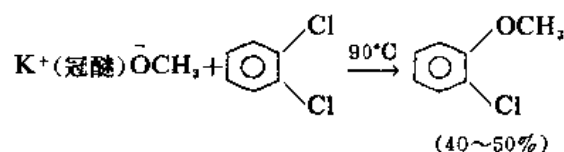


图 9.19

这种溶剂效应的一个很好的例子是: 在 DMSO 中, 甲醇盐和甲醇相比, 前者的碱性比较强得

多;显然,在 DMSO 中,甲醇盐很少溶剂化,而甲醇与溶剂结合,形成了氢键。应用 H_- 函数: 0.035M 甲醇盐在甲醇中,测定 H_- 是 12.2,而相同浓度在 95% DMSO-5% 甲醇中; H_- 值为 19.4⁽⁴⁹⁾。

前面已经讨论过冠醚对正离子的络合作用,从而作为相反离子溶解在溶液里。目前冠醚已经广泛用以使所有的盐溶于非极性溶剂中,在这种情况下,不仅可以提高碱性,而且可以提高亲核性。用冠醚使甲醇钠溶解,可以使甲氧负离子直接取代在邻二氯苯上⁽⁵⁰⁾。这种芳香亲核取代反应,一般只有在卤代苯上有强的吸电子基团时才能发生。



改变溶剂将直接影响离子对平衡和离子聚集态,也能影响碳负离子的活性。溶剂化对离子对和离子聚集态的影响,也能影响着碳负离子的性质,明显地反映在其对 pK_a 的影响。例如,苯乙炔在乙醚中的 pK_a 为 16,在环己胺中的为 21,在 DMSO 中的为 27⁽⁵¹⁾。在 DMSO 中,离子是完全离解的;但是,在另外两个溶剂中,离子对和聚集态是重要的,其中在乙醚中尤为重要。

VII. 离子对

在有机介质中,许多稳定的离子对,曾经光谱测定过。例如,了解最清楚的可能是一些盐,如苄基锂。这种盐的 uv 谱对溶剂和浓度的改变很敏感;这种情况很容易用靠着的(图 9.20A)和松驰的离子对(图 9.20B)来解释⁽⁵²⁾。除非在非常稀的溶液里,电导测定表明离解得很少(图 9.20C)。

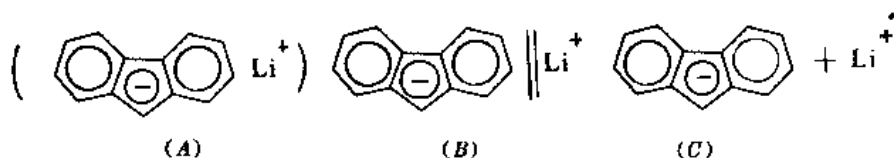


图 9.20

但是,适当选择溶剂⁽⁵³⁾、正离子、附加物(如 DMSO)⁽⁵⁴⁾、温度和压力⁽⁵⁵⁾可以使其中任何一对成为主要的。

也曾使用 esr 谱鉴定几个类型的离子对,其中包括游离基负离子如萘钠(图 9.21)⁽⁵⁶⁾。



图 9.21

参 考 资 料

- (1) F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 374(1972).
- (2) A. H. Несмеянов, *Уч. МГУ*, No. 132, (1950).
- (3) A. H. Несмеянов И М. И. Кабауник, *ЖОХ*, **25**, 41(1955).

- (4) R. Gompper, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **3**, 560(1964).
- (5) M. Suama, Y. Nakao, and K. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2811(1971).
- (6) G. J. Heiszwolf and H. Kloosterziel, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **86**, 807(1967).
- (7) (a) J. Ugelstad, A. Berge, and H. Listou, *Acta Chem. Scand*, **19**, 208(1965).
- (8) L. L. Chan and J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 4547(1967).
- (9) 这方面的评述,参阅 (a) *Chem. Ind. (London)*, 1402 (1970); (b) J. J. Christensen, J. O. Hill, and R. M. Izatt, *Science*, **174**, 459(1971); (c) C. J. Pederson and H. K. Frensdorff, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**, 16(1972).
- (10) (a) C. J. Pederson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 7017(1967); (b) J. Dale and P. O. Kristiansen, *Chem. Commun.*, 670(1971); (c) R. N. Greene, *Tetrahedron Lett.*, 1793(1972).
- (11) (a) H. K. Frensdorff, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 600, 4684 (1971); (b) R. M. Izatt, D. P. Nelson, J. H. Rytting, B. L. Haymore, and J. J. Christensen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 1619 (1971).
- (12) (a) M. A. Bush and M. R. Truter, *Chem. Commun.*, 1439 (1970); (b) B. Metz, D. Moras, and R. Weiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 1806(1971).
- (13) (a) U. Takaki, T. E. Hogen-Esch, and J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 6760(1971); (b) K. H. Wong, G. Konizer, and J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 666(1970).
- (14) (a) J. M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **9**, 175(1970); (b) J. M. Lehn, J. P. Sauvage, and B. Dietrich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 2916(1970).
- (15) J. Miller, "Aromatic Nucleophilic Substitution", Elsevier, Amsterdam, 1968.
- (16) J. F. Bunnett, *Quart. Rev. (London)*, **12**, 1(1958).
- (17) M. R. Crampton, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **7**, 211(1969).
- (18) R. W. Hoffman, "Dehydrobenzene and Cycloalkynes," Academic Press, New York, 1967.
- (19) J. D. Roberts, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 3290(1953).
- (20) J. D. Roberts, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 601(1956).
- (21) R. L. Letsinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4842(1950).
- (22) (a) L. D. McKeever, "Ions and Ion Pairs in Organic Reactions," Vol. 1, M. Szwarc, Ed., Wiley-Interscience, New York, 1972, Chapter 6; (b) E. C. Ashby, J. Laemmle, and H. M. Newmann, *Acc. Chem. Res.*, **7**, 272 (1974); (c) J. Smid, "Ions and Ion Pairs in Organic Reactions," Vol. 1, M. Szwarc, Ed., Wiley-Interscience, New York, 1972, Chapter 3.
- (23) D. E. Applequist and A. H. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 862(1969).
- (24) D. J. Cram and R. D. Partos, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1093(1963).
- (25) H. M. Walborsky, A. A. Youssef, and J. M. Notes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2465(1962).
- (26) S. Winstein and T. G. Traylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2597(1956).
- (27) P. T. Lansbury and J. D. Sidler, *Chem. Commun.*, 373(1965).
- (28) A. Streitwieser and D. Holtz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 692(1967).
- (29) C. Bugg, R. Desiderato, and R. L. Sass, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3157(1964).
- (30) (a) A. Nickon and J. L. Lambert, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4604 (1964); **88**, 1905 (1966); (b) A. Nickon, J. H. Hammons, J. L. Lambert, and R. O. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3713(1965); (c) A. Nickon, J. L. Lambert, and J. E. Oliver, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2787(1966).
- (31) A. Nickon, T. Nishida, and Y. Lin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 6860(1969).

- (32) D. J. Cram, *"Fundamentals of Carbanion Chemistry"*, Academic Press, New York, 1965.
- (33) D. E. Applequist and D. F. O'Brien, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 743(1963).
- (34) L. P. Hammett, *"Physical Organic Chemistry"*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1970.
- (35) J. Hine, *"Physical Organic Chemistry"*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1962.
- (36) C. H. Rochester, *"Acidity-Functions"*, Academic Press, New York, 1970.
- (37) R. P. Bell, *"The Proton in Chemistry"*, 2nd ed., Methuen, London, 1973.
- (38) R. H. Royd, *"Solute-Solvent Interaction"*, J. F. Coetzee and C. D. Ritchie, Eds., Dekker, New York, 1969.
- (39) R. Stewart and D. Dolman, *Can. J. Chem.* **45**, 911(1967).
- (40) M. Szwarc, A. Streitwieser, and P. C. Mowery, *"Ions and Ion Pairs in Organic Reactions"* Vol 2, M. Szwarc, Ed., Wiley-Interscience, New York, 1974.
- (41) E. M. Kaiser and D. W. Slocum, *"Organic Reactive Intermediates"*, S. P. McManus, Ed., Academic Press, New York, 1973, Chapter 5.
- (42) J. M. Emsley, J. Feeney, and L. H. Sutcliffe, *"High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy"*, Vol. 2, Pergamon, Oxford, 1966, pp. 988~1031.
- (43) A. Streitwieser, Jr., P. H. Owens, R. A. Wolf, and J. E. Williams, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 5448(1974).
- (44) G. L. Closs and L. E. Closs, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2022(1963).
- (45) W. von E. Doering and A. K. Hoffman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 521(1955).
- (46) S. Andreades, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2003(1964).
- (47) J. I. Brauman and L. K. Blair, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 5986(1970).
- (48) T. B. McMahon and P. Kebarle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 5940(1974).
- (49) D. J. Cram, B. Rickborn, C. A. Kingsbury, and P. Haberfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3678(1961).
- (50) D. J. Sam and H. E. Simmons, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 2252(1974).
- (51) F. G. Bordwell and W. S. Matthews, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 1214, 1216(1974).
- (52) T. E. Hogen-Esch and J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 669(1965); **88**, 307(1966).
- (53) K. H. Wong, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 666(1970).
- (54) J. Smid, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**, 112(1972).
- (55) (a) W. J. le Nodde and A. R. Das, *J. Phys. Chem.*, **74**, 3429 (1970); (b) S. Claesson, B. Lundgren, and M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 3053(1970).
- (56) (a) N. Hirota and R. Kreilick, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 614(1966); (b) N. Hirota, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 3603(1968); (c) N. Hirota, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 3611(1968); (d) E. de Boer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **84**, 609(1965).

第十章 卡 宾

I. 引 言

卡宾是一类包含一个只有六个价电子的两价碳原子的化合物,在这六个价电子中,四个是参与形成两个共价键的,两个是没有参与形成键的。这类化合物中,最简单的一个是亚甲基, :CH_2 。大量的含有各种取代基的取代卡宾, RCH: 和 $\text{R}_2\text{C:}$ (其中取代基 R 由芳基和烷基至卤素和酰基) 均已曾见诸报导。

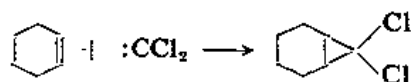
关于这类化合物的命名,卡宾命名系统是最常用的,但是这种命名系统和 IUPAC 命名系统不一致。在卡宾命名系统中,把两价碳原子上的取代基写在卡宾这个名称的前边,而在 IUPAC 命名系统中,用“叉”或“依律德(“ylidene”)来表示(表 9.1)

表 10.1 卡宾命名系统

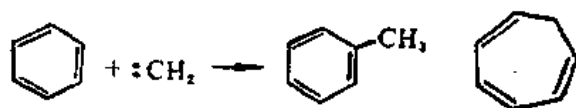
	“卡 宾”	IUPAC
$\text{CH}_2\text{:}$	卡宾	甲依律德
$\text{CH}_3\text{CH:}$	甲基卡宾	乙依律德
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH:}$	乙烯基卡宾	丙烯依律德
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C:}$	二苯基卡宾	(二苯基依律德)

虽然早在 1862 年,就提出碱性水解氯仿形成的中间体是二氯卡宾⁽¹⁾,但是直到 1950 年才开始对卡宾化学进行比较集中的研究。

由于卡宾只有六个电子围绕着中心碳原子,因而它们是严重地缺电子的,同时一般作为亲电试剂发生反应。卡宾很容易和 π 键发生反应,甚至和 $\text{C}-\text{H}$ 键,也容易发生反应。例如,在碱催化的氯仿溶剂化反应里,加入环己烯,则生成的卡宾中间体被环己烯所捕集,形成双环加成产品。



卡宾与苯作用,形成甲苯和环庚三烯。



在本章里,我们将对卡宾的结构、生成卡宾的某些方法、卡宾的化学反应以及某些典型的卡宾作一些简单的介绍。

II. 卡宾的结构

碳原子有四个可用的原子轨道,可以含有多至八个价电子。由于卡宾只用两个成键分子轨道,因而还有两个剩余的原子轨道容纳两个未成键的电子。这就有两种可能。一种可能是这两个

电子占据同一个轨道, 在其中它们自旋方向相反; 这种情况代表单线态卡宾。另一种可能是这两个电子各自占据一个轨道, 在这种情况下, 它们可以自旋方向相同; 这是三线态卡宾。根据Hund's规则, 由于三线态电子排拒作用最小, 因而三线态能量比较低。

三线态卡宾的结构, 最简单是用中心碳原子 sp 杂化来描述。两个 sp 杂化轨道和两个氢原子成键, 两个没有杂化的 p 轨道, 每一个容纳一个电子。这是形成两个 σ 键和最大程度降低所有六个电子的电子与电子之间相互排拒的最有效的形式(图 10. 1)

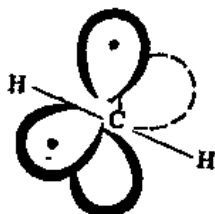


图 10.1 三线态卡宾(sp 杂化)

三线态卡宾的分子构型是线性的。由于每一个 p 轨道只容纳了一个电子, 因而可以把三线态卡宾看作是一个双游离基。事实上, 它们在许多方面的表现也确是如此。

单线态卡宾最简单是用中心碳原子 sp^2 杂化来描述。在这三个 sp^2 杂化轨道中, 有两个和氢原子成键, 第三个容纳孤电子对。没有杂化的 p 轨道保持是空的。这是对三个电子对的最大程度减少电子与电子之间排拒作用的最有效的形式(图 10. 2)。

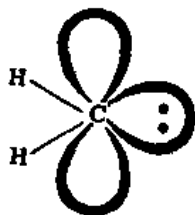


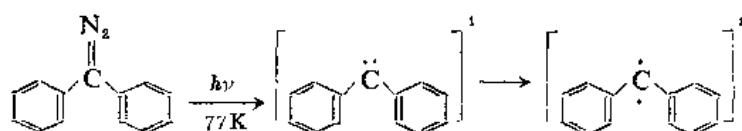
图 10.2 单线态卡宾(sp^2 杂化)

单线态的几何构型是弯的, 由于孤电子对对 C—H 键的排拒作用, 键角小于 120° 。单线态卡宾同时显示了碳负离子的独电子对和碳正离子的空 p 轨道。

实际上, 这样考虑的单线态和三线态的结构是过于简单化的。最近的计算和测定的结果: 单线态卡宾的键角约为 103° ⁽²⁾, 三线态键角约为 136° ^(3,4)。单线态和三线态之间的能量差别也曾经见诸报导, 三线态比单线态稳定, 能量差约为 8~9 千卡/摩尔⁽⁵⁻⁷⁾。

由于三线态卡宾具有未成对电子, 因而在 esr 谱中给予电子自旋共振信号。但是, 这类物质非常活泼, 如何得到具有足够大的浓度的这样的顺磁性分子还是个问题。最简单的办法是在固态通过光解生成卡宾。如果介质是固体的、坚硬的模床, 例如在 77K, 冻结的碳氢化合物、卡宾是无限期的稳定的。这里稳定的关键不仅在于低温, 而且在子坚硬的结构阻止了卡宾扩散到一起以及发生反应。

电子自旋共振谱表明芳基卡宾的基态是三线态。反应物光解首先形成单线态卡宾, 然后自旋反转, 形成三线态卡宾。三线态的 esr 信号的寿命比较长, 在 77K 长达几小时。



芳基卡宾的 esr 谱表明芳基卡宾是弯的, 有一个未成对电子和芳香 π 体系共轭, 一个未成对电子和它垂直⁽⁸⁾(图 10.3)。



图 10.3

电子自旋共振实验表明五线态(四个未成对电子)是某些双卡宾的基态⁽⁹⁾(图 10.4)。

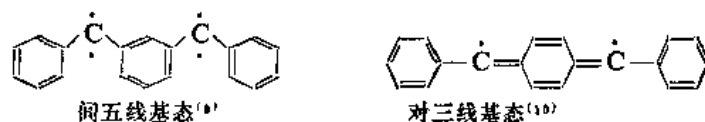


图 10.4

最后, esr 实验也表明了芳基卡宾存在着几何异构体(图 10.5)。

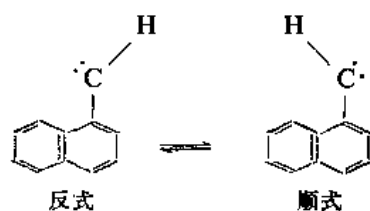
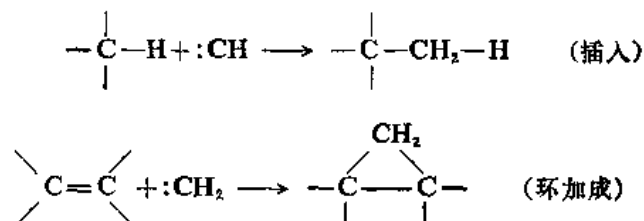


图 10.5

芳基卡宾是弯的, 因此这种情况是可能的。这里, 一个 p 轨道和芳香体系重叠, 从而在 77K 阻碍了旋转⁽¹¹⁾。

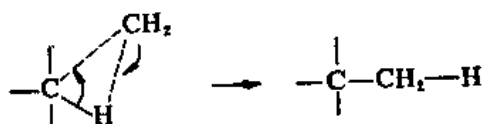
III. 单线态和三线态卡宾

绝大部分的卡宾反应, 可以分为两个类型: (1) 对 σ 键的插入反应, (2) 和 π 键的环加成反应。

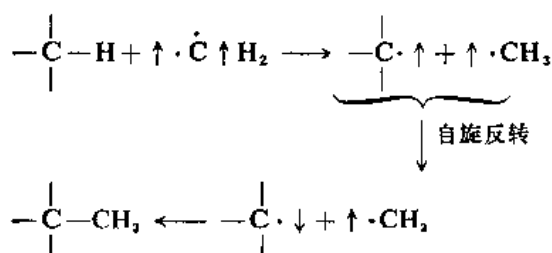


通过其中任何一种反应,单线态和三线态卡宾都能导致同样的产品。因此,在卡宾化学中,关键的和经常遇到的一个问题就是确定在反应中涉及到的卡宾的自旋状态。虽然绝大多数卡宾的三线态被确认为基态,但是不能肯定只有三线态参与化学反应。事实上,绝大多数方法开始生成的是单线态的。再有,卡宾是如此的活泼,以致单线态卡宾可能在转变为比较稳定的三线态以前就发生了反应。因此,卡宾反应的完整历程,必须标明在反应中涉及到的单线态还是三线态,还是二者都涉及到了。

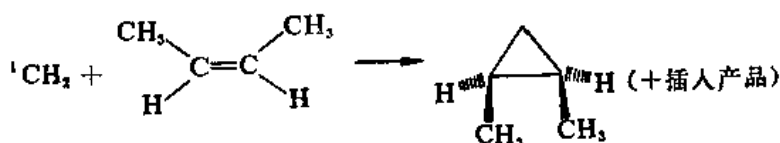
虽然单线态和三线态卡宾一般都形成同样的产品,但是研究反应历程的精巧的技术,例如选择性和立体化学,可以用以区分两种自旋状态。三线态卡宾,由于含有未成对电子,因而反应分步进行;而单线态卡宾,所有的电子都成对,可以按协同历程进行反应。这样,单线态在烷烃的C—H键里插入亚甲基,考虑是协同反应。



三线态卡宾不能按协同历程进行反应(在得到基态产品以前,必须发生自旋反转)。这样,三线态卡宾通过提取-再结合历程进行反应。

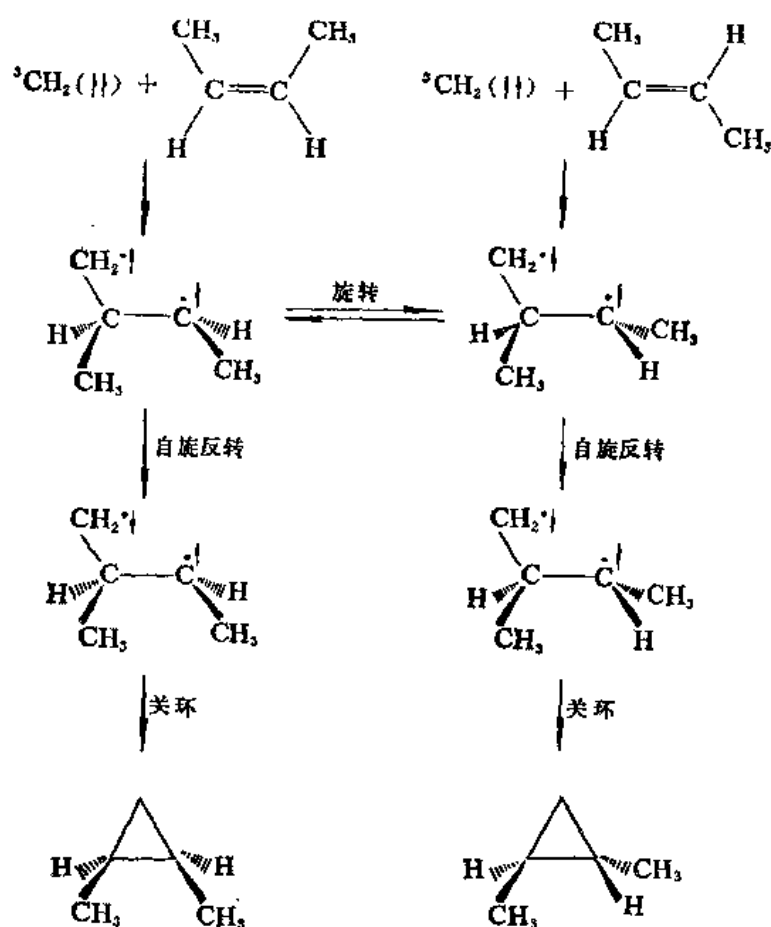


比较单线态和三线态卡宾的环加成反应,可以对它们作出肯定的鉴别。在单线态卡宾和烯烃化合物的协同反应里,在形成的环丙烷中,烯烃的立体化学保持不变。



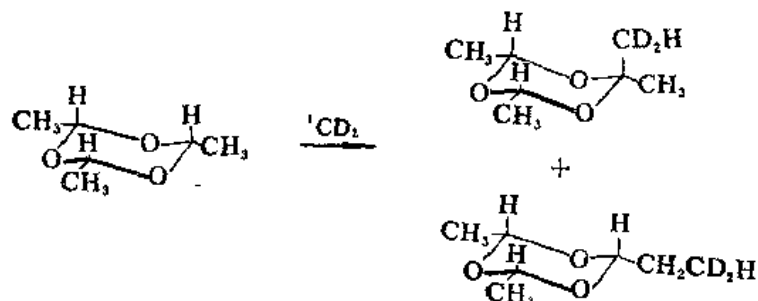
与此相反,三线态卡宾无论和顺式或反式-2-丁烯作用,都形成顺式和反式-1,2-二甲基环丙烷的混合物⁽¹²⁾。Skell-Woodworth 设想这种现象是由于:三线态卡宾开始只能形成一个键,因此,形成一个中间体三线态 1,3-双游离基。于是,存在着键旋转和自旋反转之间的竞争^①。这里,键旋转的结果是立体化学特征的消失;自旋反转是形成第二个键所必须的过程。

① 三线态双游离基键旋转比环合(自旋反转)快;单线态双游离基则不然。

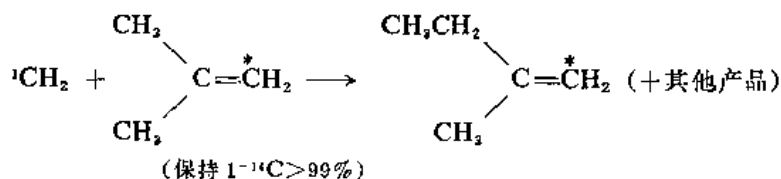


另外一种看法是用轨道对称守恒原理解释的⁽¹³⁾。单线态卡宾加乙烯和基态环丙烷相关联，而三线态卡宾加乙烯和三亚甲基双游离基的激发态相关联，在其中旋转是便利的。

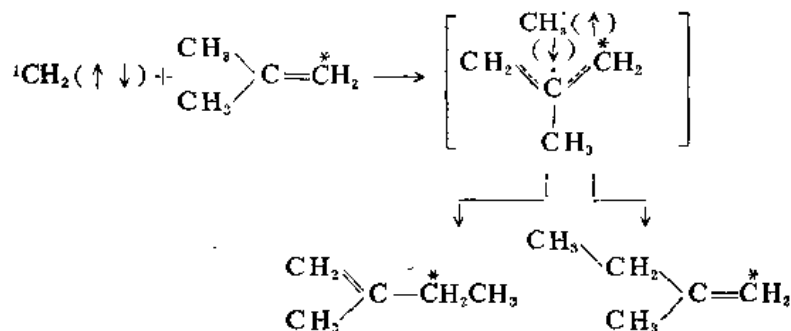
某些实验结果，使人确实相信：单线态卡宾发生协同反应；而三线态卡宾按分步的双游离基历程发生反应。确定一个协同反应，需要确实弄清没有中间体生成，以及观察到特定的立体化学表明反应是一步完成的。前边已经提到在形成环丙烷的反应里保留立体构型不变。另外也有许多关于单线态卡宾插入反应的立体化学的例子，这些都表明插入过程保持构型不变⁽¹⁴⁾。



但是在这些单线态环加成或插入反应里是否有可能形成了寿命很短的单线双游离基作为中间体。 ^{14}C 标记实验针对这个问题提供了有力的证明⁽¹⁵⁾。



如果反应形成了单线态游离基对, 则必然发生烯丙基重排:

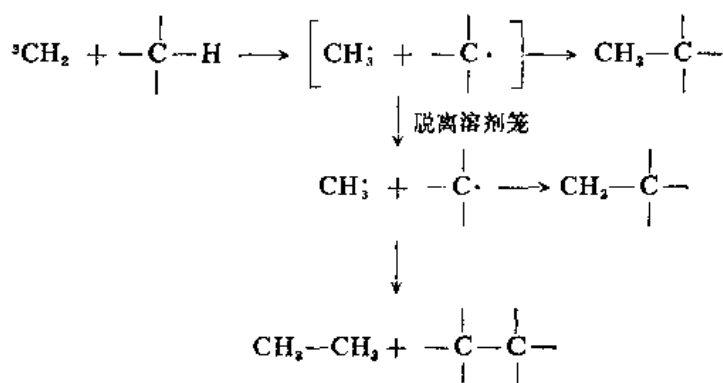


因而, ^{14}C 标记实验排除了形成单线态游离基对中间体的可能。

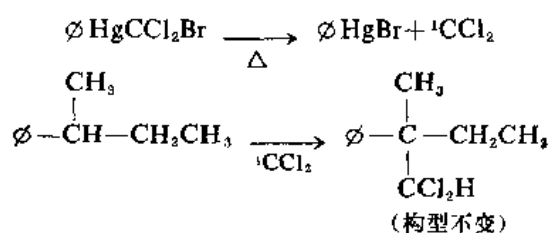
最后, 单线态卡宾和三线态卡宾的区别还在于单线态卡宾的选择性比较小。在 C—H 插入反应中只有很小的选择性。和异戊烷反应, 选择性依次 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$, 比例为 1.5:1.2:1.0⁽¹⁶⁾。在烯烃环加成中, 由于取代基的不同, 在速度上只有很小的改变⁽¹⁷⁾。这些选择性数据表明单线态卡宾反应对游离基稳定性不敏感。

由三线态卡宾反应观察到的结果则与此相反。三线态卡宾与不同类的 C—H 键反应的选择性比较大, 选择性依次 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$, 比例约为 7:2:1^(18,19)。对烯烃的活泼性表现的范围也比较大, 例如, 在气相, 三线态卡宾与丁二烯-1,3 的反应比与乙烯的快 19 倍⁽¹⁷⁾。这些情况很容易在形成最稳定的双游离基或游离基对的基础上来解释。

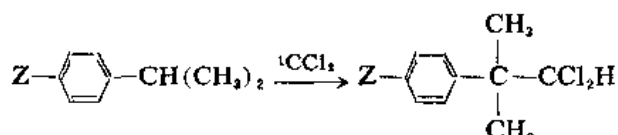
再有, 在环加成和插入反应里观察到的立体化学变化以外, 三线态卡宾插入反应给予由脱离了溶剂笼的游离基的再结合形成的副产品⁽²⁰⁾。



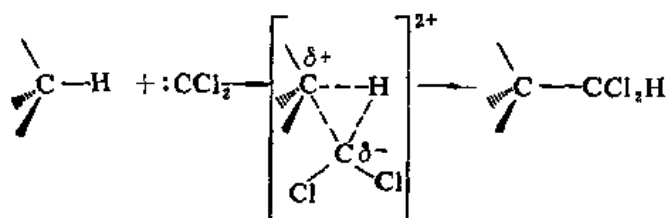
卡宾插入不对称碳原子上的 C—H 键的立体化学研究得比较少。一般, 三线态卡宾给予外消旋产品, 而单线态卡宾, 依条件的不同, 给予外消旋或构型保留不变的产品。C—H 插入研究得最透彻的是从汞化合物生成的二氯卡宾和光学活性 2-苯基丁烷的反应⁽²¹⁾。观察到的产品表明主要是保留构型不变。测定的重氢同位素效应为 2.5。



另外, 单线态二氯卡宾和对位取代异丙苯的反应相对速度, 在 Hammett 图解中呈现线性关系, 斜率为 -1.19 。 ρ 的负值和预期的卡宾的亲电性是一致的。 ρ 值的大小表明: 和 :CH_2 不同, :CCl_2 是有选择性的^①。

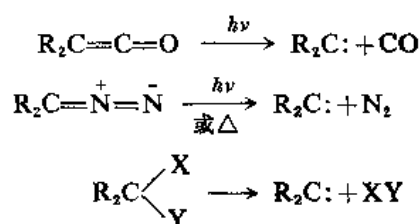


以上例举的数据为: CCl_2 插入 $\text{C}-\text{H}$ 键的过渡状态提供了一个比较准确的模型。这个过程可以看作是一个协同的, 从前边的袭击(保持构型不变), $\text{C}-\text{H}$ 键在过渡状态中断裂(中等的同位素效应), 以及在过渡状态中, 在苄基碳原子上产生了部分正电荷(负的 Hammett ρ 值):

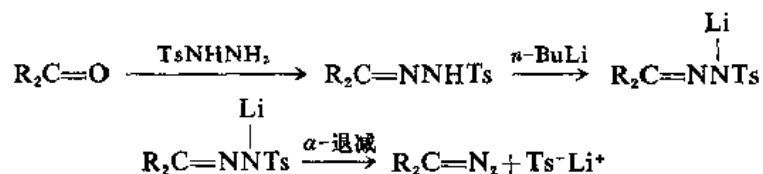


IV. 卡宾的生成

卡宾(和卡宾化物)主要是通过两个类型的反应形成的: (1)活泼的分子如乙烯酮或重氮化合物的分解, 和(2) α -退碱反应。乙烯酮脱掉 CO (键的强度 256 千卡/摩尔), 重氮化合物脱掉 N_2 (键的强度 226 千卡/摩尔), α -退碱生成稳定的离子化合物如金属卤化物:

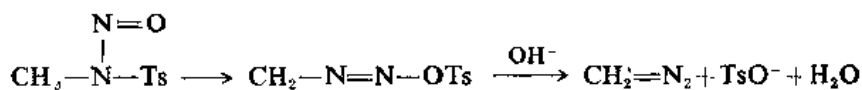


重氮化合物是制备卡宾的主要原料。从醛或羰基化合物很容易得到重氮化合物。在 Bamford Stevens 反应里, 醛或酮的对甲苯磺酰肼衍生物脱掉 Ts^- , 形成相应的重氮化合物。

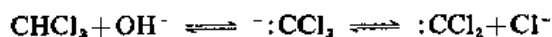


① 一般, :CCl_2 是有选择性的, 特别是在环加成中选择性更强, 因而在合成工作中是有用的。

从胺开始,许多亚硝基胺为重氮化合物提供了适合的原料。重氮甲烷,最普通是通过碱处理N-亚硝基-N-甲基对甲苯磺酰胺制备的。



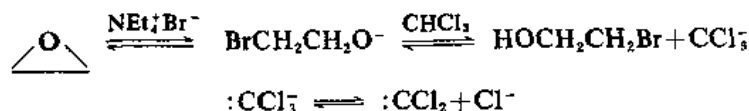
α -退减的最普通的例子是用碱处理卤仿,形成卡宾。例如,氯仿碱性水解形成甲酸或一氧化碳和HCl,反应是通过 α -退减,形成二氯卡宾作为中间体完成的⁽²²⁾。



这个反应历程是通过多方面理解到的。当氯仿和碱性D₂O混合在一起时,重氢很快地就结合上去⁽²³⁾,这就论证了在反应过程里,发生了氢提取。再有,二氯甲烷和四氯化碳对碱没有氯仿对碱活泼;这里,四氯化碳没有可以提取的质子,二氯甲烷不能稳定化负电荷,并且可能经历的是缓慢的S_N2反应。二氯卡宾作为中间体,还通过捕集实验得到了证明。浓度0.16M NaCl降低水解速度约15%(α -退减的逆反应造成的)⁽²⁴⁾。而相应浓度的惰性盐,如高氯酸钠、硝酸钠或氟化钠,对反应速度没有能够检定得到的影响。在溴化钠或碘化钠存在时,则速度降低得更多,并且溴和碘结合到原料卤仿中去。

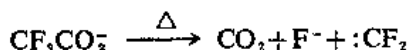
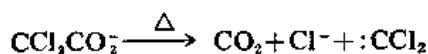
三卤甲基负离子和二卤卡宾的稳定性和卤素的电负性是密切关联的。卤素的电负性越大,三卤甲基负离子和二卤卡宾的稳定性越高;作为即将离去的基团,氟最难脱掉。这些情况导致卡宾形成的速度的次序是二氟碘甲烷最快,三氟甲烷最慢。

以氯仿为原料的另外一个方法是使之与环氧乙烷和微量的溴化物作用,通过一系列的平衡,形成二氯卡宾。

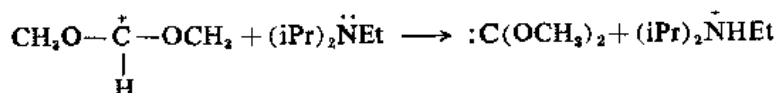


在150°C,全部反应进行得很平稳,并且是可逆的⁽²⁵⁾。

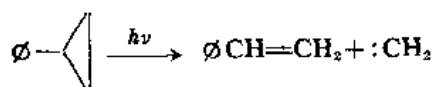
得到三卤甲基负离子的另外一个途径是通过三卤乙酸的碱脱羧。因此,通过这个反应也可以制备二卤卡宾⁽²⁶⁾。

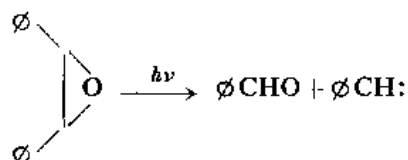


一个新颖的生成卡宾的方法是通过碳正离子中间体的 α -退减。例如,用非亲核性的碱二异丙基乙胺处理稳定的碳正离子氟硼酸二甲氧基甲酯,得到二甲氧基卡宾⁽²⁷⁾。



近年来,先退减形成卡宾的例子也曾见诸报导⁽²⁸⁾。

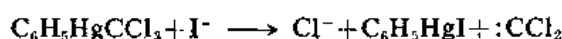




某些三卤甲基汞衍生物⁽²⁹⁾在缓和条件下(例如,在回流的苯中)分解,形成二卤卡宾。因此,它们是制备卡宾的有用的原料。



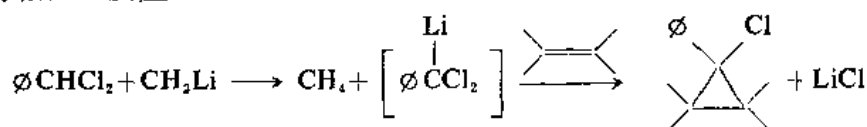
反应形成卡宾的速度与浓度以及捕集物的性质无关,因此,这里形成了游离的卡宾。另外,用碘离子分解出汞化合物,也能形成二氯卡宾。



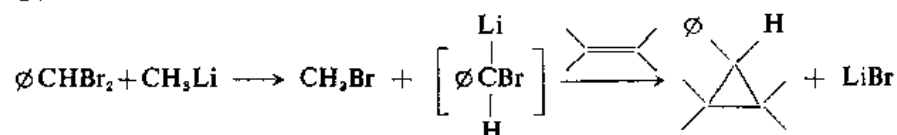
用强碱如甲基锂、脱卤素时常是制取卡宾的有效的方法,就连温度在 0°C 以下,也是有效的。例如,三氯溴甲烷和丁基锂在烯烃存在的情况下作用,形成二氯环丙烷,产率 90%⁽³⁰⁾。

但是,在强碱如烷基锂的作用下,在许多反应里,并没有游离的卡宾存在。用烷基锂催化烷基卤化物的 α -脱卤反应,可以通过两条截然不同的途径进行。烷基锂,可以作为一个碱来脱掉质子,另外也可以发生金属与卤素交换。碘和溴衍生物按交换的途径进行反应,这就和烷基锂作为碱形成的卡宾不同:

烷基钾作为碱发生反应:



锂与卤素交换:



在碱催化的低温脱卤中,反应是通过金属与卤交换的历程进行的⁽³¹⁾。这种中间传递试剂叫作卡宾化物。这种传递的一个特别清楚的例子是三氯甲基锂,这个化合物在溶液里于 -80°C 以下是稳定的,在 -100°C 和环己烯作用,形成 7,7-二氯原薈烷(图 10.6)⁽³²⁾。



图 10-6

最后,在 -78°C 曾经离析到过某些卤锂化合物,在烯烃存在的情况下,它们的分解速度就被提高,这表明此二者之间在直接发生反应⁽³³⁾。

除了光分解和热分解以外,重氮化合物很容易被铜或铜盐所分解。但是,有足够的证据表明铜催化的反应不是通过游离的卡宾中间体进行的。在苯乙烯存在的情况下,使用光学活性铜络合物来制取羧酯基卡宾时,铜保持作为卡宾络合物的一部分。环加成产品光学活性(不对称诱导)达 6%⁽³⁴⁾。这表明铜络合物是环加成的过渡状态的关键部分(图 10.7)。

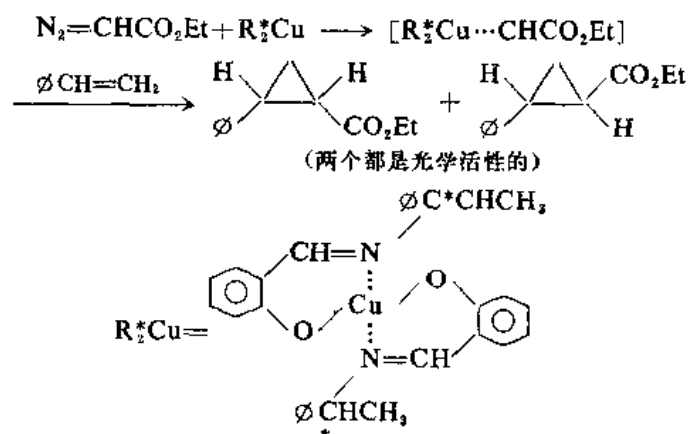


图 10.7

其他金属, 如 Zn, Mg, Al, 以及 Sn, Fe, Pd, Cd, Cr, In, Ir, Mo, W 和 Mn 等, 均曾应用于卡宾和卡宾化物的反应。其中有机锌卡宾化物是一个立体专一性的, 缓和的环丙烷化试剂 (Smith-Simmons 反应)。在 Smith-Simmons 反应里, 烯烃与二碘甲烷和锌铜齐作用, 形成环丙烷衍生物; 反应是通过传递进行的, 而没有游离的卡宾⁽³⁵⁾。

其他, 如卡宾环退减, 同时形成稳定的芳香化合物, 时常也是有效的方法⁽³⁶⁾。例如, 某些桥连 [10] 轮烯, 如图 10.8B 所示的, 很容易分解为萘和卡宾⁽³⁷⁾。加成物 (图 10.8B) 光解释放出卡宾, 同时形成菲⁽³⁸⁾。

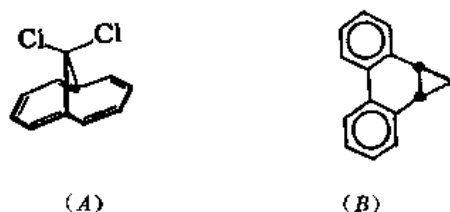


图 10.8

相似的, 环退减也可能涉及到中间体的传递。通过选择性的差别, 时常可以区分反应的历程。被传递的中间体, 至少保留一个弱的键合; 因此, 比较不活泼, 对作用物的选择性比游离的卡宾强。例如, 苯并环庚三烯 (图 10.9) 在 400°C 给予萘和甲基萘。

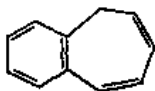


图 10.9

通常, 卡宾没有区别地袭击苯和环己烷; 而在这个反应里, 只仅和苯作用, 形成甲苯⁽³⁹⁾。

V. 卡宾的反应

卡宾是典型的缺电子化合物。它们的反应以亲电性为特征。但是, 如果电子离域到空 p 轨道, 则其亲电性降低, 孤电子对的亲核性提高。这样, 卡宾的几种典型反应可例举如下:

(一) 和负离子的反应

例如,二氯卡宾很容易和卤离子结合,形成 CX_3^- , 然后接受质子, 形成卤仿⁽²⁶⁾。与中性分子(如水)作用, 形成溶剂化产品, 也是常见的。

(二) 对多重键的加成

卡宾对多重键的加成是非常重要的。这个反应不仅为合成具有功能团的环丙烷提供了简单而有效的方法, 而且其立体化学细则, 时常为透视卡宾的结构和了解反应的历程提供了条件。首先, 观察到加成的立体专一性(例如, 对顺式和反式 2-丁烯的加成), 一般认为这是单线态和对 π 电子对的协同反应的反映。观察到反应产物是顺式和反式产品的混合物(特别是等量的顺式和反式产品), 则考虑卡宾是三线态的, 在其中自旋反转和相继地关环都比单键旋转慢。其次, 如果使用环烯, 则只得到顺式双环 $[n, 1, 0]$ 烷烃。因此, 卡宾接近烯烃是同面过程, 而且是在烯烃的 π 平面里接近的。第三, 如果使用双环烯烃, 加成可以从分子的任何一边(外或内)进行; 如果卡宾的两个取代基不同, 就可以得到两种可能的产品(顺式和反式)。如果卡宾比较容易从一边接近反应物, 则反应称为是“区域选择物”。但是, 有关的例证, 报导的也还只有几种, 因而, 普遍的规律还须要进一步了解。

卡宾和 $C=N$, $C=P$, $N=N$ 等双键也能发生加成反应。例如, 二氯卡宾加成到重氮化合物(图 10.10A)形成烯烃 B(图 10.10)⁽⁴⁰⁾。

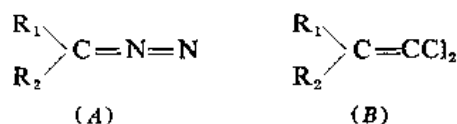


图 10.10

卡宾袭击 Wittig 试剂(磷依律德)(图 10.11), 形成烯烃, 也曾见诸报导⁽⁴¹⁾。



图 10.11

对 $N=N$ 双键加成, 并不形成二氮杂环丙烷; 用偶氮二甲酸酯(图 10.12A)捕集卡宾, 形成重排产品(B)(图 10.12B)⁽⁴²⁾。

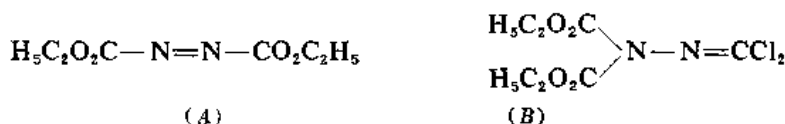


图 10.12

卡宾对苯加成比较罕见; 但是双三氟甲基卡宾对六氟苯加成, 形成 7, 7-双三氟甲基六氟环庚三烯(图 10.13A)或 7, 7-双三氟甲基六氟原薈二烯(图 10.13B)⁽⁴³⁾。



图 10.13

卡宾也能对三键加成。例如, 二氯卡宾对三键加成形成环丙烯酮⁽⁴⁴⁾。

(三) 对单键的袭击

卡宾对单键的袭击是常见的。在没有适当的作用物存在的情况下, 袭击可以发生在分子内

部;例如,3,3-二甲基丁酮腈衍生物(图 10.14A),在碱性乙醇中加热,形成环丙烷衍生物(B)(图 10.14),转化率 50%⁽⁴⁵⁾。



图 10.14

对碳氢键的袭击,可以有两种形式。氢提取形成游离基对是三线态卡宾经常发生的;协同插入是单线态的特征反应。但是对于这些的证明很少。例如⁽⁴⁶⁾二氯卡宾插入(+)-2-苯基丁烷的苄基 C—H 键,结果完全消旋,在这种情况下,排除了协同的袭击。另外,卡宾(从重氮甲烷光解生成的)插入反式-1,2-环戊二醇的二乙酸酯(图 10.15A),结果构型反转,产品的两个乙酸酯基在顺式位置(图 10.15B)。显然,反应涉及到 CH 键的后边的叶瓣(图 10.15C)。

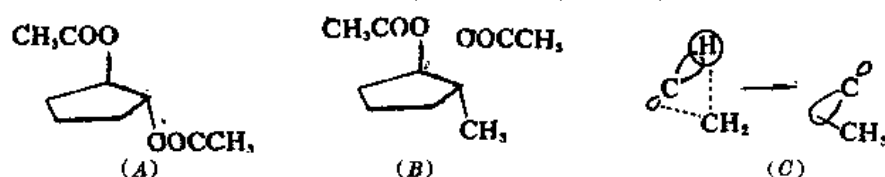
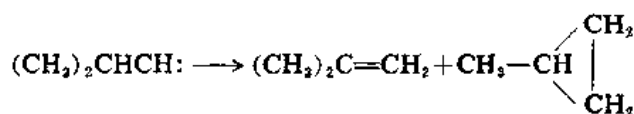


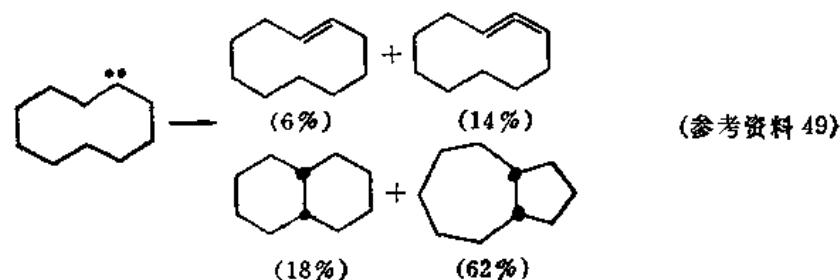
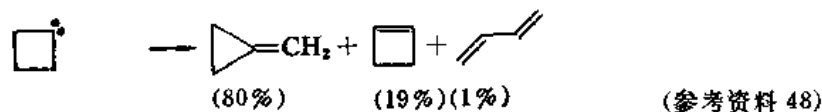
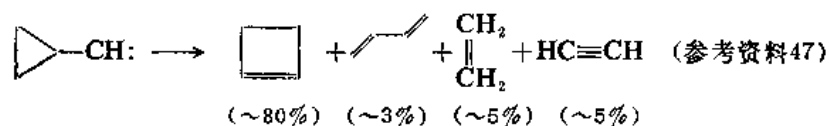
图 10.15

(四) 重排

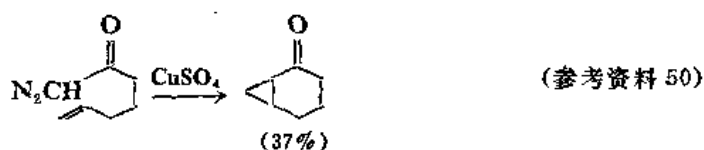
卡宾时常发生分子内部重排。重排是卡宾的典型反应的一种。和其他活泼中间体不同,单线卡宾重排,直接形成稳定的分子。例如,异丙基卡宾的分子内部 C—H 插入,形成异丁烯或甲基环丙烷。



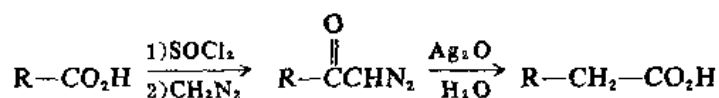
依据环的大小和实验条件,环状卡宾发生多种可能的重排。



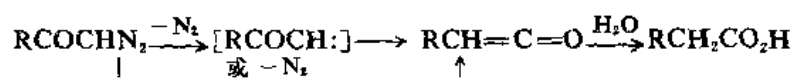
分子内部环加成在合成工作里是有应用价值的。



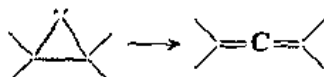
Arndt-Eistert 合成的核心 Wolff 重排也是卡宾重排。在这一系列反应中, 一个羧酸转变成为其高一级的同系物⁽⁵¹⁾。



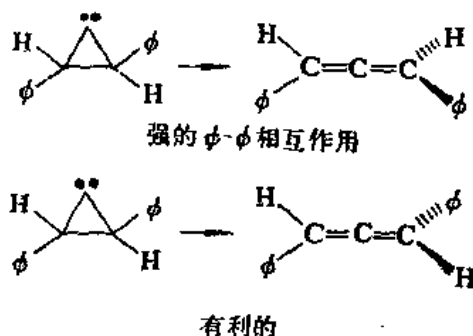
Wolff 重排, 一般认为是通过卡宾中间体重排为乙烯酮衍生物。但是, 通过捕集实验有力地证明了乙烯酮中间体的存在, 而卡宾中间体则缺乏充分的证明。重排协同脱氮也似是有可能的⁽⁵²⁾。



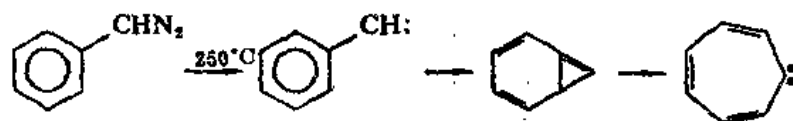
环丙又很容易开环, 形成丙二烯。



饶有兴趣的是: 使用光学活性环丙烷作用物, 给予光学活性丙二烯, 反应具有高度的立体选择性。这种重排, 考虑是顺旋开环。但是, 这里可能有两种顺旋开环, 导致两种不同的对映体。可以预计开环按非键张力最小的途径进行⁽⁵³⁾。



最后, 芳基卡宾在溶液中虽然不倾向于重排, 但是在气相加热则发生重排⁽⁵⁴⁾。



(五) 二聚

在溶液中进行反应, 卡宾几乎不发生二聚; 这里, 卡宾的浓度很小, 两个分子相遇以前, 已然和作用物发生反应, 或者分子内部发生反应, 形成了新的产品。但是, 在闪光分解、或者温热的惰性模床的条件下, 则二聚产品是常见的。

VI. 卡宾络合物⁽⁵⁵⁾

另外一种情况是被某些金属所稳定化。许多羰基金属是已知的, 可以设想许多金属可以与

卡宾键合。Fischer 和 Maasböl⁽⁵⁶⁾发现相继地用甲基锂、酸和重氮甲烷处理六羰基钨, 给予化合物 $W(CO)_5(MeCOMe)$, 后者的红外谱没有羰基的吸收峰; 他们认为所得到的化合物是甲基甲氧基卡宾的五羰基钨络合物。X-射线衍射测定⁽⁵⁷⁾表明其结构应如下所示(图 10.16)。

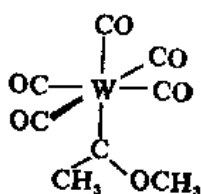


图 10.16

连很清楚地只包含四价碳原子的化合物如图 10.17 所示的也考虑是卡宾络合物⁽⁵⁸⁾。

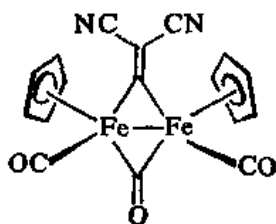


图 10.17

在某些方面, 卡宾络合物呈现游离的卡宾的反应的形象。例如, 羰基铬络合物(图 10.18A)与 E-丁烯酸甲酯(图 10.18B)作用, 形成环丙烷衍生物(图 10.18C)⁽⁵⁹⁾。

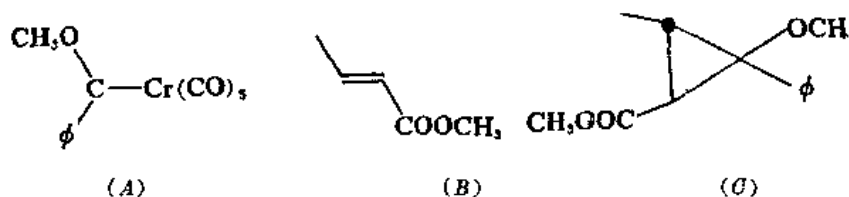


图 10.18

相应的钨络合物与 Wittig 试剂(图 10.19A)作用形成乙烯醚(图 10.19B)⁽⁶⁰⁾。

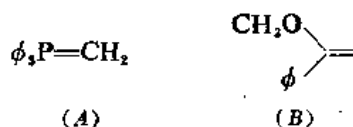


图 10.19

在丁烯-2存在的情况下, 用四氟硼酸处理五茂二羰基卡宾铁, 得到二甲基环丙烷⁽⁶¹⁾。

在所有这些反应里, 似乎都没有涉及到游离的卡宾。铬、钼和钨的络合物(图 10.20)都立体有择地给予卡宾配位到烯烃上; 如果使用烯烃的混合物, 不同的金属给予不同的产品比例。

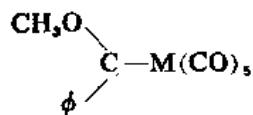


图 10.20

显然, 卡宾并没有游离出来, 而只是传递⁽⁶²⁾。前边提到过的 Smith-Simmons 试剂(CH_2I_2 , $Zn-Cu$)的情况也是相似的。

VII. 卡 炔

卡炔(或称甲炔, CH)是甲烷闪光分解的产物。其消失速度可以通过吸收光谱进行研究。

乙炔是在闪光以后立即形成的主要产品。卡炔可以与甲烷作用, 形成乙烯和氢原子, 后者最后结合形成分子氢。这些反应是通过以下事实证明的: 甲烷和四重氢甲烷形成乙烯和一、三和四重氢乙烯, 但是没有二重氢乙烯⁽⁶³⁾。

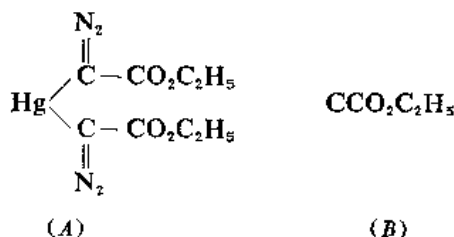


图 10.21

Strausz 光解汞二重氮乙酸酯(图 10.21A), 得到了羧酯基卡炔(图 10.21B)⁽⁶⁴⁾。

反应在惰性模床中, 在 77K, 产生的 esr 信号, 只能用双线卡炔来解释。

羧酯基卡炔的反应包括加成(或插入)和提取, 依次地进行。与环己烯加成主要形成内型产品(图 10.22A); 而在同样反应条件下, 卡宾主要形成外型差向异构体(图 10.22B)。



图 10.22

加成具有高度的立体专一性; 反式-2-丁烯只给予(A)(图 10.23), 顺式-2-丁烯只给予(B)和(C)(图 10.23)⁽⁶⁵⁾。

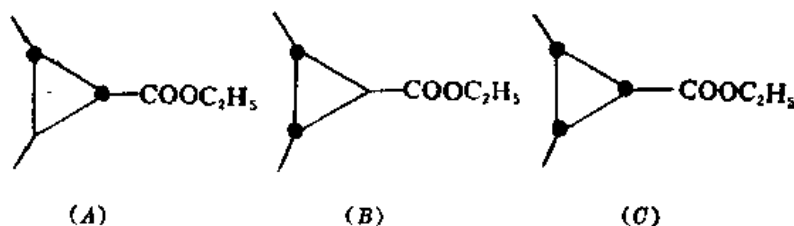


图 10.23

VIII. 硅依啉和有关中间体⁽⁶⁶⁾

比较二氯卡宾和氯化铅的稳定性, 可以看出第四族两价化合物的稳定次序表明二氯硅依啉[或称二氯甲硅(silylene)]在其中占一个中间的位置⁽⁶⁷⁾。二氟硅依啉⁽⁶⁸⁾确实没有二氟卡宾活泼。使四氟硅烷在 1150°C 通过元素硅就能生成二氟硅依啉⁽⁶⁸⁾。

在室温, 在 0.1 托压力, 二氟硅依啉的半衰期为 150 秒, 键角 101°。显然, 在这个化合物中, 硅的轨道有很大的 p 的性质⁽⁷⁰⁾。红外低温模床研究结果表明二氯硅依啉的键角为 120°⁽⁷¹⁾。二氯

锗依啉、二氯化锡、氯化铅也是一样⁽⁷²⁾。

二氟硅依啉可以插入碳氟键, 例如, 与六氟苯作用, 形成三氟甲硅基五氟苯(图 10. 24)。

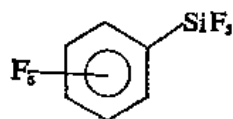


图 10. 24

与苯作用, 发生 1, 4-加成, 形成如图 10. 25 所示的产品, 其中 $n=2\sim8$; 显然, C—Si 键容易发生进一步的插入反应⁽⁷³⁾。

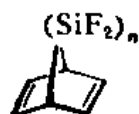


图 10. 25

与丁二烯-1, 3, 也发生相似的 1, 4-加成⁽⁷³⁾。但是, 如果在丁二烯-1, 3 存在的情况下, 生成痕迹量的硅依啉, 可以离析到二氟硅杂环戊烯(图 10. 26)⁽⁷⁴⁾。

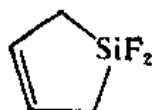


图 10. 26

由于氧不影响产率, 这个中间体可能是单线态的。

硅依啉与乙烯作用, 形成四氟二硅杂环丁烷(图 10. 27)⁽⁷⁵⁾。

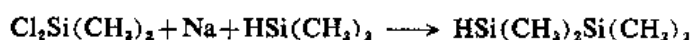


图 10. 27

二甲硅烷的歧化反应可能就是通过硅依啉进行的。例如, 全重氢乙硅烷和甲基甲硅烷的混合物, 在 375°C , 给予四重氢甲硅烷和 $\text{SiHD}_2\text{SiH}_2\text{CH}_3$ ⁽⁷⁶⁾。

低温模床光解甲硅烷, 生成一些硅依啉(和一些 SiH); 红外谱证明其结构是弯曲的单线的⁽⁷⁷⁾。

事实上, 二甲基硅依啉是这族化合物中最先发现的一个⁽⁷⁸⁾。二氯二甲基甲硅烷与钠蒸气和三甲基甲硅烷作用, 只形成五甲基乙硅烷。



1, 4, 5, 6-四苯基-7, 7-二甲基硅杂苯并原冰片二烯(图 10. 28A)与二苯乙炔作用, 形成产品(B)和(C)(图 10. 28), 这也表明反应可能是通过中间体二甲基硅依啉进行的。

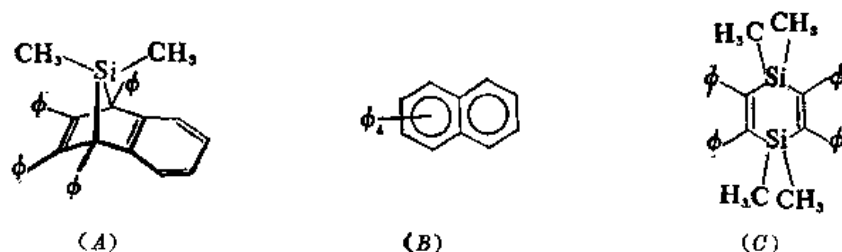


图 10.28

在反应过程里,可能二甲基硅依啉和二苯乙炔作用,形成硅杂环丙烯衍生物(图 10.29),然后,后者歧化,转变为(C)(图 10.28)。

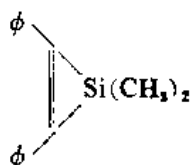


图 10.29

在 1,1,2,2-四甲基-1,2-二甲氧基乙硅烷(图 10.30A)歧化形成二甲基二甲氧基甲硅烷(图 10.30B)和(C)(图 10.30)的反应里,也涉及到了二甲基硅依啉⁽⁷⁹⁾。

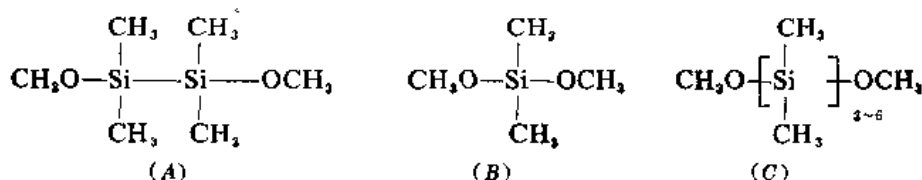


图 10.30

在反应混合物的质谱中可以观察到形成的中间体;用乙炔可以捕集二甲基硅依啉,得到 Si, Si-四甲基-1,4-二硅杂环己二烯(图 10.31)。

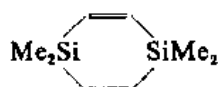


图 10.31

没有迹象表明硅依啉加成到双键上形成硅杂环丙烷。二苯基二氯硅烷和金属锂在四氢呋喃中在纯的环己烯存在的情况下反应,形成八苯基环丁硅烷,但是没有硅杂环丙烷。

有少数稳定的金属-硅依啉络合物的例子曾见诸报导,例如,图 10.32A 所示的铂-硅依啉络合物就是其中的一个。后者络合物与二苯乙炔的反应表明硅原子是缺电子的(图 10.32B)⁽⁸⁰⁾。

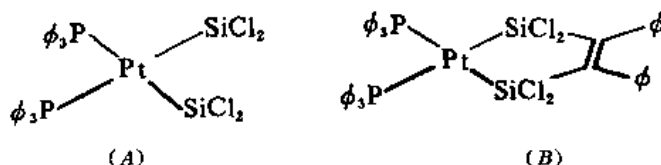


图 10.32

某些不稳定的五羰基锗依啉络合物和锡依啉络合物也是已知的⁽⁸¹⁾。

其他第四族元素在两价状态的卡宾性质知道得很少。三氯锗烷在乙醚中与 1,3-丁二烯作用,形成 Ge, Ge-二氯锗杂环戊烯(图 10.33A)⁽⁸²⁾。二氟化锗和二碘化锗是稳定的,至少在气相

是稳定的;后者在某些情况下,可以插入 C—I 键,可以和三键和磷(如三苯基磷)作用,分别形成加成产品(B)和(C)(图 10.33)。

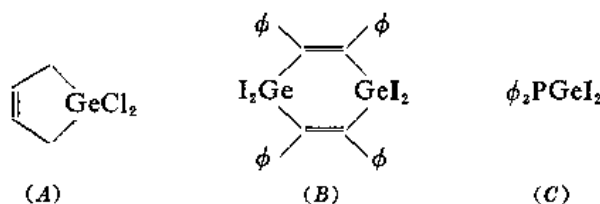


图 10.33

卡宾的远亲同系物一氟化硼也曾见诸报导,三氟化硼与元素硼在高温反应形成一氟化硼;但是,对于这个化合物了解得还很少⁽⁵³⁾。

参 考 资 料

- (1) A. Geuther, *Ann. Chem.*, **123**, 121(1862).
- (2) G. Herzberg, *Proc. Roy. Soc.*, **A262**, 291(1961).
- (3) G. Herzberg and J. W. C. Johns, *J. Chem. Phys.*, **54**, 2276(1971).
- (4) J. A. Schellman, *J. Chem. Phys.*, **58**, 2882(1973).
- (5) H. M. Frey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1024(1972).
- (6) W. L. Hase, R. J. Phillips, and J. W. Simons, *Chem. Phys. Lett.*, **12**, 161(1971).
- (7) M. J. S. Dewar, R. C. Haddon and P. K. Weiner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 253(1974).
- (8) A. M. Trozzolo, R. W. Murray, and E. Wasserman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4990(1962).
- (9) E. Wasserman, R. W. Murray, W. A. Yager, A. M. Trozzolo, and G. Smolinsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 5076 (1967).
- (10) A. M. Trozzolo, R. W. Murray, G. Smolinsky, W. A. Yager, and E. Wasserman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2526(1963).
- (11) A. M. Trozzolo, E. Wasserman, and W. A. Yager, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 129(1965).
- (12) R. C. Woodworth and P. S. Skell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 3383(1958).
- (13) R. Hoffman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 1475(1968).
- (14) W. Kirmse and M. Buschhof, *Ber.*, **102**, 1098(1969).
- (15) W. von E. Doering and H. Prinzbach, *Tetrahedron*, **6**, 24(1959).
- (16) B. M. Herzog and R. W. Carr, Jr., *J. Phys. Chem.*, **71**, 2688(1967).
- (17) R. A. Moss in "Carbenes", Vol. 1, M. Jones Jr., and R. A. Moss, Eds., Wiley, New York, 1973, PP 153 ff.
- (18) D. F. Ring and B. S. Rabinovitch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 4285 (1966).
- (19) D. F. Ring and B. S. Rabinovitch, *Can. J. Chem.*, **46**, 2435(1968).
- (20) S. Y. Ho and W. A. Noyes, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 5091(1967).
- (21) D. Seyferth and Y. M. Cheng, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 6763(1973).
- (22) J. Hine, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2438(1950).
- (23) Y. Sakamoto, *J. Chem. Soc. Jap.*, **57**, 1169(1936); *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **11**, 627(1936).
- (24) J. Hine, and A. M. Dowell, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 2688(1954).
- (25) (a) F. Nerdel and J. Buddrus, *Tetrahedron Lett.*, 3585(1965); J. Buddrus, *Angew. Chem., Int.*

Ed. Engl., 11, 1041(1972).

- (26) J. Hine, "Divalent Carbon", Ronald Press, New York, 1964.
- (27) R. A. Olofson, S. W. Walinsky, J. P. Marino, and J. L. Jernow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 6554(1968).
- (28) G. W. Griffin and N. R. Bertoniore, "Carbenes", vol 1, M. Jones, Jr., and A. Moss, Eds., Wiley, New York, 1973, PP. 305 ff.
- (29) D. Seyferth, *Accounts Chem. Res.*, **5**, 65(1972).
- (30) W. T. Miller and C. S. Y. Kim, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5008(1959).
- (31) (a) G. L. Closs and L. E. Closs, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 99(1963); (b) G. L. Closs and R. A. Moss, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 4042 (1964); (c) D. F. Hoeg, D. L. Lusk, and A. L. Crumbliss, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87** 4147(1965).
- (32) (a) W. T. Miller, and D. M. Whalen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2089 (1964); (b) G. L. Closs, and J. J. Coyle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4350(1962).
- (33) G. Köbrich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **6**, 41(1967).
- (34) H. Nozaki, H. Takaya, S. Moriuti, and R. Noyori, *Tetrahedron*, **24**, 3655(1968).
- (35) H. E. Simmons, and R. D. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4256(1959).
- (36) R. W. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **10**, 529(1971).
- (37) V. Rautenstrauch, H. J. Scholl, and E. Vogel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **7**, 288(1968).
- (38) D. B. Richardson, L. R. Durrett, J. M. Martin, W. E. Putnam, S. C. Slaymaker, and I. Dvoretzky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2763(1965).
- (39) M. Pomerantz, A. S. Ross, and G. W. Gruder, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 1403(1972).
- (40) H. Reimlinger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1**, 156(1962); *Ber.*, **97**, 339(1964).
- (41) Y. Ito, M. Okano, and R. Oda, *Tetrahedron*, **22**, 2615(1966).
- (42) D. Seyferth and H. M. Shih, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 2508(1972).
- (43) D. M. Gale, *J. Org. Chem.*, **33**, 2536(1968).
- (44) E. V. Dehmlow, *Tetrahedron Lett.*, 2317(1965).
- (45) L. Friedman, and H. Schechter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5512(1959).
- (46) V. Franzen, and Edens, *Ann.*, **729**, 33(1969).
- (47) J. A. Smith, H. Schechter, J. Bayless, and L. Friedman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 659(1965).
- (48) L. Friedman, and H. Schechter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1002(1960).
- (49) L. Friedman, and H. Schechter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3159(1961).
- (50) W. von E. Doering, et al., *Tetrahedron*, **21**, 25(1965); **23**, 3943(1967).
- (51) W. E. Bachmann and W. S. Struve, *Org. React.*, **1**, 38(1942).
- (52) J. Fenwick, G. Frater, K. Ogi, and O. P. Strausz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 124, 133(1973).
- (53) J. M. Walbrick, J. W. Wilson, and W. M. Johns, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 2895(1968).
- (54) R. C. Joines, A. B. Turner, and W. M. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 7754(1969).
- (55) D. J. Cardin, B. Cetinkaya, and M. F. Lappert, *Chem. Rev.*, **72**, 545(1972).
- (56) E. O. Fischer and A. Maasböl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **3**, 580(1964).
- (57) O. S. Mills and A. D. Redhouse, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **4**, 1082(1965).
- (58) R. B. King, and M. S. Saran, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 1784(1972).

- (59) E. O. Fischer and K. H. Dötz, *Ber.*, **103**, 1273(1970).
- (60) C. P. Casey, and T. J. Burkhardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 6543(1972).
- (61) P. W. Jolly and R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 5044(1966).
- (62) K. H. Dötz, and E. O. Fischer, *Ber.*, **105**, 1356(1972).
- (63) W. Braun, J. R. McNesbY, and A. M. Bass, *Abstr.* 152 nd ACS meeting, 1966.
- (64) T. DoMinh, H. E. Gunning, and O. P. Strausz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 6785 (1967).
- (65) O. P. Strausz, T. DoMinh, and J. Font, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 1930(1968).
- (66) W. H. Atwell, and D. R. Weyenberg, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **8**, 469(1969).
- (67) J. L. Margrave, K. C. Sharp, and P. W. Wilson, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **26**, 1(1972).
- (68) (a) J. C. Thompson and J. L. Margrave, *Science*, **155**, 669(1967); (b) J. L. Margrave and P. W. Wilson, *Accounts Chem. Res.*, **4**, 145(1971).
- (69) P. L. Timms, R. A. Kent, T. C. Ehlert, and J. L. Margrave, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2824(1965).
- (70) V. M. Rao, R. F. Curl, P. L. Timms, and J. L. Margrave, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2557 (1965):
- (71) D. E. Milligan and M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.*, **49**, 1938(1968).
- (72) L. Andrews and D. L. Frederick, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 775(1970).
- (73) (a) J. C. Thompson and J. L. Margrave, *Inorg. Chem.*, **11**, 913(1972); (b) P. L. Timms, D. D. Stump, R. A. Kent, and J. L. Margrave, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 940(1966).
- (74) Y. N. Tang, G. P. Gennaro, and Y. Y. Su, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 4355(1972).
- (75) J. C. Thompson, J. L. Margrave, and P. L. Timms, *Chem. Commun.*, 566(1966).
- (76) P. Estacio, M. D. Sefcik, E. K. Chan, and M. A. Ring, *Inorg. Chem.*, **9**, 1068(1970).
- (77) D. E. Milligan, and M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.*, **52**, 2594(1970).
- (78) (a) P. S. Skell and E. J. Goldstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1442(1964); (b) O. M. Nefedov, and M. N. Manakov, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **3**, 226 (1964); (c) H. Gilman, S. G. Cottis, and W. H. Atwell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1596(1964).
- (79) W. H. Atwell, and D. R. Weyenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 3438(1968).
- (80) G. Schmid and H. J. Balk, *Ber.*, **103**, 2240(1970).
- (81) T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 7090(1971).
- (82) O. M. Nefedov, and M. N. Manakov, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **5**, 1021(1966).
- (83) *Chem. Eng. News*, **44**, 50(Sept. 19, 1966).

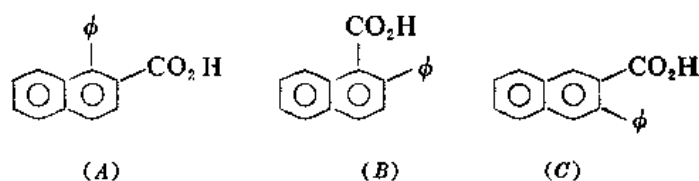


图 11.1

二邻取代卤代苯如 2-甲基-6-甲氧基溴代苯不和胺负离子发生反应⁽³⁾。溴苯和 2,6-二重氮溴苯混合物的竞争实验表明同位素效应为 5.5⁽⁴⁾。在六氢吡啶中, 用碱处理 α -和 β -氯、溴和碘代萘, 都得到同样的 α -和 β -萘基六氢吡啶⁽⁵⁾。

所有这些, 以及许多其他类似的反应, 都表明苯炔是对称的。其结构式如图 11.2 所示。

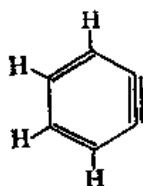


图 11.2

苯炔和其他芳炔, 在普通条件下, 都不曾离析到过, 但是在 8K, 及氩模床里, 曾经离析到过稳定的苯炔⁽⁶⁾, 在这种情况下可以观察其 ir 谱。另外, 曾经测定过短暂的苯炔的光谱⁽⁷⁾; 捕集实验, 可以捕集到苯炔。苯炔的稳定的固体络合物, π -苯炔二碘- μ -羰基镍二聚体(图 11.3A)^(8a)和 π -苯炔二(二苯基膦)六羰基三钌(图 11.3B)^(8b)都曾离析到过。

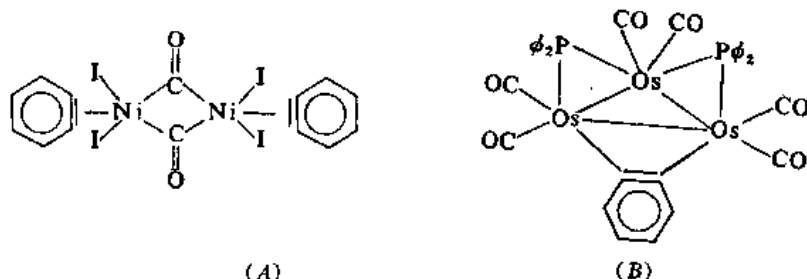


图 11.13

必须注意的是在形成苯炔以前, 可能形成了寿命更短的中间体, 在设计研究苯炔的性质的实验时, 必须排除它们的作用。例如, 邻苯重氮甲酸盐(图 11.4A)可以通过两性离子(B)(图 11.4)或其异构体(C)(图 11.4)形成苯炔。这样, 苯胺与(A)(图 11.3)作用形成对氨基偶氮苯(图 11.4D), 就是通过这些中间体之一形成的⁽⁹⁾。

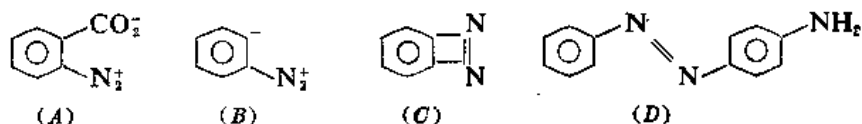
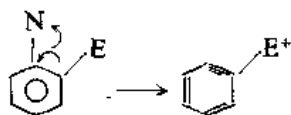


图 11.4

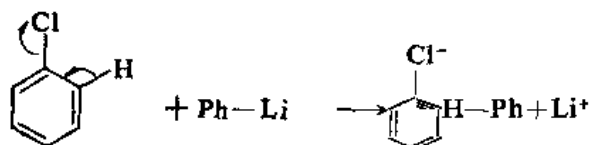
II. 苯炔的生成

在许多反应里, 苯炔是作为中间体存在的。但是在所有的例证里, 反应都是从邻位脱掉了一个电负性的基团和一个电正性的基团。

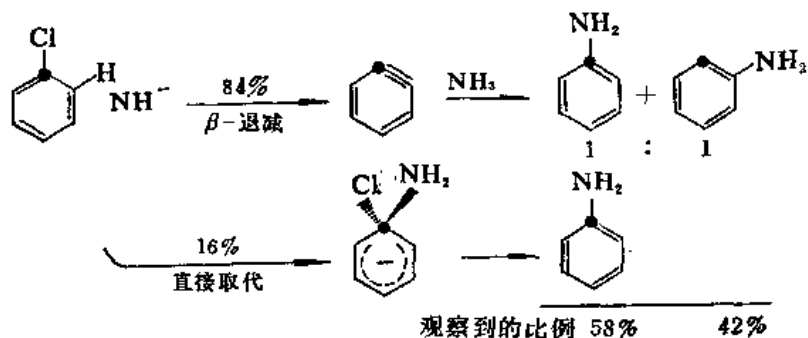


(一) 脱卤化氢

如前所述, 用强碱处理卤代芳烃, 通过 β -退减, 形成苯炔。反应是通过脱掉质子开始的。



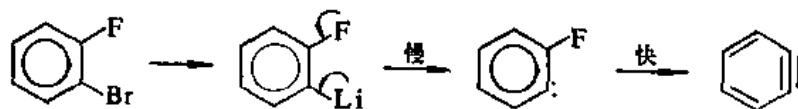
用烷基锂在 -30°C 处理卤代芳烃, 产率时常是很好的。在许多情况下(但不是用 KNH_2 作为碱), 氟化物比氯化物或碘化物容易被取代, 这表明脱掉卤素是在快步骤里发生的, 电负性的氟提高了邻位质子的酸性。另外, 直接取代可能也在与之竞争。



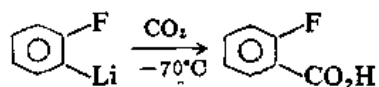
这里, 观察到的产品比例表明在氯苯和 MNH_2 的反应里, 直接取代占 16%。

(二) 邻卤代金属有机化合物

一个制备苯炔的很方便的方法是从邻二卤代芳香烃, 通过有机锂或有机镁化合物, 形成苯炔⁽¹⁰⁾。

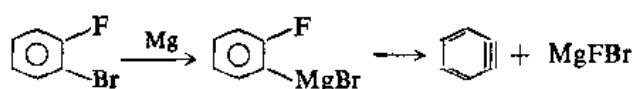


邻卤芳基锂在 -70°C 还比较稳定, 但加热到 -60°C 以上, 则分解为芳炔; 在 CO_2 存在的情况下, 形成邻卤代苯甲酸。



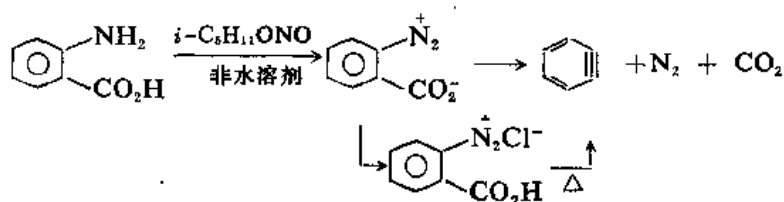
在这类反应里, 氟化合物比氯或溴化合物活泼; 因此, 金属碳键被卤素的电负性所减弱, 而脱掉卤

素是后继发生的。

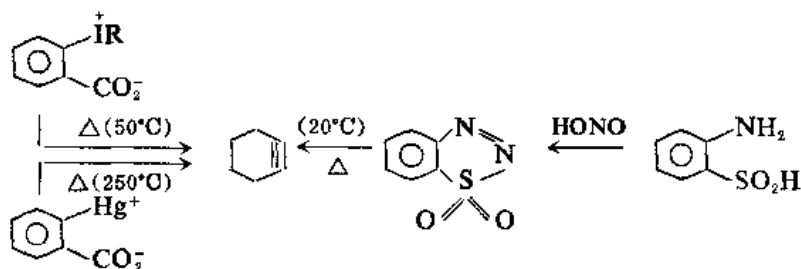


(三) 脱掉中性基团

热和光可以使两性离子(图 11. 4A)分解, 形成苯炔⁽¹¹⁾, 但是这个两性离子是爆炸性的物质。一个改进的方法是在很缓和的、非碱性的条件下产生苯炔: 在二氯甲烷中, 用亚硝酸异戊酯重氮化邻氨基苯甲酸⁽¹²⁾。

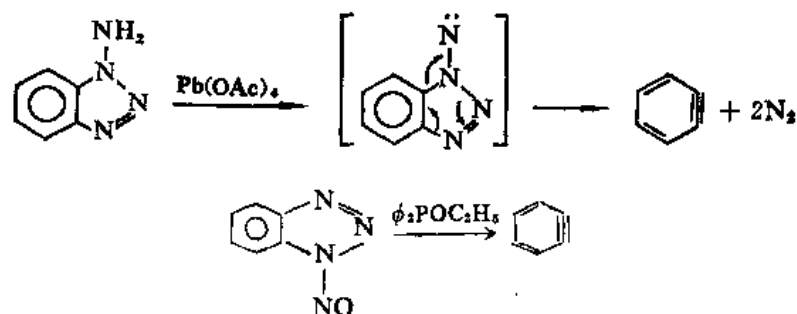


两性离子三价碘盐光解或热解, 形成芳炔⁽¹³⁾, 两性离子汞盐和苯并二氧化噻二唑⁽¹⁴⁾热解都形成芳炔。



(四) 环状化合物的分解

用四乙酸铅氧化苯并 1-氨基三唑⁽¹⁵⁾和用二苯基亚磷酸酯还原苯并 1-亚硝基三唑⁽¹⁶⁾都得到苯炔。



一个特别缓和的方法是: 在 0°C, 用四氢呋喃覆盖图 11. 5 所示的盐(湿的时候是稳定的), 使混合物温热至室温, 化合物分解, 形成苯炔⁽¹⁷⁾。

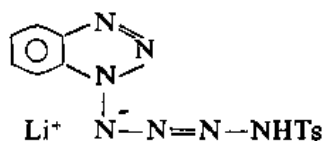
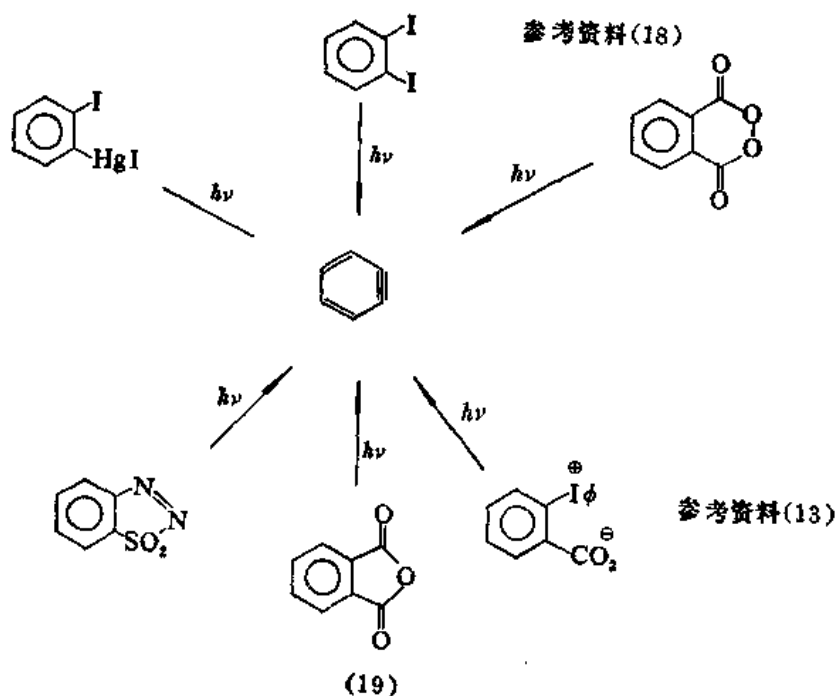


图11. 5

(五) 光解

用紫外光激发, 可以使许多化合物分解, 形成苯炔。下面是几个典型的例子。



(六) 热解

邻苯二甲酸酐⁽¹⁹⁾、苯并二氧化噻二唑⁽¹⁴⁾、邻二碘代苯等加热分解, 都能形成苯炔。

Ⅱ. 苯炔的结构

关于苯炔的结构, 可以设想有两种情况。首先, 如图 11.6 所示, 分子具有一个三键; 两个碳原子有 sp 杂化轨道。



图 11.6

这里, sp^2 杂化轨道和 sp 杂化轨道之间得到重叠则必须有很大的扭曲; 因此, 苯炔是非常活泼的。在另外一种结构里(图 11.7), 除了脱掉两个相邻的氢原子以外, 苯环基本上没有被扰乱。在相邻的 sp^2 杂化轨道之间必然有些重叠, 这样形成一个很弱的键, 这种情况和观察到的活泼性是一致的。



图 11.7

如果两个电子自旋是平行的, 则基态是三线态; 但是, 氢提取就是有也是罕见的, 因而苯炔的基态不是三线态⁽²⁰⁾。

至于苯炔的结构到底属于这两种情况的哪一种,倾向性的意见属于后者⁽²¹⁾, 红外光谱也表明苯炔应具备图 11.7 所示的结构⁽⁶⁾。

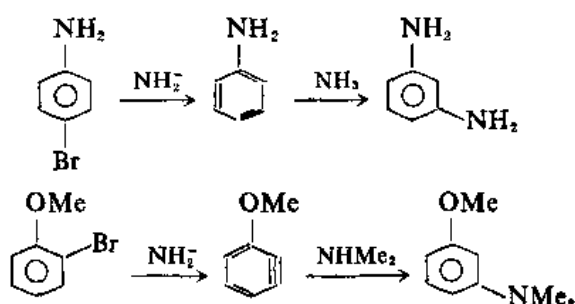
IV. 芳炔的反应

芳炔的反应不受生成芳炔的方法的影响, 不论芳炔的来源如何, 和同一个作用物的反应形成的产品是相同的。

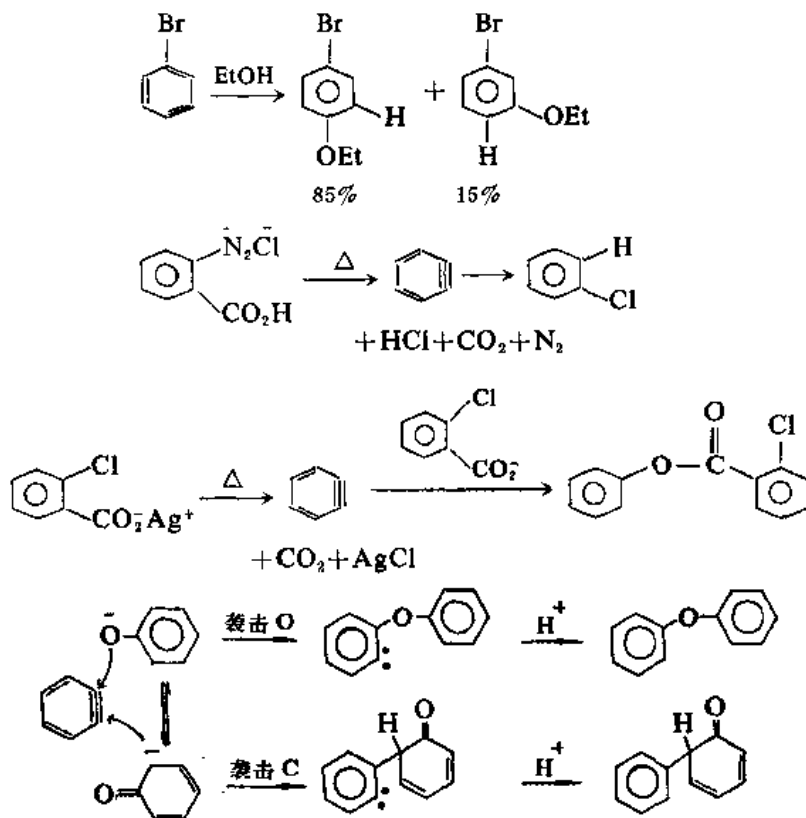
芳炔的反应总是涉及到对“三键”的加成, 从而在产品中恢复芳香性。芳炔的反应可以是极性的, 也可以是协同的环加成。

(一) 亲核加成

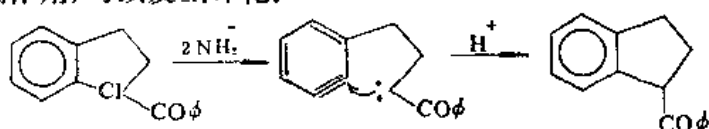
在液氨中制备芳炔, 则芳炔与氨加成, 形成氨基取代衍生物。如果芳香环上有取代基, 则取代基的定位效应发生作用。



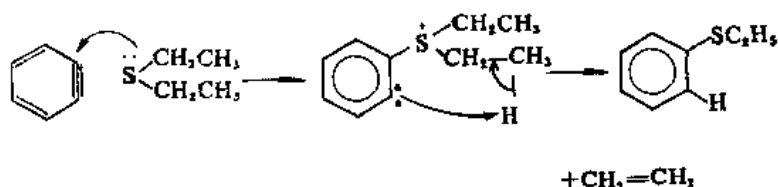
醇和醇化物⁽²²⁾, 烷基锂和芳基锂, 以及亲核试剂, 如羧酸银⁽²²⁾、卤离子⁽²³⁾、氰化物等, 都很容易加成到芳炔上。



与可以烯醇化的酮作用, 可以发生环化:



烷基硫化物也可以和芳炔加成。但是, 在使用强碱的情况下, 可能脱掉一个烷基, 形成烯烃⁽²⁴⁾。



如果芳炔有足够亲电性, 醚也与之发生相似的反应⁽²⁵⁾。例如, 四氯苯炔与乙醚作用, 形成四氯苯乙醚(图 11.8)和乙烯。

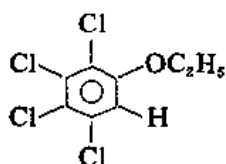
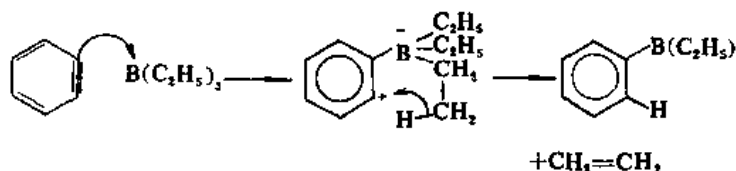


图 11.8

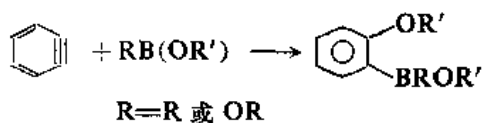
关于苯炔上取代基的定位效应也曾见诸报导⁽²⁶⁾。一般, 亲电子取代基引导亲核试剂到邻或对位; 而给电子取代基, 则引导它们到间位。

(二) 亲电加成

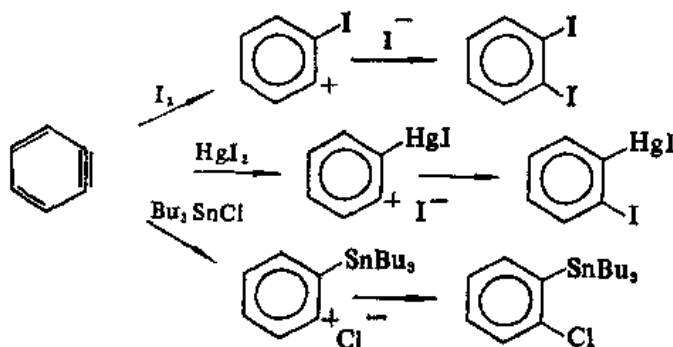
芳炔很容易和亲电试剂发生加成反应。三烷基硼烷是典型的 Lewis 酸, 与芳炔加成, 如果有 β -氢原子, 则相继地脱掉一分子的烯烃。



苯炔与硼酸酯或羟基硼酸酯作用, 形成邻烷氧基苯基硼酸酯^(27,28)。

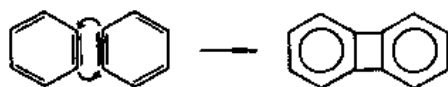


碘和汞、锡、硅的卤化物也是亲电试剂, 可以和芳炔加成。



(三) 环加成

芳炔可以发生二聚或三聚。例如, 苯炔二聚, 形成联苯撑。在气相二聚, 比速常数很高($k_2 \sim 10^8 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$); 活化熵, 正如为协同环加成所预期的, 是负的($\Delta S^\ddagger = -44 \text{ JK}^{-1}$)⁽²⁹⁾。



苯炔的三聚时常是一个重要的副反应。例如, 在四氢呋喃中制备溴化邻氟苯基镁时, 离析到苯并[9.10]菲(图 11.9), 产率 85%。

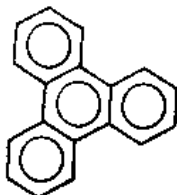


图 11.9

由于在这种情况下, 经常生成一些联苯撑, 因而曾经有人认为苯并[9.10]菲是由第三个分子与联苯撑结合形成的。但是, 把取代联苯撑加入到反应混合物中, 它并不结合到苯并[9.10]菲里去⁽³⁰⁾。另外一方面, 在已知的、稳定的 4, 4'-二甲基-2-氟-2'-碘联苯(图 11.10A)的 Grignard 衍生物存在的情况下, 生成苯炔, 则得到 2, 7-二甲基苯并[9.10]菲(图 11.10B)。这就表明反应中间体不是联苯撑, 而是联苯撑的 2-卤-2'-金属衍生物。在生成高度亲电性的苯炔的反应混合物中, 联苯撑可以被捕集, 但是形成的产品是桶烯, 如图 11.10C 所示, 而不是苯并[9.10]菲⁽³¹⁾。

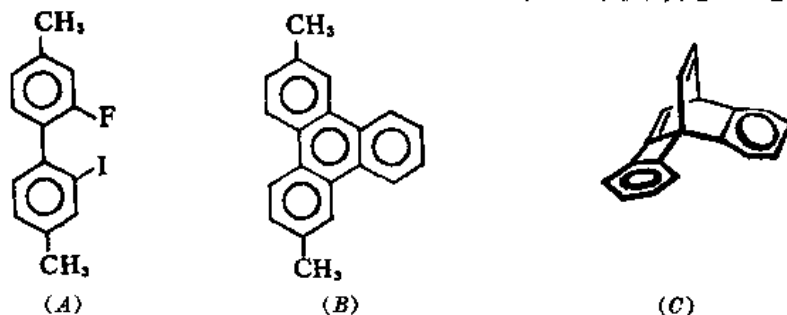
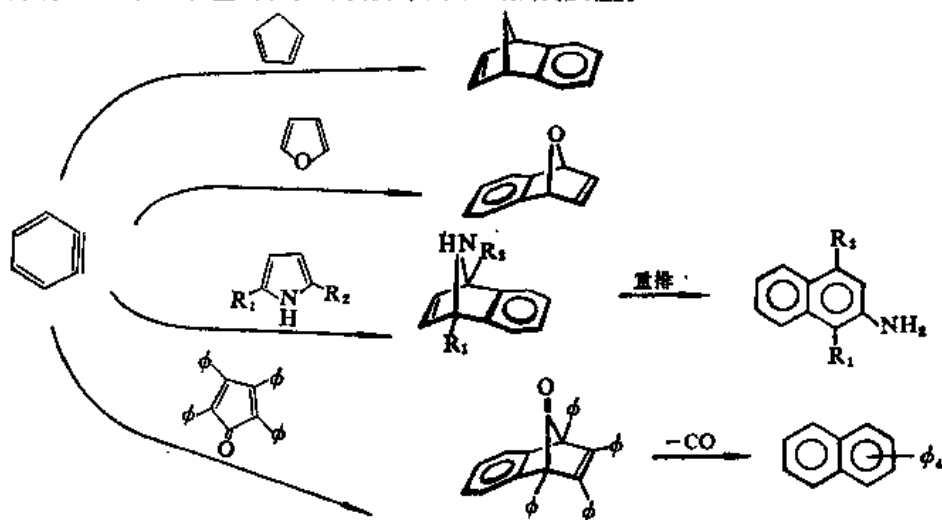


图 11.10

在 Diels-Alder 反应里, 芳炔表现为高度活泼的亲双烯体, 和大多数的 1,3-二烯, 如环戊二烯⁽³²⁾、呋喃、吡咯⁽³³⁾、四苯基环戊二烯酮等, 发生加成反应。



连苯⁽³⁴⁾和萘⁽³⁵⁾也很容易按照相似方式,被苯炔所袭击,分别形成苯并桶烯(图 11. 11A)和二苯并桶烯(图 11. 11B)。

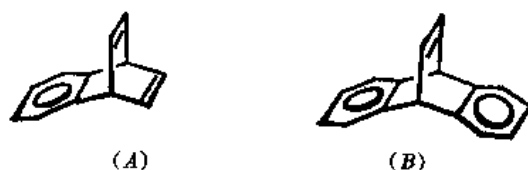


图 11. 11

苯炔与葱作用,形成色烯(trypticene)(图 11. 12A)和其异构体(B)(图 11. 12)。这是鉴定苯炔存在的一个标准反应。



图 11. 12

在这两种产品之中,色烯是主要产品;但是,和在中间的环上有吸电子取代基(如 CN)的取代葱作用,则苯炔与作用物的末端环相结合⁽³⁶⁾;和 1,4-二甲氧基葱作用,则苯炔结合到具有这些给电子取代基的末端环上去。这些都表明了苯炔的亲电性。另外,一个特殊的情况⁽³⁷⁾,在使用二苯基碘酸盐生成苯炔,则优先结合到含有两个甲氧基的末端环的现象没有那么显著。这种情况,可能是由于在反应过程中形成的碘苯与 1,4-二甲氧基末端环形成电荷传递络合物(图 11. 13),这样就降低了该环的活泼性。

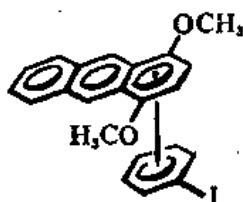
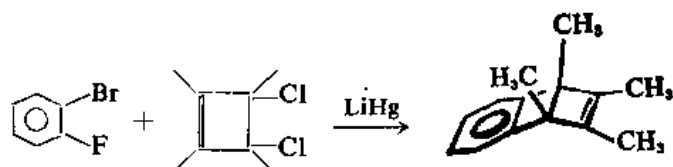
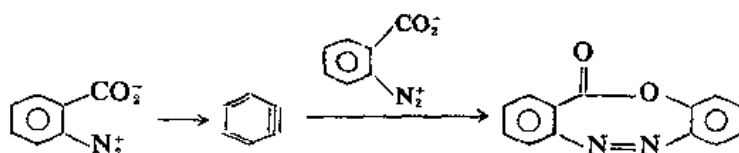


图 11. 13

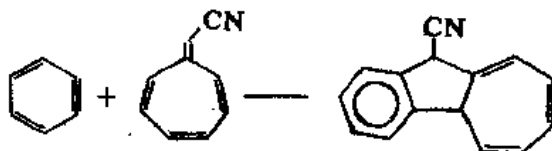
一个饶有兴趣的例子是邻溴氟苯和 3,4-二氯四甲基环丁烯与锂汞齐的反应,结果形成苯并四甲基双环[2.2.0]己二烯-2,5。这个产品显然是从苯炔和四甲基环丁二烯的 Diels-Alder 加成形成的⁽³⁸⁾。



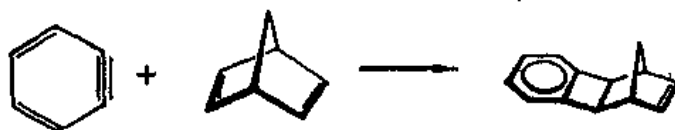
在[2+4]环加成以外,苯炔和比较长的共轭体系也可以发生环加成。例如,在邻苯重氮甲酸盐的热分解反应里,形成一些[2+6]环加成产品⁽³⁹⁾。



苯炔和8-氰基庚富烯作用, 给予[2+8]环加成产品, 蓝烃衍生物⁽⁴⁰⁾。



苯炔与简单的烯烃不发生环加成。而与具有张力的和连接着给电子基团的烯烃发生环加成。例如, 苯炔和原冰片二烯作用, 发生[2+2]加成, 形成四员环产品。



四氯苯炔与原冰片二烯作用, 形成(A)(图 11. 14)和少量的(B)(图 11. 14)⁽⁴¹⁾。

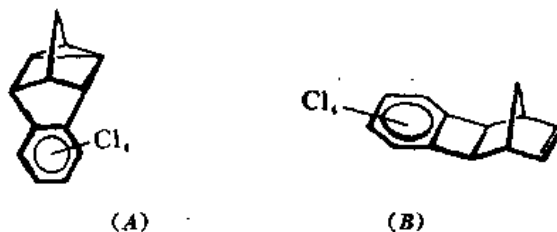


图 11. 14

相似地, 四氯苯炔与原冰片烯作用, 形成外加成产品(图 11. 15)⁽⁴¹⁾。



图 11. 15

邻苯重氮甲酸盐与3,3-二苯基环丙烯作用, 形成二苯并原冰片二烯。这个反应可能是通过两步加成完成的⁽⁴²⁾。



又如, 苯炔与乙烯醚和乙烯酯发生[2+2]环加成, 形成苯并环丁烷衍生物⁽⁴³⁾。

关于这种[2+2]环加成的历程, 反应的立体化学提供了启示。E-和Z-1-甲氧基丙烯加成到苯炔上, 给予顺式和反式环丁烯(图 11. 16A 和 B)⁽⁴⁴⁾。

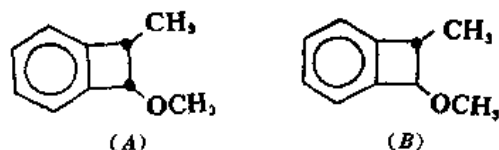


图 11. 16

其他的乙烯醚⁽⁴⁴⁾也给予相似的结果。这就揭示了反应是按两步历程进行的。而且在每一个例证里,都观察到一些倾向保留构型不变;因此,键旋转比关环快得不多。但是, [2+4] 环加成到 E, E-2, 4-己二烯上与此相反, 仅形成立体专一性的产品(图 11. 17)⁽⁴⁵⁾。

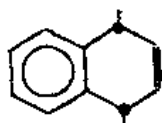


图 11. 17

有一些迹象表明允许键旋转的中间体是一个双游离基, 而不是两性离子。例如, 在 [2+2] 环加成到 E-环辛烯的反应里, 得到顺式和反式化合物(图 11. 18A 和 B); 但是, 没有观察到由 1, 2-氢转移, 跨环反应等, 对碳正离子反应典型的重排产品。在这个反应里, 也没有观察到对碳正离子反应典型的溶剂效应⁽⁴⁶⁾。

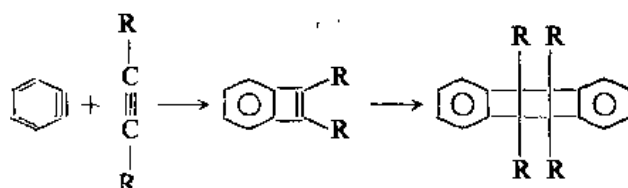


(A)

(B)

图 11. 18

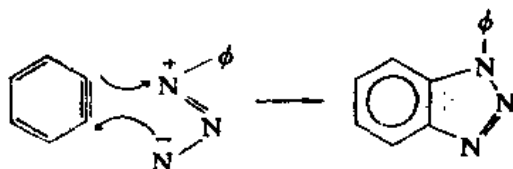
苯炔与炔烃发生相似的 [2+2] 加成, 形成环丁二烯衍生物, 然后二聚。



1, 3-偶极加成到苯炔上也是已知的。例如, 苯腈氧化物与苯炔环加成, 形成 5-苯基苯并噁唑。

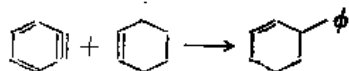


叠氮苯与苯炔作用, 形成苯并三唑⁽⁴⁷⁾。



(四) 其他

简单的烯烃和苯炔也能发生反应, 但是反应通过另外一种途径进行。例如, 环己烯与苯炔作用, 形成 3-苯基环己烯。



使用环己烯-1,2- d_2 只得到 2,3- d_2 产品(图 11. 19A), 没有 1,2- d_2 异构体(图 11. 19B); 这就排除了氢提取(图 11. 19C)作为中间步骤, 使人联想到烯过渡状态(图 11. 19D)⁽⁴⁸⁾。

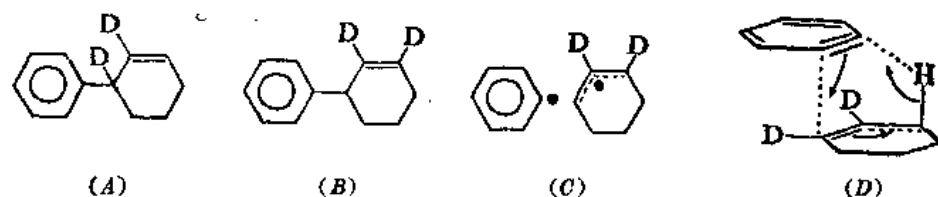
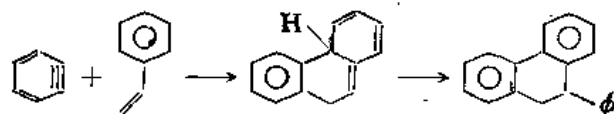


图 11. 19

另外一个比较复杂的情况是苯乙烯和苯炔的反应。在这个反应里, 首先通过[2+4]环加成, 形成一个环己烯环中间体, 然后后者与另一个分子苯炔作用, 形成 9-苯基-9,10-二氢菲⁽⁴⁹⁾。



V. 其他有关中间体

非苯和杂环芳香体系也能形成苯炔类似物。

环戊二烯负离子, 显然能生成苯炔类似物。例如, 重氮环戊二烯-2-甲酸钾在含有二环己撑-18-冠-6-醚(图 11. 20)和四苯基环戊二烯酮的苯溶液中加热, 在酸化以后, 可以得到一些四苯基苯并环戊烯⁽⁵⁰⁾。

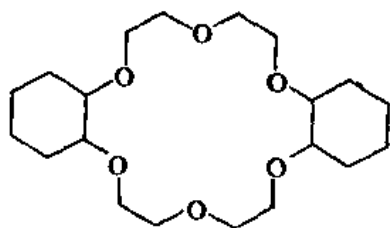
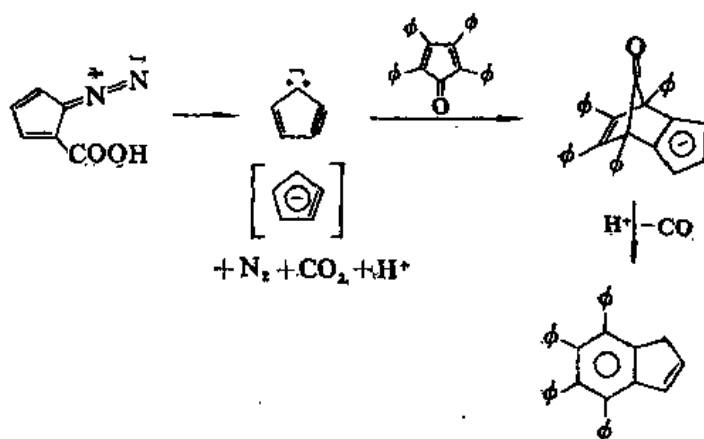
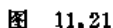


图 11. 20

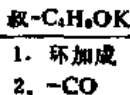


相似地, 氯代二茂铁与丁基锂作用, 形成的产品中有丁基二茂铁和联二茂铁⁽⁵¹⁾。如果使用 2-氯甲基二茂铁(图 11. 21A), 则得到几乎相等量的 2-和 3-正丁基甲基二茂铁(图 11. 21B)。用

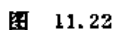
C) (52)



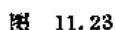
葦園(53)



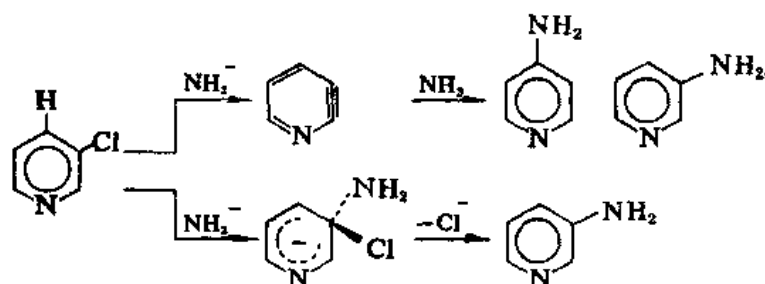
在, 分别形成环加成产品(图 11.22A 和 B)⁽⁵⁴⁾。



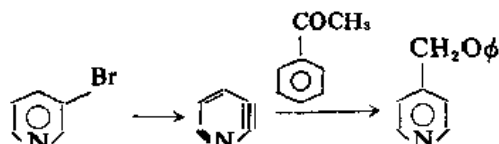
(图 11.23C)也可以被通常使用的捕集剂所捕集⁽⁵⁵⁾。



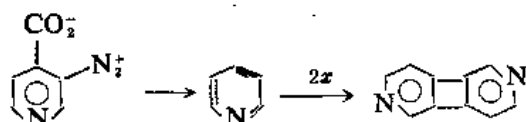
通过芳炔途径进行。



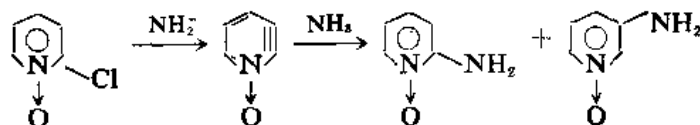
在含有苯乙酮的液氨中,用铷氨处理 3-溴吡啶,结果形成诸如 4-苯甲酰甲基吡啶⁽⁵⁷⁾。



闪光分解吡啶-3-重氮-4-羧酸酯除分解产品外,也得到一些二聚体,后者应该是由 3-吡啶炔形成的⁽⁵⁸⁾。



在液氨中,用钾氨处理 2-氯吡啶-N-氧化物,形成 2-和 3-氨基吡啶-N-氧化物⁽⁵⁹⁾。



参 考 资 料

- (1) (a) J. F. Bunnet, *J. Chem. Educ.*, **38**, 278 (1961); (b) G. Wittig, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **4**, 731(1965); (c) T. Kauffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **4**, 543(1965); (d) R. W. Hoffmann, "Dehydrobenzene and Cycloalkynes", Academic Press, New York, 1967; Fields in McManus, "Organic Reactive Intermediates", pp. 449~508, Academic Press, Inc., New York, 1973.
- (2) R. Huisgen and H. Rist, *Naturwiss.*, **41**, 358(1954).
- (3) R. A. Benkeser and W. E. Buting, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 3011(1952).
- (4) J. D. Roberts, D. A. Semenow, H. E. Simmons, and L. A. Carlsmith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 601(1956).
- (5) J. F. Bennett and T. K. Brotherton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 155, 6265(1956).
- (6) Chapman, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 6134(1973).
- (7) Berry, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3570(1962). By mass Spectroscopy, Fisher, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1018(1963); Berry, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2738(1964).
- (8) (a) E. W. Gowling, et al., *Chem. Commun.*, 21 (1968); (b) C. W. Bradford, et al., *Chem. Commun.*, 87(1972).
- (9) S. Yaroslavsky, *Chem. and Ind. (London)*, 765(1965).

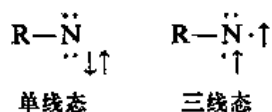
- (10) G. Wittig and L. Pohmer, *Ber.*, **89**, 1334(1956).
- (11) R. S. Berry, G. N. Spokes, and R. M. Stiles, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5240(1960); **84**, 3570 (1962); (b) M. Stiles, R. G. Miller, and U. Burckhardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1792 (1963).
- (12) L. Friedman and F. M. Logullo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1549(1963).
- (13) E. Le Goff, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3786(1962).
- (14) G. Wittig and R. W. Hoffmann, *Ber.*, **95**, 2718(1962).
- (15) C. D. Campbell and C. W. Rees, *Proc. Chem. Soc.*, 296 (1964); *J. Chem. Soc. (c)*, 742 (1969).
- (16) J. I. G. Cadogan and J. B. Thomson, *Chem. Commun.*, 770(1969).
- (17) M. Keating, M. E. Peek, C. W. Rees, and R. C. Storr, *J. Chem. Soc., Perkin 1*, 1315 (1972).
- (18) J. A. Kampmeier and E. Hoffmeister, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3787(1962).
- (19) E. K. Fields and S. Meyerson, *Chem. Commun.*, 474(1965).
- (20) T. Yonezawa, H. Konishi, and H. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 933(1969).
- (21) R. Huisgen, W. Mack, and L. Möbbius, *Tetrahedron*, **9**, 29(1960).
- (22) M. Stiles, R. C. Miller, and U. Burckhardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1792(1963).
- (23) R. W. Hoffmann, G. E. Vargas-Nunez, G. Guhn, and W. Sieber, *Ber.*, **98**, 2074(1965).
- (24) V. Franzen, H. I. Joschek, and C. Mertz, *Ann.*, 654(1962).
- (25) J. P. N. Brewer, H. Heaney, and J. M. Jablonski, *Tetrahedron Lett.*, 4455(1968).
- (26) (a) 参考资料 (22) 和 (23); (b) G. B. R. de Graff, H. J. den Hertog, and W. C. Melger, *Tetrahedron Lett.*, 693(1965); (c) E. R. Biehl, E. Nieh, and K. C. Hsu, *J. Org. Chem.*, **34**, 3595(1969).
- (27) 曾昭抡、董世华、张国敏, 武汉大学学报(自然科学版), (1), 112~5(1963)。
- (28) 曾昭抡、张国敏、董世华, 化学学报, **30**, 415(1964)。
- (29) M. E. Schafer, and R. S. Berry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4497(1965).
- (30) H. Heaney and P. Lees, *Tetrahedron Lett.*, 3049(1964).
- (31) H. Heaney, K. G. Mason, and J. M. Sketchley, *Tetrahedron Lett.*, 485(1970).
- (32) W. T. Ford, R. Radue, and J. A. Walker, *Chem. Commun.*, 966(1970).
- (33) E. Wolthuis, D. Vander Jagt, S. Mels, and A. De Boer, *J. Org. Chem.*, **30**, 190(1965).
- (34) J. P. N. Brewer and H. Heaney, *Tetrahedron Lett.*, 4709(1965).
- (35) R. G. Miller and M. Stiles, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1798(1963).
- (36) B. H. Klanderman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4649(1965).
- (37) B. H. Klanderman and T. R. Criswell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 510(1969).
- (38) D. T. Carty, *Tetrahedron Lett.*, 4753(1969).
- (39) T. Miwa, M. Kato, and T. Tamano, *Tetrahedron Lett.*, 2743(1968).
- (40) M. Oda and Y. Kitahara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 1920(1970).
- (41) (a) H. Heaney and J. M. Jablonski, *Tetrahedron Lett.*, 2733 (1967); (b) H. Heaney, J. M. Jablonski, K. G. Mason, and J. M. Sketchley, *J. Chem. Soc.*, (c), 3129(1971).
- (42) J. A. Berson and M. Pomerantz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3896(1964).
- (43) H. H. Wasserman and J. Solodar, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4002(1965).
- (44) (a) I. Tabushi, R. Oda, and K. Okazaki, *Tetrahedron Lett.*, 3743 (1968); (b) L. Friedman,

- R. J. Osiewicz, and P. W. Rabidau, *Tetrahedron Lett.*, 5735(1968); (c) H. H. Wasserman, A. J. Solodar, and L. S. Keller, *Tetrahedron Lett.*, 5579(1968).
- (45) (a) M. Jones and R. H. Levin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 6411 (1969); (b) R. W. Atkin and C. W. Rees, *Chem. Commun.*, 152(1969).
- (46) P. G. Gassman and H. P. Benecke, *Tetrahedron Lett.*, 1089(1969).
- (47) G. A. Reynolds, *J. Org. Chem.*, **29**, 3733(1964).
- (48) G. Ahlgren and B. Åkermarck, *Tetrahedron Lett.*, 3047(1970).
- (49) W. L. Dilling, *Tetrahedron Lett.*, 939(1966).
- (50) J. C. Martin and D. R. Bloch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 451(1971).
- (51) J. W. Huffman, L. H. Keith, and R. L. Asbury, *J. Org. Chem.*, **30**, 1600(1965).
- (52) J. W. Huffman and J. F. Cope, *J. Org. Chem.*, **36**, 4068(1971).
- (53) W. Tochtermann, K. Oppenländer, and U. Walter, *Ber.*, **97**, 1318, 1329(1964).
- (54) (a) A. Krebs, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **4**, 953(1965); (b) A. Krebs and D. Byrd, *Ann.*, **707**, 66(1967); (c) A. S. Lankey and M. A. Ogliaruso, *J. Org. Chem.*, **36**, 3339(1971).
- (55) (a) G. Schröder and J. F. M. Oth, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **6**, 414(1967); (b) R. J. Böttcher, H. Röttele, G. Schröder, and J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.*, 3935(1968).
- (56) T. Kauffmann and R. Wirthwein, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **10**, 20(1971).
- (57) R. Levine and W. W. Leake, *Science*, **121**, 780(1955).
- (58) J. M. Kramer and R. S. Berry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 1303(1971).
- (59) T. Kauffmann and R. Wirthwein, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **3**, 806(1964).

第十二章 乃 春

I. 引 言

乃春⁽¹⁾ $R-N$ 是卡宾的氮类似物。它非常活泼,以致在普通条件下是难以离析到的。在 4 K, 在模床中捕集,曾经离析到过烷基乃春⁽²⁾;在 77 K, 曾经捕集过芳基乃春⁽³⁾。NH 的基态是三线态;但是,乃春可以以两种形式单线态和三线态生成。



也正是由于乃春非常不稳定, 目前对于乃春的了解没有对卡宾的了解多。了解得比较多的只有几个系列, 那就是羰基乃春、芳基乃春以及氨基乃春等。

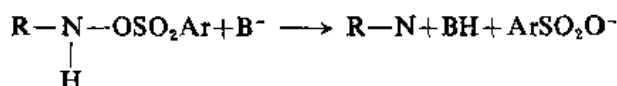
在本章将对这几个系列分别加以讨论。

II. 乃春的生成

生成乃春的两个主要方法和生成卡宾使用的方法相似。

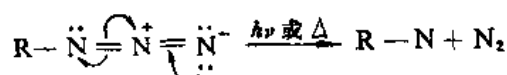
(一) α -退减

例如, 用碱处理苯磺酰羟胺, 则生成乃春。



(二) 叠氮化合物的分解

生成乃春最常用的方法是叠氮化合物的光分解或热裂解⁽⁴⁾。



光解 HN_3 , 形成没有取代的乃春 NH。

(三) 单键的裂解

光解或电荷分解 NH_3 或 N_2H_4 , 也能生成没有取代的乃春。

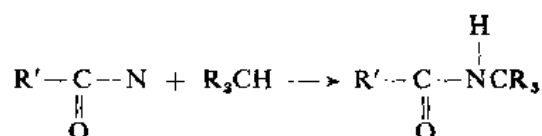
III. 乃春的反应

乃春的反应也和卡宾的相似。试图证明在反应里形成的乃春是游离的或者不是游离的是非常困难的。在许多反应里的乃春中间体, 可能不是游离的乃春。

乃春很容易发生插入、加成、重排、氢提取、二聚和歧化反应。

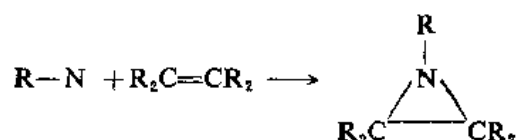
(一) 插入反应

乃春, 特别是羧酰基乃春和磺酰基乃春, 可以插入 C—H 和其他的键, 例如,



(二) 对 C=C 键的加成

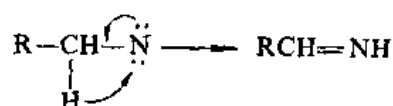
烷基乃春对双键环加成, 形成氮杂环丙烷衍生物。



酰基乃春最常发生这个反应。没有有说服力的证据表明芳基乃春加成到双键上⁽¹⁶⁾。但是在这种情况下, 得到 1-氮杂环丙烯, 这种产品可能是通过并不涉及游离的乃春的另外的途径如三唑啉中间体形成的。

(三) 重排反应

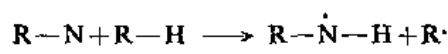
烷基乃春的重排发生得很快, 因而一般不发生上述两种反应, 烷基乃春重排, 形成 Schiff 碱。



这种反应进行得如此之快, 以致一般难以排除游离的乃春并没有存在的可能, 亦即在乃春形成的同时, 即发生转移⁽⁵⁾。

(四) 氢提取

乃春可以从烷烃提取氢原子, 形成游离基。



(五) 二聚

HN 的一个主要反应是二聚, 形成二亚胺。



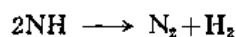
在涉及到芳基乃春的反应里, 时常得到偶氮苯类化合物。



这样, 二聚反应对于乃春似乎比对于卡宾更为重要; 但是, 这里也并没有证明涉及到的中间体是游离的乃春。

(六) 歧化反应

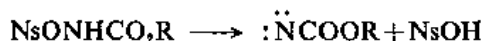
HN 可以歧化, 形成热力学稳定的氮和氢。



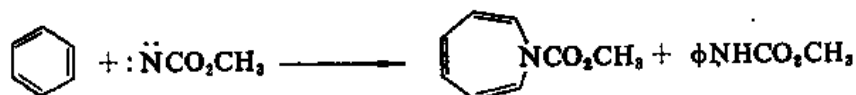
IV. 羰基乃春

在这类化合物中, 羧酯基乃春是最常见的例子。热解或光解叠氮甲酸酯, 或者用碱处理

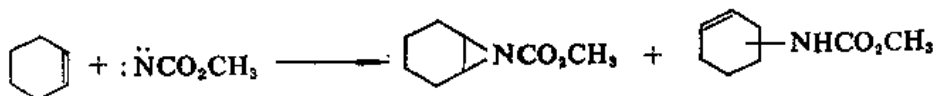
NsONHCOOR ($\text{Ns} = \text{对-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_4$), 则得到羧酯基乃春。



早期实验表明这个类型的乃春可以插入到单键里, 可以加成到双键上; 例如, 与苯作用, 形成 N-甲酯基氮杂环庚三烯和 N-苯基氨基甲酸酯。



与环己烯作用, 形成 N-甲酯基环己烷并氮杂环丙烷和 N-环己烯基氨基甲酸酯⁽⁶⁾。



在有些情况下, 可以发生分子内部插入反应。例如, 叠氮甲酸酯在热分解中, 给予相应的 N-取代氨基甲酸内酯⁽⁷⁾。



这里涉及到游离的中间体是具有有力的证明的。例如, 无论使用 $\text{N}_3\text{CO}_2\text{R}$ 或 NsNHCO_2R 作为原料生成乃春, 在和两种烯烃的竞争实验里, 产品的比例是相同的⁽⁸⁾。再有, 无论是在环己烷, 或是在环己烯中, 叠氮甲酸酯都以同样的速度放出氮气; 因此, 在热分解反应里, 用环己烯捕集乃春, 不涉及到三唑啉如图 12.1 中所示的⁽⁹⁾。

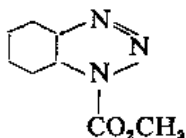


图 12.1

这些乃春的寿命是很短的。在闪光分解的情况下生成乃春, 只能观察到二级分解产品 NCO ⁽⁶⁾。

在设计的为了了解到基态甲酸酯基乃春的多重态的模床离析实验中, 在 77 K, 没能观察到 esr 信号⁽⁹⁾。但是, 这样做, 可以确认某些乃春, 如对氟苯磺酰基乃春⁽¹⁰⁾。

事实上, 现在认为开始形成的乃春是单线态的, 然后进行相对缓慢的系间窜跃。单线态能立体专一性地加成到苯上, 加成到烯烃上, 并且能具有高度选择性地插入到各种碳氢键里。三线态也加成到烯烃上, 但是没有立体专一性; 三线态提取氢原子, 并且有选择性地, 从混合物中, 被苯乙烯所捕集⁽¹¹⁾。

以上所述各项, 将分别讨论如下。

在异戊烷(图 12.2A)存在时, 无论通过叠氮化物或其他方法生成甲酸甲酯基乃春, 形成的各种插入产品(图 12.2B~E)的比例表明伯、仲、叔碳氢键被袭击的比例为 1:10:30⁽¹²⁾。

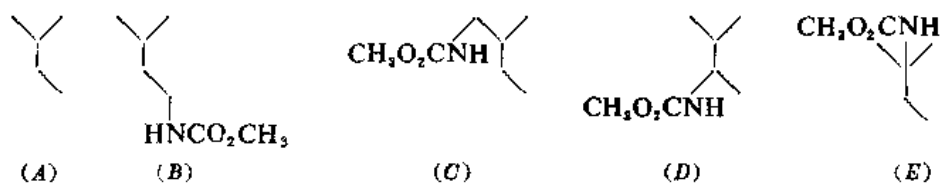


图 12.2

值得注意的是在这里选择性展开到 30, 比甲酸甲酯基卡宾的大得多; 在后者的情况下, 相应的数字只是 3⁽¹³⁾。乃春的这种选择性不受降低碳氢作用物浓度^① 和加入苯乙烯的影响。这种一般地选择性的插入反应, 可以用以在碳氢化合物中引入功能团⁽¹⁴⁾。

如果应用光学活性 3-甲基己烷(图 12.3A)作为作用物, 叔碳氢键中的插入产品(图 12.3B)保持构型不变⁽¹¹⁾。

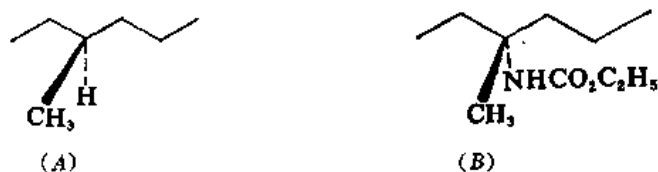


图 12.3

三线乃春不能这样发生反应, 即使插入碳氢键, 也将通过由氢提取形成的游离基对进行。这种游离基对, 势将在消失以前一定程度地消旋化。

相似地, 从光学活性叠氮甲酸-2-甲基丁酯(图 12.4A)热分解形成的乃春, 插入叔碳氢键, 形成(B)(图 12.4), 保持构型不变⁽¹⁵⁾。



图 12.4

另外一方面, 特别是刚出现的游离基比较稳定的时候, 三线态甲酸酯基乃春能提取氢原子; 例如, 甲酸乙酯基乃春袭击蒽的 9 和 1 位置, 分别形成(A)和(B)(图 12.5)。

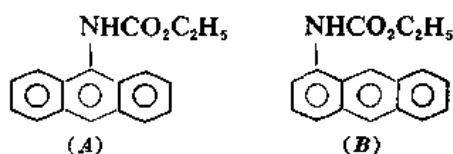


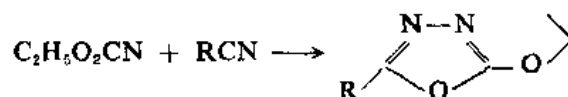
图 12.5

浓度改变则产品的比例发生变化; 在蒽的浓度很高时, 比例数值仅仅是 2, 而浓度降低时, 比例数值能够提高到 9。这些实验表明开始形成的单线态一定限度地转变为三线基态⁽¹⁶⁾。

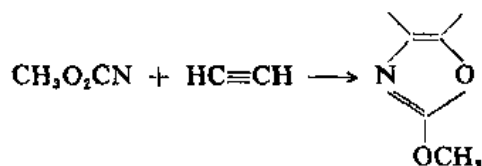
在叠氮甲酸乙酯和环己烯的反应里, 加成与插入反应之间的竞争也依赖于环己烯的浓度: 在环己烯的浓度降低时, 则插入反应产品的比例降低⁽¹⁷⁾。如果使用丁烯-2 作为作用物, 降低烯烃的浓度, 结果也降低加成反应的立体专一性⁽¹⁸⁾。

① 降低碳氢作用物的浓度将降低插入产品的产率。

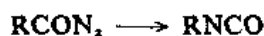
这些乃春也发生 1,3-偶极加成。例如,甲酸酯基乃春与腈作用,形成 1,3,4-噁二唑⁽¹⁹⁾。



与乙炔作用,形成 1,3-噁唑⁽²⁰⁾。



在酰基叠氮的 Curtius 重排里,简单的酰基乃春重排为异腈酸酯⁽²¹⁾。



在 Curtius 重排里,反应是协同的,抑或乃春是一个单独的中间体,至今还了解得不够。但是,也有些迹象表明反应是分步进行的。例如,光解 1,1-二甲基十氢化萘-10-羧酸叠氮(图 12.6A),得到等量的由 Curtius 重排形成的产品(图 12.6B)和由分子内乃春插入形成的产品(图 12.6C)⁽²²⁾。

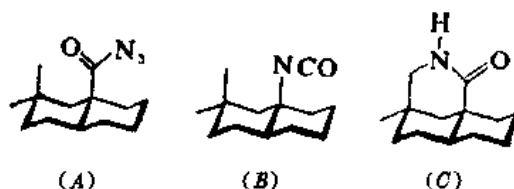


图 12.6

再有,三甲基乙酰基叠氮(图 12.7A)在环己烷中光解,形成相应的异腈酸酯(图 12.7B)和 N-环己基三甲基乙酰胺(图 12.7C)⁽²³⁾。

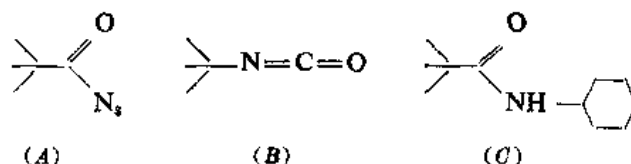


图 12.7

草酸单酯叠氮(图 12.8A)在同样反应条件下,只给予插入产品(图 12.8B)⁽²⁴⁾。

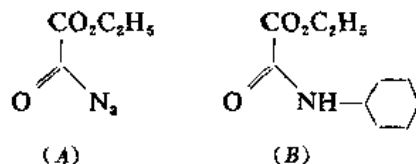


图 12.8

有两个因素对这个反应的方向是有重要的影响的。光化学生成的乃春按上述方向进行反应;而热分解反应,则形成异腈酸酯或由它们形成的产品。例如,三甲基乙酰基叠氮,在任何溶剂中,热分解形成的三甲基乙酰基乃春,只给予叔丁基异腈酸酯;因此,这里的反应必然是协同的⁽²⁸⁾。至于光解,则必将形成能量比较高的中间体。

草酸单酯叠氮(图 12.8A)在醇中光解形成的乃春,给予的产品中有 Curtius 产品(图 12.9)。

A)和插入产品(图 12.9B)⁽²⁴⁾。

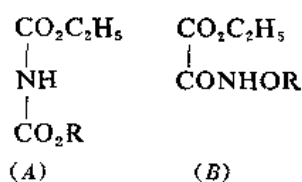
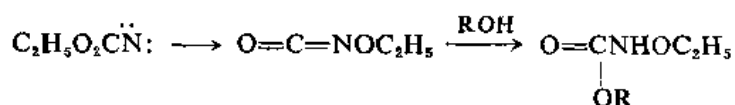


图 12.9

而在醇中热分解,则只给予 Curtius 产品。

在甲醇⁽²⁵⁾或叔丁醇^(7a)中,生成甲酸酯基乃春,得到 Curtius 产品,虽然产率低,但是这样的产品是有的。



这些实验结果似乎表明醇具有提高形成 Curtius 产品的倾向。

可以想像醇的效应是由于氢原子键合到羰基上引起的。某些现象也确实支持了这个观点。例如,三氟化硼和酰基叠氮形成加合物(图 12.10);这些络合物是不稳定的,就是在 0°C 以下也重排为 Curtius 产品⁽²⁶⁾。

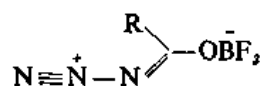


图 12.10

乃春系列中的一个饶有兴趣的成员是由氰基叠氮(图 12.11A)热解或光解形成的化合物 NCN(图 12.11A)。这个乃春很容易插入到芳香化合物里,形成一个氮杂环丙烷衍生物(图 12.11B)⁽²⁷⁾;以及环加成到环辛四烯上,形成 1,2-和 1,4-环加成产品(图 12.11C 和 D)⁽²⁸⁾。

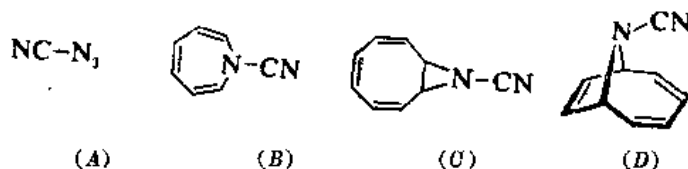
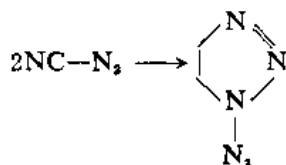


图 12.11

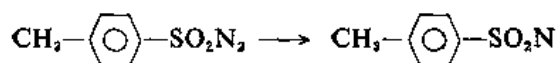
热反应形成三唑啉叠氮⁽²⁹⁾。



氰基乃春产品表明两种自旋状态都在进行反应。这样,在顺式或反式 1,2-二甲基环己烷中制备氰基乃春,立体专一性地插入叔碳氢键;如果使用的溶剂是二氯甲烷,则这种立体专一性消失很多;而在二溴甲烷中,则这两种异构体给予同样的产品混合物⁽³⁰⁾。这里,二溴甲烷的作用是提供重原子,促进自旋反转;结果是发生氢提取,而不进行协同的插入;最后,游离基对消失。闪光光解实验证明了这种观点,在其中最初形成的单线态和相继形成的三线态,可以在 uv 里观察

到; 模床离析的氰基乃春的 esr⁽³¹⁾ 和 ir 谱⁽³²⁾ 也同样地证明了这些论点。

此外, 与羰基乃春相类似的含硫的磺酰基乃春也是已知的⁽³³⁾; 磺酰基叠氮化物热分解, 即形成相应的磺酰基乃春。例如, 对甲苯磺酰基叠氮热分解, 形成对甲苯磺酰基乃春。



这些中间体与三价磷加成⁽³⁴⁾; 发生提取和插入反应, 但是选择性比羧酯基乃春的小⁽³⁵⁾。甲烷磺酰基乃春插入苯, 形成 N-甲烷磺酰基苯胺, 产率 54%;



但是, 如果四氰基乙烯存在, 则主要产品为一双环化合物(图 12.12A)。这样, N-甲烷磺酰基氮杂环庚三烯(图 12.12B)似是反应过程中的中间体⁽³⁶⁾。

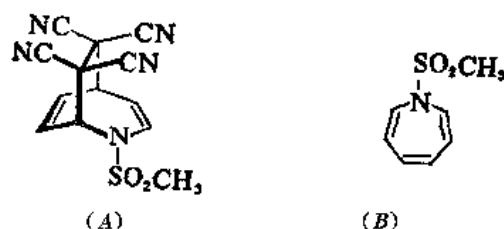
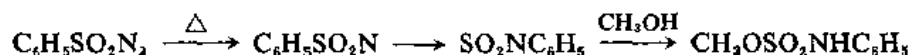


图 12.12

磺酰基乃春也能发生类似 Curtius 重排的反应, 当苯磺酰基叠氮在甲醇中加热时, 形成的产品是甲烷磺酰苯胺⁽³⁷⁾。



V. 芳基乃春

光分解或热裂解芳基叠氮, 则形成芳基乃春。在一个例子里, 使用 N-亚磺酰基苯胺, 成功地得到了苯基乃春; 释放出的一氧化硫, 可以通过微波光谱来鉴定⁽³⁸⁾。



二茂铁异腈酸酯热裂解, 形成二茂铁乃春⁽³⁹⁾。但是这种例子是稀少的。

芳基乃春的基态是三线态⁽⁴⁰⁾。开始形成的单线态有些亲核性。这里, 乃春氮原子的 p 轨道与苯环的 π 电子轨道共轭, 苯环的 π 电子一定程度的补偿了氮原子的缺电子性。

苯基乃春在插入反应里是有选择性的; 和异戊烷作用, 袭击叔、仲、伯碳氢键的比例大约为 200:10:1⁽⁴¹⁾。

芳基乃春袭击芳香碳氢键是极其罕见的, 有一个例子就是环上连接着钝化取代基的对氰基苯基乃春插入到 N,N-二甲基苯胺的芳香碳氢键, 形成(A)和(B)(图 12.13)⁽⁴²⁾。

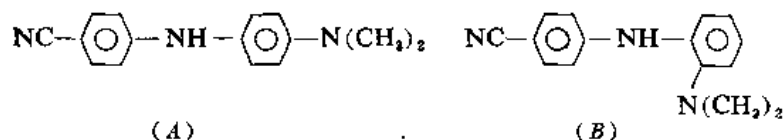
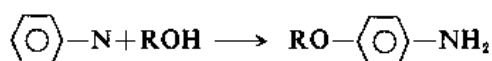
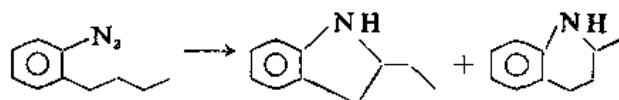


图 12.13

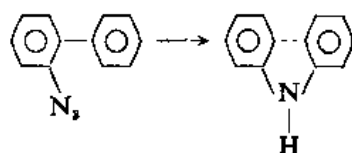
在某些事例里, 在醇里制取芳基乃春, 得到了苯环上亲核袭击产品⁽⁴³⁾。



如果邻位有适当的取代基,插入反应可以发生在邻位取代基上。例如,邻正丁基苯基叠氮化物分解,形成苯并-2-乙基二氢吡咯和苯并-2-甲基四氢唑啉⁽⁴⁴⁾。



邻叠氮联苯形成咪唑⁽⁴⁵⁾。



必须注意的是当苯基叠氮在邻位的取代基有未共用电子对时,在热裂解反应里,还不能确定是否形成了游离的乃春⁽⁴⁶⁾。在对位上的取代基,一般对反应速度没有什么影响,而在邻位上的同样的取代基,对反应速度的影响就很大。Dyall 和 Kemp 提出邻位取代基的未共用电子对有助子氮分子的脱落,并没有涉及游离的乃春。

用亚磷酸酯或磷化合物还原硝基或亚硝基化合物时,也存在着同样的问题。由于在这些反应里形成的产品时常和叠氮化物分解的产品一样,因而在这些反应里,似乎有乃春存在。例如,还原邻硝基联苯得到咪唑⁽⁴⁷⁾。形成加成物(图 12.14A 和 B)也曾见诸报导⁽⁴⁸⁾。

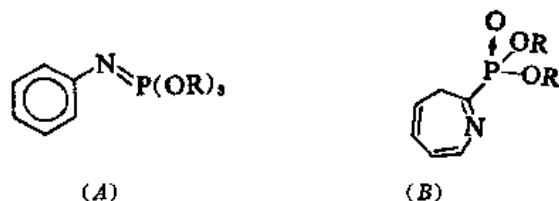


图 12.14

近来,确有迹象表明至少并不是所有这些反应都能涉及到游离的乃春。例如,当叠氮化物(A)(图 12.15)热裂解时,在形成的产品中有(B)和(C)(图 12.15)。混合物的分析结果表明转移比例苯基/甲基等于 1.8。用亚磷酸酯还原亚硝基化合物(图 12.15D)也得到同样的产品,但是比例等于 160。

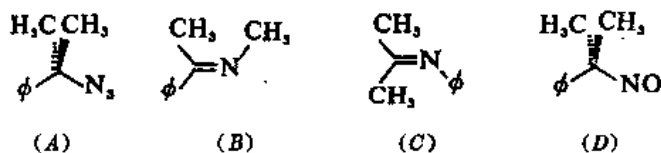


图 12.15

再有,在这个反应里,原料消失比产品形成得快。这种时间的延缓和选择性的提高表明还原是通过另一种中间体进行的,可能是图 12.16 所示的中间体⁽⁴⁹⁾。

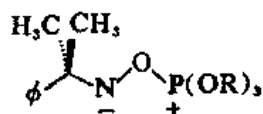
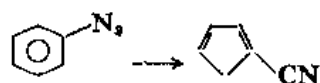
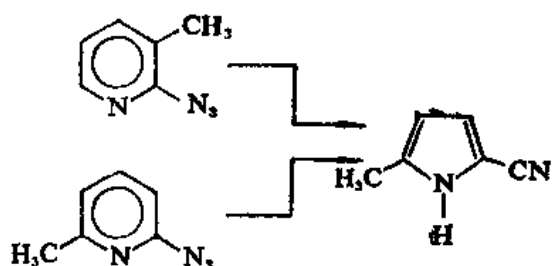


图 12.16

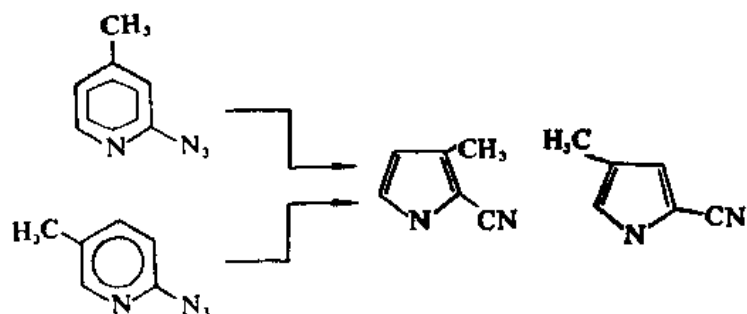
芳基乃春在高温容易发生重排。例如, 苯基乃春在 600~1000 K 重排为 1-氰基环戊二烯⁽⁵⁰⁾;



3-和 6-甲基-2-叠氮吡啶, 在 380°C, 重排为 5-甲基-2-氰基吡咯;



相似地, 4-和 5-甲基-2-叠氮吡啶, 给予等量的 3-和 4-甲基-2-氰基吡咯⁽⁵¹⁾。



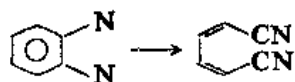
这些情况使人联想到苯基卡宾的重排; 如果反应历程是一样的, 则必然是通过如图 12.17A 和 B, 从乃春重排到卡宾进行的。



图 12.17

N^{15} -标记实验表明在 α -吡啶基乃春中, 两个氮原子确实是相互相当的⁽⁵²⁾。

几种多乃春基苯, 也曾见诸报导。邻二乃春基苯(从二叠氮化物形成的产品)分解, 形成 Z, Z-二氰基丁二烯-1, 3⁽⁵³⁾。



用四乙酸铅氧化 2-氨基苯并三唑-1, 2, 3(图 12.18), 也得到同样的产品⁽⁵⁴⁾。

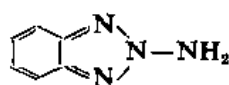


图 12.18

VI. 氨基乃春

另外一个系列被相邻的原子的未共用电子对稳定化的是氨基乃春⁽⁵⁵⁾。

可以通过许多方法制备氨基乃春；其中，常用的方法是：用四乙酸铅氧化肼⁽⁵⁶⁾；N-叠氮胺的分解⁽⁵⁷⁾；N-氨基氮杂环丙烷的分解⁽⁵⁸⁾；仲胺和二氟代胺的反应⁽⁵⁹⁾；以及用 Angeli's 盐 (Na_2ONNO_2) 处理仲胺⁽⁶⁰⁾。这些中间体的亲核性，从它们对双键的加成，可以看得很清楚。例如，在丁烯-2 存在的情况下，氧化 N-氨基苯并二氢噁唑酮 (图 12.19) 或其同系物，结果发生立体专一性很强的加成反应，就是溶液很稀，也是如此⁽⁶¹⁾，并且当使用电子贫乏的烯烃如四氯乙烯时，氮杂环丙烷的产率最高⁽⁶²⁾。

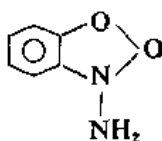
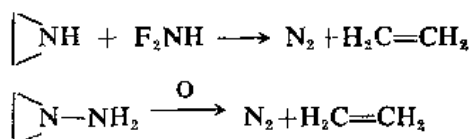
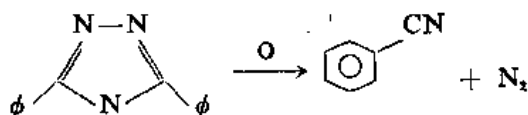


图 12.19

时常观察到的其他反应是：裂解；1, 2-转移形成偶氮键；袭击偶氮化合物，形成偶氮亚胺；以及加成到二甲亚砜上。例如，用二氟胺处理氮杂环丙烷，和氧化 N-氨基氮杂环丙烷，都给予氮和乙烯⁽⁵⁹⁾。



氧化 N-氨基-2,5-二苯基三唑-1,3,4, 给予苯甲腈和氮。



但是，如果二甲亚砜存在，则得到加成物 (图 12.20)；

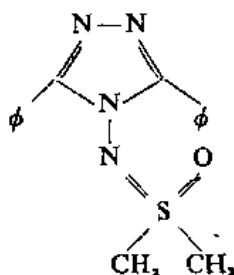


图 12.20

相似地，氧化(A) (图 12.21)，形成双乙炔化合物 (图 12.21B)⁽⁶³⁾。

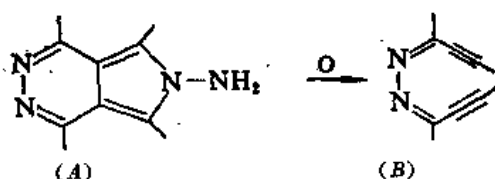
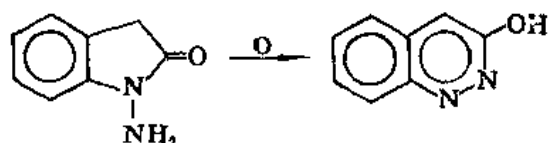


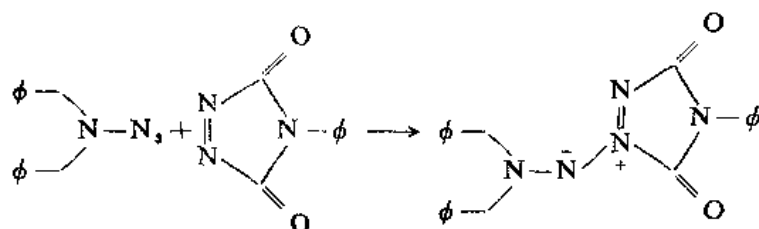
图 12.21

用二氟甲烷处理二烯丙基胺, 则得到 N, N'-二烯丙基偶氮化合物⁽⁶⁴⁾。

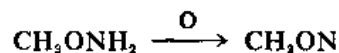
氧化 N-氨基苯并二氢吡咯酮, 形成邻二氮杂萘醇^(61a)。



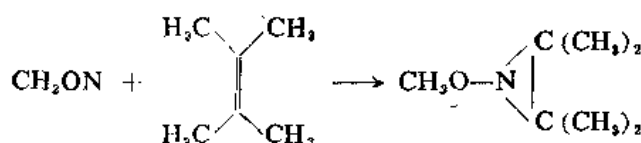
二苯甲胺基叠氮, 在 N-苯基二氢-1, 3, 4-三唑-2, 5-二酮中分解, 形成偶氮胺化合物⁽⁵⁵⁾。



最后, 与氨基乃春相似的, 各别的烷氧基乃春也曾见诸报导。氧化甲氧基胺, 形成乃春 NOCH_3 ⁽⁶⁵⁾。

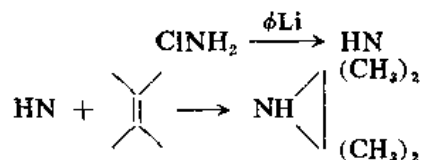


在烯烃存在的情况下, 形成的 CH_3ON 与之环加成, 形成 N-甲氧基氮杂环丙烷。



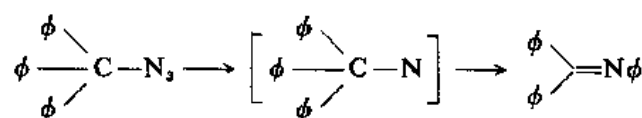
VII. 其他有关的乃春

考虑化学活性, 在本章里了解得最少的品种之一就是母体乃春 HN。在水溶液⁽⁶⁶⁾和有机作用物中⁽⁶⁷⁾, 在固体模中, 及低温⁽⁶⁸⁾下光解叠氮酸, 或者闪光热解氮⁽⁶⁹⁾, 都生成 HN。研究的结果, 一般认为基态是三线态。有大量的资料表明⁽⁷⁰⁾氯胺容易脱掉氯化氢, 形成 HN; 而且这个中间体, 就是由氯和氮制备胂涉及的中间体。在 -75°C , 及四甲基乙烯中, 用苯基锂处理氯胺, 确实产生了少量的四甲基氮杂环丙烷⁽⁷¹⁾①。



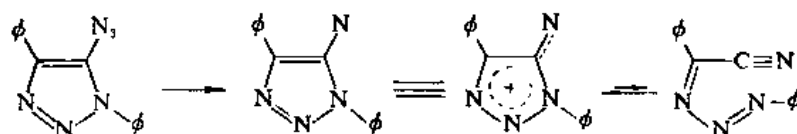
少数的三线态烷基乃春(在惰性模床中, 在 4 K)也曾见诸报导⁽⁷⁴⁾。三苯甲基叠氮在光解或热解反应中, 脱掉氮, 形成 N-苯基二苯基亚胺⁽⁷⁵⁾; 根据目前的了解, 在光化学反应里, 反应是通过分步的乃春阶段进行的, 而在热化学反应中不是。

① 过去有人声称碱促使氯胺水解是通过 HN 中间体进行的⁽⁷²⁾; 但是, 氯胺、甲基氯胺、二甲基氯胺在碱的水溶液中溶剂化速度是相同的⁽⁷³⁾。这些反应显然是取代反应。



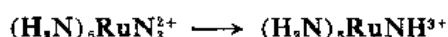
这种论点的实验根据是：如果这三个芳香环中有一个连接着吸电子取代基，则将在热化学反应中降低这个环转移的倾向，而在光化学反应中，不顾取代基的存在，环在统计的基础上竞争。

另外，Smith 曾经报导一个稳定的乃春⁽⁷⁶⁾。缓和温热 1,4-二苯基-5-叠氮基-1,2,3-三唑，释放出氮气，同时形成一个深红色、可以离析的物质，后者可被氢还原为 1,4-二苯基-5-氨基-1,2,3-三唑。这里，形成的稳定的、深红色中间体的苯基 nmr 信号，与母体的比较，全部转移向低磁场。体系的 esr 谱、ir 谱研究，以及元素分析都表明这里形成的是游离的乃春与少量的开环异构体的平衡体系。



这里，乃春的稳定性显然是由于体系的共轭特点，环上的 π 电子补偿了 N 原子上的电子贫乏性。

乃春稳定地配位在金属络合物的例子知道得还不多。母体乃春在叠氮五胺钌-III 络合物分解形成的中间体中是一个配位体⁽⁷⁷⁾。



氟烷基乃春和几种过渡元素如铱形成络合物(图 12.22A)⁽⁷⁸⁾；烷基乃春如铼形成络合物⁽⁷⁹⁾(图 12.22B)，都曾见诸报导。

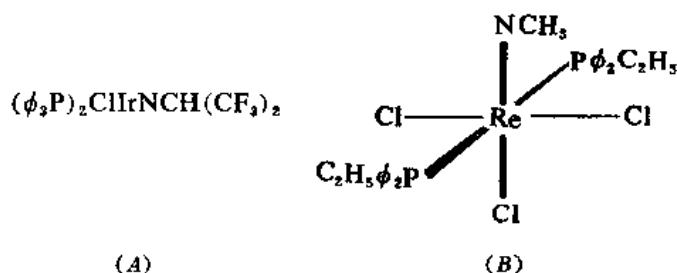


图 12.22

最后，至少有两个类型的乃春离子可以作为中间体存在，但是在这个领域里研究得比对碳正离子研究得少得多。在一个类型里，氮连接到两个原子上，(图 12.23A)，在另一个类型里，连接在一个原子上⁽⁸⁰⁾。

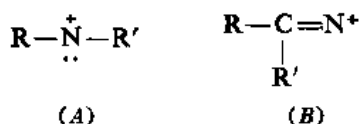


图 12.23

在(A)(图 12.23)中， $\text{R}=\text{H}$ 时，则是质子化的乃春。和卡宾、乃春相似，乃春离子也能以单线态和三线态存在⁽⁸¹⁾。

参 考 资 料

- (1) 综述: 参看 (a) L. Horner and A. Christmann, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **2**, 599 (1963); (b) W. Lwowski, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **6**, 897(1967); (c) W. Lwowski, "Nitrenes", Interscience, New, York, 1970; (d) R. A. Abramovitch and B. A. Davis, *Chem. Rev.*, **64**, 149(1964); (e) S. Hünig, *Helv. Chim. Acta*, **54**, 1721(1971); (f) Loffe and Kuznetsov, *Russ. Chem. Rev.*, **41**, 131(1972) (N-Nitrenes).
- (2) E. Wasserman, G. Smolinsky, and W. A. Yager, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3166(1964).
- (3) G. Smolinsky, E. Wasserman, and W. A. Yager, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3220(1962).
- (4) 综述, 参看 L'Abbe, *Chem. Rev.*, **69**, 345(1969).
- (5) R. M. Moriarty, et al., *Tetrahedron*, **26**, 1379 (1970); R. A. Abramovitch, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 1537(1971).
- (6) (a) R. S. Berry, D. Cornell, and W. Lwowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1199 (1963); (b) D. W. Cornell, R. S. Berry, and W. Lwowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3626(1965).
- (7) (a) R. Puttner and K. Hafner, *Tetrahedron Lett.*, 3119 (1964); (b) T. J. Prosser, A. F. Marcantonio, C. A. Genge, and D. S. Breslow, *Tetrahedron Lett.*, 2483(1964); (c) R. Kreher and D. Kühling, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **4**, 69(1965).
- (8) (a) W. Lwowski, T. J. Maricich, and T. W. Mattingly, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1200 (1963); (b) W. Lwowski and T. J. Maricich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3630(1965).
- (9) W. Lwowski and T. W. Mattingly, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1947(1965).
- (10) R. M. Moriarty, M. Rahman, and G. J. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 842(1966).
- (11) J. M. Simson and W. Lwowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 5107(1969).
- (12) W. Lwowski and T. J. Maricich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3164(1964).
- (13) W. von E. Doering and L. H. Knox, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1989(1961).
- (14) (a) D. S. Breslow, E. I. Edwards, R. Leone, and P. von R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 7097(1968); (b) J. Meinwald and D. H. Aue, *Tetrahedron Lett.*, 2317(1967).
- (15) G. Smolinsky and B. I. Feuer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3085(1964).
- (16) A. J. L. Beckwith and J. W. Redmond, *Chem. Commun.*, 165(1967).
- (17) (a) W. Lwowski and F. P. Woerner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 5491(1965); (b) D. S. Breslow, T. J. Prosser, A. F. Marcantonio, and C. A. Genge, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 2384 (1967).
- (18) W. Lwowski and J. S. McConaghy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 5490(1965).
- (19) (a) W. Lwowski, A. Hartenstein, C. de Vita, and R. L. Smick, *Tetrahedron Lett.*, 2497 (1964); (b) R. Huisgen and H. Blaschke, *Ann.*, **686**, 145(1965); (c) 参考资料 7a.
- (20) J. Meinwald and D. H. Aue, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2849(1966).
- (21) G. W. Wheland, "Advanced Organic Chemistry", 3rd Ed., Wiley, New York, 1960; Cbr.12.
- (22) R. F. C. Brown, *Austral. J. Chem.*, **17**, 47(1964).
- (23) W. Lwowski and T. G. Tisue, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4022(1965).
- (24) T. Shingaki, M. Inagaki, M. Takebayashi, R. Lebkücher, and W. Lwowski, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **43**, 1912(1970).
- (25) W. Lwowski, R. DeMauriac, T. W. Mattingly, and E. Scheiffele, *Tetrahedron Lett.*, 3285

(1964).

- (26) E. Fahr and L. Neumann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **4**, 593(1965).
- (27) F. D. Marsh and H. E. Simmons, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3529(1965).
- (28) A. G. Anastassiou, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 5512(1965).
- (29) (a) *Chem. Eng. News*, **43**, 29, Dec. 27 (1965); (b) F. D. Marsh, *J. Org. Chem.*, **37**, 2966 (1972); (c) M. E. Hermes and F. D. Marsh, *J. Org. Chem.*, **37**, 2969(1972).
- (30) (a) A. G. Anastassiou and J. N. Shepelavy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 492 (1968); (b) A. G. Anastassiou and H. F. Simmons, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 3177(1967); (c) A. G. Anastassiou, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2322(1966).
- (31) E. Wasserman, L. Barash, and W. A. Yager, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2075(1965).
- (32) D. E. Melligan, M. E. Jacox, J. J. Comeford, and D. E. Mann, *J. Chem. Phys.*, **43**, 756 (1965).
- (33) D. S. Breslow and M. F. Sloan, *Tetrahedron Lett.*, 5349(1968).
- (34) I. T. Kay and B. K. Smell, *Tetrahedron Lett.*, 2251(1967).
- (35) (a) R. A. Abramovitch, C. I. Azogu, and I. T. McMaster, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 1219 (1969); (b) M. F. Sloan, T. J. Prosser, N. R. Newburg, and D. S. Breslow, *Tetrahedron Lett.*, 2945(1964).
- (36) R. A. Abramovitch and V. Uma, *Chem. Commun.*, 797(1968).
- (37) W. Lwowski and E. Scheiffele, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4359(1965).
- (38) S. Saito and C. Wentrup, *Helv. Chim. Acta*, **54**, 273(1971).
- (39) R. A. Abramovitch, R. G. Sutherland, and A. K. V. Unni, *Tetrahedron Lett.*, 1065(1972).
- (40) A. Reiser and L. J. Leyshon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 4051(1971).
- (41) J. H. Hall, J. W. Hill, and H. Tsai, *Tetrahedron Lett.*, 2211(1965).
- (42) (a) R. A. Abramovitch and E. F. V. Scriven, *Chem. Commun.*, 787(1970); (b) R. A. Abramovitch, S. R. Challand, and E. F. V. Scriven, *J. Org. Chem.*, **37**, 2705(1972).
- (43) R. J. Sundberg and R. H. Smith, *Tetrahedron Lett.*, 267(1971).
- (44) G. Smolinsky and B. I. Feuer, *J. Org. Chem.*, **29**, 3097(1964).
- (45) (a) J. S. Swenton, T. J. Ikeler and B. H. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 3103(1970); (b) B. Coffin and R. F. Robbins, *J. Chem. Soc.*, 1252(1965).
- (46) L. K. Dyal and J. E. Kemp, *J. Chem. Soc. (B)*, 976(1968).
- (47) R. A. Odum and M. Brenner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2074(1966).
- (48) (a) R. J. Sundberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3781(1966); (b) R. J. Sundberg, B. P. Das, and R. H. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 658(1969).
- (49) R. A. Abramovitch, J. Court, and E. P. Kyba, *Tetrahedron Lett.*, 4059(1972).
- (50) W. D. Crow and C. Wentrup, *Tetrahedron Lett.*, 4379(1967).
- (51) W. D. Crow and C. Wentrup, *Chem. Commun.*, 1082(1968).
- (52) (a) W. D. Crow and C. Wentrop, *Chem. Commun.*, 1387 (1969); (b) C. Wentrop, *Chem. Commun.*, 1386(1969).
- (53) (a) J. H. Hall, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1147(1965); (b) J. H. Hall and E. Patterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 5856(1967).
- (54) C. D. Campbell and C. W. Rees, *Chem. Commun.*, 192(1965).
- (55) B. V. Ioffe and M. A. Kuznetsov, *Russ. Chem. Rev., Engl. Transl.*, **41**, 131(1972).

- (56) R. S. Atkinson and C. W. Rees, *Chem. Commun.*, 1230(1967).
- (57) R. Ahmed and J. P. Anselme, *Can. J. Chem.*, **50**, 1778(1972).
- (58) (a) D. W. Jones, *Chem. Commun.*, 884 (1972); (b) T. L. Gilchrist, C. W. Rees, and E. Stanton, *J. Chem. Soc. (C)*, 988(1971).
- (59) Y. Hata and M. Watanabe, *Tetrahedron Lett.*, 3827(1972).
- (60) D. M. Lemal and T. W. Rave, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 393(1965).
- (61) (a) R. S. Atkinson and C. W. Rees, *J. Chem. Soc. (C)*, 772 (1969); (b) D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, D. C. Horwell, and C. W. Rees, *J. Chem. Soc. (c)*, 576(1970).
- (62) D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, D. C. Horwell, and C. W. Rees, *Chem. Commun.*, 146 (1969).
- (63) (a) K. K. Mayer, F. Schröppel, and J. Sauer, *Tetrahedron Lett.*, 2899 (1972); (b) K. Sakai and J. P. Anselme, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 307(1972).
- (64) J. E. Baldwin, J. E. Brown, and G. Höfle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 788(1971).
- (65) S. J. Brois, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 1079(1970).
- (66) I. Burak and A. Treinin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4031(1965).
- (67) D. W. Cornell, R. S. Berry, and W. Lwowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 544(1966).
- (68) (a) D. E. Milligan and M. E. Ja-cox, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2838 (1964); (b) K. Rosengren and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, **43**, 507(1965).
- (69) (a) M. W. P. Cann and S. W. Kash, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3055 (1964); (b) C. E. Melton and P. H. Emmett, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3318(1964).
- (70) J. Fischer and J. Jander, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **313**, 14, 37(1961).
- (71) J. Jander, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **6**, 1087(1967).
- (72) L. F. Audrieth and R. A. Rowe, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4726(1955).
- (73) M. Anbar and G. Yagil, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1790(1962).
- (74) E. Wasserman, G. Smolinsky, and W. A. Yager, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3166(1964).
- (75) F. D. Lewis and W. H. Saunders, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 645(1967); **90**, 3828, 7031(1968).
- (76) P. A. S. Smith, L. O. Krbecek, and W. Resemann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2025 (1964).
- (77) B. C. Lane, J. W. McDonald, F. Basolo, and R. G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 3786 (1972).
- (78) M. J. McGlinchey and F. G. A. Stone, *Chem. Commun.*, 1265(1970).
- (79) J. Chatt, J. R. Dilworth, and G. J. Leigh, *J. Chem. Soc., (A)*, 2239(1970).
- (80) Gassman, *Acc. Chem. Res.* **3**, 26(1970).
- (81) Gassman, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 5176(1969).

第十三章 酸碱理论

I. 引言

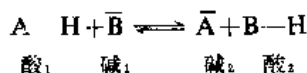
酸碱理论和其他科学理论一样,是在人们对客观实际的认识逐步深入的过程中发展起来的。在十九世纪后期,电离理论创立以后,Arrhenius⁽¹⁾提出了酸碱的水-离子论,认为酸就是在水溶液中电离产生氢离子的物质,碱就是在水溶液中电离产生氢氧离子的物质,氢离子是酸的特征,氢氧离子是碱的特征。酸与碱的反应称为中和作用。在中和作用里产生水和盐。酸碱的水-离子理论在酸碱理论上,虽然取得了很大的进展;但是,它还有很大的局限性,这主要是把酸和碱限制在水溶液中,而不包括在非水溶液中进行的反应,尤其是不包括那些不含氢离子和氢氧离子成分的物质在内。对于这些反应和物质,水-离子理论是不能说明的。至二十世纪初Franklin⁽²⁾提出了溶剂理论,认为物质经过离解而产生作为溶剂特征的正离子的为酸,产生作为溶剂特征的负离子的为碱,酸和碱的作用就是正离子与负离子化合形成溶剂分子的过程。依照溶剂理论,在水溶液中,水为溶剂,水离解为正的氢离子和负的氢氧离子。在水溶液中,凡是能放出 H^+ 的物质为酸,凡是能放出 OH^- 的为碱。酸与碱的反应主要是 H^+ 与 OH^- 化合而生成溶剂 H_2O 。在其它各种不同的溶剂中,就有不同的酸和碱。例如,在 NH_3 中,则相应的酸离子和碱离子是 H^+ 和 NH_2^- , NH_4Cl 与 $NaNH_2$ 在 NH_3 中作用,形成 $NaCl$ 和 NH_3 ; 在 N_2O_4 中,酸离子是 NO^+ , 碱离子是 NO_3^- , $NOCl$ 与 $AgNO_3$ 在 N_2O_4 中作用,形成 $AgCl$ 和 N_2O_4 。这里,各种溶剂电离的离子不同,因而有不同的酸和碱。因此,溶剂理论扩展了酸和碱的概念,取得了一定的进展。但是,溶剂理论立论于溶剂电离为酸碱离子,因而在不发生电离的溶剂中,以及在没有溶剂的体系中,则不能说明问题。其后,Brönsted⁽³⁾提出了质子论, Lewis⁽⁴⁾提出了电子论,以及最近发展的软硬酸碱概念,则更切合酸碱的实质,其所概括的事实也更加丰富。目前,广泛应用于有机化学中的两个酸碱理论是 Brönsted 理论和 Lewis 理论⁽⁵⁾。这两个理论是很一致的,并且在许多方面是得到了广泛应用的。

II. Brönsted 理论

根据 Brönsted 理论,酸是质子给予体,碱是质子接受体^①。酸碱反应只不过是质子从酸转移到碱^②。当酸给出质子时,剩余的部分仍然保留原来连接着质子的电子对。如此,新形成的部分,至少在理论上,能够接受质子,因而是一个碱。这样形成的碱称为酸的共轭碱。同样,所有的碱也都有一个共轭酸。所有的酸碱反应,都可以用下列方程式来代表:

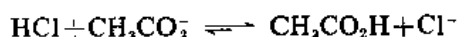
① 一个碱必须具备一对电子来和质子共用;这种电子普遍作为未共用电子对存在,但是时常是在 π 轨道里。

② 质子不能在溶液中游离存在,必须连接到一对电子。



在这个反应式里, 没有表示酸上的电荷; 但是, 无论在酸上的电荷是正的、负的或是中性的, 酸上的电荷总比它的共轭碱上的高一个正电荷单位。许多物质可以是酸, 也可以是碱。这种物质叫做两性的。

酸的强度就是它给出质子的倾向, 碱的强度就是它接受质子的倾向。由于酸的强度不同, 因而发生酸碱反应。如果一个酸, 例如 HCl , 和一个比较弱的酸的共轭碱, 例如乙酸离子, 相互接触, 由于 HCl 丢掉其质子的倾向比乙酸丢掉其质子的倾向大, 因而质子将发生转移, 由 HCl 转移到乙酸离子。那就是下列反应式所示的平衡很大程度地向右偏移。



另外一方面, 由于比较弱的酸已经有了质子, 因而用氯离子处理乙酸, 基本上不发生反应。

对于任何两个酸情况永远是这样, 测量平衡的位置可以确定酸和碱的相对强度^①。自然, 如果涉及到的两个酸的强度很接近, 则正方向和逆方向的反应都是明显的。但是平衡点仍然将转移到弱酸的一边(除非是在实验范围以内, 酸性是等同的)。这样就可能按照酸的强度次序把它们排列起来作一个表(表 13.1)^②。其次, 对表 13.1 中的每一个酸都列出了它们的共轭碱。显然, 由于酸越强, 则其共轭碱越弱, 因而如果在这样一个表里的酸按酸性强度递降的次序排列, 则其共轭碱必须按碱性强度递升的次序排列。在表 13.1 中的 $\text{p}K_a$ 值里, 居于表中间的最准确。很强的和很弱的酸的 $\text{p}K_a$ 值测定比较难, 这些数值必须看作是大约的数值。由于 HClO_4 和 H_2SO_4 在甲基异丙基酮中的混合物, 可以滴定到 HClO_4 的终点, 而不受 H_2SO_4 的干扰^③, 因而可以确定和 H_2SO_4 相比, HClO_4 是个比较更强的酸。相似地, 也可以看到和 HNO_3 或 HCl 相比, HClO_4 也是比较更强的酸。但是, 这不是定量的, 而且在表中的数值 -10 不过是比较好的猜想的而已。 RNO_2H^+ , ArNO_2H^+ , HI , RCNH^+ 和 RSH_2^+ 的数值, 也必须看作是很大程度的推测的^④。许多碱的共轭酸的 $\text{p}K_a$ 值, 由于测量的方法不同, 报导的数值很不一样^⑤, 连简单的碱如丙酮(-0.24 到 -7.2), 乙醚(-0.30 到 -6.2), 乙醇(-0.33 到 -4.8), 甲醇(-0.34 到 -4.9), 丙醇-2(-0.35 到 -5.2)的共轭酸也是这样。只有比水合质子弱的和比水强的酸, 可以得到很准确的数值。

表 13.1 的下边部分所列的是很弱的酸^⑥($\text{p}K_a$ 在 ~ 17 以上), 这部分称为 MSAD 标度^⑦。在这些酸的绝大部分里, 质子是从碳原子上脱掉的, 这些酸称为“碳酸”^⑧。测定这种酸的 $\text{p}K_a$ 值是很难的, 因而这些数值不是估计的大约数值。这些酸的酸度和碳负离子(其共轭碱)的稳定性成正比。其共轭碱的稳定性愈大, 则其酸性愈强。

在表的上部的极其强的酸称为“过酸”(Super acid)。在 $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ 混合物中, 实际存在的可能是 $\text{H}[\text{SbF}_5(\text{SO}_3\text{F})]$ 和 $\text{H}[\text{SbF}_2(\text{SO}_3\text{F})_4]^{(11)}$, 加入 SO_3 , 则形成更强的 $\text{H}[\text{SbF}_4(\text{SO}_3\text{F})_2]$, $\text{H}[\text{SbF}_3(\text{SO}_3\text{F})_3]$ 和 $\text{H}[(\text{SbF}_5)_2(\text{SO}_3\text{F})]^{(11)}$ 。

① 在绝大多数酸碱反应里, 很快就达到平衡(在以单键连接的氧和/或氮原子之间质子转移速度是扩散控制的), 有的也比较缓慢(特别是质子是从碳原子上脱掉的), 在这些情况里, 必须给予足够的时间, 以便达到平衡。

② 表 13.1 是热力学酸度尺度, 只应用于平衡点。

③ McEwen, Streitwieser, Applquist 和 Dessy 在这个领域里取得了进展, 因而称为 MSAD 标度。



表 13.1 许多类型的酸的 pK_a 值⁽¹²⁾

黑体字的是准确的数值, 其它的是大约的数值, 特别是在 18 以上的和在 -2 以下的更是估计的^①。

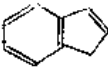
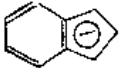
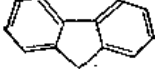
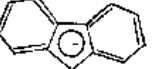
酸	碱	大约的 pK_a 值(相对于水)
过酸:		
HF-SbF ₅	SbF ₆ ⁻	
FSO ₃ H-SbF ₅ -SO ₃		
FSO ₃ H-SbF ₅		
FSO ₃ H	FSO ₃ ⁻	
RNO ₂ H ⁺	RNO ₂	-12
ArNO ₂ H ⁺	ArNO ₂	-11
HClO ₄	ClO ₄ ⁻	-10
HI	I ⁻	-10
RCNH ⁺	RCN	-10
R-C(=O)-H	R-C(=O)-H	-10
OH ⁺	O	
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	
HBr	Br ⁻	-9
Ar-C(=O)-OR	Ar-C(=O)-OR	-7.4
OH ⁺	O	
HCl	Cl ⁻	-7
ArOH ₂ ⁺	ArOH	-7
RSH ₂ ⁺	RSH	-7
Ar-C(=O)-OH	Ar-C(=O)-OH	-7
OH ⁺	O	
Ar-C(=O)-H	Ar-C(=O)-H	-7
OH ⁺	O	
R-C(=O)-R	R-C(=O)-R	-7
OH ⁺	O	
ArSO ₃ H	ArSO ₃ ⁻	-6.5
R-C(=O)-OR	R-C(=O)-R	-6.5
OH ⁺	O	
R-C(=O)-OH	R-C(=O)-OH	-6
OH ⁺	O	
Ar-C(=O)-R	Ar-C(=O)-R	-6
OH ⁺	O	
Ar-O ⁺ -R	Ar-O-R	-6
H		
CH(CN) ₃	⁻ C(CN) ₃	-5
Ar ₃ NH ⁺	Ar ₃ N	-5
H-C(=O)-H	H-C(=O)-H	-4
OH ⁺	O	

① 表中数据, 除个别的以外, 是各种基团的平均数值。

(续上表)

酸	碱	大约的 pK_s 值(相对于水)
$R-O^+-R$ H	$R-O-R$	-3.5
$R_sCOH_2^+$	R_sCOH	-2
$R_sCHOH_2^+$	R_sCHOH	-2
$RCH_2OH_2^+$	RCH_2OH	-2
H_3O^+	H_2O	-1.74
$Ar-C(=O)-NH_2$ OH^+	$Ar-C(=O)-NH_2$ O	-1.5
HNO_3	NO_3^-	-1.4
$R-C(=O)-NH_2$ OH^+	$R-C(=O)-NH_2$ O	-0.5
$Ar_2NH_2^+$	Ar_2NH	1
HSO_4^-	SO_4^{2-}	1.99
HF	F^-	3.17
$HONO$	NO_2^-	3.29
$ArNH_3^+$	$ArNH_2$	3~5
$ArNR_2H^+$	$ArNR_2$	3~5
$RCOOH$	$RCOO^-$	4~5
$HCOCH_2CHO$	HCO^-CHCHO	5
H_2CO_3	HCO_3^-	6.35
H_2S	HS^-	7.00
$ArSH$	ArS^-	6~8
$CH_3COCH_2COCH_3$	$CH_3CO^-CHCOCH_3$	9
NH_4^+	NH_3	9.24
$ArOH$	ArO^-	8~11
RCH_2NO_2	R^-CHNO_2	10
R_sNH^+	R_sN	10~11
RNH_3^+	RNH_2	10~11
HCO_3^-	CO_3^{2-}	10.33
RSH	RS^-	10~11
$R_sNH_2^+$	R_sNH	11
$NCCH_2CN$	NC^-CHCN	11
CH_3COCH_2COOR	$CH_3CO^-CHCOOR$	11
$CH_3SO_2CH_2SO_2CH_3$	$CH_3SO_2^-CHSO_2CH_3$	12.5
$EtOOCCH_2COOEt$	$EtOOC^-CHCOOEt$	13
H_2O	OH^-	15.74
		16
$RCONH_2$	$RCONH^-$	17
RCH_2OH	RCH_2O^-	18
R_sCHOH	R_sCHO^-	18
R_sCOH	R_sCO^-	19
$ArCOCH_2R$	$ArCO^-CHR$	19
$RCOCH_2R$	RCO^-CHR	20~21

(续上表)

酸	碱	大约的 pK_a 值(相对于水)
		20
		23
$ROOCCH_2R$	$ROOC\dot{C}HR$	24.5
RCH_2CN	$R\dot{C}HCN$	25
$HC\equiv CH$	$HC\equiv C^-$	25
$ArNH_2$	$ArNH^-$	25
Ar_3CH	Ar_3C^-	31.5
Ar_2CH_2	Ar_2CH^-	33.5
NH_3	NH_2^-	34
$ArCH_3$	$ArCH_2^-$	35
$CH_3CH=CH_2$	$[CH_2=CH=CH_2]^-$	35.5
$CH_2=CH_2$	$CH_2=CH^-$	36.5
PhH	Ph^-	37
环- C_6H_6	环- $C_6H_5^-$	39
CH_4	CH_3^-	40
C_2H_6	$C_2H_5^-$	42
$(CH_3)_2CH_2$	$(CH_3)_2CH^-$	44
环- C_8H_{12}	环- $C_8H_{11}^-$	45

利用这样一个表就可以确定一个指定的酸是否将与一个指定的碱发生作用, 由于在表中酸是按酸度递降的次序排列的, 因而任何一个酸可以与任何一个在表内在它下边的碱作用, 但是不能与在它上边的作用。因为:

(1) 当一个酸与一个碱在表中靠近时, 虽然在平衡点主要是弱酸, 但是反应是不完全的。

(2) 次序有时因温度不同而改变。例如, 碱性强度次序, 在 50°C 以上是 $\text{BuOH} > \text{H}_2\text{O} > \text{Bu}_2\text{O}$; 从 1°C 到 50°C 是 $\text{BuOH} > \text{Bu}_2\text{O} > \text{H}_2\text{O}$; 而在 1°C 以下就变为 $\text{Bu}_2\text{O} > \text{BuOH} > \text{H}_2\text{O}$ ⁽¹³⁾。又如, 乙酸在 30°C 以上比二乙基乙酸强, 而在 30°C 以下比二乙基乙酸弱⁽¹⁴⁾。丙酸在 75°C 以下比丁酸弱, 而在 75°C 以上比丁酸强⁽¹⁵⁾。在排列次序很接近时, 酸度次序因温度不同而改变的现象是常见的。

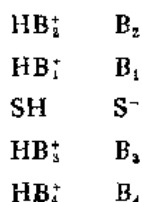
(3) 比水合质子酸性强和比水酸性弱的酸, 不仅 pK_a 值是不确知的, 而且在许多情况下, 相对位置也是不可靠的。

所以, 酸和碱在表中的位置相距比较远时, 这个表是最有效的。

最后, 必须注意的是: 当一个指定的酸和碱在没有溶剂或在水中(如果可能的话)反应时, 在表 13.1 中的酸的强度次序才适用。在其他溶剂中, 次序可以很不相同。在气相里, 完全或几乎没有溶剂化效应, 酸度次序也可以有很大的不同。例如, 在气相中, 甲苯的酸性比水的强, 叔丁氧离子的碱性比甲氧离子的弱⁽¹⁶⁾。

III. 酸性和碱性溶剂⁽¹⁷⁾

测定一个酸在表(如表 13.1)中的位置的方法之一是用许多适当的碱测量其平衡点。但是用这个方法做起来时常很不容易。另外一个方法是利用一个本身是酸或者是碱的溶剂。如下列所述的利用一个酸性溶剂(SH): 如果一个碱比 S^- 的碱性强, 则把它放在这个溶剂里时, 它将从溶剂里得到质子。可以设想两个比 S^- 弱的碱 B_1 和 B_2 , 和两个比 S^- 强的碱 B_3 和 B_4 。则可以像表 13.1 那样排列:



如果碱是 B_3 或 B_4 , 则 S^- 和 HB_3^+ (或 HB_4^+) 的浓度比 SH 和 B_3 (或 B_4) 的浓度大。至于 B_1 和 B_2 则恰好相反。如果 $[SH]/[S^-]$ 或 $[HB^+]/[B]$ 这个比例是可以测定的, 这个方法就不仅能表明每一个 B 比 S^- 强, 还是比 S^- 弱, 而且也能表明 B_1 比 B_2 强, 还是比 B_2 弱。从这些测定的结果就可以建立定量的次序^①。当溶剂是水时, 这就是 pK_a 次序。

但是, 如果两个碱 B_3 和 B_4 是如此之强, 以致 $[HB_3^+]/[B_3]$ 和 $[HB_4^+]/[B_4]$ 都大于例如 100, 这就只能说它们基本上全部发生了质子化, 而不可能表示它们在比例之间的差别(例如一个是 10^3 , 一个是 10^6)。由于 B_3 和 B_4 的实际强度可能有很大的差别, 而对于溶剂 SH, 它们的碱性强度一样, 因而这叫做溶剂的拉平效应(levelling effect)。相似地, 如果相对于 SH, 两个碱是如此之弱, 以致两个比例都小于例如 1/100, 这个溶剂就不能区别开它们的碱性强度。对于碱性溶剂, 相似的论点也是适用的。

水是酸性溶剂, 也是碱性溶剂; 在水里, 很容易准确地测量 S^- (或 SH)。由于在大约 10^{-10} 到 10^{-16} 摩尔/升之间, 可以准确地测定 H_3O^+ (和 OH^-), 因而可以准确地测定比水强、比水合质子弱的酸。但是在这个范围以外, 由于两种拉平效应, 就不能用水作溶剂。在酸比 H_3O^+ 强的时候, 它就基本上全部转变为 H_3O^+ 。虽然两个酸, 每一摩尔分别给予例如 0.9990 和 0.9999 摩尔 H_3O^+ , 由于测定的实际上是活性, 而活性和浓度之间的差别比 0.9990 和 0.9999 之间的差别大, 因而不可能得到这两个酸之间的差别。第二种拉平效应出现在比水弱的酸, 由于从这个酸形成的 H_3O^+ 的量比由水的质子自递作用(autoprotolysis)形成的少, 因而不能测量由这个弱酸形成的 H_3O^+ 。或者说, “碱水”宁从“酸水”取得质子, 而不从比水弱的酸取得质子。相似地, 在水里, 只能测定比水强、比 OH^- 弱的碱的 pK_b 。

其他两性溶剂可以相似地用以测量表中其他部位的酸(或碱)。在乙酸中, 可以鉴别那些在水中 pK_a 大约在 -10 和 +5 之间的酸的酸度; 亦即, 在乙酸中, 可以鉴别 HBr 和 HCl, 而不能区分水和苯酚。相反的, 在氨中, 羧酸像 HCl 那样强, 但是可以鉴别甲醇和乙醇的酸度。在氨中的

① 实际上, 由于 SH 的量是压倒的多数, 因而 $[SH]/[S^-]$ 是测不准的。但是, 由于 $[BH^+]$ 必须等于 $[S^-]$, 因而如果 $[S^-]$ 是能准确测定的, 则可以知道 $[BH^+]$ 的值。由于 $B_0 = [B] + [BH^+]$, 因而如果 B 的原始浓度 B_0 是已知的, 就可以得到 $[HB^+]/[B]$ 。

pK_a 范围, 相对于水, 大约是 3 到 23。在这种溶剂里, 不能测定 $[H_3O^+]$ 或 $[OH^-]$, 但是可以测定 $[CH_3CO_2H_2^+]$ 或 $[CH_3CO_2^-]$, $[NH_4^+]$ 或 $[NH_2^-]$ 。这些, 时常比 pH 难测定。因此, 曾经设计许多方法, 例如, 冰点降低, ir 光谱, 蒸气压测量等, 但是得到的数值很少有像在水中得到的那样准确。自然, 在其他溶剂中得到的数值必须折合到水的标度。由于带有电荷类型相同的两个酸的 pK 值的差别, 受溶剂的影响不大, 因而如果任何一个酸, 在水中和在另一个溶剂中的 pK_a 值是已知的, 则由另一个溶剂测得的数值减掉这个已知的差数, 即换算成为一级近似的水的标度。但是, 在比较带有电荷类型不同的酸的时候, 就没有简单的伴随关系。

非两性溶剂也可以用以测定酸度。碱性溶剂如乙醚或吡啶, 由于在弱酸一边没有质子自递作用提供 Et_2OH^+ 或 $C_5H_5NH^+$ 来和弱酸与溶剂形成的 Et_2OH^+ 或 $C_5H_5NH^+$ 竞争, 因而只有在强酸一边有极限。相似地, 酸性溶剂如 HCN, 只有在另一边有极限。在非质子溶剂如苯或氯仿中, 由于溶剂只起稀释作用, 因而没有极限。这样, 就只须测定在平衡点的参与反应的四个物质中的两个的浓度。但是, 大多数的酸碱体系在非质子溶剂中的溶解度很小, 离子对和络合作用时常也带来困难。

IV. 溶剂酸度的测定⁽¹⁸⁾

以上我们讨论了酸或碱的强度和溶剂的酸度或碱度的依赖关系; 但是, 溶剂的其他性质也是很重要的。其中之一是介电常数。介电常数是溶剂对离子溶剂化的能力的尺度, 因而是很重要的。介电常数高的溶剂(例如水)完全溶剂化每一个离子。介电常数比较低, 则离子聚集, 因而存在着离子对和更高的聚集体。当反应式在两边总的电荷相等时, 如在 $HA^+ + B \rightleftharpoons HB^+ + A$ 中, 看不出什么区别来。但是, 当总的电荷增加时, 如在 $HA + B \rightleftharpoons HB^+ + A^-$ 中, 介电常数高的溶剂比介电常数比较低的溶剂可以把平衡点更多地推向右边。另外, 在电荷数目不改变的时候, 如果在左边的离子(或许多离子)比在右边的溶剂化得多的时候, 溶剂的介电常数也能造成区别。另外, 溶剂也能通过另外一种方式引起不同的溶剂化作用, 和介电常数的效应很不相同, 起源于负离子被质子溶剂(可以形成氢键)和非质子溶剂溶剂化的差别⁽¹⁹⁾。这种效应可以是很大的, 在 N, N-二甲基甲酰胺里, 2, 4, 6-三硝基苯酚的酸性比 HBr 强⁽²⁰⁾。这种特殊的情况可以由离子的大小造成的。在 N, N-二甲基甲酰胺里, 比较大的离子 $(O_2N)_3C_6H_3O^-$ 被溶剂化得多, 比较小的离子 Br^- 被溶剂化得少; 而在质子溶剂如水里, 负离子是被小的、没有被屏蔽的质子所溶剂化的⁽²¹⁾。

测定溶剂的酸度是很需要的, 酸度测定就考虑到了许多因素, 如介电常数, 并且适用于混合溶剂。Hammett 酸度函数⁽²²⁾是用于介电常数高的酸性溶剂的一个尺度^(8, 23)。对任何一个溶剂, 包括混合溶剂(但是必须标明混合物的比例), H_o 值可描述如下:

$$H_o = pK_{BH^+} - \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

H_o 是用“指示剂”测定的, 指示剂是弱碱, 因此在这些溶剂中部分发生转变。典型的指示剂是邻硝基苯胺离子(在水中的 pK 值是 -0.29)和 2, 4-二硝基苯胺(在水中的 pK 值是 -4.53)。时常

用光谱测定一个指定的溶剂的 $[\text{BH}^+]/[\text{B}]$ 。这样,用那个指示剂在水中的已知的 $\text{p}K$ 值,可以计算那个溶剂体系的 H_0 。在实际操作中,可以用几个指示剂,这样就可以取一个平均的 H_0 。一旦知道了一个指定溶剂体系的 H_0 ,则可以计算任何其他“酸碱对”在其中的 $\text{p}K_a$ 值。表13.2中例举一些取代苯胺在硫酸-水和高氯酸-水体系中的 $\text{p}K$ 值。

表 13.2 在硫酸-水和高氯酸-水体系中 H_0 型指示剂的 $\text{p}K$ 值

	H_2SO_4	HClO_4
间硝基苯胺	+2.50	
对硝基苯胺	+0.99	
邻硝基苯胺	-0.29	-0.29
4-氯-2-硝基苯胺	-1.03	-1.07
2,5-二氯-4-硝基苯胺	-1.73	-1.79
2-氯-6-硝基苯胺	-2.43	-2.41
2,6-二氯-4-硝基苯胺	-3.27	-3.20
2,4-二氯-6-硝基苯胺	-3.27	
2,4-二硝基苯胺	-4.53	-4.26
2,6-二硝基苯胺	-5.54	-5.25
4-氯-2,6-二硝基苯胺	-6.14	-6.12
2-溴-4,6-二硝基苯胺	-6.68	-6.69
3-甲基-2,4,6-三硝基苯胺	-8.22	-8.56
3-溴-2,4,6-三硝基苯胺	-9.46	-9.77
3-氯-2,4,6-三硝基苯胺	-9.71	
2,4,6-三硝基苯胺	-10.10	

H_0 只是为中性的碱规定的,因此其共轭酸带有电荷+1。为带有电荷-1的碱规定的类似的函数称为 H_- ,但是这个函数的结果比 H_0 的一致性小。

$$H_- = \text{p}K_{\text{BHW}} - \log \frac{[\text{BH}]}{[\text{B}^-]}$$

规定符号 h_0 为:

$$h_0 = \frac{a_{\text{H}^+} f_{\text{I}}}{f_{\text{HI}^+}}$$

其中, a_{H^+} 为质子的活度, f_{I} 和 f_{HI^+} 分别为指示剂和指示剂的共轭酸的活度系数。 H_0 和 h_0 的关系是:

$$H_0 = -\log h_0$$

因而, H_0 和 pH 类似, h_0 和 $[\text{H}^+]$ 类似。确实,在稀的水溶液里, H_0 和 H_- 等于 pH 。

H_0 和 H_- 反映溶剂体系的给质子能力,但是只能应用于介电常数高的酸性溶液(大多数是水和酸如硝酸、硫酸、高氯酸等的混合物)。显然, H_0 处理只有在 $f_{\text{I}}/f_{\text{HI}^+}$ 不依赖于碱(指示剂)的性质的时候,才是有效的。由于只有在碱的结构相似的时候,才是这样,因而这种处理受到了限制。就是连在比较相似的碱的时候,也会有偏差⁽²⁴⁾。

也曾建立了其他酸度标度,其中,例如芳基醇, H_{R} ⁽²⁵⁾;芳基烯烃和其他那些形成的共轭酸是稳定的碳正离子、不与溶剂形成氢键的分子, H_{R} ⁽²⁶⁾;在碳原子上质子化的碱, H_{C} ⁽²⁷⁾,脂肪酸酯,

$H_E^{(26)}$; 没有取代基的酰胺, $H_A^{(29)}$ 。现在很清楚, 没有一个在不使用什么碱的情况下都可以应用的酸度标度⁽³⁰⁾。

虽然绝大部分酸度函数都只曾应用于酸性溶液, 但是也有一些用碱性溶液进行的工作。当碱的电荷是-1时, 应用于强酸溶液的 H_- 函数也能应用于强碱性溶剂, 在这种情况下, 测定的是溶剂从中性酸 BH 提取质子的能力⁽³¹⁾。

Bunnett 和 Olsen⁽³²⁾从另外一个角度研究酸度函数, 并且导出了方程式:

$$\log \frac{[\text{SH}^+]}{[\text{S}]} + H_0 = \phi(H_0 + \log[\text{H}^+]) + \text{p}K_{\text{SH}^+}$$

其中, S 是被酸性溶剂质子化了的碱。这样, $\log([\text{SH}^+]/[\text{S}] + H_0)$ 相对于 $H_0 + \log[\text{H}^+]$ 作图的斜度是参数 ϕ , 截距是酸 SH^+ 的 $\text{p}K_a$ (参照无限稀释的水溶液)。 ϕ 的值表示平衡 $\text{S} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{SH}^+$ 对酸的浓度变化的灵敏度。负的 ϕ 表明在酸的浓度提高时, 离解比例 $[\text{SH}^+]/[\text{S}]$ 的对数提高得比 $-H_0$ 提高得快。正的 ϕ 值表示的则与此相反。上述 Bunnett-Olsen 方程式是有关酸碱平衡的线性自由能关系。一个应用于动力学数据的相应的方程式是:

$$\log k_r + H_0 = \phi(H_0 + \log[\text{H}^+]) + \log k_r^0$$

其中, k_r 为弱碱性物质在酸性溶液中进行的反应的假一级速度常数; k_r^0 为在无限稀释的水溶液中的二级速度常数。在这种情况下, ϕ 表明反应速度对溶液的酸的浓度变化的灵敏度。Bunnett-Olsen 处理也曾应用于碱性介质, 在其中, 一组九个在浓的 NaOH 溶液中的反应, 没发现反应速度和 H_- 或化学计量的碱的浓度的相互关系; 但是, 速度和上述相似的线性自由能方程式是相互关联的⁽³³⁾。

过去一直认为在酸催化的反应的 $\log k$ (速度常数) 和 $-H_0$ 具有线性关系的时候, 质子化的物质 AH^+ 转变到过渡状态并不涉及水分子, 但是当 $\log k$ 和 $\log[\text{HA}]$ 具有线性关系的时候, 则需要水分子 (Zucker-Hammett 假设)⁽³⁴⁾。但是, 在绝大多数情况下, 速度并不服从这样一个线性关系, Zucker-Hammett 假设是不能成立的⁽³⁵⁾。Bunnett⁽³⁶⁾ 为在中等浓度的酸溶液中进行的反应提出了一个新的分类系统, 用 $\log k_r + H_0$ 和 $\log a_{\text{H}_2\text{O}}$ 的对应关系作图, 其中 k_r 为质子化的物质的假一级速度常数, $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水的活度。绝大部分这样的作图是线性的或接近线性的。Bunnett 提出这个作图的斜度 w 表明一些关于反应历程的内容: w 在 -2.5 和 0 之间, 在决定反应速度的步骤中, 没有涉及水分子; w 在 1.2 和 3.3 之间, 在决定反应速度的步骤中, 水是亲核试剂; 而 w 在 3.3 和 7 之间, 水是质子传递试剂。这些规律对质子连接在氧或氮上的酸是适用的。但是, Bunnett 的处理也曾受到过批判⁽³⁷⁾。

V. 酸和碱催化⁽³⁸⁾

“催化剂只是提高没有催化剂存在也能进行 (但是只是速度比较慢) 的速度的物质”, 这样一个旧的概念对于绝大部分酸或碱催化的反应是不适用的。在这些情况下, 没有催化剂存在, 就没有反应发生; 但是, 只要有痕迹量的催化剂, 反应就能进行。在酸或碱催化的反应里, 第一步反应几乎总是催化剂和作用物之间的质子传递。

酸或碱可以通过两个不同的途径催化反应。一种叫做一般的酸碱催化, 另一种叫做特殊的酸碱催化。如果在溶剂 S 里进行的酸催化的反应的速度和 $[\text{SH}^+]$ 成正比, 则这个反应容易受特殊的酸 SH^+ 的催化。加入到溶剂里的酸可以比 SH^+ 强或者弱, 但是速度只和在溶液里实际上存在的 $[\text{SH}^+]$ (由 $\text{S} + \text{HA} \rightleftharpoons \text{SH}^+ + \text{A}^-$ 形成的) 成正比, 而且 HA 的性质, 除了确定平衡点 (因而确定 $[\text{SH}^+]$) 以外, 不造成任何区别。绝大部分测量是在水中进行的, 这里 SH^+ 是 H_3O^+ 。

在一般的酸催化里, 速度不仅由于 $[\text{SH}^+]$ 的提高而变大, 而且也随其他酸的浓度的提高而变大 (例如, 在水中因苯酚或羧酸的浓度的提高而变大)。就连 $[\text{SH}^+]$ 保持不变, 其他的酸也提高反应速度。在这个类型的催化里, 最强的酸催化得最好, 因而, 在以上所举的例子中, 提高苯酚的浓度对反应催化得不如相似地提高 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 催化得好。催化剂的酸性强度和其催化能力可以用 Brönsted 催化方程式来表示⁽³⁹⁾:

$$\log k = \alpha \log K_a + C$$

其中, k 为离解常数 K_a 的酸催化的反应的速度常数。按照这个方程式, 一个指定反应被一系列的酸催化时, 以 $\log k$ 对应 $\log K_a$ 作图, 必将得到一条斜度 α , 截距 C 的直线。但是事实上并不全然如此, 在许多情况下得到一条直线, 而在另外一些情况下就不是这样。在比较类型不同的酸时, 通常就不存在这种关系。例如, 这种关系对一组取代苯酚要比对一组包括酚类和羧酸的酸似乎是更适用些。Brönsted 方程式也是一种线性自由能关系。

相似地, 碱催化的反应也有一般的和特殊的 (以酸性溶剂 BH 形成 S^-)。碱的 Brönsted 规则是:

$$\log k = \beta \log K_b + C$$

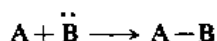
知道反应是容易被一般酸所催化, 抑或容易被特殊酸所催化, 对了解反应的历程是有启示的。我们可以把任何一个酸催化的反应写作:



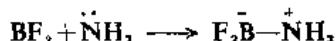
如果反应只被特殊的酸 SH^+ 所催化, 由于在 A 和在溶液里存在的最强的酸 SH^+ (这是可以在 S 中存在的最强的酸) 之间很快就建立起平衡, 因而这就意味着反应的第一步是快步骤, 而第二步是速度控制步骤。另一方面, 如果反应的第二步比较快, 则没有时间建立平衡, 同时决定反应速度的步骤必须是第一步。而这个第一步将受到所有的存在的酸的影响, 从而反应速度将反映每一个酸的影响的总和 (一般酸催化)。如果慢步骤是氢键合络合物 $\text{A} \cdots \cdots \text{HB}$ 的反应, 由于每一个络合物以不同的速度和碱作用, 反应也是一般酸催化的。在一般的和特殊的碱催化作用里, 情况也相似的。由于在 Brönsted 方程式里的 α 和 β 值是衡量在过渡状态中质子传递程度的尺度, 因而从这些数值可以得到进一步的了解。在大部分情况下, α 和 β 的值在 1 和 0 之间。一般把 α 或 β 的值接近 0 认为是过渡状态类似反应物; 亦即在达到过渡状态时, 质子传递得很少。把 α 或 β 的值接近 1 认为是与此相反的情况, 亦即在过渡状态中质子完全传递过去。但是, 也有些情况就不是这样⁽⁴⁰⁾。一般, 在过渡状态中, 质子是靠近弱碱的。

VI. Lewis 酸和碱 硬、软酸碱

大约在 Brönsted 提出他的酸碱理论的同时, Lewis 提出一个更加广泛的酸碱理论。Brönsted 的理论是由供给或接受质子来定义的, 而 Lewis 是由接受或供给电子来定义的。这样, 对于碱来说, 这两个理论都表明它具有一对可以供用的(未共用的或 π 轨道里的)电子对。但是, Lewis 酸是具有空轨道的任何物质。在 Lewis 酸碱反应里, 碱的未共用电子对与酸的空轨道形成共价键, 如下列一般方程式所表示的:



由于情况可以不同, 因而在其中没有表示电荷。一个特殊的例子是:

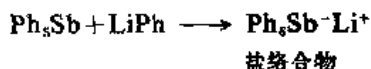
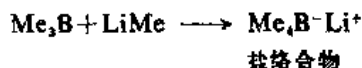


在 Brönsted 的描述里, 酸是质子供给体, 但是在 Lewis 的模式中, 质子本身, 由于它具有空轨道, 因而是酸。在 Lewis 的模式中, Brönsted 酸变成了提供酸的物质。Lewis 理论的优越性在于它联系了更多的反应的性质。例如, $AlCl_3$ 和 BF_3 , 由于它们在最外层只有六个电子, 有地方可以容纳八个电子, 因而是 Lewis 酸。 $SnCl_4$ 和 SO_3 最外层有八个电子, 但是中心原子不在周期表的第一行, 有地方可以容纳十个或十二个电子。其他 Lewis 酸是简单的正离子, 如 Ag^+ 。简单的反应 $A + B \longrightarrow A-B$, 在有机化学中并不常见, 但是 Lewis 描述的范围比较大。在有机化学中常见的几个类型的反应:

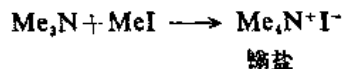


也是 Lewis 酸碱反应。事实上, 所有通过一个物质提供充满了的轨道, 和一个物质提供空轨道, 形成共价键的反应, 都可以看作是 Lewis 酸碱反应。

当 Lewis 酸和碱作用, 形成负离子, 在其中中心原子具有比正常化合价高的化合价, 这样形成的盐称为“盐络合物”(ate complex)⁽⁴¹⁾。例如,



盐络合物和当 Lewis 碱扩大化合价形成的镨盐相似; 例如,



和用 Brönsted 酸强度组成的定量的测量相比, 用 Lewis 酸强度组成的定量的测量要少得多⁽⁴²⁾。由于 Lewis 酸度依赖于碱的性质, 因而基于定量地测定建立一个 Lewis 酸度的简单的表是不现实的。下列 MX_n 型的 Lewis 酸的酸度, 曾经定性地依次排列如下: $BX_3 > AlX_3 > FeX_3 > GaX_3 > SbX_5 > InX_3 > SnX_4 > AsX_5 > ZnX_2 > HgX_2$, 其中, X 为卤素或无机酸根⁽⁴²⁾。

酸碱反应是否容易发生, 依赖于发生反应的酸和碱的强度。但是, 也依赖于另外一种叫做酸

或碱的软度或硬度的特性⁽⁴³⁾。这种特性,只能定性地描述,而不能定量地测定。

软碱 软碱的给电子原子是电负性低、可极化性高、并且是容易被氧化的。它们对其价电子的约束是松弛的。

硬碱 硬碱的给电子原子是电负性高、可极化性低、并且是难以被氧化的。它们对其价电子的约束是紧密的。

软酸 软酸接受电子的原子是大的,具有低的正电荷,并且在其价电子层有未共用电子对(*p* 或 *d*)。它们的可极化性是很高的,电负性是低的。

硬酸 硬酸接受电子的原子是小的,具有高的正电荷,并且在其价电子层没有未共用电子对。它们的可极化性是低的,电负性是很高的。

酸和碱可以按其硬度或软度依次排列(例如,碱的软度依 $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ 的次序,以及依 $CH_3^- > NH_2^- > OH^- > F^-$ 的次序而下降);但是,由于这种性质是难以准确地刻划的,因而把它们分为三类:硬、软和交界(线)似更适当些。在表 13.3 中例举了这种排列⁽⁴⁴⁾。必须注意的是在所有的 Brönsted 酸碱反应中都涉及到的质子被归入硬酸。

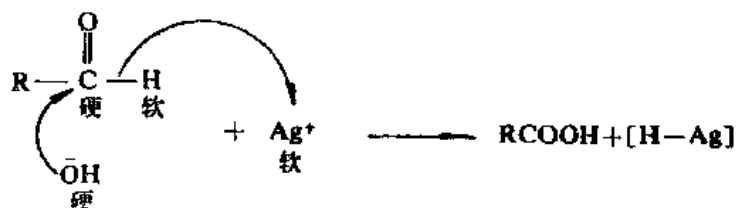
表 13.3 硬酸和软酸;硬碱和软碱

硬 碱	软 碱	交 界 碱
H_2O OH^- F^- AcO^- SO_4^{2-} Cl^- CO_3^{2-} NO_3^- ROH RO^- R_2O NH_3 RNH_2	R_2S RSH RS^- I^- R_3P $(RO)_3P$ CN^- RCN CO C_2H_4 C_6H_6 H^- R^-	$ArNH_2$ C_6H_5N N_3^- Br^- NO_2^-
硬 酸	软 酸	交 界 酸
H^+ Li^+ Na^+ K^+ Mg^{2+} Ca^{2+} Al^{3+} Cr^{2+} Fe^{3+} BF_3 $B(OR)_3$ $AlMe_3$ $AlCl_3$ AlH_3 SO_3 RCO^+ CO_2 HX (以氢键结合分子)	Cu^+ Ag^+ Pd^{2+} Pt^{2+} Hg^{2+} BH_3^+ $GaCl_3$ I_2 Br_2 CH_4 卡宾	Fe^{2+} Co^{2+} Cu^{2+} Zn^{2+} Sn^{2+} Sb^{3+} Bi^{3+} BMe_3 SO_2 R_3C^+ NO^+ GaH_3 $C_6H_5^+$

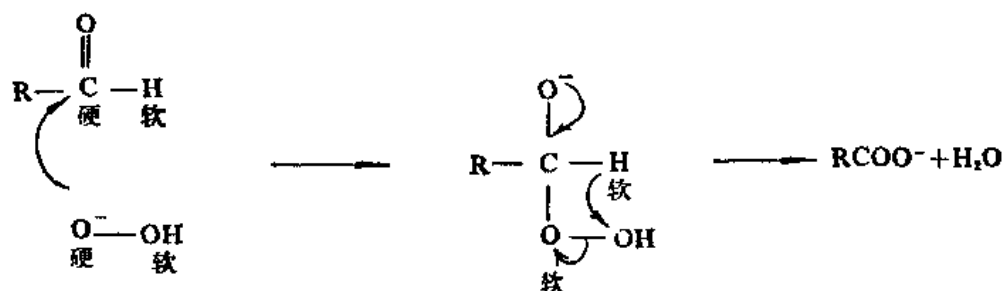
一旦酸和碱分类为软或硬,则可提出一个简单的规则:硬酸优先和硬碱配位,软酸优先和软碱配位。这个规则与酸或碱的强度无关,而只是说如果 A 和 B 二者都是硬的,或者都是软的,则络合物 A—B 具有额外的稳定性。这个规则不是理论,而是基于实验资料的概括。

软硬酸碱原理的应用是多方面的。例如,在烯烃或芳香化合物和金属离子之间形成的络合物中,烯烃和芳香环是软碱,它们将优先和软酸络合。这样, Ag^+ , pt^{2+} 和 Hg^{2+} 络合物是常见的,而 Na^+ , Mg^{2+} 或 Al^{3+} 络合物则是稀少的。铬络合物也是常见的,但是在这些络合物中,铬是在低的或者是零的氧化状态的,或者是连接到其他的软配位体上的。

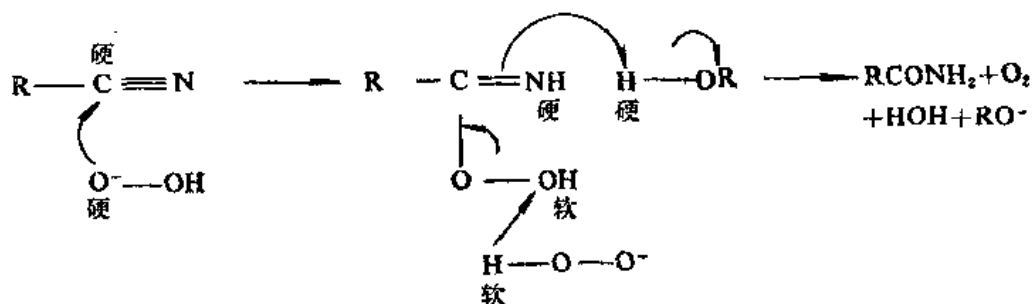
又如,在许多化学反应里,包括了软-软、硬-硬的结合的过程。例如,氧化银氧化醛类,可以表示如:



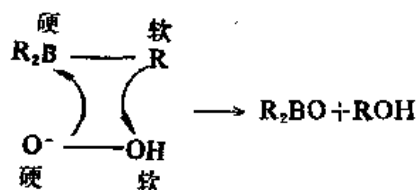
醛类与碱性过氧化氢的 Baeyer-Villigen 反应, 可以表示如:



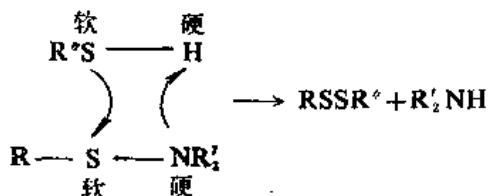
用碱性过氧化氢水解腈, 形成酰胺的过程, 也可以通过软硬酸碱原理得到比较清楚的理解:



用碱性过氧化氢裂解有机硼烷的过程, 一般认为是由于作用物之间在软硬方面的理想配合。



再如, 次磺酰胺与硫醇作用, 形成二硫化物, 可能是通过一个四中心过渡状态进行的。



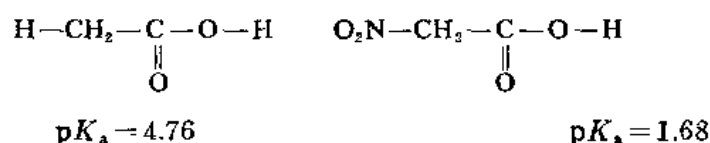
总之, 大量的有机化学事实可以通过软硬酸碱原理来解释, 尤其是有关稳定性、选择性、化学活性和速度等方面。但是, 至目前为止, 软硬酸碱原理还有待于进一步的研究, 提高到理论上来。

VII. 结构对酸和碱的强度的影响⁽⁴⁵⁾

一个分子的结构可以从许多方面影响其酸度或碱度。在大多数分子里, 时常有两个或好几个这样的效应(以及溶剂效应)在起作用, 因而很难、甚至不可能分辨出它们各自对酸或碱的强度所起的作用。相似的分子之间酸度或碱度的微小的差别, 是特别难以阐明的。在把它们归因于任何一种特殊效应的时候, 最好是多加小心。

(一) 场效应^①

作为场效应对酸度的影响的一个例子, 比较乙酸和硝基乙酸的酸度:



这两个分子的结构的区别只是 NO_2 取代了 H 。由于 NO_2 是一个强的吸电子基团, 因而和乙酸的 $\text{O}-\text{H}$ 键里的电子相比, 硝基乙酸的 $\text{O}-\text{H}$ 键里的电子, 更靠近氧原子。这样, 在硝基乙酸中, 围绕着氢原子的电子云密度比较小, 因而硝基乙酸的质子比较容易脱掉, 正如 $\text{p}K_a$ 值所表示的, 硝基乙酸比乙酸强约 1000 倍。

从另外一个角度看, 在硝基乙酸的负离子中, 硝基从带负电荷的 COO^- 吸引电子云(和乙酸的负离子相比)。任何从负电荷中心吸电子的效应, 由于它使着电荷分散, 因而是起稳定作用的效应。这样, $-\text{I}$ 基团, 由于它们分散负离子的负电荷, 因而提高不带电荷的酸(如乙酸)的酸度。但是, 任何一个酸, 无论带有什么电荷, $-\text{I}$ 效应也提高其酸度。例如, 如果一个酸带有电荷 $+1$ (其共轭碱不带电荷), $-\text{I}$ 基团使着酸的正电荷中心不稳定(通过提高和集中正电荷使之不稳定); 脱掉质子以后, 则活化作用得到解除。相似地, 如果一个酸具有电荷 -1 , 则 $-\text{I}$ 基团对其共轭碱(具有电荷 -2)的稳定化作用, 比对酸的稳定化作用大。一般, 可以说通过场效应吸电子的基团提高酸度和降低碱度, 而给电子基则与此相反。另外一个例子是具有三个强的吸电子的 C_6F_5 基的分子 $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CH}$ (其 $\text{p}K_a$ 为 $16^{(46)}$) 和 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ [其 $\text{p}K_a$ 为 31.5 (表 13.1)] 相比, 酸度提高了大约 10^{15} 。表 13.4 列举了几个酸的 $\text{p}K_a$ 值⁽⁴⁷⁾, 从这个表可以得到场效应的大致的概念。在三种氯代丁酸中, 场效应随着距离的增加而逐渐减小。但是, 必须注意的是场效应并不是造成酸度差别的唯一的原因, 事实上在许多事例中溶剂效应可能是更重要的。

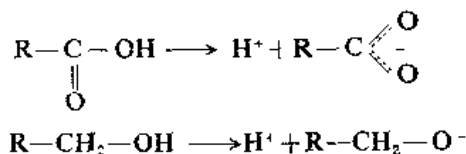
表 13.4 某些酸的 $\text{p}K$ 值⁽⁴⁷⁾

酸	$\text{p}K$	酸	$\text{p}K$
HCOOH	3.77	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$	2.84
CH_3COOH	4.76	ClCH_2COOH	2.86
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	4.88	Cl_2CHCOOH	1.29
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH} (n=2-7)$	4.82~4.95	Cl_3CCOOH	0.65
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	4.86	$\text{O}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	1.86
$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$	5.05	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$	1.83
FCH_2COOH	2.66	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	2.83
ClCH_2COOH	2.86	PhCH_2COOH	4.31
BrCH_2COOH	2.86	$\text{O}^-\text{OCCH}_2\text{COOH}$	5.69
ICH_2COOH	3.12	$\text{O}_3\text{SCH}_2\text{COOH}$	4.05
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4.52	HOCH_2COOH	3.83
$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$	4.06	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{COOH}$	4.35

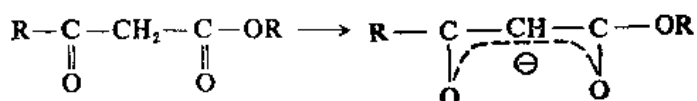
① 场效应和诱导效应时常是分不清的, 这里所说的场效应包括场效应和诱导效应。

(二) 共轭效应

稳定化酸而不稳定化碱的共轭效应使得酸的酸度比较低, 反之亦然。例如, 和伯醇比较, 羧酸的酸度比较高。

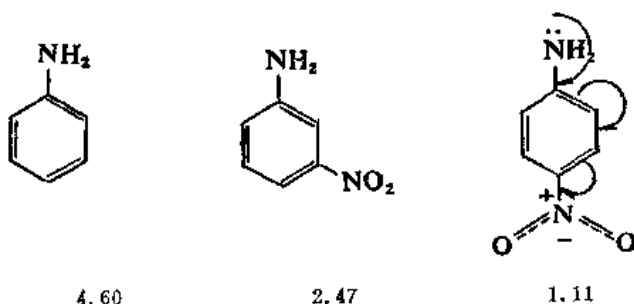


RCOO^- 离子被共轭效应所稳定化, 而 RCH_2O^- 离子(或 RCOOH)则不具备这种条件。在 RCOO^- 中, 负电荷分在两个氧原子上; 因而, 和在 RCH_2O^- 里的比较, 不那么集中。在其他含有 $\text{C}=\text{O}$ (或 $\text{C}\equiv\text{N}$)基团的化合物中, 也有共轭效应。例如, 酰胺 RCONH_2 比胺 RCH_2NH_2 的酸性强; 酯 $\text{RCH}_2\text{COOR}'$ 比醚 $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OR}'$ 的酸性强; 酮 $\text{RCH}_2\text{COR}'$ 比烷烃 $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{R}'$ 的酸性强(表 13.1)。当两个羰基连接在同一个碳原子上时, 由于更大的共轭效应和更多的电荷分散, 影响变得更大。例如, β -羰基酯比简单的酮或酯的酸性强(表 13.1)。



共轭效应的极端的例子出现在分子如: 三氰基甲烷 $(\text{NC})_3\text{CH}$ (pK_a , -5), 2-(二氰基亚甲基)-1, 1, 3, 3-四氰基丙烷 $(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}[\text{CH}(\text{CN})_2]_2$ (第一 pK_a 在 -8.5 以下, 第二 pK_a 为 -2.5)⁽⁴⁸⁾。

共轭效应在芳香胺里也是重要的。间硝基苯胺比苯胺的碱性弱, 这种情况可以归因于硝基的 -I 效应。但是, 对硝基苯胺的碱性更弱。这里, 虽然硝基和胺基之间距离大, 但是 -I 效应更大, 显然是由于硝基的 -I 效应共轭地传递到氨基, 结果未共用电子对的电子密度, 在对硝基苯胺中比在间硝基苯胺中低。这样, 对硝基苯胺的未共用电子对比较不容易被质子所袭击; 因而碱度比较低。另外, 一旦形成了共轭酸, 由于原有的未共用电子对已和质子共用, 其原有的共轭稳定化作用不复存在, 这也是造成对硝基苯胺碱性比较弱的原因之一。



酚类的酸度也以同样的方式被取代基所影响。

一般, 共轭效应和场效应作用的方向是一致的。也就是说, 这里也是, 吸电子基团提高酸度, 降低碱度; 给电子基团的作用与此相反。作为共轭效应和场效应的结果, 电荷分散导致更大的稳定性。

(三) 与周期表的关系

比较 Brönsted 酸和碱, 元素在周期表中的位置的区别:

(a) 同一周期的元素, 从左到右酸度依次递升, 碱度依次递降。例如, 酸度依 $\text{CH}_4 < \text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$ 的次序提高, 碱度依 $\text{CH}_3^- > \text{NH}_2^- > \text{OH}^- > \text{F}^-$ 的次序降低。这种表现的原因可以说是由于横过周期表从左到右电负性依次提高。也正是电负性的效应使得羧酸、酰胺和酮之间在酸度上的很大的区别: $\text{RCOOH} \gg \text{RCONH}_2 \gg \text{RCOCH}_3$ 。

(b) 同一族的元素从上到下, 任凭电负性依次递降, 它们的酸度依次递升, 碱度依次递降。例如, 酸度依 $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ 和 $\text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{S}$ 的次序升高; 碱度依 $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3$ 的次序降低。这种性质和涉及到的元素的大小有关。例如, F^- 比 I^- 小得多, 由于其负电荷占的体积比较小, 比较集中, 因而对质子的吸引力比较大。另外, F^- 比 I^- 硬得多, 因而更多地吸引到硬的质子上。

从周期表考虑 Lewis 酸度, 比较 MX_n 型的 Lewis 酸的酸性强度⁽⁴²⁾:

(a) 只需要一个电子对来满足外层电子层的酸比需要两个电子对的强。例如, GaCl_3 比 ZnCl_2 强。这种情况是由于加入一对电子并不添满外层电子层, 得到的能相对地比较小, 如果加入两个电子对, 则形成负电荷。

(b) 当其他方面都一样时, 由于在分子的大小变大时, 正的原子核和进入的电子对之间的吸引力变弱, 因而沿着周期表由上至下, MX_n 的酸度递降。例如, 和 AlCl_3 相比, BCl_3 是个比较强的酸^①。

(c) 某些 MX_n 化合物, 其中 M 已然具有八隅电子, 仍然可以用 d 轨道与进入的碱键合, 因而 Lewis 酸。在周期表中由上而下, 这些 d 轨道变得更容易应用上, 结果 Lewis 酸度逐步提高。这个因素和因素 (b) 有些矛盾, 这两种效应必须加合在一起。在 (VI) 节内所列举的 Lewis 酸度次序和这些原则是一致的。

(d) 正离子增加电荷和减小半径则酸度提高。例如, Lewis 酸 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}_2^+$ 的酸性强度稳定地降低。关于负离子, 增加电荷和减小半径, 则碱度降低; 与 OH^- 或 Se^{2-} 相比, O^{2-} 是一个更强的碱。

(四) 统计效应

在一个对称的二元羧酸里, 由于有两个相当的可以离解的氢, 因而第一个电离常数是预期的两倍那么大; 但是由于共轭碱可以在两个相当的部位接受质子, 因而第二个电离常数只是预期的一半那么大。因此, K_1/K_2 应该是 4。事实上, 两个羧基相距足够远, 从而它们之间互不影响的二元羧酸的 K_1/K_2 值大致是这样的⁽⁵⁰⁾。有两个相当碱性基团的分子, 相似的论点也是适用的。

(五) 氢键结合

分子内的氢键对酸性强度或碱性强度的影响很大。例如, 邻羟基苯甲酸的 pK 值是 2.98, 而对位异构体的是 4.58。邻位异构体的共轭碱的 OH 和 COO^- 基团之间的分子内氢键稳定化这个负离子, 从而提高酸的酸度。

① 沿着周期表由上到下, Lewis 酸度下降, 而 Brønsted 酸度上升。考虑在 Lewis 概念中, 在 Brønsted 酸里的实际的酸是相同的, 也就是质子, 因而这里并没有什么矛盾。比较 HI 和 HF , 我们并不是比较不同的 Lewis 酸, 而只是比较 F^- 和 I^- 丢掉质子的难易。。

(六) 空间效应⁽⁵¹⁾

质子本身是很小的,在质子转移的过程中,很少遇到直接的空间障碍作用。在 Lewis 酸碱反应里,使用比较大的酸时,空间效应是很常见的。在酸的大小改变时,碱性强度的次序有很大的变化。表 13.5 表明对照大小不同的酸比较简单的胺的碱性强度的次序⁽⁵²⁾。

表 13.5 按照和指定的参考酸比较时碱性强度升高的次序排列的某些碱⁽⁵²⁾

碱性强度 升高次序	参 考 酸		
	H ⁺ 或BMe ₃	BMe ₃	B(CMe ₃) ₃
↓	NH ₃	Et ₃ N	Me ₃ N Et ₃ N
	Me ₃ N	NH ₃	Me ₂ NH Et ₂ NH
	MeNH ₂	Et ₂ NH	NH ₃ EtNH ₂
	Me ₂ NH	EtNH ₂	MeNH ₂ NH ₃

可以看到使用足够大的酸时,能使胺的碱度的次序(当质子是参考酸时的)完全翻转过来。当涉及到的两个原子每一个都有三个大的基团时,形成共价键引起的张力叫做“正面张力”(face strain)或“F 张力”。

空间效应可以通过影响共轭效应间接地影响酸度或碱度。例如,由于叔丁基迫使羧基和苯环不在一个平面里,因而邻叔丁基苯甲酸的酸性强度大约是对位异构体的酸性强度的十倍。

(七) 杂化

s 轨道的能量比 p 轨道的低。因此,杂化轨道的 s 性质愈大,其能量愈低。从而 sp 碳上的碳负离子比相应的 sp² 碳上的碳负离子稳定。例如,HC≡C⁻未共用电子对的 s 性质比 CH₂=CH⁻或 CH₃CH₂⁻的未共用电子对的多(sp 分别对 sp² 或 sp³),因而是一个弱得多的碱。这就阐明了为什么乙炔和 HCN 的酸度相对地比较高。另外一个例子是:未共用电子对是 sp³ 的醇和醚氧原子,比未共用电子对是 sp² 的羰基氧原子的碱性强得多(表13.1)。

VIII. 介质对酸碱强度的影响

结构特征不是影响酸性强度或碱性强度的唯一因素。在条件改变的时候,同一个化合物的酸度或碱度可以有所不同。前边已讨论了温度对酸碱度的影响及溶剂对酸碱度的一些影响。溶剂也可以通过“微分溶剂化作用”影响酸碱度。如果一个碱被溶剂化得比它的共轭酸被溶剂化得比较多,它的稳定性相对于其共轭酸是被提高了的。例如,表 13.5 表明对质子(这里没有空间效应)和氨相比,甲胺是一个比较强的碱,二甲胺则更强⁽⁴⁹⁾。如果考虑甲基是给电子基团,这种情况是比较容易解释的。但是,只考虑电子效应,三甲胺则应该是更强的碱,而测定的结果,三甲胺的碱性却比二甲胺或甲胺弱。这种明显的异常现象,可以通过“微分水合作用”来解释⁽⁵³⁾。例如, NH₄⁺(与水形成氢键),由于其正电荷比 NH₃ 水合的好得多⁽⁵⁴⁾。估计这种效应对氨的碱性强度提供大约 11 个 pK 单位⁽⁵⁵⁾。甲基取代氢原子以后,水合的这种差别降低,至三甲胺,则对碱性强度只提供大约 6 个 pK 单位⁽⁵⁵⁾。这样,两种效应在相反的方向起作用,在甲基的数目增加时,场效应提高碱度,而水合效应降低碱度。把两种效应加合在一起,最强的碱是二甲胺,最弱的碱是

氨。如果烷基是给电子的,可以预期在气相中⁽⁵⁶⁾(不存在溶剂化效应)胺对质子的碱性强度次序应该是 $R_3N > R_2NH > RNH_2 > NH_3$, 这种论点, 对 $R = Me, Et$, 和 Pr 曾经得到了证实⁽⁵⁷⁾。和 NH_3 相比, 在气相中, 苯胺也是一个比较强的碱⁽⁵⁸⁾; 因此, 在溶液中, 苯胺的碱度比较低得多 ($PhNH_3^+$ 的 pK_a 4.60, 和 NH_4^+ 水溶液的 pK_a 9.24 相比)这是由于相似的溶液效应, 而不是由于曾经一般认为的苯基的共轭效应和吸电子的场效应。相似地, 在水溶液中, 吡啶⁽⁵⁹⁾和吡咯⁽⁶⁰⁾的碱性比 NH_3 的弱得多(在水溶液中吡咯是中性的); 但是, 在气相中, 却比 NH_3 的碱性强。这些例子告诫人们在考虑任何一种效应对酸度或碱度的影响时, 应该多加小心全面考虑。

简单的醇在气相的酸度次序和在水溶液中的完全相反。在溶液中的酸度依次 $H_2O > CH_3OH > MeCH_2OH > Me_2CHOH > Me_3COH$, 但是在气相中次序恰好相反⁽⁶¹⁾。这里, 溶剂化效应可以解释这种差别。比较两个极端情况, H_2O 和 Me_3COH , 可以看到 OH^- 被水溶剂化得很好, 而庞大的 Me_3CO^- , 由于水分子不能那样接近氧原子, 因而被溶剂化得较差。这样, 在溶液中, H_2O 比较容易脱掉质子。但是, 在没有溶剂化效应时, 内在的酸度展现出来, 和水相比, Me_3COH 是一个更强的酸。这个结果表明: 不能把简单的烷基看作是给电子基团。如果甲基是一个给电子基团, 则和 H_2O 相比, Me_3COH 应该是一个比较弱的酸(内在的); 但是, 事实上, 它是比较强的。在这种和其他一些情况里的迹象⁽⁶²⁾表明: 当烷基连接到不饱和体系上时, 它可能是给电子的; 但是烷基在其他体系里, 或者是没有效应, 或者事实上是吸电子的。醇的气相(内在的)酸度次序, 以及胺的碱度次序, 可以解释为: 由于烷基的可极化性, 能够分散正电荷和负电荷⁽⁶³⁾。

溶剂效应的一个重要方面是在酸或碱转变为其共轭体时对溶剂分子定位的影响。例如, 考虑一个酸 $RCOOH$ 在水溶液中转变为 $RCOO^-$ 。溶剂分子通过形成氢键围绕着 COO^- 基团排列的比它们围着 $COOH$ 基团排列的有次序得多(它们比较更强地被吸引到负电荷)。这就意味着自由度的减少和熵的降低。热力学测定表明关于脂肪酸和卤代脂肪酸在水溶液中及室温下, 熵 ($T\Delta S$) 对总的自由能改变 ΔG 的影响比焓 ΔH 对总的自由能改变的影响大得多⁽⁶⁴⁾。表 13.6 中列举了两个例子⁽⁶⁵⁾。因此, 功能团的共轭效应和场效应以两种不同的方式影响 $RCOOH$ 的酸度。它们影响焓(吸电子基团通过分散电荷稳定化 $RCOO^-$ 来提高酸度), 但是它们也影响熵(通过降低 COO^- 基团上的电荷, 通过改变在 $COOH$ 基团里的电子密度分布, 吸电子基团改变溶剂围绕着酸和离子的定位型式, 从而改变 ΔS)。

表 13.6 乙酸和氯代乙酸在水中及 25°C 的电离作用的热力学数值

酸	pK_a	ΔG , kcal/mol	ΔH , kcal/mol	$T\Delta S$, kcal/mol
CH_3COOH	4.76	+6.5	-0.1	-6.6
$ClCH_2COOH$	2.86	+3.9	-1.1	-5.0
Cl_2CCOOH	0.65	+0.9	+1.5	+0.6

作为例子, 表 13.6 中的数据表明在 $ClCH_2COOH$ 中, Cl 对酸性加强的效应, 多一半来自熵, 少一半是由 ΔH 引起的。一个更极端的例子是三氯乙酸, 它比乙酸强 10,000 倍; 但是, 如果有关因素只是焓(表 13.6), 则它该是一个比较弱的酸。这种情况是熵的很大的改变造成的区别。

由于场效应把 Cl_3COO^- 的负电荷分散在分子的全部, 因而溶剂分子被 Cl_3COO^- 吸引得没有被 CH_3COO^- 吸引得那么强; 它们有大得多的自由度, 从而有比较高的熵。也有其他的羧酸, 在其中焓效应和熵效应在相反的方向起作用, 但是一般, 无论它们在相同的方向, 或在相反的方向起作用, 熵效应是比较更重要的。

就连溶剂是非质子的时, 它也可以影响酸度或碱度。例如, 对照 2, 4-二硝基苯酚, 在氯苯中, 碱性强度次序是 $\text{Bu}_3\text{N} > \text{Bu}_2\text{NH} > \text{BuNH}_2$; 在苯中, $\text{Bu}_2\text{NH} > \text{Bu}_3\text{N} > \text{BuNH}_2$; 在二丁醚中, $\text{Bu}_2\text{NH} > \text{BuNH}_2 > \text{Bu}_3\text{N}^{(66)}$ 。溶剂的离子强度, 由于它对活性系数有影响, 因而也影响酸度或碱度。

参 考 资 料

- (1) S. Arrhenius, *Zeit. Phys. Chem.*, **4**, 381(1889).
- (2) E. C. Franklin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **27**, 820(1905); **46**, 2137(1924).
- (3) J. N. Brønsted, *Rec. Trav. Chim.*, **42**, 718(1923); T. M. Lowry, *Chem. Ind.*, **42**, 43(1923).
- (4) G. N. Lewis, "Valence and Structure of Atoms and Molecules". Chemical Catalog Co., New York, 1923.
- (5) R. P. Bell, "The Proton in Chemistry", 2nd Ed., Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1973.
- (6) I. M. Kolthoff and S. Bruckenstein, in I. M. Kolthoff and Elving, "Treatise on Analytical Chemistry", vol 1 pt. 1, pp 475~542, 479, Interscience Publishers, Inc., New York, 1959.
- (7) G. A. Olah et al., *Chem. Rev.*, **70**, 561~591(1970); Olah, et al., "Carbonium Ions", vol. 4, pp 1697~1781, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1973.
- (8) C. H. Rochester, "Acidity Functions", Academic Press, Inc., New York, 1970; M. Liler, *Reaction Mechanisms in Sulfuric Acid*, pp118~139, Academic Press, Inc., New York, 1971.
- (9) D. J. Cram, "Fundamentals of Carbanion Chemistry", pp 1~45, Academic Press, Inc., New York, 1965.
- (10) 关于测定碳酸的酸度的方法, 参阅 O. A. Reutov et al., *Russ. Chem. Rev.*, **43**, 17~31(1974); J. R. Jones. *Q. Rev., Chem. Soc.*, **25**, 365~378(1971).
- (11) R. J. Gillespie, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 202(1968).
- (12) (a) J. March, "Advanced Organic Chemistry", 2nd. Ed., pp227~229, McGraw-Hill, New York, 1977; (b) J. B. Hendrickson, D. J. Cram, and G. S. Hamond; "Organic Chemistry", 3rd Ed., pp304~307, McGraw-Hill, New York, 1970.
- (13) W. Gerrard, et al., *Chem. Rev.*, **59**, 1105(1959).
- (14) G. V. Calder and T. J. Barton, *J. Chem. Educ.*, **48**, 338(1971).
- (15) A. N. Hambly, *Rev. Pure Appl. Chem.*, **15**, 87(1965).
- (16) J. I. Brauman and L. K. Blair, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 5986(1970); D.K. Bohme, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 4608, 5153(1972).
- (17) I. M. Kolthoff, in I. M. Kolthoff and Elving, "Treatise on Analytical Chemistry". vol 1. pt. 1, pp407~420, Interscience Publishers, Inc., New York, 1959; E. J. King, in Covington and Dickinson, "Physical Chemistry of Organic Solvent Systems" pp331~403, Plenum Press,

New York, 1973.

- (18) L. P. Hammett, *"Physical Organic Chemistry"*, 2nd ed., pp 263~313, McGraw-Hill, New York, 1970.
- (19) A. J. Parker, *Q. Rev., Chem. Soc.*, **16**, 163(1962).
- (20) P. G. Sears, R. K. Wolford, and L. R. Dawson, *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 633(1956).
- (21) J. Miller and A. J. Park, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 117(1961).
- (22) L. P. Hammett and A. J. Deyrup, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 2721(1932).
- (23) R. H. Boyd, *"Solute-Solvent Interactions"*, pp 97~218, Marcel Dekker, Inc., New York, 1969.
- (24) A. J. Kresge, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4343(1962); A. R. Katritzky, et al., *Tetrahedron*, **19**, 465 (1963); E. M. Arnett, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2671(1964); M. J. Jorgenson, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 878 (1963); M. M. Kreevoy, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 8178(1973).
- (25) N. C. Deno, J. J. Jaruzelski, and A. Schrie shem, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3044 (1955); N. C. Deno, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 2344(1959).
- (26) N. C. Deno, P. T. Groves, and G. Saines, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5790 (1959); N. C. Deno, P. T. Groves, J. J Jaruzelski and M. N. Lugasch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 4719 (1960).
- (27) M. T. Reagan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 5506(1969).
- (28) D. G. Lee, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 2862(1974).
- (29) K. Yates, et al., *Can. J. Chem.*, **42**, 1957 (1964); K. Yates, et al., *Can. J. Chem.*, **43**, 2328 (1965).
- (30) L. P. Hammett, *Raf.* **18**, p 278; C. H. Rochester, *Ref.* **8** p 21.
- (31) C. H. Rochester, *Q. Rev., Chem. Soc.*, **20**, 511~525 (1966); C. H. Rochester, *Ref.* **8**, pp 234~264; K. Bowden, *Chem. Rev.* **66**, 119~131(1966).
- (32) J. F. Bunnett and F. P. Olsen, *Can. J. Chem.*, **44**, 1899 (1966); J. F. Bunnett, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 2855(1974).
- (33) More O'Ferrall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2976(1972).
- (34) L. Zucker and L. P. Hammett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 2791(1939).
- (35) J. Koskikallio and E. whalley, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 815(1959); *Can. J. Chem.*, **37**, 788 (1959).
- (36) J. F. Bunnett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4956, 4968, 4973, 4978(1961).
- (37) Bunnett w 处理受到了 F. A. Long 和 B. Bakule 的批判, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2313 (1963).
- (38) L. P. Hammett, 参考资料 **18**, pp 315~345; W. P. Jencks, *"Catalysis in Chemistry and Enzymology,"* pp. 163~242, McGraw-Hill, New York, 1969; and M. L. Bender *"Mechanisms of Homogeneous Catalysis from Protons to Proteins,"* pp 19~141, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1971.
- (39) A. J. Kresge, *Chem. Soc. Rev.*, **2**, 475~503(1973).
- (40) F. G. Bordwell and W. J. Boyle, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 3907(1972); M. H. Davies, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1018(1974); S. B. Hanna, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 7222(1974).

- (41) G. Wittig, *Q. Rev., Chem. Soc.*, **20**, 119~210(1966).
- (42) D. P. N. Satchell and R. S. Satchell, *Q. Rev., Chem. Soc.*, **25**, 171~199(1971); *Chem. Rev.*, **69**, 251~278(1969).
- (43) R. G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3533(1963); *Science*, **151**, 172(1966); R. G. Pearson and J. Songstad, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 1827(1967). 硬酸和软酸的综述: *T. Ho Chem. Rev.* **75**, 1~20(1975); 盛怀禹, "有机化学", **1**, (1974), 中国科学院上海有机化学研究所; 22(1975)同上; 沈宏康, *化学通报*, 290(1976); 南京大学化学系无机化学组, 311(1976); 366(1976)。
- (44) 参考资料 43 R. G. Person, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3533(1963); *Science*, **151**, 172(1966).
- (45) J. Hine, "Structure Effects on Equilibria in Organic Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1975; G. B. Barlin and D. D. Perrin, "Elucidation of Organic Structures by Physical and Chemical Methods," 2nd. ed. (vol. 4 of A. Weissberger, "Techniques of Chemistry"), pt 1, pp 611~676, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1972; P. D. Bolton and L. G. Hepler, *Q. Rev., Chem. Soc.*, **25**, 521~532(1971).
- (46) R. Filler and C. S. Wang, *Chem. Commun.*, 287(1968).
- (47) H. C. Brown, et al., "Determination of Organic Structures by Physical Methods," vol. 1, pp. 567~662, Academic Press, Inc., New York, 1955.
- (48) R. H. Boyd, *J. Phys. Chem.*, **67**, 737(1963).
- (49) J. W. Smith, "The Chemistry of the Amino Group", pp 161~204, Interscience Publishers, New York, 1968.
- (50) L. Ebersson, "The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters", pp 211~293, Interscience Publisher, New York, 1969.
- (51) V. Gold, *Prog. Stereochem.*, **3**, 169~201(1962).
- (52) H. C. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 378, 1452 (1945); "Boranes in Organic Chemistry", pp 53~64, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1972.
- (53) A. F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc.*, 1293(1949); R. G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 204(1948); R. G. Pearson and F. V. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 258(1954); H. K. Hall, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 5441(1957); E. M. Arnett, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 4724(1972); D. H. Aue, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 4726(1972); **98**, 311, 318 (1976).
- (54) F. M. Jones and E. M. Arnett, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **11**, 263~402 (1974); E. Grunwald and E. K. Ralph, *Acc. Chem. Res.*, **4**, 107~113(1971).
- (55) F. E. Condon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4481, 4485(1965).
- (56) E. M. Arnett, *Acc. Chem. Res.*, **6**, 404~409(1973).
- (57) S. B. Munson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2332(1965); J. I. Brauman et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 3914(1971); J. P. Briggs, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 5128(1972); D. H. Aue, et al., *Ref.* 53.
- (58) J. P. Briggs, et al., *Ref.* 57; I. Dzidic, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 8333(1972).
- (59) M. Taagepera, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 1369 (1972); R. W. Taft, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 3811(1973); J. P. Briggs, et al., *Ref.* 57.
- (60) R. Yamdagni, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 3504(1973).
- (61) N. C. Baird, *Can. J. Chem.*, **47**, 2306 (1969); J. I. Brauman and L. K. Blair, *Ref.* 16; E. M. Arnett, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 5638(1974); L. K. Blair, et al., *J. Amer. Chem.*

- Soc.*, **95**, 1057(1973); McIver et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 2706(1973); M. Graffeuil, *J. Mol. Struct.*, **23**, 65(1974).
- (62) J. I. Brauman and L. K. Blair, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 4315 (1971); H. Kwart and T. Takeshita, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1161 (1964); R. C. Fort and P. von R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 4194(1964); H. D. Holtz and L. M. Stock, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2404 (1965); V. W. Laurie and J. S. Muentzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2883(1966).
- (63) J. I. Brauman and L. K. Blair, *Ref.* 16.; S. B. Munson, *Ref.* 57; J. I. Brauman, et al., *Ref.* 57; I. E. Huheey, *J. Org. Chem.*, **36**, 204 (1971); L. Radom, *Aust. J. Chem.*, **28**, 1 (1975).
- (64) P. D. Bolton and L. G. Hepler, *Ref.* 45; *Ref.* 14; *Ref.* 15.
- (65) P. D. Bolton and L. G. Hepler, *Ref.* 45, p529; A. N. Hambly, *Ref.* 15, p92.
- (66) J. W. Bayles and A. F. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 417(1961).