

有机活性中间体稳定性原理及其应用研究

章亚东 王自健

(郑州工业大学化学工程系)

摘要:本文阐述了有机活性中间体的稳定性原理,对有机反应过程的自由基、正碳离子、负碳离子等活性中间体的稳定性进行了研究,指出影响有机活性中间体稳定性的主要因素是电子效应、空间效应、溶剂效应等。

关键词:有机活性中间体、稳定性、应用

中图分类号:O621.13

1 前言

自维勒1828年用无机物合成出有机物——尿素,使化学有了两大分支,即无机化学和有机化学以来,人们发现有机化学反应中属于一步完成的(即协同反应)是较少的,更多的是反应不止一步,反应过程中至少包含有一个有机活性中间体的生成。这些活性中间体具有一定的寿命,虽然非常活泼,但仍有一定的相对稳定性,可以检测其存在,有些在适当条件下甚至可以分离。由于活性中间体是反应过程独特的中间物,它既是由反应物生成,又由它衍生成最终产物,因而其稳定性如何对反应的速率及生成物的结构等有着极其重大的影响。同时,它的稳定性也和反应体系的能量(内能),结构因素(电子效应、立体效应)等相关,因此,对活性中间体稳定性的研究,不仅具有重要的理论意义,也具有非常重要的实际意义。

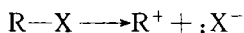
2 有机活性中间体稳定性原理

我们知道,化学平衡和化学反应活性是研究化学反应时两个必须关注的问题,它们的基本规律是:化学平衡决定于反应物和产物的稳定性,由反应物转化为产物,如果体系趋向于越稳定,则反应趋势较大,反应将进行得越完全;对化学反应速率来讲,有机化学反应不同于一般无机反应,反应速率很慢,大多要经过一个过渡态,如果过渡态稳定性较大,则反应所需能量即活化能就越少,反应速率也就越快,由动力学控制的反应产率就越高。根据静电学的规则,一个带电体系的稳定性,决定于体系所带电荷的分布、分配情况,电荷越易分散,则整个体系就越稳定。从空间结构考察,则体系的空间效应即各原子或原子团间拥挤程度越小其稳定性也就越高。根据以上稳定性原理,我们对有机化学反应中常见的活性中间体的稳定性进行分析、研究。

3 正碳离子

3.1 正碳离子可以通过不同方法产生,主要有下面三种:

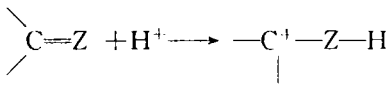
1)中性化合物的异裂——直接离子化



收稿日期:1995-11-06

如： $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{Br}^-$

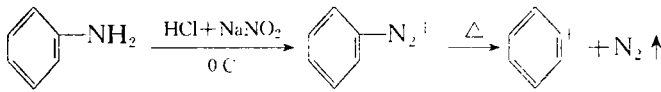
2) 正离子对中性分子的加成——间接离子化



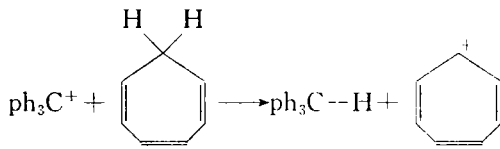
常见的例子有：烯烃的亲电加成，羧酸催化的亲核加成，芳环上的亲电取代反应等。

3) 由其它正离子生成

正碳离子可以由其它正离子转变得到，如：



也可以通过一些较易获得的正离子制备更稳定但难于获得的正离子，如：



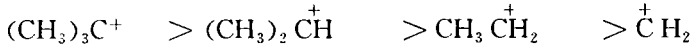
3.2 正碳离子的结构

正碳离子具有正电荷，中心碳原子为三价，价电子层仅有 6 个电子，其构型有两种可能：一种是中心碳原子处于 SP^3 杂化状态所形成的角锥型构型，一种是处于 SP^2 杂化状态所形成的平面构型。不论 SP^3 还是 SP^2 杂化，中心碳原子都是以三个杂化轨道，与三个成键原子或基相连构成三个 σ 键，都余下一个空轨道。不同的是前者的空轨道是 SP^3 杂化轨道，而后者是未杂化的 P 轨道。

SP^2 杂化的平面构型表现了更大的稳定性。在平面构型中， σ 键的键角为 120° ，与角锥形的 109.5° 相比 σ 键电子对之间的 B—张力较小。同时 SP^2 轨道与 SP^3 轨道比较，前者有较多的 S 成份， σ 键的电子对更靠近碳原子核，也更稳定。另外，空的 P 轨道伸展于平面两侧，便于溶剂化。因此，一般正碳离子是 SP^2 杂化状态，是平面构型，中心碳原子以三个 SP^2 杂化状态，是平面构型，中心碳原子以三个 SP^2 杂化轨道与另外三个原子或基成键，三个 σ 键键轴构成平面，空着的 P 轨道垂直于此平面，正电荷集中在 P 轨道上（只有少数情况例外）。

3.3 正碳离子的稳定性与影响因素及应用

正碳离子的中心碳原子是缺电子的，显然任何使正离子中心碳原子上电子云密度增加的结构因素将使正电荷分散，使正碳离子稳定性增高。相反，任何吸电基将使中心碳原子正电荷更集中，而使正碳离子稳定性减小。在简单的烷基正碳离子中，一般稳定性的顺序为：

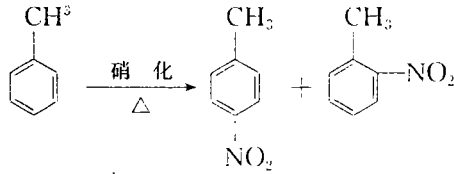


而 2-氟乙基正离子的稳定性则低于乙基正离子

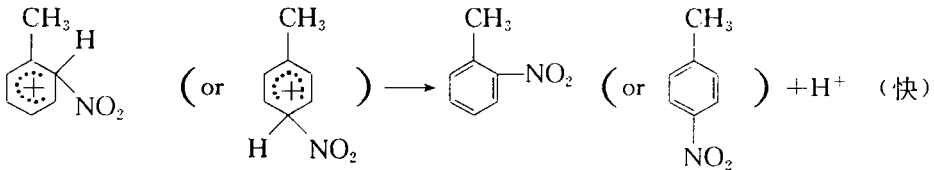
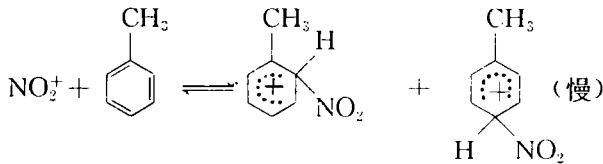
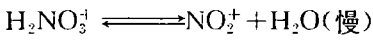
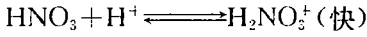


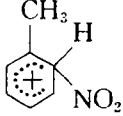
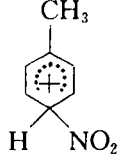
显然这都是由于原子或原子团供电或吸电的诱导效应作用于正碳离子的结果。当然，烷基正碳离子稳定性的顺序也可以用超共轭效应解释，C—H 键与 P 轨道的超共轭效应愈多，由于电子的离域而使正电荷分散，正离子趋于稳定。

共轭效应在正碳离子稳定性方面所起的作用也是明显的。凡正碳离子的中心碳原子与双键共轭时，由于电子离域使正电荷分散，从而稳定性增大。如：

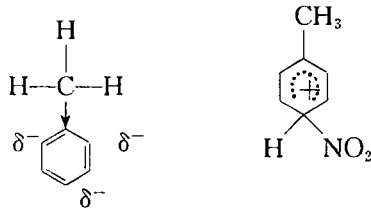


其反应历程如下^[1]：



以上过程形成的活性中间体—— σ —络合物  和  是极为稳定的，它

的稳定性在于 NO_2^+ 进攻的位置是电子云密度较高的位置，中间生成的 σ —络合物上的正电荷，又得以通过大 π 键而分散，因此其是稳定的，从而也说明在芳香族亲电反应中，甲基第一类定位基。



除了电子效应外，正碳离子的稳定性还受空间效应的明显制约。正碳离子的中心碳原子是平面构型，是 SP^2 杂化状态，三个 σ 键键角接近 120° ，而四价碳则为 SP^3 杂化，键角 109.5° 。在形成正碳离子的过程中，键角由 109.5° 到 120° ，张力是松弛的、减少的。如果中心碳原子连的基愈大，则原来的张力也愈大，因而正碳离子也愈容易生成，稳定性也愈大。所以叔 $>$ 仲 $>$ 伯正碳离子稳定性的顺序实际上也是空间效应影响的结果。

溶剂效应对碳正离子的稳定性影响极大，大多数的正碳离子是在溶液中生成和使用的，只有少数反应中间体是在没有溶剂存在下生成和使用的。溶剂化在正碳离子形成中起着重

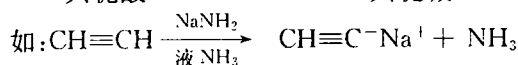
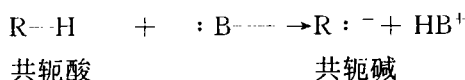
要作用,如叔丁基溴在水液中离子化只需 83.72kJ/mol 的能量^[2],而在气相中离子化则要 837.2kJ/mol 的能量,相差 10 倍。

4 负碳离子

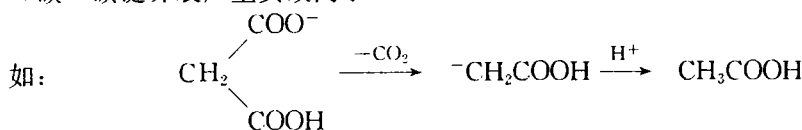
4.1 负碳离子的生成

负碳离子的生成通常有以下途径:

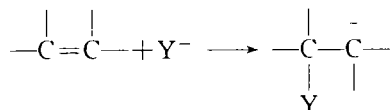
1) 碳—氢键异裂产生负碳离子



2) 碳—碳键异裂产生负碳离子



3) 负离子与 $\text{C}=\text{C}$ 或 $\text{C}\equiv\text{C}$ 加成



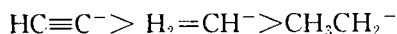
4.2 负碳离子的结构

负碳离子带有负电荷,中心碳为三价,价电子层充满 8 个电子,具有一对未共用电子,其可能构型有两种:一种是 SP^3 型,一种是 SP^2 型。不同的负碳离子由于中心碳原子连接的基不一样,其构型不尽相同,一般简单的烃基负离子是 SP^3 杂化的棱锥构型,未共用电子对处于 SP^3 杂化轨道。这主要因为 SP^3 杂化轨道与 P 轨道比较,轨道中包含更多的 S 成份,而 S 成份的增加意味着轨道更造近原子核,轨道的能量更低。当负碳离子的未共用电子对处于 SP^3 杂化轨道时,与处于 P 轨道比较,未共用电子对更靠近原子核。因此,体系能量较低,比较稳定。同时,在负碳离子体系中,未共用电子对与其它三对成键电子之间也存在斥力,当未共用电子对处于 SP^3 杂化轨道时,与其它三对成键电子所处的轨道之间近似 109.5° 键角,而处于 P 轨道时,则成 90° 键角。因此,处于 SP^3 杂化状态的棱锥构型,电子对的排斥作用较小,比较有利。

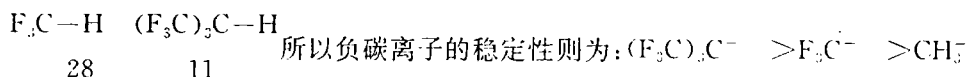
4.3 负碳离子稳定性及影响因素

影响负碳离子稳定性的原因无非是结构和溶剂等主要因素,这种影响一方面表现在负碳离子是否容易生成,与碳原子相连的氢原子是否容易离去,即酸性的强弱;另一方面表现为生成的负碳离子是否稳定。

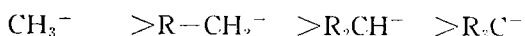
1) 杂化效应 S 轨道与相应的 P 轨道比较更靠近原子核,处于较低的能级,这种差别,也体现在杂化轨道中,在杂化轨道中 S 成份越多,则轨道相应越靠近原子核,能级也越低。例如在烷、烯、炔中,与不同杂化状态的碳原子相连的氢原子质子化离去的难易程度即酸性的强弱是不同的,所生成的负碳离子的稳定性也不同。而相应负碳离子稳定性的顺序为:



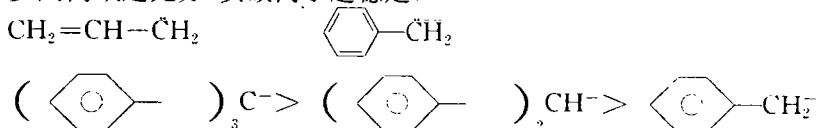
2) 诱导效应 当反应物分子中碳原子上连有强的吸电基时, 由于吸电的诱导效应, 使碳原子上所连的氢酸性增强, 容易质子化离去而形成负碳离子。同样, 当生成的负碳离子在中心碳原子上连有强的吸电基时, 也可以分散负电荷, 而使负碳离子稳定。如: PK_a $\text{CH}_3\text{-H}$ 43



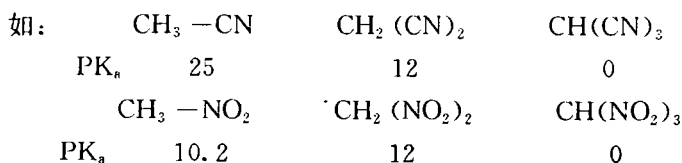
相反, 当碳原子上连有供电基时, 由于供电诱导效应的影响, 与碳原子相连的氢原子质子化趋势变小, 酸性减弱, 生成的负碳离子其负电荷难于分散, 稳定性减小, 如



3) 共轭效应 当负碳离子中带有负电荷的中心碳原子与 π 键直接相连时, 由于未共用电子对与 π 键共轭, 电子离域的结果, 使负碳离子得到稳定, 而且连接的 π 键(或苯环)越多则离域越充分, 负碳离子越稳定。



碳—氮, 碳—氧和氮—氧 π 键与负碳离子的中心碳直接相连时, 也有同样的影响, 而且由于氮和氧与碳比较具有较大的电负性, 能更好地分散负电荷, 所以更能使负碳离子稳定。



4) 芳香型 环状负碳离子是否稳定, 与其是否具有芳性有重要关系。当环状负碳离子

满足 Huckel 规则, 平面、共轭且 π 电子数等于 $4n+2$, 一定比较稳定的。如:



5) 溶剂效应 在所有涉及到的离子反应里, 溶剂对参与反应的离子的稳定化作用是非常明显的。一般说来, 极性的质子溶剂, 能够有效地溶剂化正离子和负离子。其中正离子是通过与溶剂分子的未共用电子对偶极作用溶剂化, 而负离子则通过氢键作用溶剂化。在没有溶剂的离子反应中, 常常要用高出有溶剂时几倍甚至数十倍的能量才能进行。

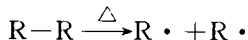
5 7 自由基

自由基反应广泛地发生在会相或非极性溶剂中以及在光的作用下或在易产生自由基的物质作用下的一系列有机反应中, 其中重要的代表反应为饱和碳原子上的自由基取代反应, 不饱和碳原子上的自由基加成和聚合反应、氧化反应以及分子重排等反应。

5.1 自由基的生成

由分子产生自由基的方法很多, 比较重要的有三种: 热解、光解和氧化还原反应

1) 热解 在加热的情况下, 共价键可以发生均裂而产生自由基。



2) 光解 如: $\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{Cl}\cdot$

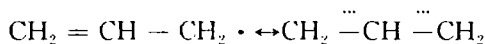
3) 氧化还原反应

如: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$

5.2 自由基的结构

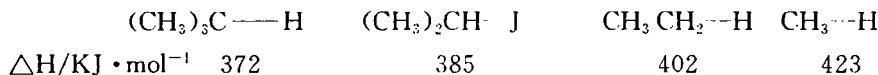
自由基中心碳原子为三价,价电子层有 7 个电子,而且必须有一个电子为未成对的独电子。其构型可能是 SP^2 杂化的平面构型或 SP^3 杂化的棱锥构型,或介于之间。经电子自旋其根谱测定及其它物理方法证明, $\cdot\text{CH}_3$ 为 SP^2 杂化平面构型, $\cdot\text{CH}_2\text{R}$ 接近于 SP^2 , 叔烷基自由基接近 SP^3 , 而桥头碳自由基则为 SP^3 杂化的棱锥构型。

此外,处于共轭体系的自由基,由于电子离域的要求,中心碳原子为 SP^2 杂化,为平面结构。未成对的独电子在 P 轨道上,如:



5.3 自由基的稳定性及影响因素

自由基的稳定性和结构密切相关,根据自由基结构特点,自由基中心单电子定域程度高,其稳定性就越差。自由基的稳定性主要取决于共价键均裂的相对难易程度和所生成自由基的结构因素,一般说,共价键均裂所需的离解能越高,生成的自由基能量越高,则自由基越不稳定。例如简单烷烃 C—H 键均裂时的离解能为^[3]:



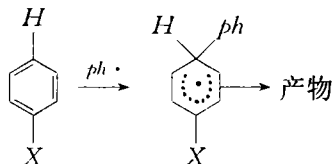
相应自由基稳定性的次序为:



这主要由于超共轭效应和诱导效应作用的结果,从而分散了自由基的独电子性,使之稳定性增高。

自由基中心碳原子与 π 键共轭时,同样可以分散独电子性,而使自由基稳定,如前所述烯丙基自由基和苄基自由基都由于独电子性分散,而相应稳定。

当苯环上有取代基时,不论取代基的本性如何(不论是第一类还是第二类基),常常增加自由基的稳定性。过程如下:

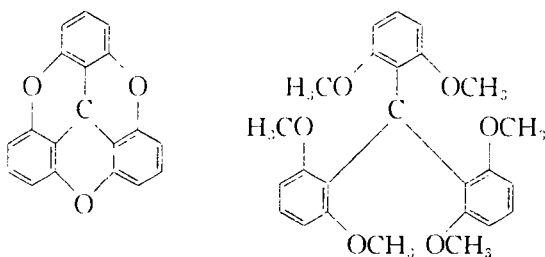


中间物的独电子性得到分散,因此该自由基是稳定的。

芳基自由基和烯基、炔基自由基,由于未成对独电子不可能与 π 键共轭,所以不稳定,是很活泼的自由基,比甲基自由基还不稳定,这从下面反应的离解能数据的比较中可看出。

反 应	$\Delta\text{H}/\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_3-\text{CH}_3 \longrightarrow 2\text{CH}_3 \cdot$	368
$\text{Ph}-\text{Ph} \longrightarrow 2\text{Ph} \cdot$	420
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \longrightarrow 2\text{CH}\equiv\text{C} \cdot$	627
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow 2\text{CH}_2=\text{CH} \cdot$	420

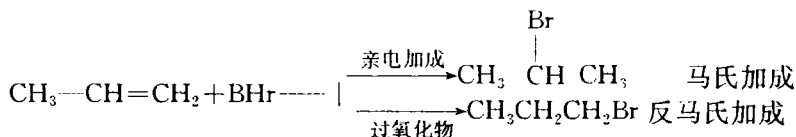
空间效应也可以影响自由基的稳定性。下列两个自由基(Ⅰ)和(Ⅱ)



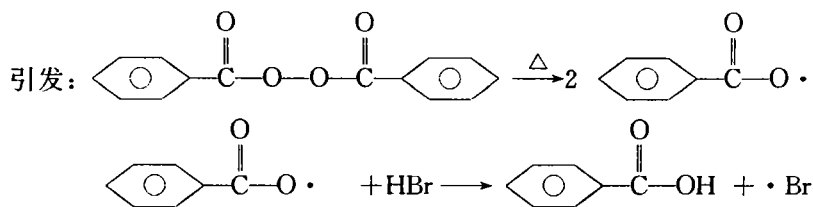
(Ⅰ)是共平面的,从共轭效应考虑是有利的,应更充分离域而稳定。而(Ⅱ)由于苯环上邻位基的相互干扰,共平面性受到影响,共轭离域不够充分,所以稳定性不如(Ⅰ)。但在二聚反应中(Ⅰ)却比(Ⅱ)活泼,更易发生二聚,可见(Ⅱ)中空间阻碍作用起了主要影响,使之比(Ⅰ)稳定,这是明显的空间效应对自由基稳定性的影响。

5.4 自由基稳定性原理的应用

根据以上自由基稳定性原理,我们将很好解释丙烯与 HBr 在过氧化物存在下,其加成产物是反马尔柯夫尼可夫规律的。



在过氧化物存在下自由基加成的反应历程如下:^[4]

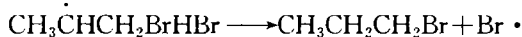


增长: $\text{Br}\cdot + \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{Br}(\text{A})$

$$\Delta H = -16.74 \text{ kJ/mol}$$

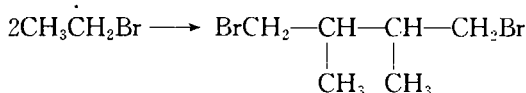
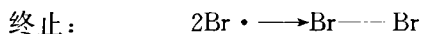
(断裂 π 键吸收 263.7 kJ/mol, 生成 C—Br 放出 280.5 kJ/mol, 而不是生成 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\cdot$)

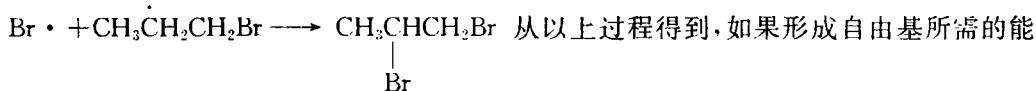
(B), 因为 $\text{Br}\cdot$ 从 $\text{CH}=\text{CH}$ 边进攻空间障碍大, B 较 A 不稳定)



$$\Delta H = -7 \text{ kJ/mol}$$

(断裂 H—Br 吸收 368.4 kJ/mol, 生成 C—H 放出 397.7 kJ/mol)





从以上过程得到,如果形成自由基所需的能量较少,形成的自由基就较稳定,也就较容易形成。

6 结论

- 6.1 有机活性中间体的稳定性与其自身结构密切相关。
- 6.2 影响有机活性中间体稳定性的主要因素是电子效应、空间效应、溶剂效应等。
- 6.3 对有机反应的部分过程,应用稳定性原理给予了分析、解释。

参 考 文 献

- 1 张铸勇编,精细有机合成单元反应,华东化工学院出版社,1990 年
- 2 恽魁宏等编,高等有机化学,高等教育出版社,1988 年
- 3 徐寿昌编,有机化学,高等教育出版社,1990 年
- 4 穆光照编,自由基反应 高等教育出版社,1985 年

Study on the Stability Principle of the Organic Activity Intermediates and Its Application

Zhang Yadong Wang Zijian

(Department of Chemical Engineering, Zhengzhou University of Technology)

Abstract The stability principle of the organic activity intermediates has been described by this paper. Stability of free radicals, carbanion and carbonium ions and other intermediates in the organic reaction processes has been studied. The results show that inductive, conjugative, steric and solvent effects and so on are important factors influencing the organic activity intermediates stability.

Keywords Organic activity intermediates, stability, application