

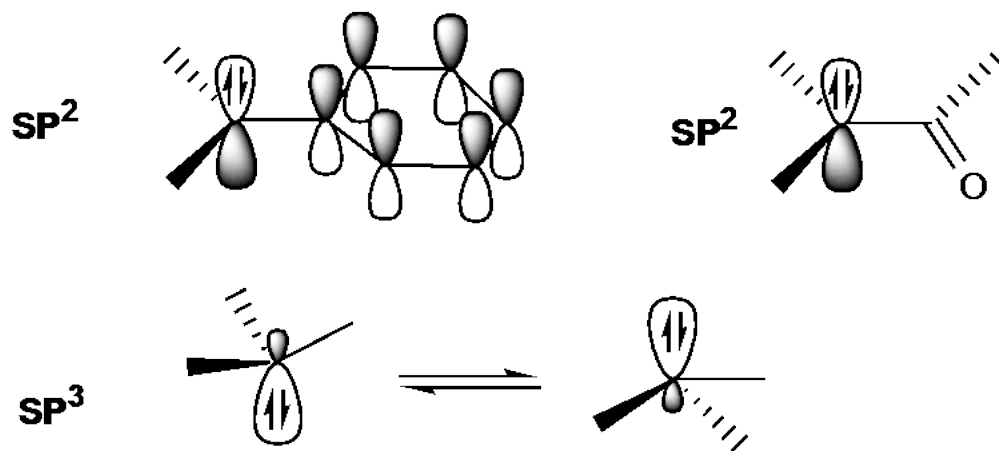
有机活性中间体

- 1. 碳负离子中间体
- 2. 碳正离子中间体
- 3. 自由基中间体
- 4. 双自由基
- 5. 苯炔

碳负离子中间体 (carbanion)

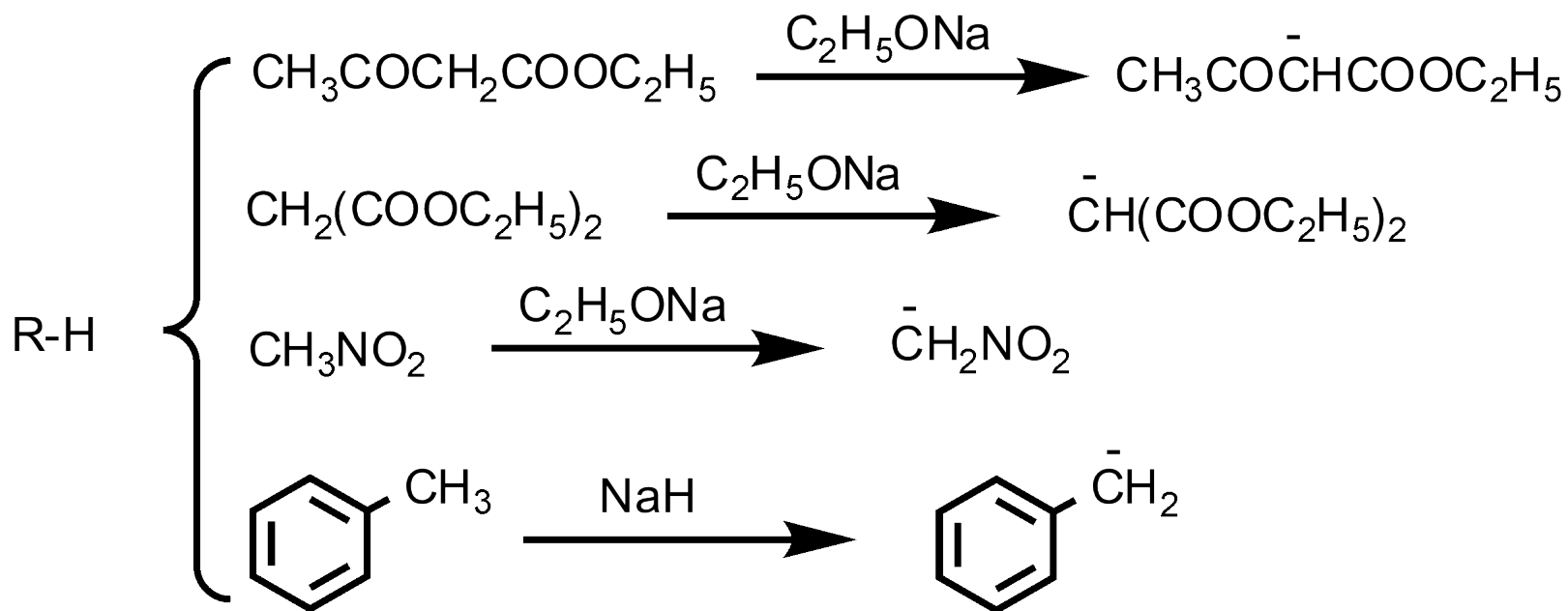
1.1 碳负离子的构型

碳负离子带有负电荷，价电子层充满8个电子，具有一对未共用电子，许多实验支持碳负离子具有两种构型：与饱和碳原子相连时，碳负离子的构型是 sp^3 杂化，与不饱和碳原子相连时，碳负离子的构型是 sp^2 杂化。

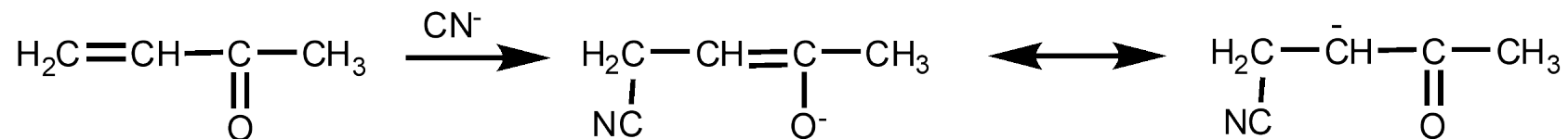


碳负离子的产生

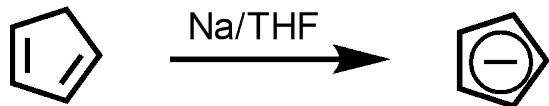
1. R-H键解离



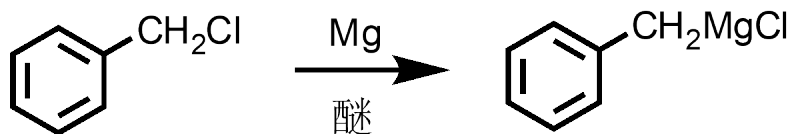
2. 亲核加成反应



3. 生成金属炔化物或带负电荷的芳香化合物



4. 生成格氏试剂



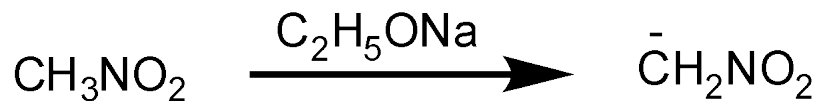
碳负离子的稳定性

- 1. 杂化效应
- 碳负离子的稳定性随碳负离子中心杂化轨道s成分的不同而不同，s成分越多，电子对靠近原子核越近，核对电子对的吸引力越大，H原子容易离解，酸性增强，相应的共轭碱越稳定。碳负离子的稳定性顺序是：



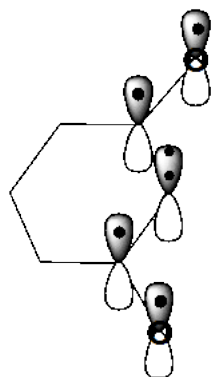
- 2. 诱导效应

- 与电负性强的基团相连，由于吸电子的诱导作用，使电荷分散，碳负离子的稳定性好；与电负性弱的给电子基团相连，由于供电子的诱导作用，使负电荷增加，碳负离子的稳定性差。

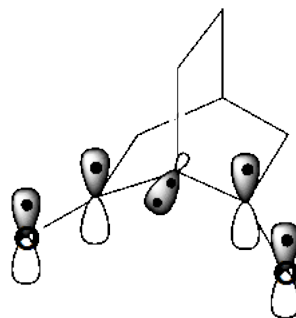


- 3. 共轭效应

- 碳负离子与不饱和键相连，由于未共用电子对与不饱和键的 π 轨道进行重叠而稳定。

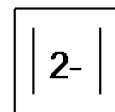
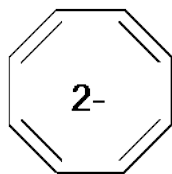
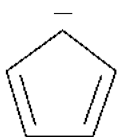


1,3- π - π 共轭



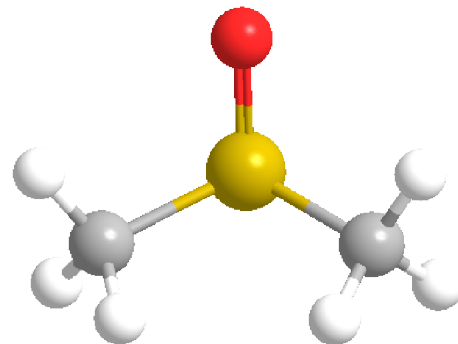
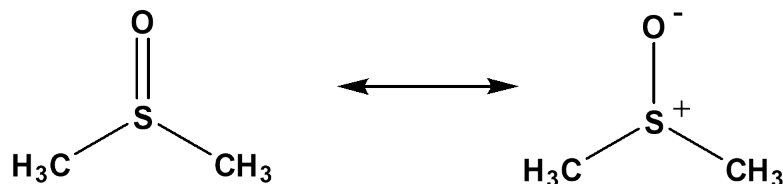
π - π 共轭

- 4. 芳香性
- 具有芳香性的环状碳负离子具有较好的稳定性。



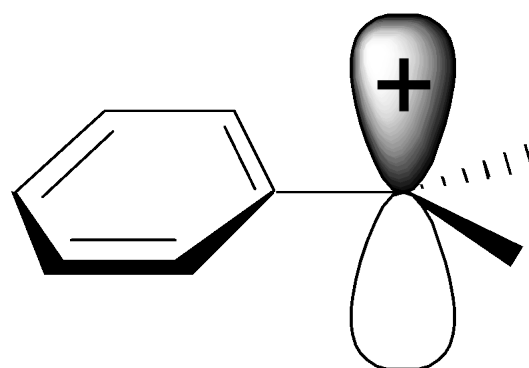
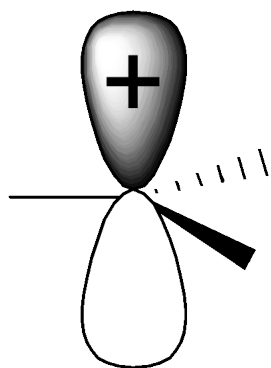
- 5. 溶剂效应

- 水既可以溶剂化正离子，也可以溶剂化负离子。但极性非质子性溶剂（**DMSO**）可以溶剂化正离子，不能溶剂化负离子，因此负离子在极性非质子性溶剂中更加活泼，这也是一些反应所需要的。



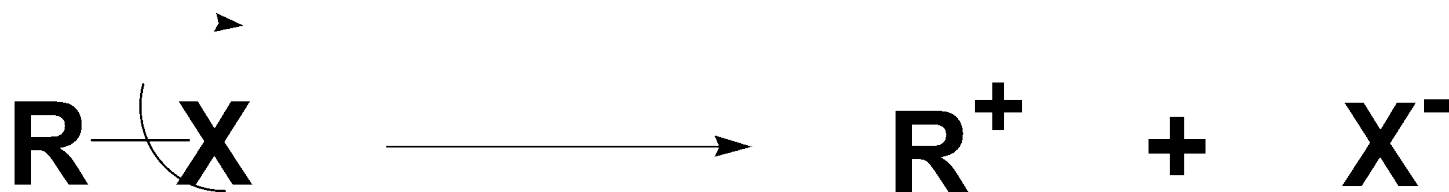
碳正离子中间体（carbocation）

- 碳正离子的结构
- 一般碳正离子是 sp^2 杂化状态，平面结构，中心碳原子以三个 sp^3 杂化轨道与另外三个原子或基团成键，三个 σ 键键轴构成平面，空着的p轨道垂直与此面，正电荷集中在p轨道上。

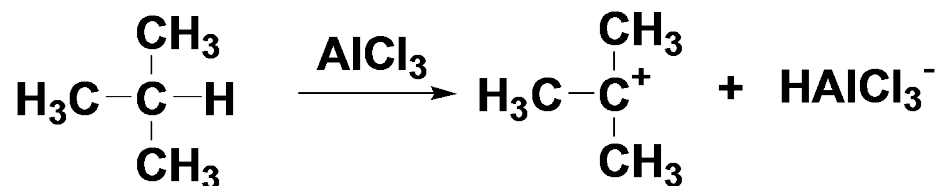


碳正离子的形成

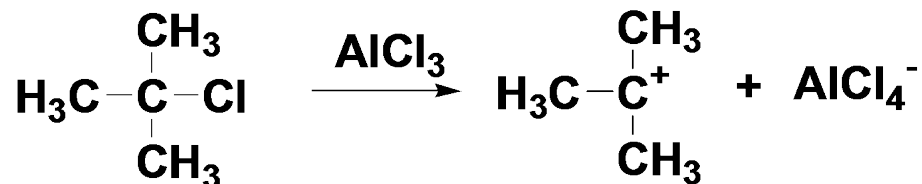
- 1.反应物的直接解离
- 与碳原子相连的基团带着一对电子离去。在溶液中简单的异裂就能生成碳正离子。通常在生成仲，叔碳正离子或生成共振所稳定的碳正离子时，异裂容易发生。在使用特殊的溶剂或X是特别优越的离去基团时，则能生成伯碳正离子。



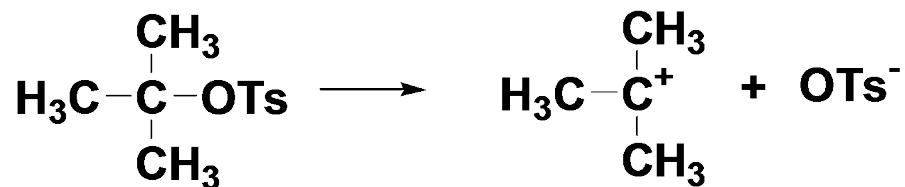
1. **X = H** 烃很少自动失去氢负离子，只有在强亲电试剂如Lewis酸或其他稳定正离子的因素存在下才能发生这一反应。



2. **X = F, Cl, Br, I** 这就是 $\text{S}_{\text{N}}1$ 型异裂反应。反应物在溶剂中分解时首先成紧密离子对，最后生成溶剂化的离子，Lewis酸可以加快这种电离作用。

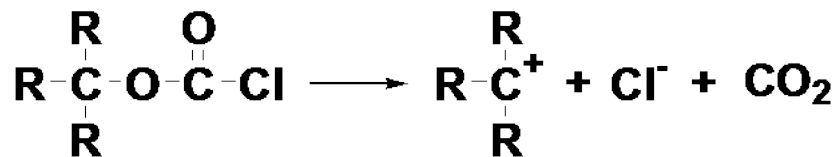


3. **X = OTs** 酯类衍生物 OTs 是一个好的离去基团，这类酯很容易解离。

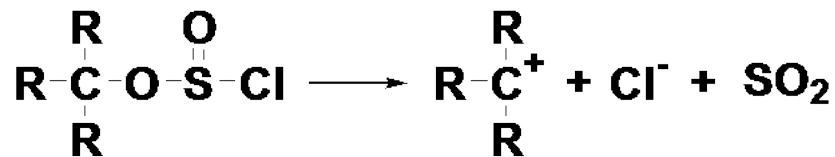


4. X = OCOZ

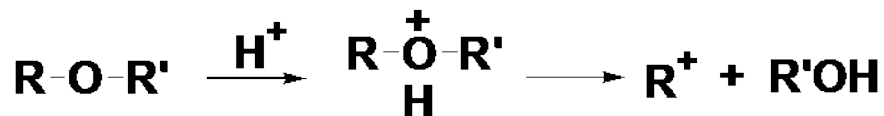
其中Z = Cl, Br, I 其推动力是由于除去了二氧化碳。



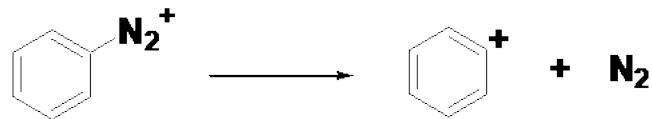
X = OSOCl 氯亚磺酸酯时也属于这一类。其推动力是由于除去了二氧化硫。



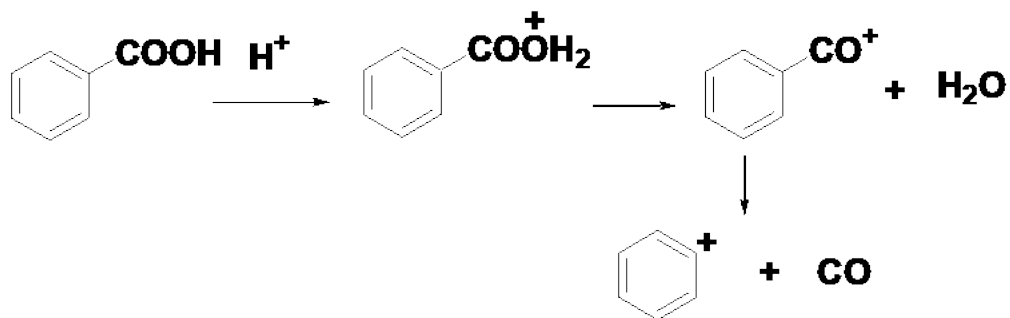
5. X = H₂O或ROH 键断裂是由醚ROR氧原子的质子化引起的。



6. $X = N_2^+$ 重氮离子很容易分解成碳正离子，其推动力是由于形成了分子氮。



7. $X = CO$ 当相应的正离子稳定时，某些羧酸先质子化，然后脱去羰基。



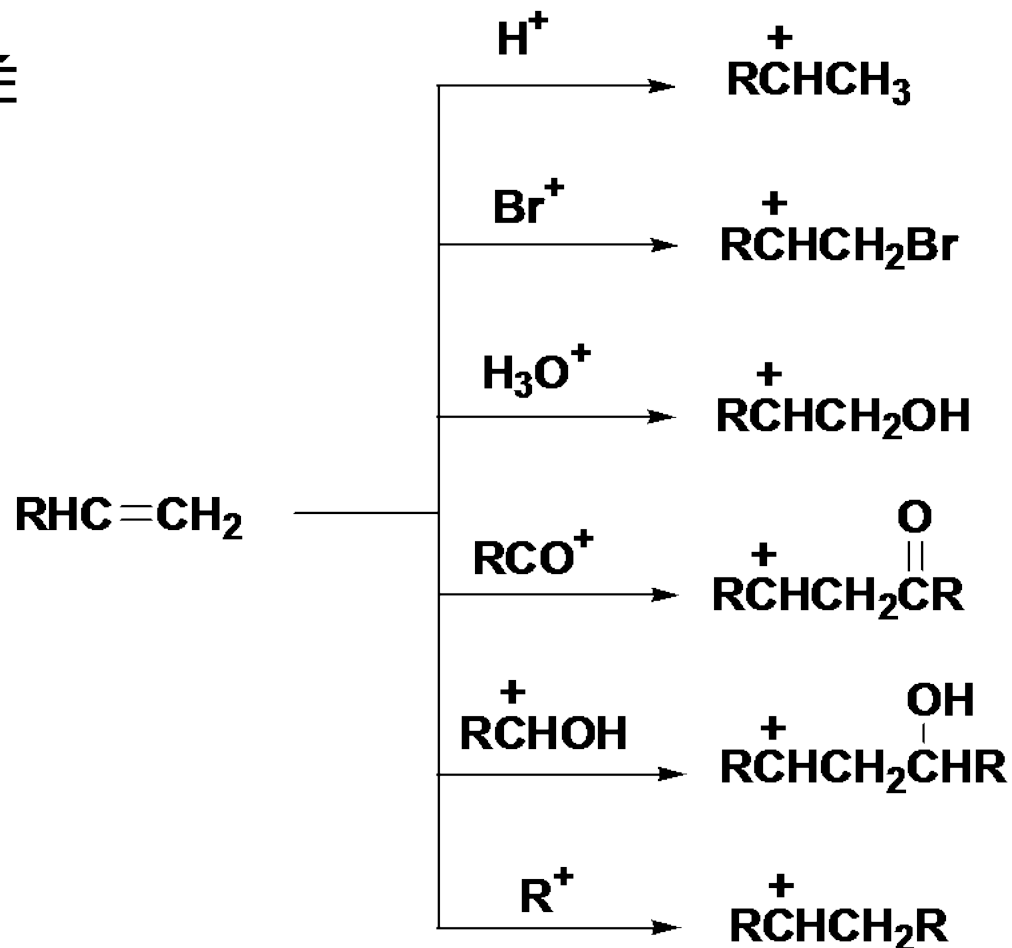
8. $X = CO_2$ 羧酸氧化脱羧，生成碳正离子和 CO_2 。



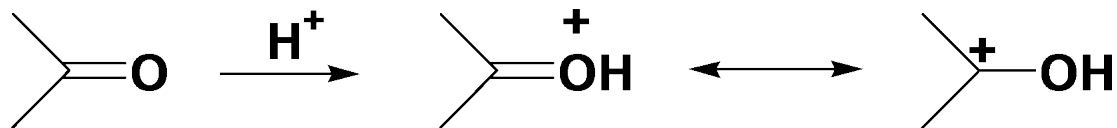
2. 质子或其他阳离子与不饱和体系的加成

质子或其他阳离子与不饱和体系的加成，留下的邻碳原子带正电荷。

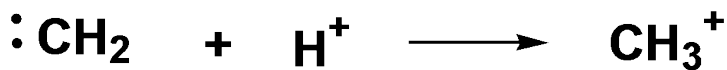
1). $\text{RHC}=\text{CH}_2$



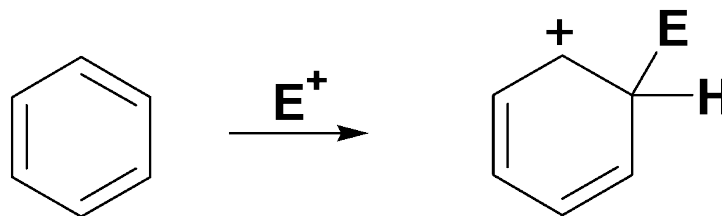
5). $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}^+\text{OH}$



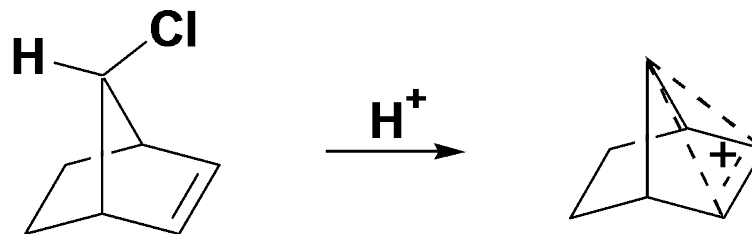
6). $\text{CH}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{CH}_3^+$



7). $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{E}^+ \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{E}^+$



8). $\text{Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Bicyclo[2.2.1]hept-2-yl}^+$



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/618103064140006067>