

第十八章 游离基反应机理

(Mechanism of free radical
reaction)

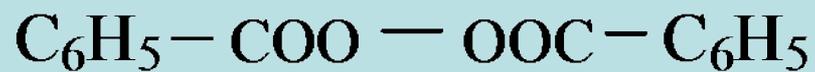
第一节 游离基

一、游离基的形成

游离基，又称自由基。是带有不成对电子的原子、原子团或分子，是有机化学中常见的活泼（性）中间体。

游离基一般是在光照、高温或引起剂的作用下，由共价键发生均裂而形成的。

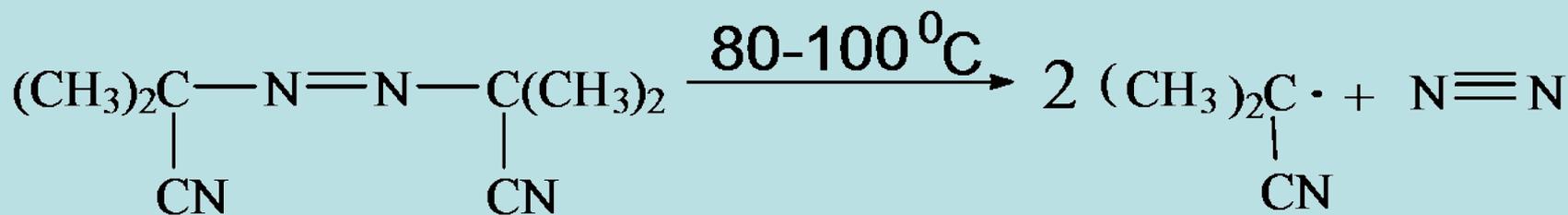
引起剂是一类轻易受热分解出游离基的化合物。常用的引起剂有诸多类别，其中有过氧化物与偶氮化合物等。例如：



过氧化苯甲酰



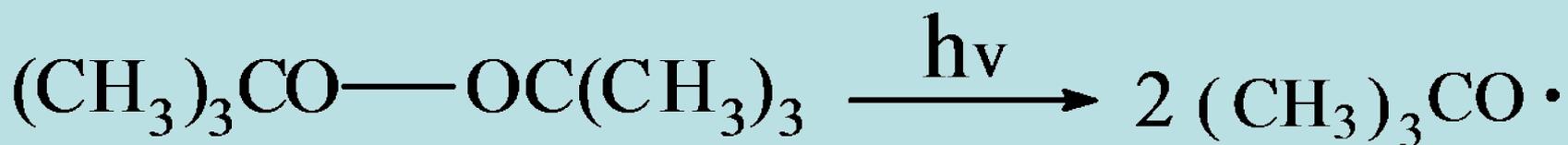
叔丁基过氧化物



偶氮二异丁腈

异丁腈游离基

如今，热解仍是生成游离基的主要措施。除了热解外，光解与电解也是常用的措施。例如：根据共价键的键能，调整光源与波长，在低温下就能生成所需的游离基。光解法比热解法有很好的专一性，生成的速度也易于控制。



叔丁基过氧化物

此外，通过氧化还原反应，由电子自旋成对的分子中，得到或失去一个电子，也可生成游离基。

许多过渡金属的离子，在高价态时具有氧化性，低价态时具有还原性，这些氧化还原反应，往往只需较低的能量即可发生，所以可在室温或低于室温的温度下发生作用。Fe²⁺、Cu⁺、Mn³⁺、Pb⁴⁺及Ce⁴⁺ 等是常用的、能引起游离基的金属离子。例如：

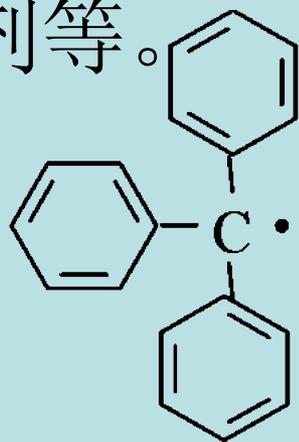


二、 游离基的分类

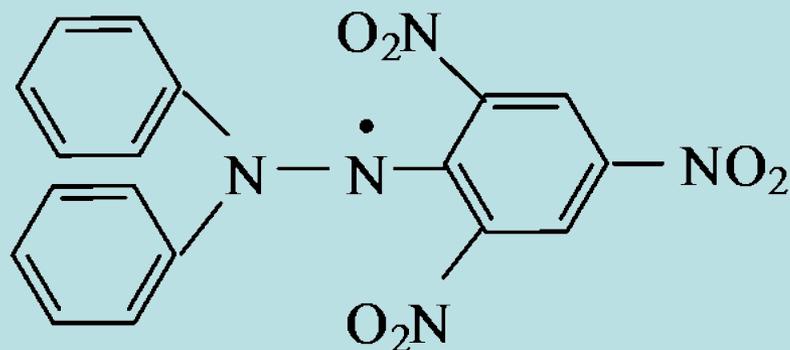
大多数游离基的体现都很活泼，在反应中仅能瞬间存在。

游离基可根据其相对稳定性划分为：活泼游离基及稳定游离基两类。大多数的游离基均属于活泼游离基。此类游离基能够诱发多种反应，例如：加成、取代、氧化及还原反应等。

稳定游离基较少，但因为其构造特点，能够体现得相对稳定，例如：三苯甲基游离基就可在溶液中存在；1,1-二苯基-2-s-三硝(基)苯肼基游离基，固态时就能够长久稳定保存。此类游离基可用来研究游离基的构造和反应机理，还可用作抗氧化剂、阻聚剂、防老剂等。



三苯甲基游离基

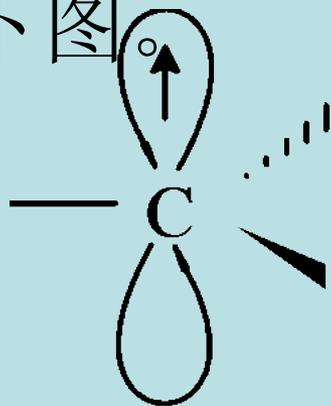


1,1-二苯基-2-s-三硝苯肼基游离基

卡宾又称碳烯，是一类很活泼的活泼中间体，三线态卡宾（triplet state carbene）可看作是双游离基。

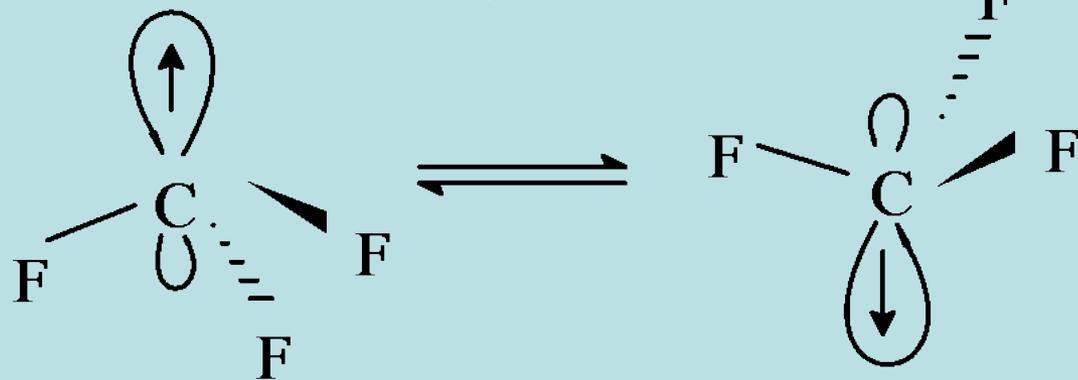
三、 游离基的构造与稳定性

试验表白大多数的烃基游离基具有平面三角形的构造：中心碳原子为 sp^2 杂化，未成正确电子占据p轨道，请参见下图

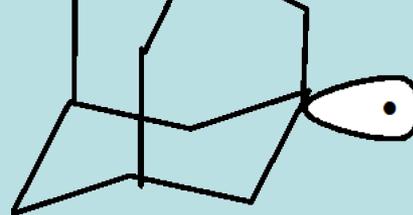


若烃基体积过大，这一空间构型就可能变成畸变，而不能保持平面的构型。例如：三苯甲基游离基中的三个甲基，就不在一种平面上而各有“扭转”呈现为“螺旋桨”型。

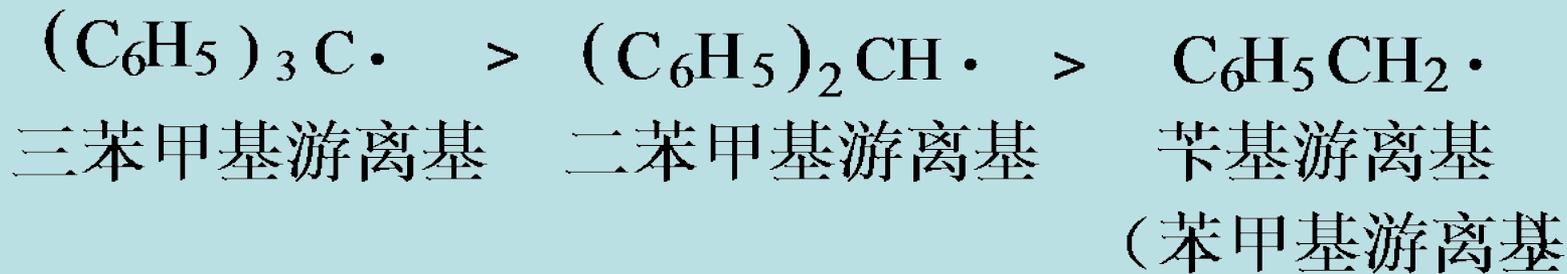
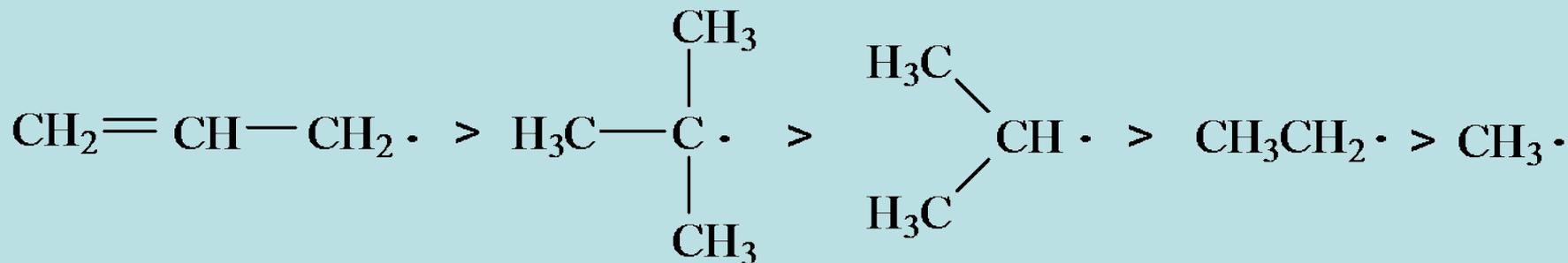
某些游离基也能够是 sp^3 杂化的，例如：三氟甲基游离基，其构造呈角锥型，未成对电子能够围绕中心碳原子发生翻转，请参见下图。



另外，桥头碳游离基，
如也为角锥型构型。



多种游离基的稳定性有很大差别，试验成
果表白，多种烃基游离基稳定性的顺序为：



影响游离基稳定性的原因有电子效应和空间效应。例如：叔丁基游离基的稳定性不小于异丙基、乙基和甲基游离基，可用 $\sigma - p$ 超共轭效应来解释。烯丙基游离基、三苯甲基游离基具有较大的稳定性，是因为未共用即未配对电子的离域化作用—— $p - \pi$ 共轭效应——所引起的。请参见下图。

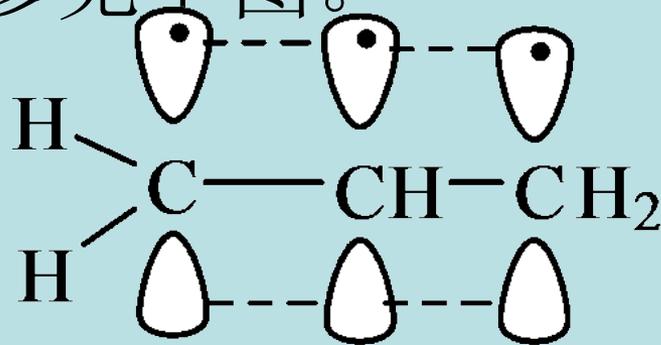
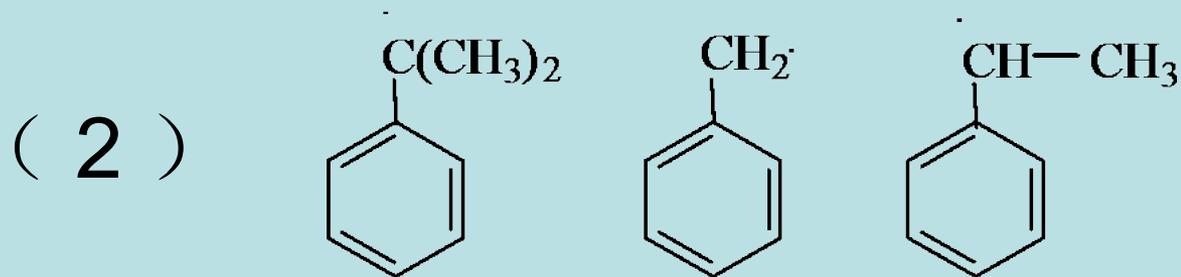
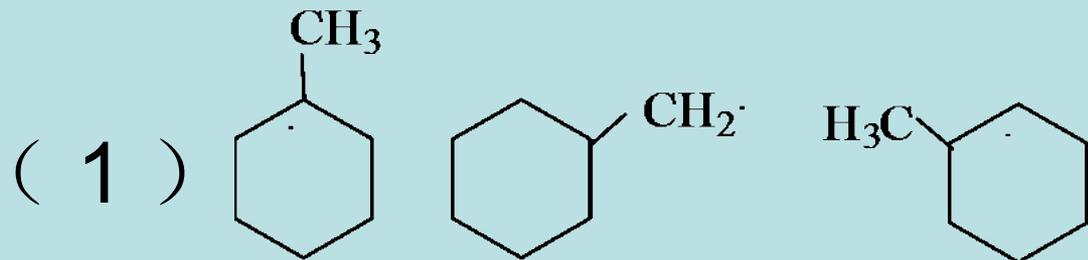


图18-1 烯丙基游离基中 $p - \pi$ 共轭效应示意图

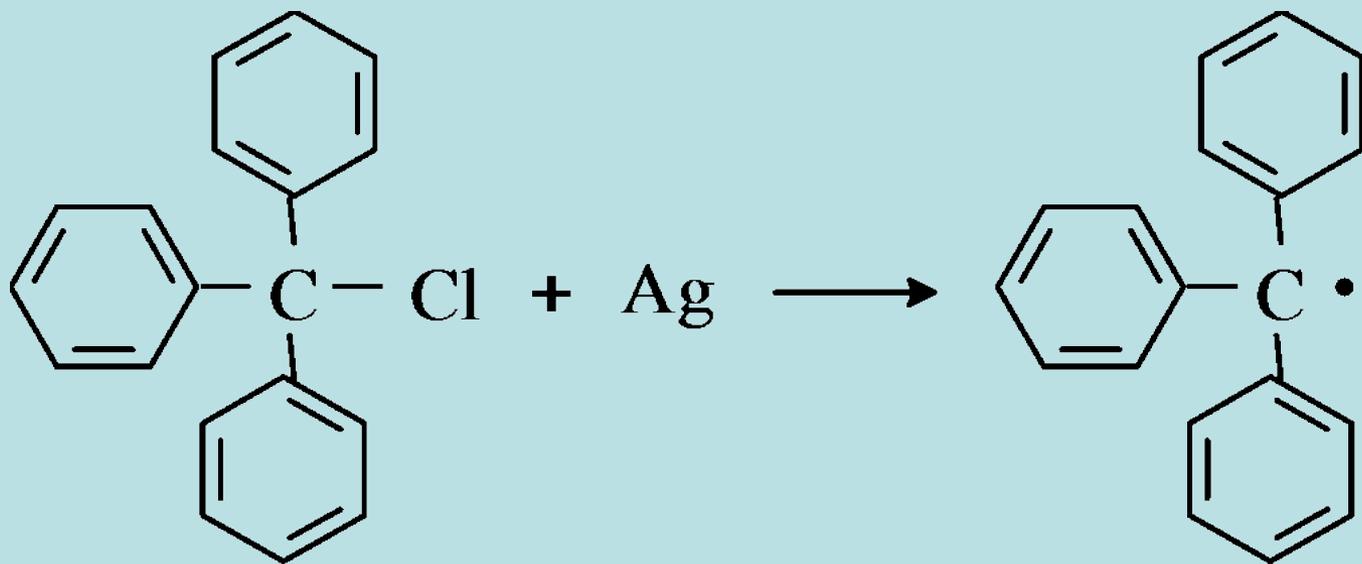
思索题18.1

1. 画图阐明苄基游离基是较稳定的游离基。

2. 将下列各组游离基按稳定性由大到小的顺序排列：



尽管多种不同构造游离基的稳定性有很大差别。但作为一种反应的活泼中间体，它们只存在瞬间，而不能游离得到。当烷基游离基上的三个基团被苯基所取代时，就能够得到一种稳定的游离基——三苯甲基游离基。三苯甲基游离基是青年化学家冈伯格（**Gomberg M**）在**1923**年意外发觉的。当初冈伯格试图由三苯氯甲烷与银粉作用制取六苯乙烷。但他得到的产物并不是所预期的产物，而是得到了一种稳定的游离基——三苯甲基游离基（亦可用三苯氯甲烷与锌粉作用制备）。



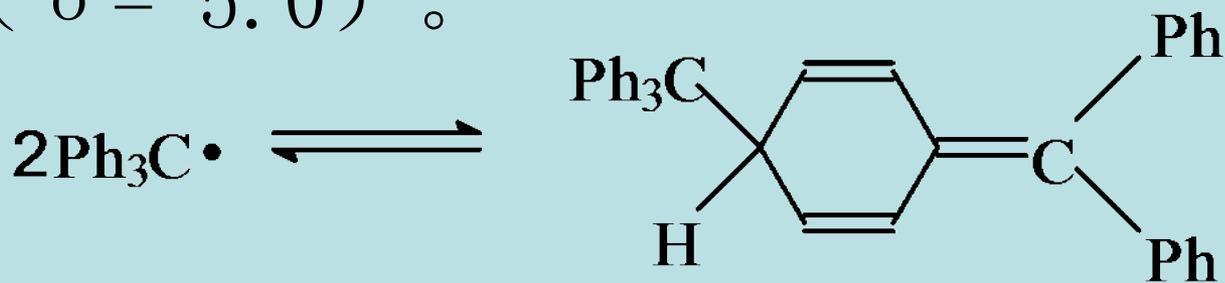
三苯氯甲烷

三苯甲基游离基

它与反应活性较小的一种二聚分子处于平衡状态，此前以为三苯甲基游离基与六苯乙烷处于平衡状态，但近来有关这个二聚体构造的研究表白，它不是六苯基乙烷，而是一种环己二烯的衍生物。

UV, NMR的研究表白：三苯甲基游离基的二聚物是一种环己二烯衍生物，并非简朴的甲基碳之间的偶联，二聚物中一种三苯甲基碳加到另一种游离基中苯基的对位。

室温下两者之间的平衡构成如下：两个体积较大的游离基，难以相互接近形成六苯乙烷，以空间较小的方式生成醌式二聚体。在¹H NMR谱图上能够看到三组峰，它们分别为：苯环上氢（或称质子）的峰（ $\delta = 6.8 \sim 7.4$ ）、环己二烯基上氢的峰（ $\delta = 5.8 \sim 6.4$ ）和烯丙基上氢的峰（ $\delta = 5.0$ ）。



当三苯甲基游离基存在于很稀的溶液中时，几乎以100 % 的游离基形式存在。

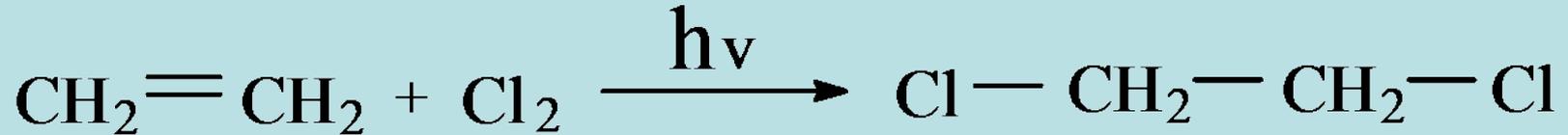
检定游离基的措施主要有两种：仪器检定和化学检定法。

仪器检定法最有效，一般说来只要游离基的寿命不是很短，都可用顺磁共振谱——电子自旋共振谱（简称ESR或EPR），检测其存在。其原理在于：游离基中具有未成对电子，未成对电子的自旋能产生磁矩，在磁场中会呈现出顺磁性的缘故。

第二节 游离基加成反应

一、卤素与烯烃的加成

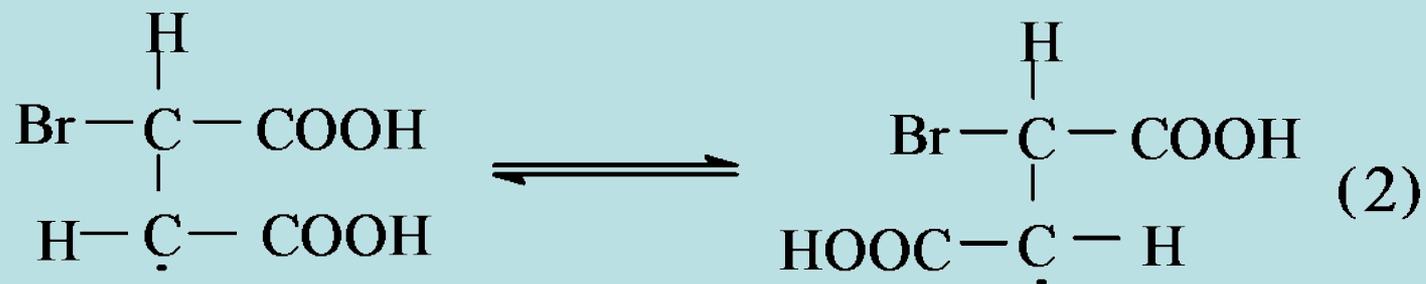
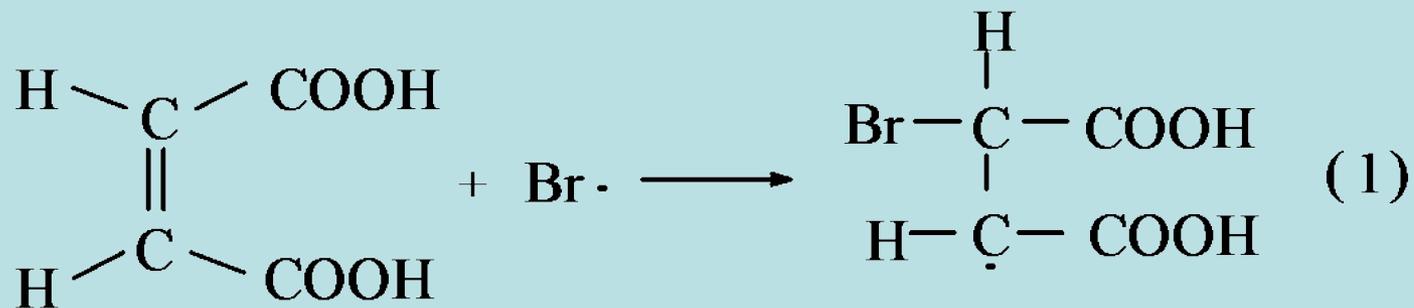
卤素与烯烃在气相或非极性溶剂中进行的光化学加成，是游离基机理的反应。例如，乙烯与氯的光化学加成：

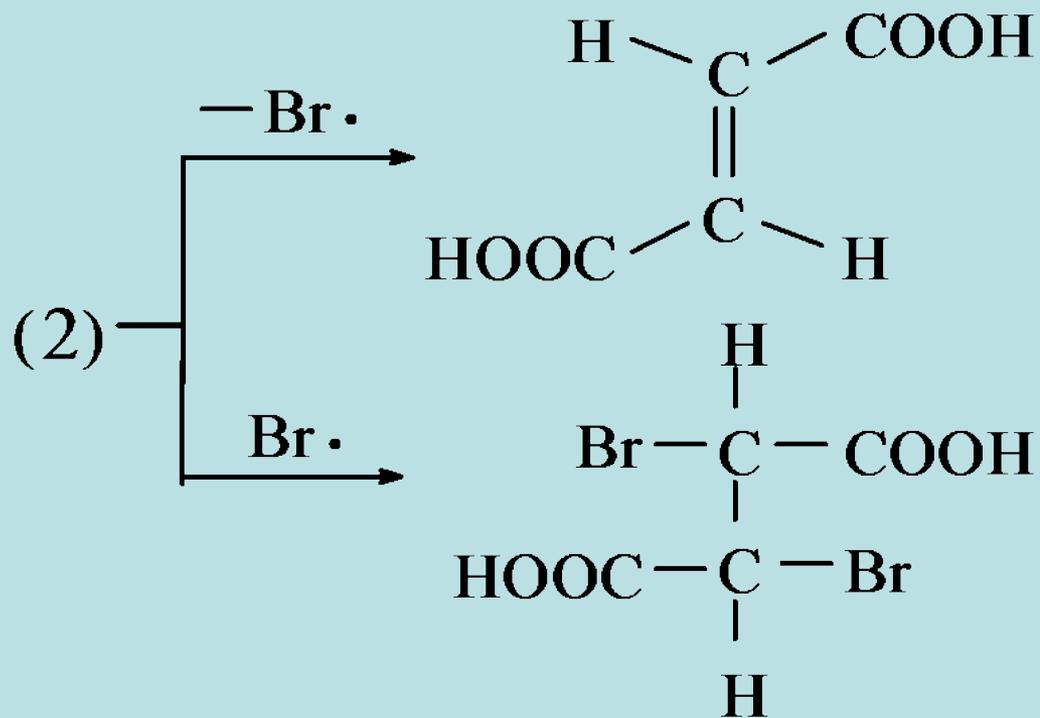


其机理如下：



因为烯烃和卤素游离基加成时，生成游离基加成物的过程是可逆的，因而烯烃和卤素加成时，产生顺反异构化。例如：在顺丁烯二酸的溶液中加入少许的溴（或碘），用紫外光照射，则发生顺反异构化作用，转变为反丁烯二酸：





反丁烯二酸

反2, 3-二溴丁二酸

卤素游离基和顺丁烯二酸作用得到的游离基（1），假如消除一种Br则又得到顺丁烯二酸；因为游离基（1）中，碳碳 σ 键的自由旋转及两个羧基之间的斥力，两个羧基采用反式排列形成游离基（2），游离基（2）消除一种溴原子，则得到反丁烯二酸。

二、溴化氢与烯烃的加成

此类反应的一种经典实例就是：构造不对称的烯烃，在过氧化物存在下与溴化氢的加成反应。其中存在的过氧化物效应（卡拉施效应），能够从反应热 ΔH 的数据得到阐明。

我们懂得游离基反应进行得越迅速，反应所需的活化能就必须越小，不但要求整个反应是放热的，而且每一步反应都是放热的，倘若有吸热的反应环节，其吸热也只能是极薄弱的。

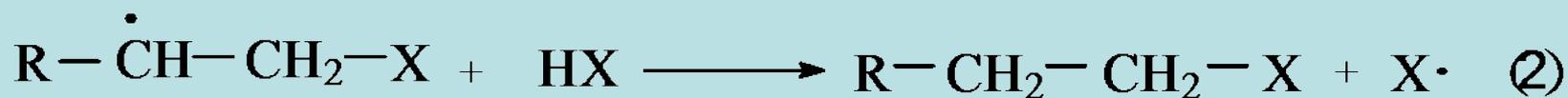
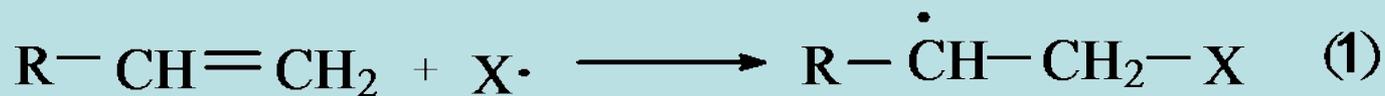
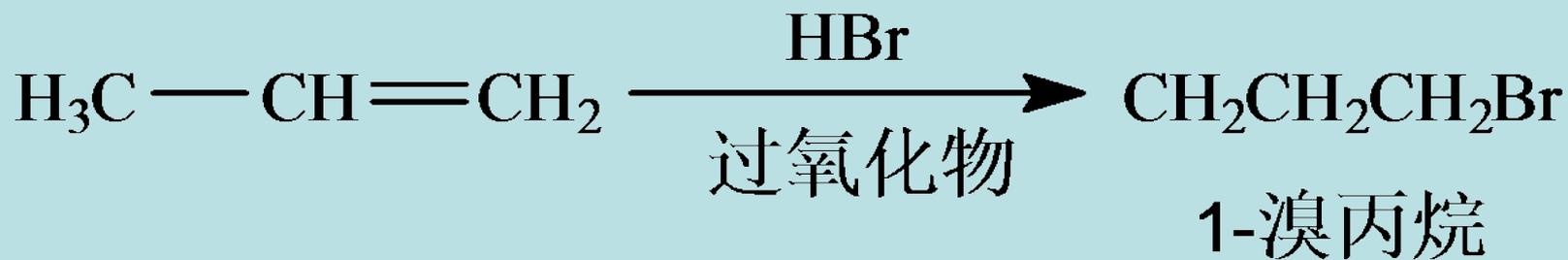


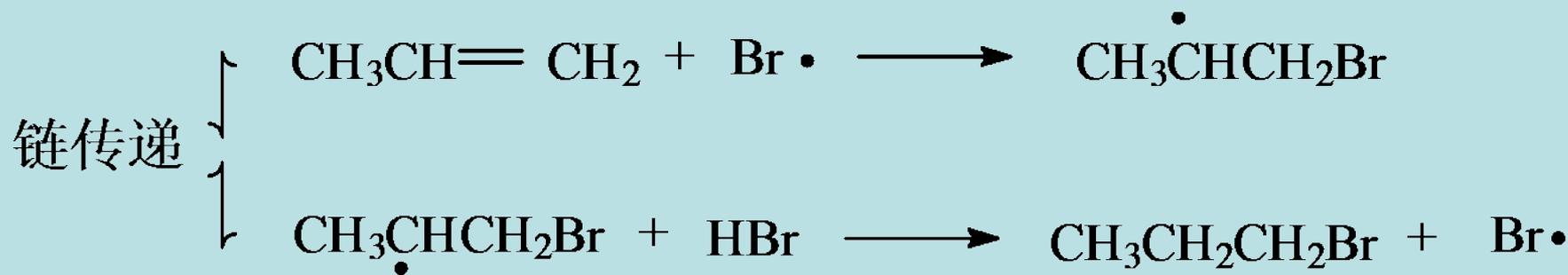
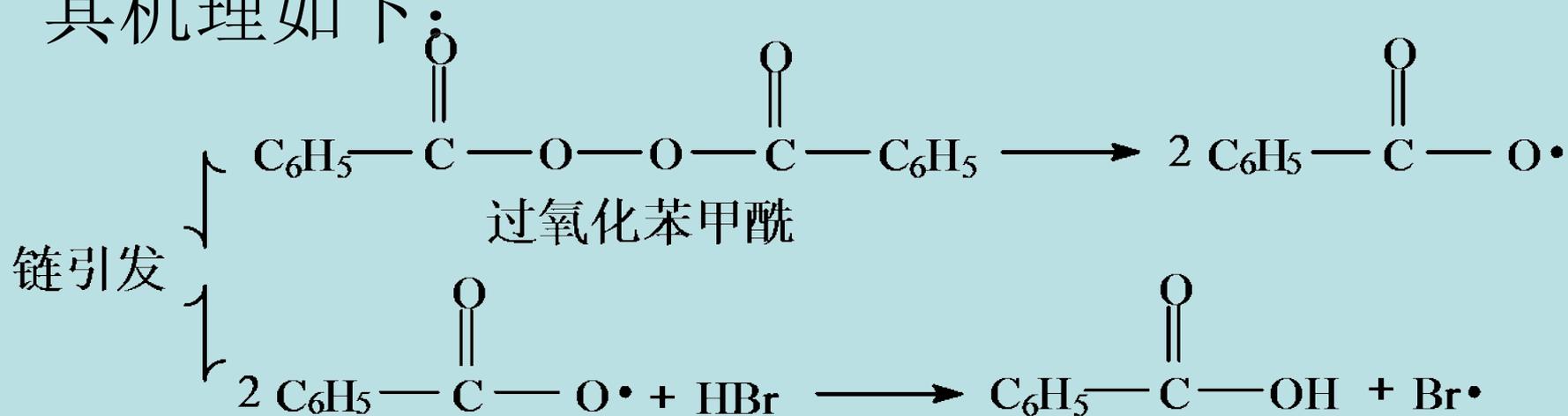
表18-1 反应热 $\Delta H/\text{kJ/mol}$

反应	HF	HC L	HB r	HI
(1)	-22	-75.	-21	+50.
(2)	+2	+6	-	-
反	+51	+6.	+50	+11
应			+4	+7

由表18-1，不难看出，只有溴化氢的游离基反应，不但整个反应是放热的，而且两个关键环节均放热，即只有溴化氢具有过氧化物效应，能迅速的发生游离基加成反应。例如：丙烯与溴化氢的反应。

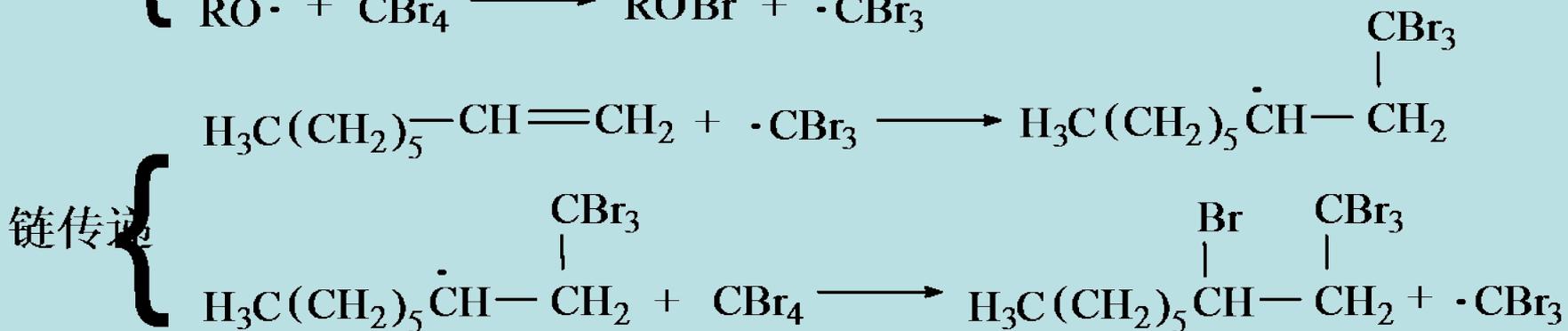
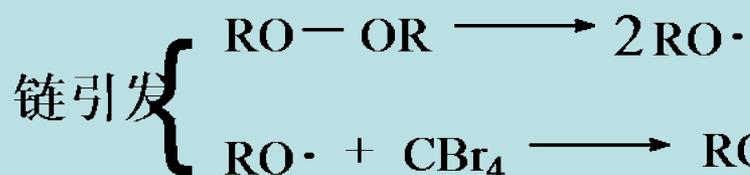


其机理如下



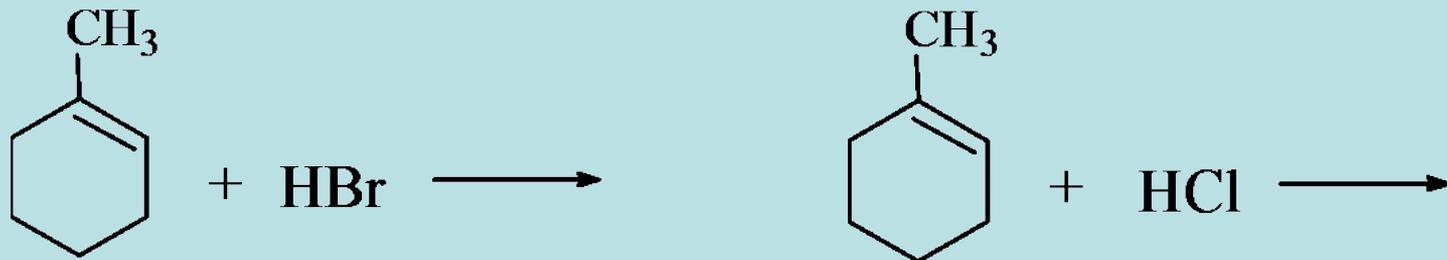
链引起阶段，游离基引起剂——过氧化苯甲酰分子中的 —O—O— 键发生均裂，生成苯甲酰氧游离基；后者接着与溴化氢作用，生成溴游离基。链传递阶段，在每消耗一种溴游离基生成产物——1-溴丙烷的同时，生成一种供下一步反应的溴游离基，直至链终止。所以反应总的成果，得到了形式上“反马氏定则”的产物。

其机理如下：

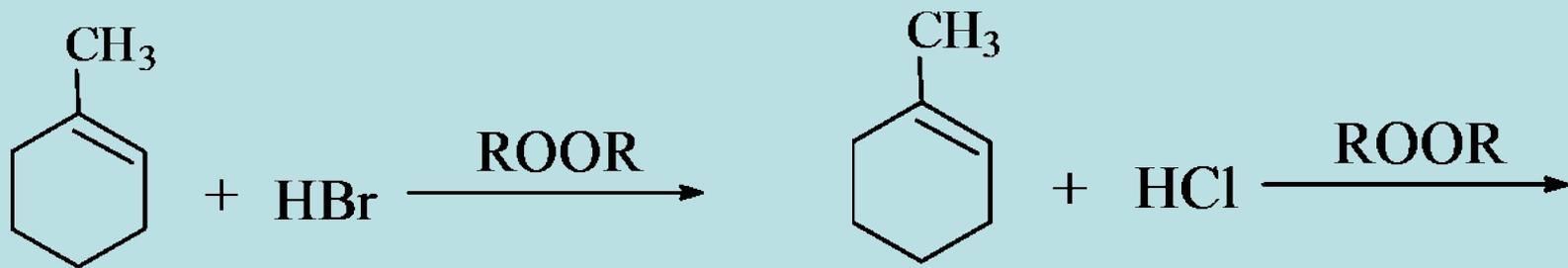


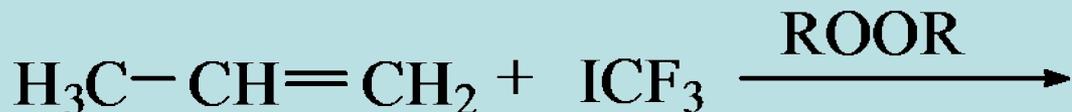
思索题18.2

1. 预测下列反应的主要产物。



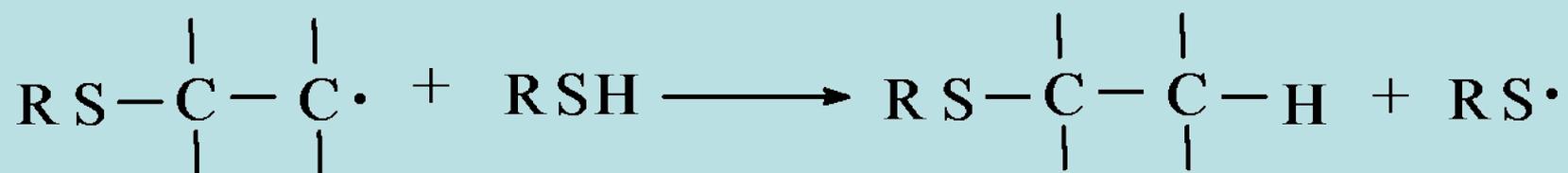
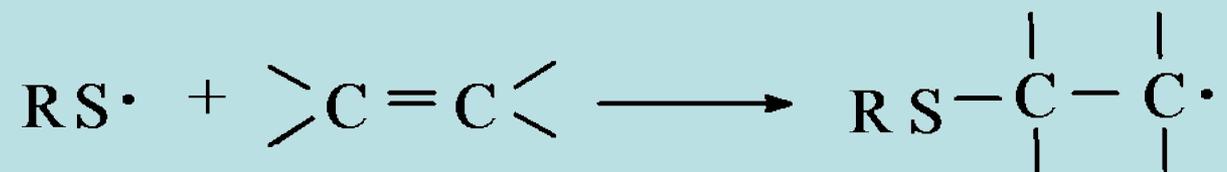
2. 预测下列反应的主要产物。



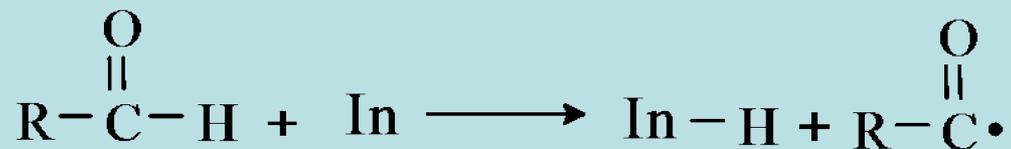


四、醛、硫醇与烯烃的加成

醛羰基上的C—H键及硫醇分子中巯基的S—H键发生均裂时的键能，近似于溴化氢分子中Br—H键的键能，因而醛、硫醇也能与烯烃发生游离基加成反应。例如：



酰基游离基 (RCO·) 和烯硫基游离基 (RS·) 是链的传递者。例如:

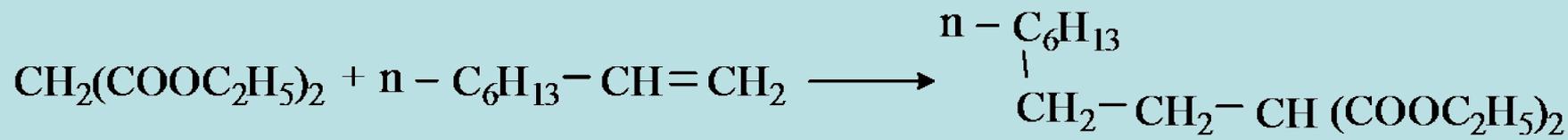


以上反应式中In 为引起剂 (Initiator) 一词的英文缩写。

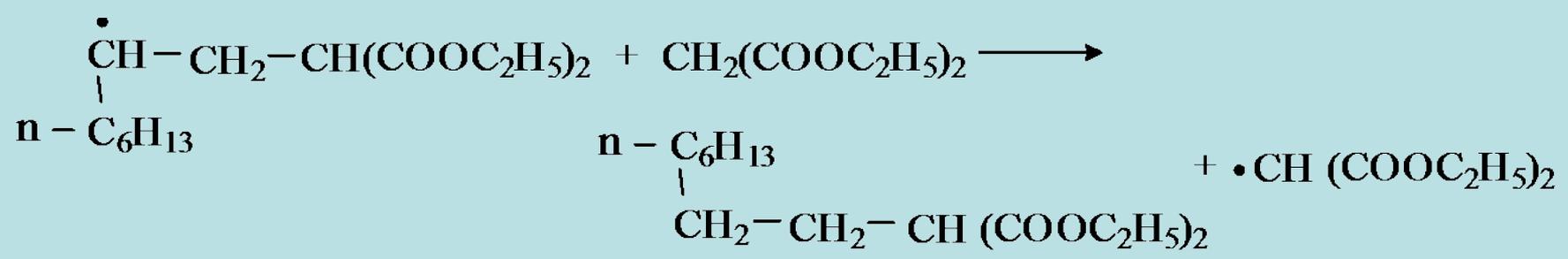
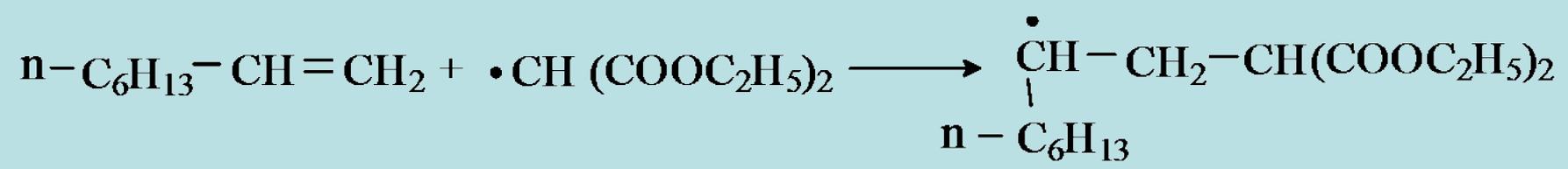
醛与烯烃的加成有一定的合成价值，因为酰基的亲核性，使得它与 α ， β - 不饱和酮、酸及酯等化合物的游离基加成的产率较高。

五、活泼亚甲基化合物与烯烃的加成

具有较活泼 α -H 的羧酸及其酯，能与烯烃进行游离基加成。尤其是丙二酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯及氯乙酸乙酯等，其亚甲基上的氢原子易被抽提产生较稳定的游离基，而能与烯烃加成。例如：

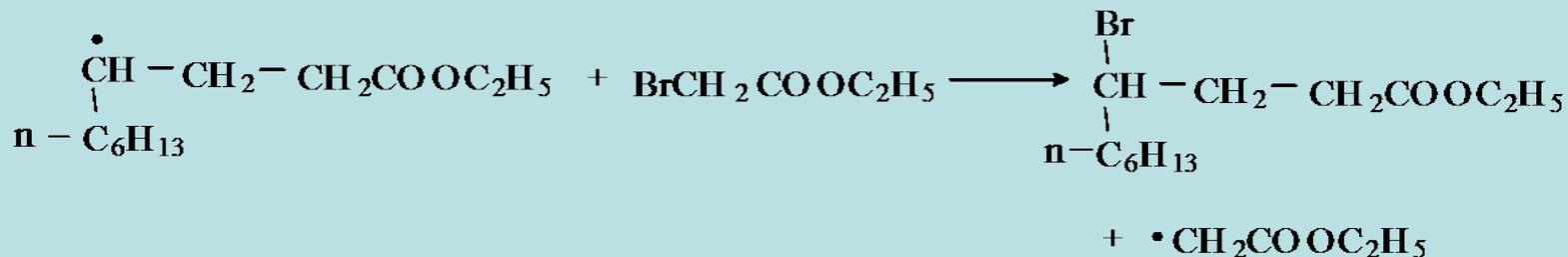
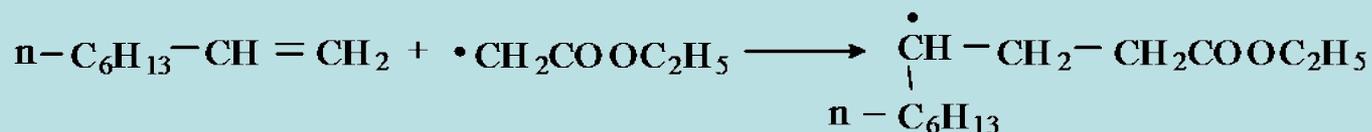


其机理如下：



反应底物经常为六个碳以上的烯烃，引起剂多为过氧化苯甲酰或叔丁基过氧化物。反应温度较高——大约为145°C—170°C。

若采用 α -卤代酸酯时（如BrCH₂COOC₂H₅）反应中被传递的不是氢而是溴，加成产物为碳链增长的 γ -卤代（溴代）酸酯：



值得注意的是：从形式上看羧酸酯与烯烃的反应是个烷基化反应。烯烃作为烷基化剂，使羧酸酯增长碳链，在有机合成上很有用途。例如：合成大环酯类，香料的中间体十三碳二酸等。

六、烯烃的聚合

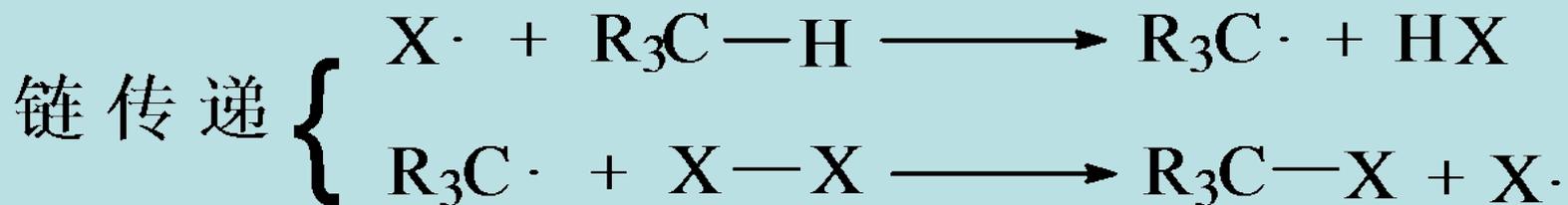
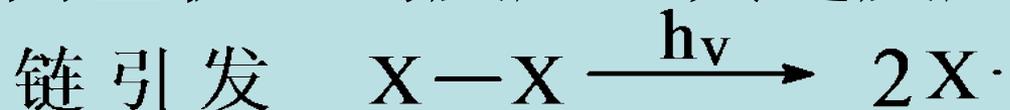
游离基能够引起烯烃的聚合反应。此类反应也可看作是烯烃的本身加成反应。这已在第十五章第二节，二、游离基聚合反应中研究过，此略。

第三节 游离基取代反应

在有机化学的基础课学习过程中，最常见到的游离基取代反应有：烷烃的光卤化；烯烃分子中，与碳碳双键相连的 α -碳上氢原子被卤素取代；芳烃分子中，芳环侧链上 α -碳上氢原子被卤素取代及自氧化反应如：用过氧化异丙苯法制苯酚的反应等。

一、烷烃的卤化

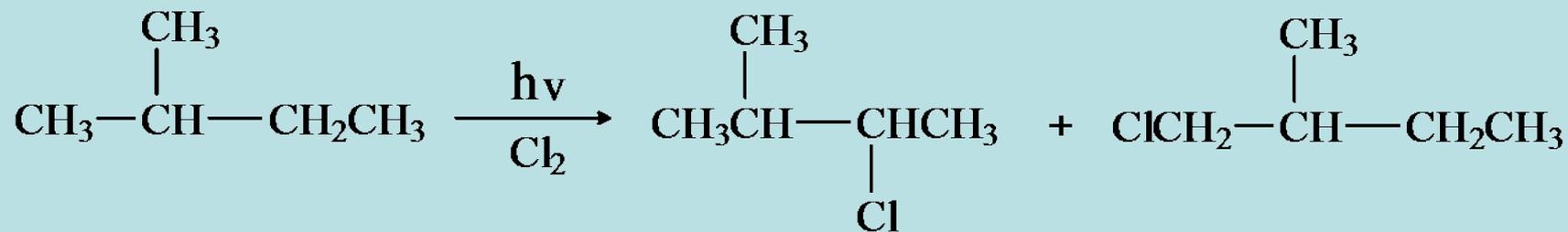
烷烃的氯化或溴化反应，是将主要的官能团——卤素——引入不活泼的分子中的措施。这是游离基机理的反应，其链反应中的关键环节如下：



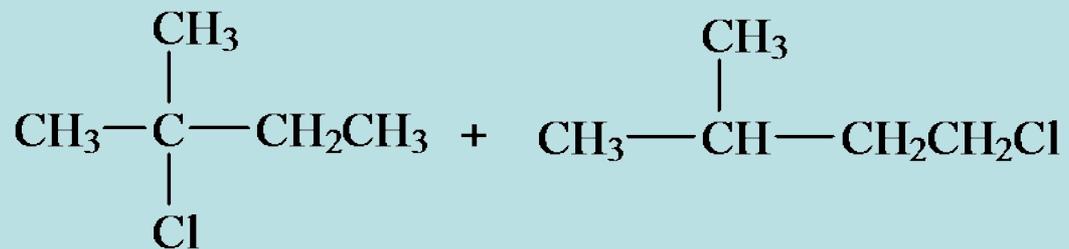
氯或溴游离基在光照条件下产生，反应的决速环节是：氯或溴的游离基抽提烷烃分子中氢原子的环节。饱和烃分子中的叔氢原子最容易被抽提，仲氢次之，伯氢最难。

因为游离基是一类活泼的反应中间体，且多种游离基的活泼性有很大差别。如 $F\cdot$ 很活泼，它与烷烃反应不久，并放出大量热，可引起爆炸，必须用惰性气体稀释进行反应；而 $I\cdot$ 则很不活泼，反应不能进行。所以，烷烃的卤化反应一般指的是氯化及溴化反应。

值得注意的是：游离基的活泼性顺序和它们的选择性顺序恰好相反。活泼性大的游离基具有较小的选择性；活泼性较小的游离基具有较大的选择性。与溴相比，氯游离基比溴游离基的活性大，因而氯代反应的选择性差，尽管氯化反应也是游离基机理的反应，但是试验成果表白：不同碳上氢原子被氯取代的产物百分比差别却不大。例如：异戊烷的一元氯化反应，得到四种产物的混合物，三级氢原子抽提的几率为一级氢原子的5倍。请参见下列反应式：

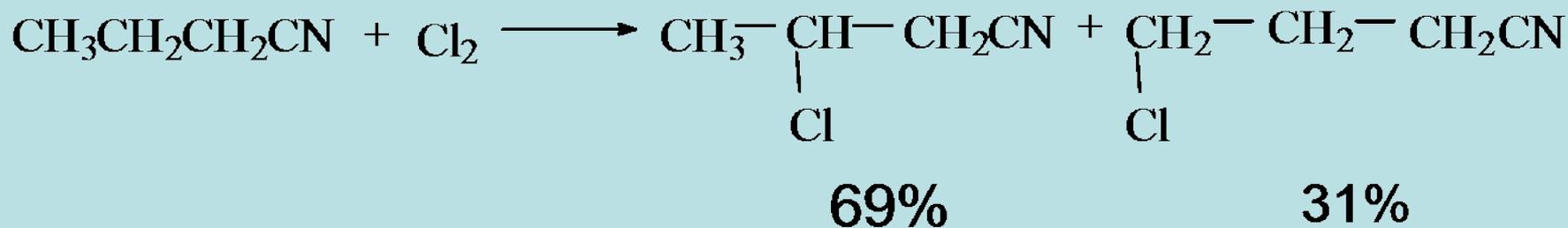


2-氯-3-甲基丁烷 (33%) 1-氯-2-甲基丁烷 (30%)



2-氯-2-甲基丁烷 (22%) 1-氯-3-甲基丁烷 (15%)

氯的游离基取代反应，也会受到分子极性的影响。在强吸电子（-I）基团附近，氯代速度慢，反应优先选择离-I基团较远的β-及γ-位：



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/876023042151010234>