

# 第5章 自由基反应

## Chapter 5 Free Radical Reactions

自由基的产生：

- 1)  $\sigma$ 键在光或热条件下的均裂
- 2)  $\pi$ 键的光化学激发
- 3) 单电子转移 (SET) — 氧化还原

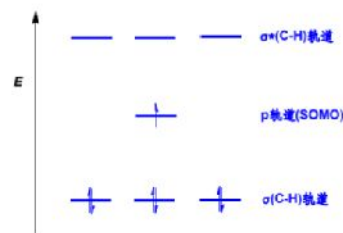
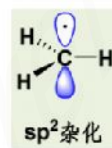
what are the DDE & BDE

碳自由基的结构及稳定性

共价键 BDE 越小, 越容易均裂, 自由基越稳定

稳定性:  $I\cdot > Br\cdot > Cl\cdot > F\cdot$

| 化合物                     | BDE (kJ/mol) |
|-------------------------|--------------|
| HO-OH                   | 213          |
| $(CH_3)_3CO-OC(CH_3)_3$ | 157          |
| $C_6H_5COO-OOC C_6H_5$  | 139          |
| $CH_3CH_2O-OCH_3$       | 184          |



超共轭效应和共轭效应能稳定烷基自由基

烷基自由基的相对稳定性：

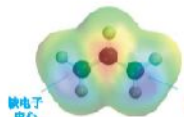


| 化合物          | $(CH_3)_3C-H$ | $(CH_3)_2CH-H$ | $CH_3CH_2-H$ | $CH_3-H$ |
|--------------|---------------|----------------|--------------|----------|
| BDE (kJ/mol) | 389.1         | 397.5          | 410.0        | 439.3    |

烷基自由基的超共轭  
稳定化作用的基础  
为何？

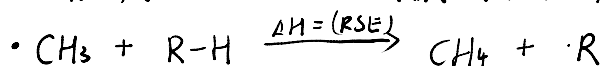
何の意味

烯丙基和苄基自由基的共轭稳定化作用：



自由基稳定化能 (Radical stabilization energy, RSE) 常被用来评价中性碳自由基的热力学稳定性

可用如下反应式中 298.15K 时的等键反应的焓变来计算

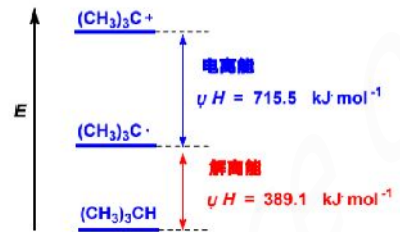


吸电子基和给电子基取代的自由基甚至比  $R_3C\cdot$  稳定

## 立体位阻对自由基稳定性的影响:

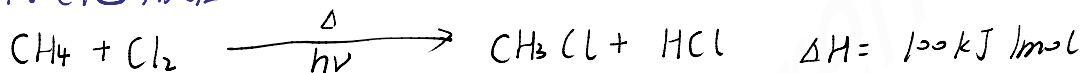
立体位阻可阻止自由基的二聚

碳正离子与碳自由基的相对稳定性:

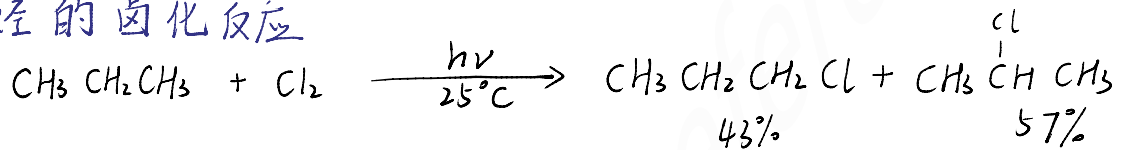


## 自由基取代反应

甲烷的氯代(化)反应



其他烷烃的卤化反应

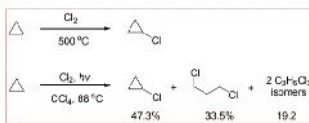


稳定性:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2 < \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$

怎么计算“H数目比” or “相对反应活性”

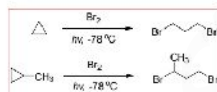
why 溴化选择性大于氯化选择性?

◆ 环丙烷和甲基环丙烷的卤代



J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 3336

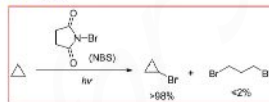
◆ 高浓度下自由基加成



唯一产物

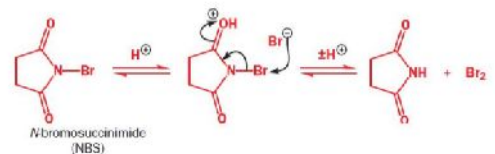
J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 9728  
J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 3331

◆ 低浓度下自由基取代

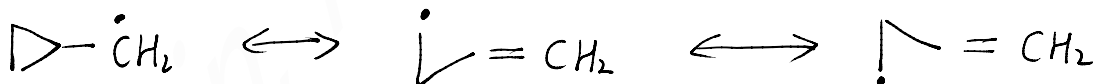


J. Am. Chem. Soc. 1974, 96, 2398

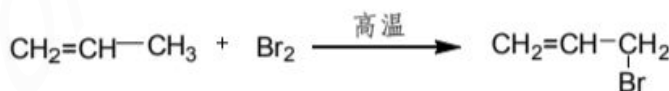
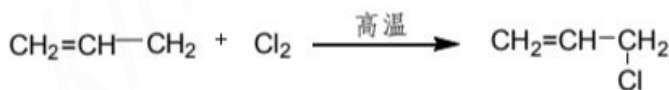
◆ 用NBS作溴化剂可提供低浓度的溴从而避免或减少加成等副反应发生



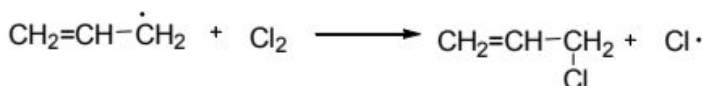
超共轭稳定化作用

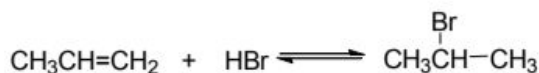


烯丙基和苄基H的卤化具有高选择性



链增长:



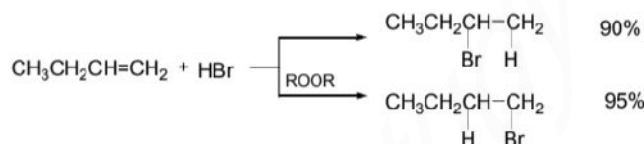
$$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}\cdot \rightleftharpoons \text{CH}_3\overset{\cdot}{\text{CH}}-\overset{\text{Br}}{\text{CH}_2} \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{CH}_3\overset{\text{Br}}{\text{CH}}-\overset{\text{Br}}{\text{CH}_2} + \text{Br}\cdot$$
$$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\overset{\text{Br}}{\text{CH}}-\overset{\text{Br}}{\text{CH}_2}$$


NBS 能够保持体系中有低浓度的  $\text{Br}_2$  和  $\text{HBr}$ , 可避免  $\text{C}=\text{C}$  与  $\text{Br}\cdot$ 、 $\text{Br}_2$  或  $\text{HBr}$  的加成

自由基卤代的反应条件(通常): 高温、光照、自由基引发剂、低浓度等

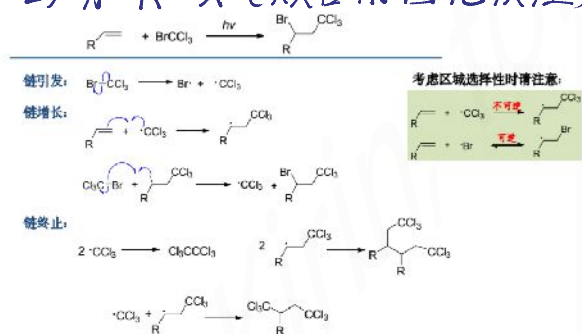
## 自由基加成反应

1) 加  $\text{HBr}$



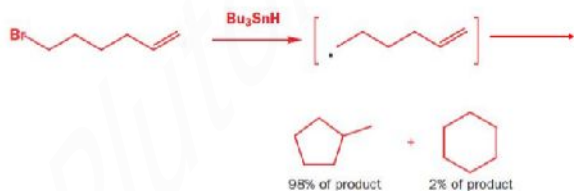
**HBr的过氧化物效应：反马氏产物**  
**HCl和HI无过氧化物效应**

2) 加  $R-X$  (双官能团化反应)



一般的 R-X 不易均裂,  
需要用间接方法产生烷基自由基

### 3) 自由基环化



## 小结

- ① 碳自由基的结构:  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$
- ② 影响碳自由基稳定性的因素: 共轭效应/超共轭效应/立体位阻
- ③ 自由基取代反应: 不同类型C-H的反应活性
- ④ 自由基加成反应: 区域选择性
- ⑤ 链反应机理: 引发——链增长——链终止