

<<现代有机反应 (第8卷)>>

图书基本信息

书名：<<现代有机反应 (第8卷)>>

13位ISBN编号：9787122145994

10位ISBN编号：7122145999

出版时间：2013-1

出版时间：化学工业出版社

作者：胡跃飞，林国强 主编

页数：393

字数：450000

版权说明：本站所提供下载的PDF图书仅提供预览和简介，请支持正版图书。

更多资源请访问：<http://www.tushu007.com>

<<现代有机反应 (第8卷)>>

前言

许多重要的有机反应被赞誉为有机化学学科发展路途上的里程碑，因为它们的发现、建立、拓展和完善带动着有机化学概念上的飞跃、理论上的建树、方法上的创新和应用上的突破。

正如我们所熟知的 Grignard 反应 (1912)、Diels-Alder 反应 (1950)、Wittig 反应 (1979)、不对称催化氢化和氧化反应 (2001)、烯烃复分解反应 (2005) 和钯催化的交叉偶联反应 (2010) 等等，就是因为对有机化学的突出贡献而先后获得了诺贝尔化学奖的殊荣。

与有机反应相关的专著和工具书很多，从简洁的人名反应到系统而详细的大全巨著。

其中，“Organic Reactions” (John Wiley & Sons, Inc.) 堪称是经典之作。

它自 1942 年出版以来，至今已经有 76 卷问世。

而 1991 年由 B.M. Trost 主编的 “Comprehensive Organic Synthesis” 是一套九卷的大型工具书，以 10400 页的版面几乎将当代已知的重要有机反应类型涵盖殆尽。

此外，还有一些重要的国际期刊及时地对各种有机反应的最新研究进展进行综述。

这些文献资料浩如烟海，是一笔非常宝贵的财富。

在国内，随着有机化学研究的深入及相关化学工业的飞速发展，全面了解和掌握有机反应的需求与日俱增。

在此契机下，编写一套有特色的《现代有机反应》丛书，对各种有机反应进行系统地介绍是一种适时而出的举措。

本丛书第 1~5 卷已于 2008 年底出版发行，周维善院士和胡宏纹院士欣然为之作序。

在广大热心读者的鼓励下，我们又完成了丛书第 6~10 卷的编撰，适时地奉献给热爱本丛书的读者。

丛书第 6~10 卷传承了前五卷的写作特点与特色。

在编著方式上注重完整性和系统性，以有限的篇幅概述了每种反应的历史背景、反应机理和应用范围。

在撰写风格上强调各反应的最新进展和它们在有机合成中的应用，提供了多个代表性的操作实例并介绍了它们在天然产物合成中的巧妙应用。

丛书第 6~10 卷共有 1954 页和 226 万字，涵盖了 45 个重要的有机反应、4760 个精心制作的图片和反应式、以及 6853 条权威和新颖的参考文献。

作者衷心地希望能够帮助读者快捷而准确地对各个反应产生全方位的认识，力求满足读者在不同层次上的特别需求。

我们很高兴地接受了几位研究生的建议，选择了一组“路”的图片作为第 6~10 卷的封面。

祈望本丛书就像是一条条便捷的路径，引导读者进入感兴趣的领域去探索。

丛书第 6~10 卷的编撰工作汇聚了来自国内外 23 所高校和企业的 45 位专家学者的热情和智慧。

在此我们由衷地感谢所有的作者，正是大家的辛勤工作才保证了本丛书的顺利出版，更得益于各位的渊博知识才使得本丛书丰富而多彩。

尤其需要感谢王歆燕副教授，她身兼本丛书的作者和主编秘书双重角色，不仅完成了繁重的写作和烦琐的联络事务，还完成了书中全部图片和反应式的制作工作。

这些看似平凡简单的工作，却是丛书如期出版不可或缺的一个重要环节。

本丛书的编撰工作被列为“北京市有机化学重点学科”建设项目，并获得学科建设经费 (XK100030514) 的资助，在此一并表示感谢。

非常遗憾的是，在本丛书即将交稿之际周维善先生仙逝了，给我们留下了永远的怀念。

时间一去不返，我们后辈应该更加勤勉和努力。

最后，值此机会谨祝胡宏纹先生身体健康！

胡跃飞 清华大学化学系教授 林国强 中国科学院院士 中国科学院上海有机化学研究所研究员 2012年10月

<<现代有机反应 (第8卷)>>

内容概要

本书是《现代有机反应》第三卷《碳-杂原子键参与的反应》的补充与延伸，书中精选了第三卷之外的一些重要的碳-杂原子键参与的有机反应。

对每一种反应都详细介绍了其历史背景、反应机理、应用范围和限制，着重引入了近年的研究新进展，并精选了在天然产物全合成中的应用以及5个以上代表性反应实例，参考文献涵盖了较权威的 and 新的文献。

本书可作为有机化学及相关专业的本科生、研究生，以及相关领域工作人员的学习与参考用书。

<<现代有机反应 (第8卷)>>

书籍目录

费里尔重排反应

(Ferrier Rearrangement)

陈沛然

东华大学化学化工与生物工程学院

上海 201620

亲电氟化反应：N-F 试剂在 C-F 键形成中的应用

(Formation of C-F Bonds by N-F Reagents)

卿凤翎 郑峰

上海有机化学研究所，上海 200032

霍夫曼重排反应

(Hofmann Rearrangement)

丛欣

江苏先声药业 (集团) 有限公司

南京 210042

宫浦硼化反应

(Miyaura Borylation)

马明

Department of Chemistry , Virginia Tech USA

腈氧化物环加成反应

(Nitrile Oxides Cycloaddition Reaction)

王歆燕

清华大学化学系

北京 100084

拉姆贝格-巴克卢德反应

(Ramberg-B ? ; cklund Reaction)

巨勇 李若凡

清华大学化学系

北京 100084

斯迈尔重排反应

(Smiles Rearrangement)

李婧

Department of Chemistry , University of Alberta Canada

玉尾-熊田-弗莱明立体选择性羟基化

反应

(Tamao-Kumada-Fleming Stereoselective Hydroxylation)

龚军芳 宋毛平

郑州大学化学系，郑州 450052

二氧化碳在有机合成中的转化反应

(Transformation of CO₂ in Organic Synthesis)

华瑞茂

清华大学化学系

北京 100084

索引

<<现代有机反应 (第8卷)>>

章节摘录

版权页：插图：2.2理论计算 在过渡金属催化的交叉偶联反应研究中，有关氧化加成和还原消除的理论研究已经非常完善。

Sakaki等人通过DFT方法对钯催化的芳基卤化物和联硼试剂参与的Miyaura硼化反应中的金属交换过程进行了理论研究，从理论上阐述了该金属交换的电子过程。

如式5所示：为了简化影响因素，他们使用双联乙二醇硼酸酯8作为模型化合物，替代实验中常用的联硼试剂双联频哪醇硼酸酯1。

研究发现：硼原子的空 pn -轨道与二价钯配合物中的配体X有配位作用。

如式6所示：催化剂 $Pd(OH)Ph(PPh_3)_2$ 中的OH或者 $Pd(F)Ph(PPh_3)_2$ 中的F⁻离子可以与硼原子配位，使得转金属化反应通过一个四中心的过渡态进行。

在该过渡态中，随着B—X键和Pd—B键逐渐变强，最终导致Pd—X键和双硼试剂中的B—B键发生异裂而生成二价钯硼中间体。

然后，该中间体经历还原消除生成苯基硼酸酯。

因为B—C1键的键能比B—O和B—F键的键能小很多，双硼试剂中的硼与配体C1仅发生很弱的配位作用。

因此，当X是C1时，B—B键的断裂将以均裂的形式进行使得转金属过程比较困难。

在醋酸盐的存在下，OAc⁻通过与C1发生配体交换参与与B的配位，从而加速Miyaura硼化反应的转金属过程的进行。

这些理论计算研究结果与实验结果相一致。

3 Miyaura硼化反应的条件综述 Miyaura反应的机理研究证明，碱试剂对转金属过程具有显著的促进作用。

通常，弱碱试剂醋酸钾对有机硼化合物参与的交叉偶联反应的速率并没有明显的影响，但是，醋酸钾却是获得高收率和高选择性Miyaura硼化反应的最佳碱试剂。

如式7所示：使用比较强的碱（例如： K_2PO_4 或 K_2CO_3 ）会导致所得的芳基硼酸酯进一步与芳基卤化物发生偶联反应生成大量的双芳基副产物。

在Miyaura硼化反应中，反应的温度和溶剂对反应结果也有着重要的影响。

一般情况下，反应的最佳温度是80℃。

极性溶剂可以明显地增加反应速率，常用溶剂对反应影响的大概次序是：DMSO > DMF > 二氧六环 > 甲苯。

当底物为芳基碘或者芳基溴化物时，DMSO或者DMF常被用作反应溶剂。

当底物为芳基三氟甲基磺酸酯时，二氧六环通常被用作反应溶剂。

但是，当反应底物为苄氯时，非极性溶剂甲苯则是最佳溶剂。

若使用DMSO为溶剂则会导致醋酸钾（KOAc）与苄氯发生亲核取代反应，得到收率高达40%的苄基醋酸酯。

在Miyaura硼化反应中， $Pd(PPh_3)_4$ 和 $PdCl_2(dppf)$ 都是最常用的催化剂。

但是， $Pd(PPh_3)_4$ 中膦配体上的苯环时常会发生偶联反应生成苯基硼酸酯副产物，当芳基卤化物含有供电性基团时尤其如此。

如式8所示：使用4—甲氧基溴苯为反应底物时，除了得到62%的4—甲氧基苯基硼酸酯外，还得到了8%的副产物苯基硼酸酯11。

这主要是因为4—甲氧基溴苯经氧化加成生成中间体9后，4—甲氧基苯基与膦配体中的苯基发生交换而得到中间体10。

其它的金属催化剂，例如： $Ni(PPh_3)_4$ 、 $Pt(PPh_3)_4$ 和 $RhCl(PPh_3)_3$ 等，均不能有效催化该反应。

因此， $PdCl_2(dppf)$ 事实上是Miyaura硼化反应中最常用和最有效的金属催化剂。

<<现代有机反应 (第8卷)>>

编辑推荐

《现代有机反应:碳-杂原子键参与的反应2(第8卷)》可作为有机化学及相关专业的本科生、研究生,以及相关领域工作人员的学习与参考用书。

<<现代有机反应 (第8卷)>>

版权说明

本站所提供下载的PDF图书仅提供预览和简介, 请支持正版图书。

更多资源请访问:<http://www.tushu007.com>