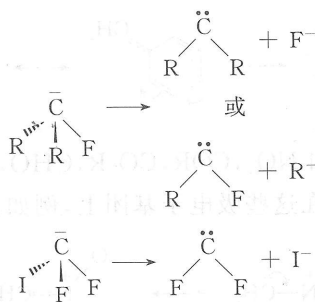




氟原子具有强吸电子诱导效应,对于碳负离子有稳定作用。因此,理论上含氟甲基负离子的稳定性顺序为: $\text{CF}_3^- > \text{CHF}_2^- > \text{CH}_2\text{F}^- > \text{CH}_3^-$,但实验观察到的稳定性顺序正好相反,即: $\text{LiCF}_3 < \text{LiCHF}_2 < \text{LiCH}_2\text{F} < \text{LiCH}_3$ 。实际上,氟原子对碳负离子中心的取代个数越多,碳负离子的热稳定性及其亲核反应活性都会随之降低。这一规律称为负氟效应^[4](negative fluorine effect)。一个可能的原因是,氟原子取代的碳负离子容易形成卡宾^[5]:



参考文献

- [1] Tian Z X, Kass S R. Chem Rev, 2013, 113: 6986-7010.
- [2] Smith M B, March J. March's Advanced Organic Chemistry. 6th ed. New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2007: 249-264.
- [3] (a) Wolfe S, LaJohn L A, Bernardi F, et al. Tetrahedron Lett, 1983, 24: 3789-3792. (b) Wolfe S, Stolow A, LaJohn L A. Tetrahedron Lett, 1983, 24: 4071-4074.
- [4] Ni C, Liu J, Zhang L, et al. Angew Chem Int Ed, 2007, 46: 786-789.
- [5] (a) Ni C, Hu J. Synlett, 2011, 6: 770-782. (b) Prakash G K S, Hu J. Acc Chem Res, 2007, 40: 921-930. (c) Zhang W, Ni C, Hu J. Top Curr Chem, 2012, 308: 25-44. (d) Hu J, Zhang W, Wang F. Chem Commun, 2009: 7465-7478.

1.1.2.3 碳自由基

碳自由基价电子层的电子数为 7,虽然是缺电子性体系,但它并不和富电子性的亲核试剂反应。简单的烷基自由基中心碳原子介于 sp^2 杂化和 sp^3 杂化之间,其构型在平面形和三角锥形之间迅速变化。变化过程中,单电子时而占据 p 轨道,时而占据一个 sp^3 杂化轨道。烯基自由基和苯基自由基的中心碳原子采用 sp^2 杂化,单电子占据一个 sp^2 杂化轨道。

