

● 张永敏 周洵钧 编著

● 杭州大学出版社

WULIYOUJIHUAXUEJICHU

物理有机化学基础



物理有机化学基础

张永敏

周渝钧

编著



杭州大学出版社

(浙)新登字第 12 号

物理有机化学基础

张永敏 周洵钧 编著

*

杭州大学出版社出版发行

(杭州天目山路 34 号)

*

浙江省上虞印刷厂印刷

787×1092 毫米 1/32 9.25 印张 198 千字

1993 年 10 月第 1 版 1993 年 10 月第 1 期印刷

印数:1—1000

ISBN 7-81035-368-3/O · 025

定价:6.50 元

序

物理有机化学是用物理和物理化学的概念、理论和方法来研究有机化合物的结构和反应机理等问题的基础学科，物理有机化学是现代有机化学的主要基础领域之一，它与有机化学中各主要分支和新的边缘领域，例如有机合成、生物有机、金属有机、光化学、药物化学以及高分子化学等均有密切关系，物理有机化学研究的方向和成果都可直接与社会经济发展紧密联系起来，它对于促进有机化学工业生产发展和提高化学科学水平都起着积极和重大的作用。

本书是供有机化学专业学生、研究生和有关化学工作者参考使用的，书中着重讨论了立体化学、结构与化学活性间的关系、溶剂效应、酸碱理论、反应机理的测定方法、光化学等基本内容。本书第一章由周洵钧编写，其余五章由张永敏编写。本书内容作为有机化学专业课的教材曾在杭州大学化学系使用多年。

由于作者的水平有限，错误和不妥之处在所难免，望读者提出宝贵意见。

最后，在本书编写过程中，得到江金龙、林荣辉、李卫星、王哨天、徐伟良等同志协助誉稿，谨此一并致谢。

张永敏 周洵钧

1993年4月

目 录

第一章 立体化学	1
一、化合物的对称性和手性	2
二、结构、构造、构型和构象	6
三、顺序规则	8
四、潜手性	19
五、旋光色散和圆二色性	23
六、不对称合成	35
第二章 结构与化学活性间的关系	46
一、Hammett 方程式	46
二、Taft 方程式	61
三、诱导效应指数	70
四、共轭效应指数	76
五、同系线性规律	82
第三章 溶剂效应	88
一、溶剂效应的定性理论	89
二、溶剂极性参数	94
三、非质子极性溶剂	104
四、溶剂效应对于 S_N1 、 S_N2 反应机理的影响	107
第四章 酸碱理论	113
一、酸碱概念	113

二、酸碱催化·····	129
三、硬软酸碱 (HSAB) 原理 ·····	139
第五章 有机反应机理的研究方法 ·····	159
一、动力学方法·····	160
二、非动力学方法·····	223
第六章 有机光化学 ·····	236
一、激发作用和激发态·····	236
二、激发能量的传递——敏化作用和猝灭作用·····	243
三、烯烃的分子内反应·····	248
四、羰基化合物的分子内反应·····	256
五、分子间的环加成反应·····	265
六、芳香族化合物的光化学反应·····	279

第一章 立体化学

1874年范霍夫(J. H. Van't Hoff)和勒贝尔(J. A. Lebel)为了解释酒石酸的光学异构体现象,提出了碳原子价的四面体学说,从此将有机化学推进到三维空间领域,开创了立体化学。在此以后的一百年略多一些的时间内,立体化学不断地获得进展,使人们对自然界的认识不断深入。

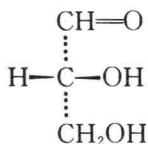
范霍夫和勒贝尔提出的碳原子价四面体学说,不仅很好地解释了当时已发现的如酒石酸的光学异构现象(当时不但发现酒石酸有右旋体,外消旋体和内消旋体三种,而且巴士德(L. Pastur)已经将外消旋体拆开成为右旋体和左旋体),还预测了一些当时尚未发现的问题,例如丙二烯型化合物(1)存在光学异构体的可能,从而引起化学家们合成各种不同类型的旋光异构体,并设法将外旋体拆开。丙二烯型的光学异构体也在1935年由梅特兰(P. Maitland)和米尔斯(W. H. Mills)获得具有光学活性的 $(C_6H_5)(\alpha-C_{10}H_7)C=C=C(\alpha-C_{10}H_7)(C_6H_5)$ 予以证实。



(1)

德国化学家费修(E. Fischer)在他著名的糖类的研究中,

建议选用右旋的甘油醛具有下列构型 (2)，并定为 D-型。



(2)

而左旋甘油醛即具对映的构型，亦即 L-型。凡是能直接或间接地和甘油醛相关联的光学异构体，它们的构型也就可以确定了。费修当时的选择虽然是任意的，但后来经伏特 (J. M. Bijvoet) 用特殊的 X-射线衍射法证明是正确的。

1940 年哈塞尔 (O. Hassel) 开始提出了构象的概念。1950 年巴吞 (D. H. R. Barton) 又深入研究了环己烷衍生物的构象问题，奠定了构象分析的基础。现在已成为对天然高分子如蛋白质、酶、核糖核酸、脱氧核糖核酸等功能研究的一个重要方面。

由于测试技术的进步，立体异构体的绝对构型已可以很快地被确定，因此凯因·英果尔德、普列洛格 (R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog) 提出了顺序规则，用以命名立体异构体的构型。可以看到，一百多年来，立体化学始终是一个非常活跃的领域，原有的问题解决了，但又提出了新问题，使人们对自然界的认识和改造不断获得进展。

一、化合物的对称性和手性

化合物的对称性可以用对称元加以确定，而对称元又可以用一定的对称操作加以描述。对称元可以分为对称轴、对

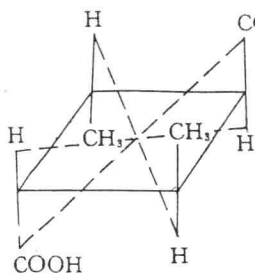
称面、对称中心和更迭对称轴（或旋转反射对称轴）。它们的相应的对称操作为：

对称轴（以 C_n 表示）—— 绕该轴转 $\frac{360^\circ}{n}$ ，重复出现原化合物， $n = 2, 3, 4, \dots$ ，相应地称为 n 重对称轴。如右旋或左旋酒石酸就有一个二重对称轴 C_2 （垂直于碳链中心）。

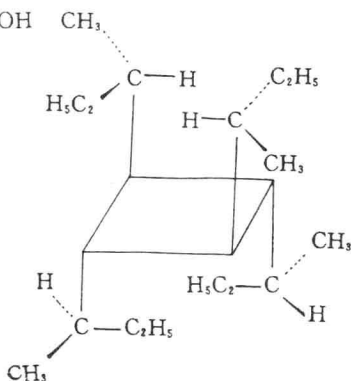
对称面（以 σ 表示）—— 相对于某一平面，左右对称。如内消旋酒石酸有一个对称面（垂直于碳链中心）。

对称中心（以 i 表示）—— 围绕某一中心，四面对称。如化合物（3）即有一个对称中心。

更迭对称轴（以 S_n 表示）—— 绕某轴旋转 $\frac{360^\circ}{n}$ ，然后对垂直于该轴的平面反射，和原化合物相同。 $n = 2, 3, 4, \dots$ ，相应地称为 n 重更迭对称轴。如化合物（4）即有一个四重更迭对称轴 S_4 。



(3)



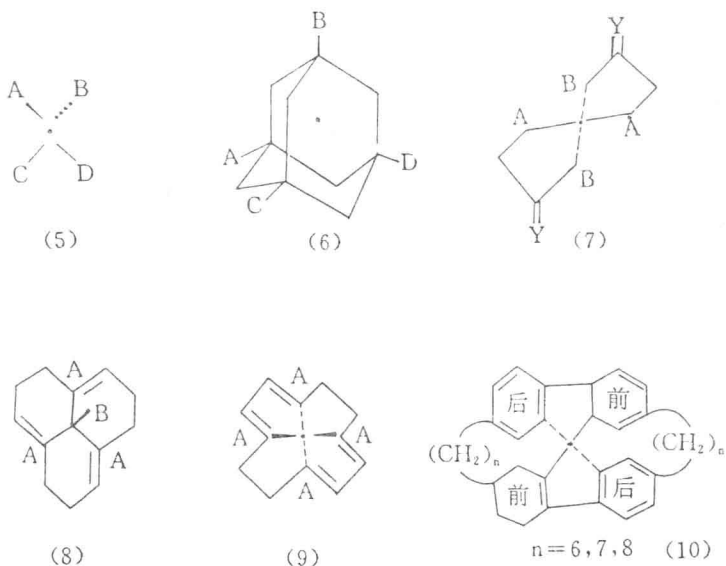
(4)

不具有上述任何一种对称元素的化合物为不对称化合物。1956年以前，人们常说化合物的不对称性（即不具有任何对称元）是构成对映体的条件，但右旋或左旋酒石酸具有二重对称轴，却可以形成对映异构体。因此凯因等引入了手性（Chirality）这个概念。一个化合物只要像手一样，不能和它的镜像重叠的即构成对映异构体的条件。从对称元来看，使一个化合物不能和它的镜像重叠的条件是没有对称面、对称中心和更迭对称轴。实际上，对称面可以看作是一个一重更迭对称轴，而对称中心则是一个二重更迭对称轴。从这个观点来说，没有更迭对称轴（包括 $n = 1$ 的一重更迭对称轴在内）的分子是手性分子，它和它的镜像不能重叠，两者构成了对映异构体。至于有无对称轴则不是构成手性的根本条件。没有任何对称元的分子是不对称分子，不对称分子一定是手性分子，而手性分子不一定全是不对称分子。

对映体只有在手性的环境中才显示不同的性质，在非手性的环境中，则具有完全相同的性质。这和我们的左右手要套入一双右手手套中，右手能适合，左手不能适合，但手套做成左右手不分，那么，不论右手或左手都能适合的情形是相似的。现在已经知道，对映体的熔点、沸点，对非手性试剂的化学反应都是相同的，而对平面偏振光的偏振面旋转方向不同；在手性溶剂中它的质子核磁共振化学位移不同；对于手性试剂有不同反应情况，在酶催化反应中这个现象更加明显。

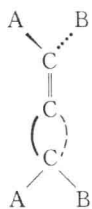
一个手性分子可以有手性中心，也可以有手性轴或手性面，具有手性中心的分子可以有以下几类：

属于(5)的有各种含不对称碳原子的化合物。(6)则是金刚烷类化合物，它的手性中心是高度对称的金刚烷中心，A，

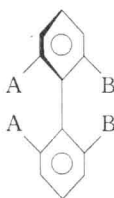


B, C, D, 四个基团和这个中心的关系有如一个不对称碳原子. (7) 则是螺环化合物, 由于 Y 的存在, 使它的两边不同, 成为 AABB 形式, 足以使它的镜像不能与之重叠, 螺环 [4, 4] -壬-2, 7-二酮即是一例. 当然 =Y 键的位置在 1, 6-位也同样构成手性条件. (8) 为三嵌苯, 为 AAAB 型, 是手性分子. (9) 为 AAAA 型, 化合物 (10) 即属于这种类型, 镜像和实物不能重叠.

具有手性轴的则有丙二烯型 (11) 和受阻联苯型 (12) 两类.

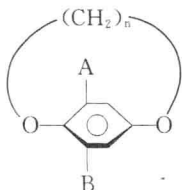


(11)

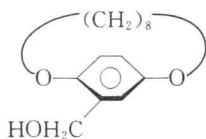


(12)

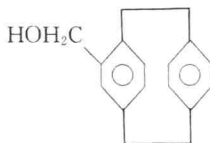
具有手性面的化合物则有柄型 (ansa) 化合物 (13), 垂直于苯环且对切柄链的面, 是一个手性面. 化合物 (14) 和 (15) 都属此类.



(13)



(14)



(15)

此外螺骈芳烃 (helicenes) 以及蛋白质和核酸的螺旋结构, 则是另一类手性化合物, 虽无手性中心、手性轴和手性面, 但是螺旋可以有左旋和右旋两种, 如仅就螺旋方向而言是恰成对映的.

二、结构、构造、构型和构象

构造 (Constitution) 是指分子中原子间键的性质和顺序. 构型 (Configuration) 是指分子中原子在空间的排列形式, 但不计由单键钮转而引起的不同的排列. 构象 (Conformation) 则是指由单键旋转而引起的分子中原子的不同空间排列. 结

构 (Structure) 则是构造、构型和构象的总称, 一个分子只有在它的构造、构型和构象全都确定后, 它的结构才完全确定. 对于高分子来说, 一级结构和构造、构型有关; 二级结构则和构象有关; 更高级的三级、四级结构则和一个高分子链按一定的方式弯曲成一定的几何形状, 或两个或更多的链分子间、分子中相互作用有关, 如蛋白质和核糖酸的双螺旋结构, 血红蛋白中的 α -链 β -链亚基, 并由这些亚基组成整个血红蛋白等等.

由构造不同而引起的异构体可以称为构造异构体, 如正丁烷和异丁烷, 二甲醚和乙醇都是. 由构型不同而引起的异构体可以称为构型异构体. 如 (+)-酒石酸, (-)-酒石酸和内消旋酒石酸. 由构象不同引起的异构体则为构象异构体. 如 *e*-氯代环己烷和 *a*-氯代环己烷. 构型异构体和构象异构体统称为立体异构体. 立体异构体可以分为对映异构体和偏对映异构体两类. 凡是立体异构体中不属于对映异构体关系的都称为偏对映异构体. 非但 (+)-酒石酸和内消旋酒石酸是偏对映异构体, 而且顺和反-1,4-二甲基环己烷, 顺和反-2-丁烯也是非对映异构体. 如采纳上述定义则光学异构体和几何异构体这两个名词就可以废弃.

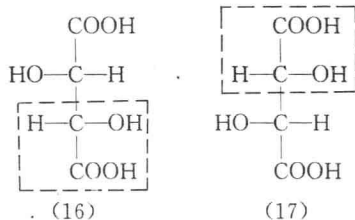
上述定义当然是指化合物的基态而言, 但也有例外. 如受阻联苯类可以拆开成稳定的对映体, 人们常把它们作为不同的构型处理, 而实际上却是不同的构象, 只是它们之间的能垒较大, 在一般的条件下不能迅速互变, 因而可以拆开成对映异构体. 又如一些酮和烯醇, 照上述定义, 应属于构造异构体, 但如果在室温下能迅速互变, 不易被分离, 常被称为互变异构体, 不把它们作为不同的构造异构体处理. 至于

蛋白质和核酸等的左、右旋结构，有人称为螺旋立体异构体 (Cyclostereoisomers)。联环类化合物 (Catenanes) 则称为拓扑异构体 (Topologicalisomers)。

三、顺序规则

顺序规则是叙写立体异构体构型的一种方法，是由凯因、英果尔德和普列洛格提出来的。过去，立体异构体的构型或用 D、L 表示 (氨基酸及糖类)，或用 α 、 β 表示 (甾族化合物)。最初只是任意选择丝氨酸、甘油醛及甾醇的 19- 甲基为相对标准，后来绝对构型被测定，原来所选择的相对标准都和绝对构型相符，但是不论 D、L 还是 α 、 β 都不能普遍应用。我们要知道一个对映异构体的构型是 D 还是 L？或者是 α 还是 β ？必须将它和已知的构型发生联系，将已定构型者转变为未定构型者，或者将未定构型者转变为已定构型者，而且在转变的过程中涉及到手性中心的步骤，则它的立体化学是明确的，或者原构型保持不变，或者逆转。即使如此，也还不十分确切，因为选用的不同的转变方法，可能得出不同的结论。例如在推定酒石酸的构型中，如果从 D-甘油醛的醛基一端延伸，则化合物 (16) 和 D-甘油醛相关联，因此为 D-型的。但如果从 D-甘油醛的羟基一端延伸，则化合物 (17) 和 D-甘油醛相关联，化合物 (17) 便成为 D-型了。

凯因等提出的顺序规则完全是独立的，无论哪一个手性化合物，只要它的绝对构型确定后，就可以按一定的方法来表示它。我们先用手性碳原子的构型为例予以说明。碳原子



C_{abcd} , 如果原子或基团的顺序 $a > b > c > d$ (顺序如何排列见后). 将顺序最小的 d 指向我们的前方, 而使 a, b, c 面向我们 (图 1-1 和 1-2).

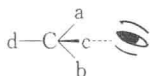


图 1.1 R 构型

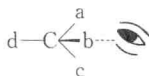


图 1.2 S 构型

然后按顺序大小, 自 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 画图. 如果 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 是顺时针方向 (如图 1.1), 则这个化合物的构型是 R (引自拉丁文 *rectus* 意即右). 反之 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 是逆时针方向 (如图 2. 2), 则这个化合物的构型是 S (引自拉丁文 *sinister*, 意即左). 在命名某一具体化合物时, 将 R 和 S 加括弧, 写在该化合物的名称前面, 并以 - 相联. 如 (R) -甘油醛, (R,R) -酒石酸, (R,S) -酒石酸 (即内消旋体), $(2S,3S)$ -苏氨酸. 外消旋体则以 (RS) 表示之, 如 (RS) -甘油酸, (RS,RS) -酒石酸.

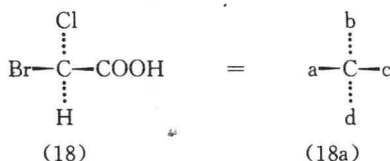
计算原子或基团顺序先后的规则共有四条. 最基本的只是两条*:

* 其他两条为:

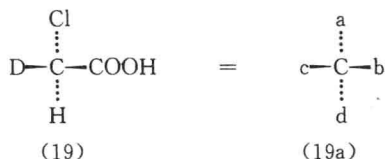
1. Seq 顺先于 Seq 反;
2. R 优先于 S ; M (左旋螺旋体) 先于 P (右旋螺旋体); R,R 或 S,S 先于 R,S 或 S,R ; r 优先于 s .

1. 顺序按原子序数大小排列.

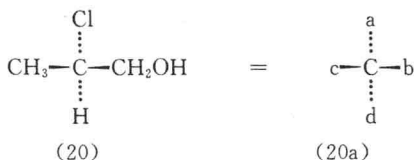
2. 原子序数相同的, 则按质量大小排列. 如化合物 (19).



手性中心所连的四个原子按原子序数排列为 Br, Cl, C, H 亦即 (18a) 的序列, 因此根据顺序规则, 该化合物是 *R* 型. 又如化合物 (19).



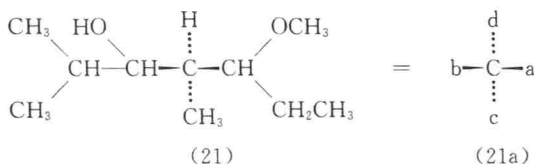
其顺序为 Cl, C, D, H. 按顺序规则, 该化合物应为 *R* 型. 如果在手性中心所连的原子中, 有两个或两个以上的原子是相同的, 则先将其他原子的序列确定, 然后在这些相同的原子上依次用顺序规则比较, 直到有差别为止. 如化合物 (20).



Cl 应为 a, H 为 d, 余下的两个都是碳, 但一个是 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$,

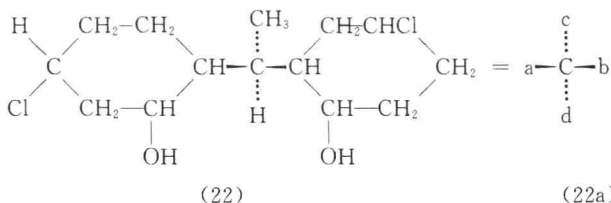
另一个是 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}-\text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ ，氧和氢相比较，氧的原子序数大，因此

$-\text{CH}_2\text{OH}$ 应比 $-\text{CH}_3$ 占较高序列，也就是 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 是 b， $-\text{CH}_3$ 是 c。这个化合物是 *R* 型的。又如化合物 (21)。



左右两个基团都是 $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ -\text{HC}-\text{H} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ ，按顺序规则规定，先循序列

较高的侧链比较。因此先沿 $-\text{C}-\text{O}$ 比较下去。左边是 $-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ ，右边是 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ，后者应占较高序列。所以这个化合物是 *S* 型的。化合物 (22) 根据这个原则也应是 *S* 型。



有时一个原子是三价，但又恰好是手性中心，如化合物 (23) 中的两个氮原子就是这样。