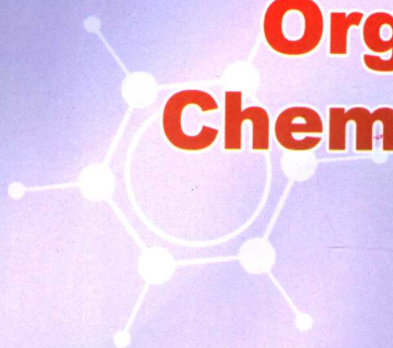


裴 文 编

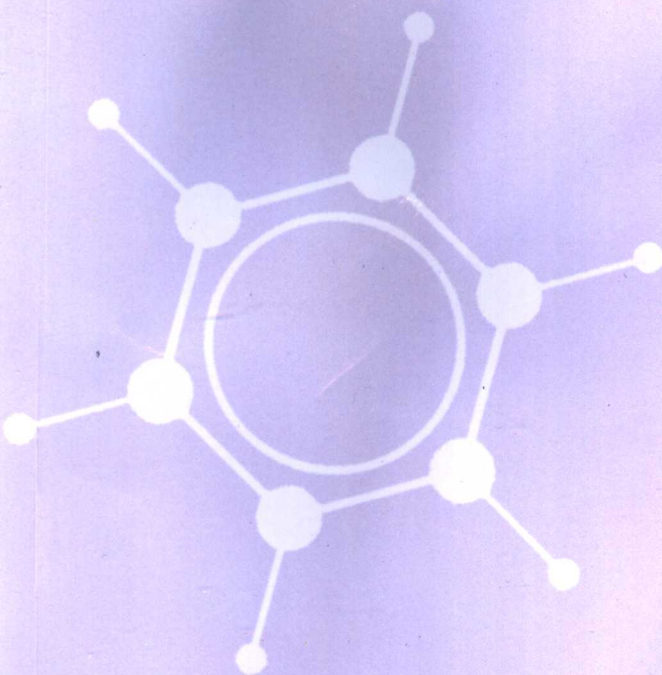
高等有机化学

**Advanced
Organic
Chemistry**



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

浙江大學出版社



高等有机化学

裴文 编

图书在版编目(CIP)数据

高等有机化学/裴文编. —杭州: 浙江大学出版社,
2006. 8

ISBN 7-308-04760-1

I. 高... II. 裴... III. 有机化学—高等学
校—教材 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 058830 号

责任编辑 王锴

出版发行 浙江大学出版社

(杭州浙大路 38 号 邮政编码 310027)

(E-mail: zupress@mail. hz. zj. cn)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

经 销 浙江省新华书店

排 版 杭州大漠照排印刷有限公司

印 刷 德清县第二印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 33

字 数 870 千字

版 印 次 2006 年 8 月第 1 版 2006 年 8 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 7-308-04760-1/O · 343

定 价 50.00 元

本书获浙江工业大学专著与研究生教材出版基金资助
(基金编号 20050202)

前 ◆ ◆ 言

高等有机化学是相关专业高年级本科生和研究生的一门主要必修课。本教材重点讨论有机化合物的结构、性能和反应机理,从化学和物理的研究角度较为系统地介绍了有机化学几个分支领域的发展概况。

本教材的编写从培养应用性人才出发,在前人编著的教材基础上努力做到理论联系实际,内容合理,论述清晰,体现系统性、新颖性和应用性。全书共分十八章,其中第一章到第九章为基础理论知识,介绍有机化学中的化学键理论、原子轨道和分子轨道理论、分子轨道对称守恒原理、软硬酸碱学说、溶剂化效应、电子效应和反应活性中间体理论,以及立体化学的知识和反应机理的研究方法,并简单介绍了不对称合成和绿色化学技术在有机化学领域中的应用,从第十章开始介绍各类有机化学反应及高等有机化学在化学化工各专业之间的应用,可供大专院校化学化工专业高年级学生和研究生作教材或教学参考书,也可供有关科研人员参考。

由于编者水平有限,错误和不妥之处恳请读者批评指正。

裴文

2006年5月

目 录

Contents

第一章 绪论

高等有机化学的研究对象 /1

(一) 结构与性能 /1

(二) 反应历程 /2

近年的发展 /3

(一) 研究手段由宏观观测向微观观测发展 /3

(二) 由静态向动态立体化学发展 /3

(三) 从头计算 /3

(四) 新理论的建立和充实 /4

(五) 向其他学科的渗透和相互促进 /4

高等有机化学的推广应用 /4

第二章 定域化学键

(一) 原子轨道 /7

(二) 共价键 /10

(三) 多价 /11

(四) 杂化作用 /12

(五) 重键 /13

(六) 光电子光谱学 /14

(七) 分子的电子结构 /15

(八) 电负性 /16

(九) 诱导效应和场效应 /18

(十) 键长 /19

(十一) 键角 /21

(十二) 键能 /22

第三章 离域化学键

(一) 包含离域键的化合物中键长和键能 /25

(二) 有离域键的分子的种类 /25

- (三) 横交共轭 /27
- (四) 共振规则 /28
- (五) 共振效应 /29
- (六) 共振的位阻 /30
- (七) $p\pi-d\pi$ 成键, 内络盐 /30

芳香性 /31

- (一) 六元环 /32
- (二) 五元环 /34
- (三) 七元环和八元环 /36
- (四) 有芳香六隅体的其他体系 /37
- (五) 更迭烃和非更迭烃 /38
- (六) 电子数超过 6 的芳系 /38
- (七) 两个电子的体系 /39
- (八) 四个电子的体系, 反芳香性 /40
- (九) 八电子的体系 /42
- (十) 十电子的体系 /42
- (十一) 大于十个电子的体系: $4n+2$ 电子 /44
- (十二) 大于十个电子的体系: $4n$ 电子 /45
- (十三) 其他的芳香化合物 /46
- (十四) 自由价 /47

超共轭作用 /48

互变异构 /49

- (一) 酮—烯醇互变异构 /49
- (二) 其他质子移动的互变异构 /50

第四章 氢键

加成化合物 /53

- (一) 电子给予体—接受体(EDA)络合物 /54
- (二) 由冠醚和类似化合物形成的络合物 /56
- (三) 包含化合物 /56
- (四) 笼形化合物 /57
- (五) 索烃和轮烷 /57

第五章 立体化学

旋光性和手征性 /58

(一) 旋光度依赖于量度的条件 /59

(二) 旋光性 /60

(三) 手性中心的产生 /65

(四) Fischer 投影 /65

(五) 绝对构型 /66

(六) 测定构型的方法 /69

(七) 旋光的产生 /70

(八) 不止一个手性中心的分子 /71

(九) 拆开的方法 /73

(十) 旋光纯度 /74

顺反异构 /75

(一) 由双键引起的顺反异构 /75

(二) 单环化合物的顺反异构 /78

(三) 稠环系的顺反异构 /80

(四) 无机化合物的顺反异构 /81

(五) 对映异位和非对映异位的原子、基团和面 /81

(六) 立体定向和立体有择的合成 /83

构象分析 /84

(一) 开链体系构象 /84

(二) 六元环构象 /86

(三) 有杂原子的六元环构象 /88

(四) 其他环构象 /89

(五) 确定构象的方法 /89

张力 /90

(一) 小环张力 /90

(二) 中环张力 /91

(三) 不饱和环 /92

(四) 不能避免的拥挤引起的张力 /94

第六章 电子效应

诱导效应 /96

共轭效应 /99

(一) 在物理性质上的反映 /99

(二) 在化学性质上的反映 /100

超共轭效应 /102

同共轭效应 /103

场效应 /105

空间效应 /106

第七章 机理和测定机理的方法

(一) 机理的类型 /109

(二) 反应的类型 /109

(三) 反应的热力学要求 /111

(四) 反应的动力学要求 /112

(五) 动力学控制和热力学控制 /114

(六) Hammond 基本原理 /114

(七) 微观可逆性 /115

测定机理的方法 /115

(一) 产物的鉴别 /115

(二) 中间体存在的确定 /115

(三) 催化的研究 /116

(四) 同位素标记 /116

(五) 立体化学的证据 /116

(六) 动力学证据 /117

(七) 同位素效应 /121

第八章 酸碱理论

水—离子理论 /124

溶剂理论 /126

质子理论 /128

电子理论 /130

正负理论 /132

酸碱强度 /133

(一) 溶剂的校平效应 /134

(二) 分子结构对酸碱强度的影响 /134

酸碱理论在有机化学中的应用 /143

(一) 一般酸碱催化反应 /143

(二) 特殊酸或碱催化反应 /146

(三) 软硬酸碱理论 /146

软硬酸碱分类 /147

第九章 有机活性中间体

阳碳离子 /153

- (一) 稳定性和结构 /153
- (二) 阳碳离子的产生和毁灭 /156

阴碳离子 /157

- (一) 稳定性和结构 /157
- (二) 阴碳离子的产生和毁灭 /162

自由基 /162

- (一) 稳定性和结构 /162
- (二) 自由基的产生和毁灭 /165

卡宾 /166

- (一) 卡宾的稳定性和结构 /166
- (二) 卡宾的产生和毁灭 /168
- (三) 卡宾的反应 /168

乃春 /169

- (一) 乃春的结构 /169
- (二) 乃春的生成 /169
- (三) 乃春的反应 /170

苯炔 /170

- (一) 苯炔的结构 /170
- (二) 苯炔的生成 /171
- (三) 苯炔的反应 /171

第十章 脂肪亲核取代反应

机理 /172

- (一) S_N2 机理 /172
- (二) S_N1 机理 /176
- (三) S_N1 机理中的离子对 /178
- (四) 混合的 S_N1 和 S_N2 机理 /180
- (五) 邻基机理 /182
- (六) 由 π 和 σ 键的邻基参与, 非经典的阳碳离子 /186
- (七) S_Ni 机理 /197
- (八) 在烯丙碳上亲核取代, 烯丙重排 /198
- (九) 在脂肪三角碳上亲核取代, 四面体机理 /201

(十) 在乙烯碳上亲核取代 /204

反应性 /207

(一) 基质结构的效应 /207

(二) 进攻亲核试剂的效应 /212

(三) 离去基团的效应 /214

(四) 反应介质的效应 /218

(五) 两可亲核试剂, 专位性 /221

(六) 两可基质 /224

反应 /225

(一) 氧亲核试剂 /225

(二) 硫亲核试剂 /248

(三) 氮亲核试剂 /250

(四) 卤素亲核试剂 /261

(五) 氢亲核试剂 /265

(六) 碳亲核试剂 /270

(七) 在磺酰基硫上的亲核取代 /299

第十一章 芳环的取代反应

(一) 亲电取代反应 /302

(二) 亲核取代反应 /317

第十二章 离子性的加成和消除反应

(一) 氢卤酸对烯键的加成 /327

(二) 烯的酸性水合反应 /330

(三) 卤素与烯键的加成反应 /331

(四) 消除反应的历程 /333

(五) 消除反应的方位 /335

(六) E2 消除反应的立体化学 /338

(七) 醇的失水反应 /340

(八) 消去 1,2-二卤的反应 /341

(九) 加成和消除反应在合成上的举例 /342

第十三章 协同反应

(一) 概论 /346

(二) 分子轨道对称性和电环化反应 /349

(三) 分子轨道对称守恒原理的理论简介 /352

- (四) σ 键迁移反应 /356
- (五) 环加成和环消除反应 /364
- (六) 环加成的方向和方位问题 /370
- (七) [3,3] σ 迁移重排 /373

第十四章 羰基加成反应

- (一) 概论 /375
- (二) 羰基的活性 /377
- (三) 阴碳离子 /380
- (四) 反应 /385
- (五) 羰基和羰负离子的缩合反应 /395
- (六) 内轭与羰基的加成—消除反应(Wittig 反应)/400

第十五章 自由基取代

机理 /404

- (一) 自由基机理概述 /404
- (二) 自由基取代机理 /405
- (三) 芳香基质的机理 /406
- (四) 自由基反应的邻基促进 /407

反应性 /408

- (一) 脂肪基质反应性 /408
- (二) 桥头反应性 /410
- (三) 芳香基质的反应性 /410
- (四) 进攻基的反应性 /411
- (五) 溶剂对反应性的效应 /412

反应 /412

- (一) 氢作离去基 /413
- (二) N_2 作离去基 /431
- (三) 金属作离去基 /434
- (四) 卤素作离去基 /435
- (五) 硫作离去基 /435
- (六) 碳作离去基 /436

第十六章 分子重排

- (一) 概述 /440
- (二) 重排反应历程 /441

- (三) 重排反应实例 /450

第十七章 金属有机化学

- (一) 有机金属化合物的结构 /469
(二) 有机金属化合物的制备 /478
(三) 有机金属化合物的命名及稳定性和反应性 /481
(四) 过渡金属有机化合物的基元反应 /483
(五) 过渡金属有机化合物的催化循环过程 /495
(六) 过渡金属卡宾络合物 /500

第十八章 光化学

- (一) 激发态和基态 /503
(二) 单线态和三线态,“禁忌”跃迁 /504
(三) 激发的类型 /505
(四) 激发态的性质和命名原则 /506
(五) 光解分裂 /507
(六) 激发分子的毁灭:物理过程 /508
(七) 激发分子的毁灭:化学过程 /510
(八) 光化学机理的测定 /513

第一章 绪 论

高等有机化学是由物理化学和有机化学相结合而发展起来的一门论述有机化合物的结构、反应、机理及它们之间关系的科学。

近年来,有机化学新理论、新方法、新反应的发展促进了与生命科学、材料科学和环境科学更大程度的交叉,并在交叉中进一步推动了自身的发展。其特点是:① 有机分子的设计、识别与组装等概念正在影响着多个自然科学研究领域的发展;② 为研究和认识生命体系中复杂现象提供新的方法和手段;③ 新型功能物质(例如材料、药物、农药等)的发现、制备和利用,使有机化学在满足人类的需求方面进一步作出重要贡献;④ 选择性反应尤其是催化不对称合成,已成为有机合成研究的热点和前沿;⑤ 绿色有机合成化学和原子经济性研究正成为一个重要内容,将为 21 世纪人类生活作出独特的贡献;⑥ 时间分辨技术的发展与普及将推动对有机反应机理的深入认识。

在生产实践方面,石油、天然气和煤炭等工业推动了有机化学工业的蓬勃发展,也促进了有机化学理论的进一步发展。生产实践推动了基础理论研究,理论的发展又促进了生产实践。

高等有机化学的研究对象

高等有机化学的研究对象主要是有机化合物的结构以及有机化合物在反应过程中结构的变化。高等有机化学研究有机分子的结构和反应条件对有机化合物的物理、化学性能的影响以及化学反应历程。高等有机化学的理论基础主要是量子化学和以此为依据的化学键理论和电子理论,主要内容有:分子轨道理论、立体化学、有机活性中间体、取代反应、加成和消除反应、氧化和还原反应、周环反应、自由基反应、金属有机化学与不对称合成等。关于有机化合物的结构的研究方法以物理化学方法为主,化学方法只起辅助作用,例如电子、中子的衍射,核磁共振和顺磁共振谱,质谱,X 射线,微波、紫外、红外光谱,光电离光谱,墨斯鲍尔光谱,激光拉曼光谱等;在反应化学方面则是以动力学、热力学为主,同时利用同位素技术、手性技术和计算机技术研究反应过渡态和中间体。此外,各种层析技术,特别是气液层析、旋光谱、荧光计等都是在这些实验过程中用到的近代技术。在结构和反应的研究过程中,结合统计力学、量子力学和电子计算机技术进行研究,也是今后发展的一个新趋势。

(一) 结构与性能

在 20 世纪 20 年代,物理学中的电子理论已引入有机化学。当时把一个分子中的取代基对该化合物的化学性能的影响归结为电子效应,即诱导效应和共轭效应,其效应的

强弱即表明某一取代基吸引电子或排斥电子能力的大小,用以解释芳香环上的一些取代反应,如硝化、磺化作用等的难易,到后来逐渐推广到整个有机化学领域中。这就定性找到了具有不同取代基的有机化合物在热力学上的相对稳定性和动力学上的相对活泼性相差极为悬殊的原因。这种在一个分子中由于结构改变而产生的影响统称为极性效应。这是早在 20 世纪 30 年代就已系统化的理论。在 40 年代又出现了关于空间效应的理论。这种理论是指分子中的取代基团组成的原子半径及所处的位置,能通过空间直接或间接地与起作用的官能团发生分子内或分子间的相互影响,它影响着有机化合物分子的平衡态稳定性和反应速度的大小。这种影响通常分为一级空间效应(直接影响)和二级空间效应(间接影响)两类,又因取代原子团接触的程度不同分为空间阻碍和空间张力两种效应。随着构象分析的发展,这一理论在 50 年代形成了系统的学说。关于溶剂化效应从 60 年代起有较多的讨论。溶剂化效应对反应历程和反应速度的影响决不小于有机化合物分子中取代基的效应,例如,有时改变溶剂能使一个反应的反应速度相差亿万倍(例如碘甲烷与 Cl^- 的反应, 25°C 的相对反应速度在甲醇中为 1,在 DMF 中为 12×10^6)。至于超共轭效应,被认为只存在于溶液中,并且认为这种与正常诱导效应相反的顺序是由于溶剂化效应的结果。关于溶剂的分子形状、大小及软硬性以及近年来发展的离子液体,都是正在研究的课题,而关于有机化合物的分子结构与性能间的定量关系,自 30 年代以来虽然有许多人从事研究,但一直没能得出公认的结论。我国著名化学家蒋明谦于 1977 年提出了同系线性规律,这是一个具有普遍性、精确性和专一性的简单规律,是有机化合物的分子结构与性能间的定量关系理论方面的一个突破。

(二) 反应历程

20 世纪 20 年代初期到 30 年代形成和发展了过渡态和活化络合物理论,30 年代到 40 年代提出和发展了离子反应历程,40 年代到 50 年代又发展了游离基反应历程,60 年代到 70 年代发展出分子轨道对称守恒原理。分子轨道对称守恒理论可以说是理论有机化学的一个重大突破。与理论发展的同时,还发现了许多价键异常和非常不稳定的中间体,例如缺少一对电子而带正电荷的碳正离子 CH_3^+ 、具有一对未共享电子并带负电荷的碳负离子 CH_3^- 、正负电荷处于分子内相邻的两个原子上的鎓内盐(例如 $-(\text{CH}_3)_3^+ - \text{CH}_2^-$)、具有一对未结合电子但不带电荷的卡宾(Carbene) ($:\text{CH}_2$)、与卡宾类似的亚氮又称乃春(Nitrene) ($\text{R}-\text{N}:$)、在同一分子中同时具有游离基和离子的离子游离基(Radical ions)(例如 $\text{R}_2\dot{\text{C}}-\bar{\text{O}}$)、在芳香环中具有三键的中间体芳炔(Aryne)(例如 )、激发态分子以及溶剂化电子等。这些中间体的发现不仅帮助我们对反应历程有进一步的了解,而且对有机化学领域的发展亦有促进作用。

由观测浓度的变化速度而计算反应级数,由反应级数来推断反应分子数和反应历程,这是目前研究反应历程的主要方法,但这种用宏观的手段(摩尔浓度以 10^{23} 个分子计)来推测微观(单个分子间)的反应历程的方法是很难令人满意的。研究反应历程的目的是为了控制反应进程,如果能控制好反应进程,就能控制反应产品的结构和组分。

近年的发展

(一) 研究手段由宏观观测向微观观测发展

自从 20 世纪初化学键的电子理论建立以来,化学就已进入了发展微观理论基础的阶段。但是从 20 世纪 60 年代以来,关于有机结构的电子理论,包括诱导效应和共轭效应等,主要是从化学反应性能的宏观现象推导出来的,而不是直接建立于物质的微观结构,当时微观的结构理论研究主要还是物理领域中的事。在 60 年代以后,量子化学特别是许多分子轨道法逐渐渗透到化学的各个方面,当然也渗透到有机结构的研究上来。

研究有机化合物的结构和反应条件(温度、压力、浓度、重力、电磁场等)对反应速度和化学平衡的影响,属于动力学和热力学的研究内容,但研究反应历程,尤其是运用统计力学和量子力学研究有机物的结构、有机反应的过程、速度和状态,则非有微观的分子性数据(如分子光谱数据)不可。过去对反应历程研究的注意力多集中于多步反应的最慢步骤,因为这步控制着整个反应的快慢,但决定反应速度的步骤往往不是决定产品和产率的步骤,这就要求对反应的过程有更全面的了解。现在,人们正试图探索多步反应中每一步的中间体和过渡络合物的微观结构、各能垒的高度和各反应分子(包括催化剂和溶剂)内每一原子在反应历程中随时间推移的相对位置的变化。液相中分子碰撞到分子激烈振动所发生的断键和成键都在 10^{-13} 秒的数量级,跟踪液相反应的微观变化就需要有分辨力为 $10^{-14} \sim 10^{-15}$ 秒的观测手段,这在近代的理论有机化学研究中,已用由实践中抽象出来的近似理论模型、电子计算机作模拟实验、反应物作化学实验三者相结合进行研究,而利用仪器分析和同位素对过渡络合物的微观结构已能作出一定的判断。

就整个化学领域来说,将其由宏观的理论基础过渡到微观的理论基础上的努力,还处在开始阶段。预计在不久的将来,以微观理论来阐述宏观现象,必将成为化学领域中的一种普遍现象。

(二) 由静态向动态立体化学发展

分子中原子排列的顺序有顺时针与反时针方向上的差别,即所谓“手性”。这些差别显著地表现在生理性质上,不会因分子中的原子转动和摆动而变更。这属于经典化学中所讨论的构型问题,通常用静态的立体模型已足以表达它。由于统计热力学和电子衍射的发展,30 年前发现了任何一种非刚性多原子分子都呈现一个或一个以上较稳定的构象,而具有不同构象的同一种分子在物理化学性质上的差别远远超过构型不同的异构体所能表现的差别,因此推算和比较稳定构象形态的所谓“构象分析”就成了重要的化学课题,并且很快就应用到反应历程的研究中。“构象分析”分析反应物在基态、过渡态和激发态的构象关系对该反应物物理化学性能的影响。对有机分子的拓扑形状及其能量的观测上的近代物理方法的应用,使构象分析由 20 世纪 50 年代的定性水平进入到 60 年代的定量水平。

(三) 从头计算

由于量子规律和薛定谔(Schrödinger)方程的建立,很多化学问题如分子的大小形状、



其电磁和热力学性质、在基态和过渡状态的能量以及激发态分子的性质等,都可以用计算的方法更精确地加以描述。但因多电子在分子中的相互作用极端复杂,使得运算任务艰巨,除简单的双原子、三原子外,一般采用价电子、 π 电子或自由电子的近似计算。通过这些计算得出的结论,对化学实践能起一定的指导作用,例如预测某些反应是否可行、是否“绝热”或“跃迁”过程、反应分子的反应位置、方向及其相对反应活性等。但要使预测与实践能够定量地符合,就必须进行全电子的精确计算,即目前所谓的“从头计算”,根据若干微观物理数据定量地推演有机反应的速度、产率、产品结构及其物理化学性能等。“从头计算”可分为三类:

- (1) 计算已知化合物电子结构的内在联系,以便对有关实验数据作出满意解答。
- (2) 对未知或尚未分离的化合物的相应计算和预测。
- (3) 位能表面图的计算,以说明化学反应过程的细节。

随着电子计算机的不断发展,“从头计算”法的应用日趋广泛,特别是对于激发态分子,因不容易从实验中测得它们的各种性能,故“从头计算”法就有特殊的意义。

(四) 新理论的建立和充实

在有机化学领域中,理论之所以还落后于实践的需要,部分原因是受原有技术手段的限制。近来,新仪器、新技术不断涌现,又有广泛深入实践的有机合成化学为基础,加之分子射线、低温化学等最新发展对动力学的理论分析颇有推动,新的碰撞理论和过渡状态理论正在孕育之中。其他归纳推导的新理论如电子排斥的化学键理论、静电力理论、硬软酸碱的反应理论等也在发展,且其应用范围也在日益扩大。

(五) 向其他学科的渗透和相互促进

由于前述各种重要的有机中间体的发现,促进了近年来有机合成方法的大发展。游离基的研究对初期高分子化学的形成成绩很大;理论有机化学现在仍然是研究高分子的重要手段;新发现的螯内盐为合成化学开辟了更为广阔的天地,而离子分子、激发分子、溶剂化电子等的确立又推动了电化学、光化学和高能化学的发展;化学键理论的发展则促进了络合物化学和元素有机化学的发展。同时,理论有机化学还已成为研究分子生物学和生物物理学的基础工具,也是生物有机化学这门新学科的重要内容。

高等有机化学的推广应用

高等有机化学对一般典型有机结构的性质和反应历程的解释,使有机合成化学家有可能运用这些理论来认识和推测未知有机物及其在反应中的内在联系,从而设计具有特殊功能的新化合物和反应中间体、在合成中选择最好原料和最理想的合成路线等。理论有机化学的应用使得发现了一些合成用的特效试剂、溶剂和催化剂,并提供了对产品分离、提纯、鉴定方面既快速又精确的方法,如根据分子轨道理论设计了许多有待合成的立体芳香结构。另外,低温化学合成、标记化合物合成等皆与高等有机化学的发展有密切的联系,而有关植物的光合作用的光化学合成则是涉及到人类未来生产应用的重大理论课题。光化学和有机化学相结合形成了理论有机化学的一门重要分支学科——有机光化学,近年来发展也非常