

[美]C. D. 古奇 D. J. 帕斯托 著

下

有机化学基础

武汉化工学院化工系有机化学教研室 译

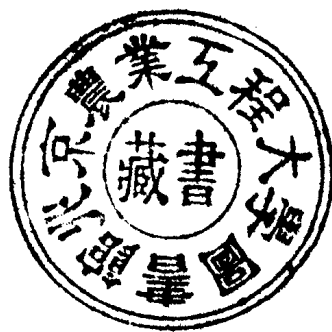
高等教育出版社

062

有机化学基础

下 册

[美] C. D. 古奇 D. J. 帕斯托 著
武汉化工学院化工系 有机化学教研室 译



高等教育出版社

内 容 简 介

本书按照 C. D. 古奇和 D. J. 帕斯托著的“有机化学基础”(1975年版)译出。中译本分上、下两册出版。全书共三十九章,分四个部分,第一部分较详细地介绍了有机化学的概况,第二部分是有机反应的历程、范围和限制,第三部分叙述了天然有机产物,第四部分是几个专题。

本书可供高等学校化学、化工和其他有关专业的教师、学生、研究生,以及化学工作者阅读和参考。

C. David Gutsche, Daniel J. Pasto

Fundamentals of Organic Chemistry

1975 by Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey

有机化学基础

下 册

[美] C. D. 古 奇 著
D. J. 帕斯托

武汉化工学院化工系有机化学教研室 译

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 31 字数 700,000

1986年 7月第1版 1986年 7月第1次印刷

印数 00,001—7,500

书号 13010-0955 定价 5.90 元

目 录

第二部分 有机反应的历程、范围、限制和合成应用	1
第二十章 反应历程.....	2
第二十一章 卤代烃: 卤代烷、卤代烯烃和卤代芳烃.....	36
第二十二章 羟基化合物: 醇和酚.....	72
第二十三章 醚.....	104
第二十四章 胺.....	115
第二十五章 烯烃: 制法.....	135
第二十六章 烯烃: 反应.....	157
第二十七章 炔烃.....	193
第二十八章 羰基化合物: 合成法.....	203
第二十九章 羰基化合物: 羰基的反应.....	236
第三十章 羰基化合物: 在羰基邻位的反应; 羰基化合物的其他反应.....	268
第三十一章 苯型芳香族化合物.....	297
第三部分 天然产物	327
第三十二章 碳水化合物: 生命与太阳的关系.....	328
第三十三章 肽: 生命不可缺少的聚合物.....	356
第三十四章 醋源化合物: 脂类、萜类、甾族和其他化合物.....	376
第三十五章 核酸: 生命的“蓝图”.....	393
第三十六章 卟啉、生物碱、维生素和辅酶.....	407
第四部分 专题	416
第三十七章 非苯型芳香族化合物.....	417
第三十八章 轨道对称性的应用: 对有机反应的研究.....	436
第三十九章 有机合成.....	460

第二部分 有机反应的历程、范围、限制和合成应用

第一部分讨论了有机化学的大多数主要领域,其中有一些叙述得比较详细,而另一些只作了概要说明。第二部分的目的,是详细讨论第一部分那些一带而过的领域,以使第一部分和第二部分合起来为读者提供基础有机化学的全面论述。

第一部分着重讨论有机化合物的结构,并包括成键理论、碳架与官能团的组成和构造、命名和立体化学。第二部分重点讨论有机化合物的反应,并包括反应历程、范围和限制,以及在合成过程中的应用。

第二部分的头一章列举了化学家创造的研究有机反应历程及其分类的各种方法。而第二部分的后续章节,是更全面地介绍第一部分已讨论过的若干类化合物,从官能团与碳架单键结合的化合物(卤代烃、醇、酚、醚和胺)开始,到含重键的化合物(烯烃、炔烃、羰基化合物和芳烃)。第二十一至三十一章的某些标题,或许看起来是熟悉的,因为它们与第一部分见到过的那些相同。的确,希望它们似曾相识,因为第二部分的陈述是以读者从第一部分学到的知识为前提的,第一部分的知识正是为了深入而详细的讨论所必不可少的基础。

随着人们在任何特定的学习领域向越来越高的理解水平的进展,他们必然是不可避免地会去注意该领域更细微的方面。因此,在学习有机反应的范围和限制时,我们应集中注意力去关心微小的细节。现在我们感兴趣的不仅是象第一部分中的那些特定类型反应的一般特征,而且还有用于特殊情况的精确细节。我们要注意发现,反应在什么情况下特别有用或不适用,在什么情况下可靠或不可靠。我们正在努力汇集资料,以使我们有能力设计出构造越趋复杂的有机分子的方法。

欲能构造事物,需要掌握构造的材料。对有机化学家来说,构造的材料是有机反应,构造的过程称为有机合成。有机合成——有时被看作是一场比赛,有时是一种技艺,而有时是一门科学——要获得成功,必须掌握有机反应。所以,第二部分不仅要注意有机反应本身,而且也要注意由反应组合成的合成程序。这两个重点都反映在各章末的习题中,一些问题涉及反应的历程、范围和限制,另一些问题则涉及这些反应在各种化合物合成中的应用。在解有机合成问题时,建议读者复习一下第十八章讨论的内容。

第二十章 反应历程

一个反应历程力图尽可能详细地描述一种化合物在转变成另一种化合物时，反应物的电子结构和核的位置发生变化的顺序。尽管结构理论已精确地描绘了一个反应的反应物和产物的核的位置和电子状态的本质，但这种资料未必能提供从反应物到产物的进展过程中所包含的中间体和活化络合物的结构的清晰图象。所以，反应历程研究的中心问题之一，是设计取得这种资料的方法。

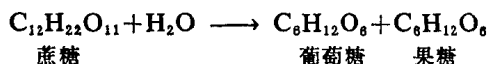
反应历程理应描述反应过程中包含的所有反应物的全部原子的位置变化。然而，这一点只有在最简单的反应(例如， $\text{H}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}\cdot$)中才能达到。对于较复杂的反应，只得到了在反应部位原子运动的有关资料；而且，对于象大多数有机反应物那样大小的分子来说，在反应物和活化络合物之间完全有可能存在种种相等能量途径，这就使详尽洞察反应历程的问题更复杂化了。即使是我们近期才具有的、有关有机反应进程的概念还相当有限，但这仍是重大的成就，因为需要一整套复杂的方法来取得数据，才能从中得到中间体和活化络合物结构的有关资料。这些方法包括：(a)产物结构的测定；(b)反应速度的测定(即动力学测定)；(c)反应物和(或)溶剂结构变化对反应速度影响的研究；(d)同位素取代的化合物的应用；(e)反应的立体化学过程的观察；(f)可能的中间体的检测。中间体的检测通常可以通过加入其他试剂(“捕集试剂”)，在低温进行反应，或应用各种光谱方法来完成。本章的第一部分，分别讨论研究反应历程的这些通用方法，并列举具体例子说明其应用。

一个反应历程可以接受的条件是，它必须与用来研究它的所有方法得到的结果相符；一个历程与资料只要有一条不符，就不在考虑之列。因此，反应历程一般是通过排除在种种实验资料面前站不住脚的历程，并观察剩下的那些历程而逐渐发展起来的。在剩下的可能历程中进行选择时，或许需要进行主观的判断，所以研究者这时的意愿和才智就成为科学的一部分了。聪明的研究者将遵守 Occam 的剃刀原理，这个原理指出：非必要决不增加复杂性，也就是说应该选择符合全部资料的最简单的历程。

研究反应历程的方法

20.1 通过反应动力学研究反应历程

用无机酸稀水溶液处理时，蔗糖水解为两种较小的糖，葡萄糖和果糖：



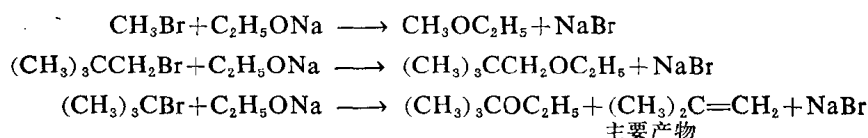
随着葡萄糖和果糖逐渐形成，初始溶液的旋光率发生变化，应用这种变化作为研究这个反应的方法，是德国化学家 Wilhelmy 在 1850 年想到的。Wilhelmy 用旋光测定的方法跟踪反应，测得

了反应速度随时间而减小的情况,而且他得以使他的数据符合简单的数学表达式。因此,他成了化学新纪元的第一个动力学家,他所提出的研究反应的方法,也成了化学家可利用的最强有力的手段之一。

问题 20-1 试提出可用于研究这个反应的动力学的其他方法。

反应动力学是研究化学过程中反应速度的测定。反应速度的时标非同寻常,从快到几乎是瞬时发生的反应,慢到那些按人类时标尚不能进行到明显程度的反应。为了研究其中任何一个化学过程的动力学,无论其速度快慢,都必须在反应过程的不同时间测定反应物或生成物的浓度,即测量随时间而变的浓度。近年来,由于分析方法的显著进展,这种测量能力已有很大的提高。例如,用较老的方法,如滴定分析、重量分析、比色分析和旋光测定,或用新的方法,如滞流骤冷、速流骤冷和激波管技术,对大多数有机反应均能进行动力学研究。下面我们看一下哪些资料可得自动力学数据。

20.1a. 反应速度与结构的关系 在应用动力学研究反应历程的讨论中,让我们考虑下面的特例: 0.1M 乙醇钠的乙醇溶液,依次与等体积的 0.1M 溴甲烷、1-溴-2,2-二甲基丙烷和 2-溴-2-甲基丙烷溶液反应,生成三种相应的醚(见图 11.5);即



先考虑溴甲烷的反应。如果溶液一经混合立即取样,分析(用 nmr 或 gc^①法)表明溴甲烷的浓度是 0.05 M。如果同样的测定进行得越晚,发现溴甲烷的浓度也越小。浓度随时间变化的曲线(图 20.1)显示,反应开始阶段浓度迅速减小,反应继续进行则浓度变化的速度逐渐减慢。几小时后,溴甲烷的浓度几乎下降到零,所以实际上反应是完全的。或者,我们也可以测定产物甲乙醚的浓度,这时我们得到的一条曲线与溴甲烷的浓度曲线相反,时间为零时从浓度为零开始,几小时后大约增加到 0.05 M。

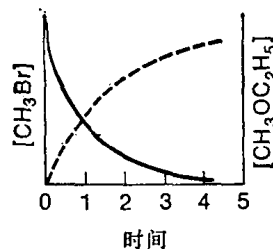


图 20.1 溴甲烷(实线)和甲乙醚(虚线)的浓度随时间变化的曲线

问题 20-2 试提出测定溴甲烷与乙醇钠反应的动力学的方法,即测定反应物和(或)产物浓度的方法。

用 1-溴-2,2-二甲基丙烷进行同样的实验,我们发现,在足以使所有的溴甲烷基本上转变为甲乙醚的时间间隔内,1-溴-2,2-二甲基丙烷实际上丝毫也没有转变为乙基新戊基醚。事实上,如果 Julius Caesar 在公元前 44 年临死前不久,已经制备出 1-溴-2,2-二甲基丙烷的反应溶液,那么经过这么多世纪一直到今天,仅有一半左右的 1-溴-2,2-二甲基丙烷在反应中消耗;1-溴-2,2-二甲基丙烷的反应速度大约只是溴甲烷反应速度的一千万分之一。

在包含 2-溴-2-甲基丙烷的第三个实验中,我们发现产物乙基叔丁基醚形成的速度,只是略

^① “gc”是气相色谱法(gas chromatography)的缩写,在这种分析方法中,气化了的混合物通过一个柱子,柱内填充有适合于把特定混合物组分分离的物质。

小于用溴甲烷的第一个实验中产物形成的速度。因此, 尽管溴甲烷、1-溴-2, 2-二甲基丙烷和2-溴-2-甲基丙烷的反应, 都包含溴代烷转变成醚, 这一点是相同的; 但各反应的速度却是不同的。既然反应的条件相同, 唯一能合理说明反应速度差别的是与溴相连的碳架的结构。于是, 反应动力学的测定, 为确立反应物结构与反应物发生特定反应的方式之间的关系提供了一种方法。正是由于这种相互关系, 才最后形成化学家称之为反应历程的一些假说。例如, 提出溴甲烷和1-溴-2, 2-二甲基丙烷两者反应速度有差异的假说是以乙醇盐负离子向 C—Br 键的碳的“背面”接近为出发点的。在溴甲烷中乙醇盐负离子沿着“背面”通路遇到三个氢; 因为氢原子体积小, 所以没有多少空间阻碍。反之, 在1-溴-2, 2-二甲基丙烷中, 乙醇盐负离子遇到两个氢以及很庞大的叔丁基。由于叔丁基在“背面”造成严重的空间阻碍, 使乙醇盐负离子偏离优势通路, 被迫进入效率较低的通路(图 20. 2), 与缓慢得多的 1-溴-2, 2-二甲基丙烷的反应相称。

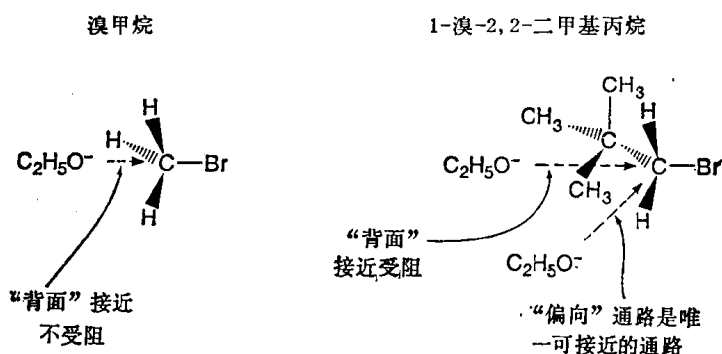


图 20.2 乙醇盐与溴甲烷和 1-溴-2, 2-二甲基丙烷反应的“背面”通路

问题 20-3 已知 2-溴-2-甲基丙烷生成大量的 2-甲基丙烯和少量的乙基叔丁基醚, 为了衡量醚形成的动力学, 在 2-溴-2-甲基丙烷和乙基叔丁基醚两者之中, 测量哪一个的浓度变化为好? 解释之。

该历程虽能用于说明溴甲烷和 1-溴-2, 2-二甲基丙烷间速度的差异, 但却不能说明溴甲烷和 2-溴-2-甲基丙烷间速度的近似。甲基比氢大, 而且应该预料对乙醇盐负离子的“背面”接近会有大得多的位阻, 从而大大降低 2-溴-2-甲基丙烷的反应速度。但由于观察到的情况并非如此, 所以 2-溴-2-甲基丙烷的反应必然是另一种历程, 而且为了弄清这种情况, 我们必须观察这些反应的速度与反应物卤代烷和乙醇钠的浓度之间的依赖关系。

20. 1b. 反应速度和浓度的关系

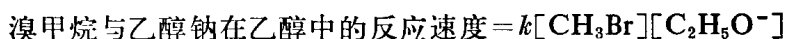
反应的级数 溴甲烷进行反应时速度变化的情况见图 20. 1。显然, 当溴甲烷的浓度变小, 反应的速度降低; 速度与反应物的浓度成正比。绝大多数(尽管不是全部)有机反应都是这种情况, 并可表示如下:

$$\text{观察到的速度} = k(\text{浓度因数}) \quad \text{公式(20-1)}$$

比例因数 k 叫做比速, 与反应物或产物的浓度无关, 而是在一组给定的实验条件下的特定反应的特征常数。

问题 20-4 假定有两个浓度依赖关系相同的反应。一个反应的反应比速是 $3.6 \times 10^{-4} \text{ 秒}^{-1}$, 另一个是 $7.1 \times 10^2 \text{ 秒}^{-1}$ 。哪一个反应快, 快多少?

“浓度因素”能表现为各种形式。例如，我们在两个实验中测定溴甲烷与乙醇钠反应的速度，一个实验中溴甲烷的起始浓度是 $0.1M$ ，另一个浓度是 $0.2M$ （两种情况下乙醇盐的浓度都是 $0.1M$ ），发现在 $0.2M$ 的溴甲烷溶液中，反应的速度快一倍。醚形成的速度与溴甲烷浓度的一次方成正比，这种情况可以说反应对于溴甲烷是一级的。现在，如果我们进行另一对实验，这时乙醇盐负离子的起始浓度用 $0.1M$ 和 $0.2M$ （两种情况中溴甲烷浓度都保持 $0.1M$ ），则发现 $0.2M$ 溶液中的反应速度快一倍。因此，反应速度也与乙醇盐负离子浓度的一次方成正比，反应对于乙醇盐是一级的。所以，这个反应是一个二级反应，即对于溴甲烷为一级，对于乙醇盐也为一级。这可用下式表示：



用1-溴-2,2-二甲基丙烷进行类似研究（尽管由于反应极端缓慢而难以进行）导致相同的结论。对2-溴-2-甲基丙烷的研究表明，这里醚形成的速度也与溴代烷浓度的一次方相关；然而，与溴甲烷和1-溴-2,2-二甲基丙烷不同，反应速度与乙醇盐负离子的浓度无关，即反应在 $1.0M$ 乙醇钠中并不比在 $0.1M$ 乙醇钠中快。反应对乙醇盐是零级的。所以，这个反应的总级数是一级反应，可表示如下：



虽然上述一级反应速度和二级反应速度表达式在有机化学中是最常见的，但还存在其他许多可能性。例如，反应速度对单一反应物浓度的二次方显示依赖关系的反应，也是二级反应；对三个反应物各显示一级依赖关系的反应叫三级反应；对一个反应物显示一级依赖关系和对第二个反应物显示二级依赖关系的反应也是三级反应。有时速度表达式显示的浓度关系要复杂得多，如图 20.3 中最后一例。

零级反应	速度 = k
一级反应	速度 = $k[\text{A}]$
二级反应	速度 = $k[\text{A}]^2$
	速度 = $k[\text{A}][\text{B}]$
三级反应	速度 = $k[\text{A}]^3$
	速度 = $k[\text{A}][\text{B}]^2$ 或 $k[\text{A}]^2[\text{B}]$
	速度 = $k[\text{A}][\text{B}][\text{C}]$
复杂级数反应 (典型例子)	速度 = $\frac{k[\text{A}][\text{B}]^{1/2}}{1+k'[\text{C}]/[\text{B}]}$

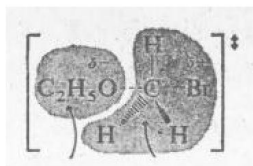
图 20.3 速度表达式的例子

反应的级数和历程 反应的总级数与各反应物的反应级数一样，能提供有关反应历程的有价值信息，溴甲烷和 2-溴-2-甲基丙烷分别与乙醇钠的反应之间的差别就是一个适当的例子。溴甲烷反应的二级动力学符合刚讨论过的背面进攻历程（见图 20.2），但 2-溴-2-甲基丙烷反应的一级动力学表明乙醇盐不参与速度决定步骤。符合这种情况的历程，是先形成一个中间体正碳离子，这是慢的一步，第二步（快的一步）是生成的正碳离子迅速与乙醇盐负离子（或乙醇并失去一个质子）结合而形成产物。因此，在溴甲烷的反应中，卤代烷和乙醇盐负离子二者的浓度，在速度决定步骤中（这种情况的反应只有一步）都起作用；而在 2-溴-2-甲基丙烷的反应中，只有卤代

烷的浓度在速度决定步骤中起作用，乙醇盐负离子要到后一步才参加进去。这些事实提醒我们应当记住的一点是，所测得的速度是最慢一步(所谓速度决定步骤)的速度。这样，如果反应分步进行，只有那些在最慢的一步之前发生的反应过程，才会对速度表达式产生浓度影响。

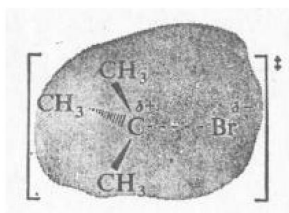
问题 20-5 在 2-溴-2-甲基丙烷产生醚和烯的混合物的反应中，起始物质消失的速度是否取决于醚和烯形成的反应比速？解释之。

反应的分子数 反应的“分子数”说明速度决定步骤的活化络合物中参与分子的数目。例如，溴甲烷和乙醇盐离子反应的活化络合物(见 7.3 节)具有如下结构：



乙醇盐 溴甲烷
活化络合物

它包含一分子溴甲烷和一分子乙醇盐离子(即双分子的)，所以叫做双分子反应。2-溴-2-甲基丙烷和乙醇盐反应的速度决定步骤的活化络合物具有如下结构：



活化络合物

它只含有一个分子(即 2-溴-2-甲基丙烷，其中 C—Br 键部分断裂，正碳离子部分形成)，这种反应叫做单分子反应。

问题 20-6 假定(a)从 2-溴-2-甲基丙烷形成醚，对于 2-溴-2-甲基丙烷是一级的，对于乙醇钠是零级的；(b)从 2-溴-2-甲基丙烷形成烯，对于 2-溴-2-甲基丙烷和乙醇钠都是一级的；(c)醚和烯的形成速度不等；试写出 2-溴-2-甲基丙烷消失速度的表达式。

如果反应过程中一个或更多个反应物的浓度不发生显著的变化，那么从反应级数直接推断反应分子数有时可能搞混。例如，溴甲烷和乙醇盐的反应，如果用的是 0.01M 溴甲烷和 1M 乙醇钠，整个反应过程乙醇钠的浓度只变化 1%，基本上可以看成保持不变，速度表达式看来似乎只显示出对溴甲烷的浓度的依赖关系。在这些条件下完成的反应的动力学被说成是假一级的。因此，只要所有反应物，除一个以外，全都过量使用，就能使反应的实际动力学级数大于假一级动力学表示的级数。

20.1c. 得自反应速度的活化参数 在两个(或更多个)不同的温度测定反应速度，就能计算两个量的大小，一个叫做活化焓(用 ΔH^* 表示)，另一个叫做活化熵(用 ΔS^* 表示)，这在 7.3 节已

讨论过。活化焓(常用的单位是千卡/摩尔),是近似地等于使反应物转变为过渡态所必须增加的能量。活化熵,一般用熵单位(e. u. 或卡·度⁻¹·摩尔⁻¹),是当具有足够能量时,反应物通过过渡态形成产物的难易的量度。例如,溴甲烷、1-溴-2, 2-二甲基丙烷和 2-溴-2-甲基丙烷与乙醇盐在乙醇中反应的这些参数值,列于表 20.1。对这些数据的任何解释均不在目前讨论的范围之内。一个有机化学家,如果在复杂的反应动力学方面训练有素,就能提出有充分说服力的论据,来证明这些数据是符合从溴甲烷和 1-溴-2, 2-二甲基丙烷形成醚的双分子过程和从 2-溴-2-甲基丙烷形成醚的单分子过程的。

活化焓和活化熵对活化自由能都有贡献($\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$),而且决定反应进行速度的正是这个参数值。 ΔG^\ddagger 的正值越小,反应的速度越快($\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$)。

表 20.1 在乙醇中乙醇钠与溴甲烷、1-溴-2, 2-二甲基丙烷和 2-溴-2-甲基丙烷反应的活化参数

卤代烷	ΔH^\ddagger (千卡/摩尔)	ΔS^\ddagger (e. u.)	$-T\Delta S^\ddagger$ (千卡/摩尔)	ΔG^\ddagger (千卡/摩尔)
溴甲烷	19.4	-8.6	2.6	22.0
1-溴-2, 2-二甲基丙烷	26.5	-19.9	6.0	32.5
2-溴-2-甲基丙烷 ^a	24.7	+6.4	-1.9	22.8

a 取自 2-溴-2-甲基丙烷在甲醇中单分子反应的速度数据。

20.1d. 溶剂对反应速度的影响 在溶剂中进行反应时,溶剂能影响反应速度,其程度从可忽略不计到非常之大。根据一个特定溶剂的影响大小和实质,常能得出关于反应历程的有价值推论。

例如,溴甲烷、1-溴-2, 2-二甲基丙烷和 2-溴-2-甲基丙烷与乙醇钠在乙醇中的反应,我们观察到溶剂介电常数(参看表 21.5)的改变,使反应速度产生显著的变化,但动力学级数不变。在溴甲烷和 1-溴-2, 2-二甲基丙烷与乙醇盐的反应中,溶剂的介电常数减小(例如,在乙醇中加入惰性的低介电常数溶剂苯或己烷),导致反应速度的加快。这样就可以设想,在这些反应中从起始状态到过渡状态,电荷密度有所减小;即活化络合物每单位体积所带的电荷少于乙醇盐离子,因而与极性溶剂分子相互作用而引起的稳定性并无多大关系。这种情况符合形成双分子活化络合物的一步过程。然而,在 2-溴-2-甲基丙烷与乙醇盐的反应中,反应溶剂介电常数的减小,导致醚形成的速度降低。这样就可以设想,从反应物到活化络合物电荷密度增大,符合包括形成正碳离子这个速度决定步骤在内的两步过程。

根据溶剂效应进行历程推断时,可利用以下原则:

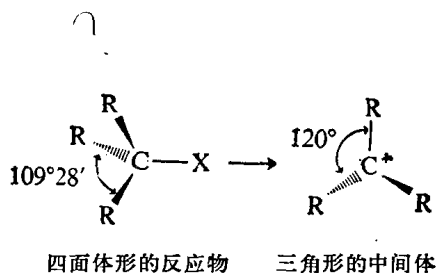
1. 溶剂介电常数的增大,导致活化络合物的电荷密度大于反应物分子的那些反应的速度加快。
2. 溶剂介电常数的增大,导致活化络合物的电荷密度低于反应物的那些反应的速度减慢。
3. 溶剂介电常数的改变,对从反应物到活化络合物过程中,电荷密度变化极小或不变的那些反应的速度影响很小。

20.2 通过取代基效应研究反应历程

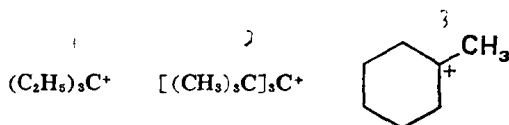
将结构相关的一系列化合物的化学性质加以比较,历来是化学家乐于从事的工作;如查依采

夫规则(见 9.7 节)、Hofmann 规则(见 12.5 节)和 Bredt 规则(见 4.1 节),全都来源于这种比较。由于这种比较在今天和在过去都是同样有效的,所以对适当取代的类似物化学性质的研究,仍然是完整的历程研究的一个组成部分。然而,这种研究的应用有赖于我们对各种取代基在不同环境中产生的各种空间效应^①和电子效应的知识。

空间效应是由同一分子中基团间(分子内)、或分子彼此接近时不同分子的基团间(分子间)直接的物理相互作用而引起的。空间效应的大小与活化络合物中被迫靠得很近的相互作用的基团的大小密切相关。一般说来,从反应物到活化络合物空间拥挤程度减小,反应速度加快,空间拥挤程度增大,反应速度减慢。例如,促使叔丁基正离子比甲基正离子更容易形成的因素之一,可能是在叔丁基中四面体的反应物(键角=109°28′)过渡到三角形的活化络合物(键角=120°),张力有较大的减弱,贴近的甲基间的空间干扰比贴近的氢之间的空间干扰大得多。

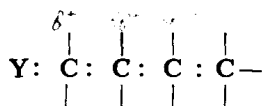


问题 20-7 按从易到难的形成次序,排列下面的正离子:



基团的电子效应分成两类:(a)诱导效应,在分子中靠近这个基团的区域内通过 σ 键和 π 键传递永久偶极;(b)共振效应,在分子中与这个基团共轭的区域内主要通过 π 键传递瞬时或永久偶极。

20.2a. 诱导效应 诱导效应或是通过分子中的键(σ 键或 π 键)或是通过空间^②起作用的电子效应。它造成键中的电子不均匀共享。诱导效应随距离增加而迅速减弱,只有取代基在空间十分接近于受其影响的部分时,诱导效应才是显著的。如用键传递途径来说明这一点,就能根据随键与 Y 基团之间距离增加而越来越接近键中心的电子对,来表明含一个吸电子杂原子的饱和键中的电子密度:

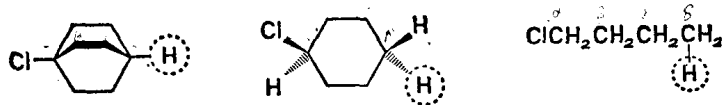


问题 20-8 在下面的化合物中,如果诱导效应传递的方式是通过键或通过空间,预计氯对圈着的 H 的效

① 空间效应的起源实际上是电子效应,是非成键电子相互作用的结果。然而,为方便起见,按照通常的做法,把空间效应和电子效应看作是独立的现象。

② 分子相互作用的基团间通过空间起作用的效应,叫做场效应。电子相互作用经过诱导效应或场效应的传递程度尚未确定。为简单起见,在这种讨论中只用“诱导”效应一词。

应,是相同还是不同?解释之。



一门学科对各种现象通过专门和精确的量的测定,而可能使之成为定量学科的程度,是衡量该学科发展水平的尺度。有机化学向来是一门定性的学科,而且在它的许多方面现在仍然是定性的。然而,随着一百多年前动力学测量的出现和近代分析技术的发展,有机化学现象的定量测定也有了显著的进展。在现在称为物理有机化学这门学科发展的早期,已定量测定过的现象之一是诱导效应。羧酸的强度(即它们的离解常数)的测定既容易又精确,在许多年以前就已经用于定量评价诱导效应(表 20.2)。在一般结构为 $Z-CH_2CO_2H$ 的 α -取代乙酸中,吸电子能力比氢(即 $Z=H$) 大的取代基产生比 CH_3CO_2H 强的酸,而吸电子能力比氢小的取代基产生比 CH_3CO_2H 弱的酸;所以离解常数值与诱导效应的大小是直接相关的。因此,电负性的杂原子(即卤素)和含电负性杂原子的基团(如羟基、烷氧基和硝基)被归入吸电子官能团这一类,而烷基看来相当于供电子官能团^①(表 20.2)。

表 20.2 $Z-CH_2CO_2H \rightleftharpoons Z-CH_2CO_2^- + H^+$ 的离解常数,用 pK_a 值表示

比 CH_3CO_2H 强的酸		比 CH_3CO_2H 弱的酸	
Z	pK_a	Z	pK_a
$-NO_2$	1.68	$-CH_3$	4.88
$-N(CH_3)_3$	1.83	$-C(CH_3)_3$	5.05
$-CN$	2.46		
$-F$	2.66	基准酸:	
$-Br$	2.86	$pK_{CH_3CO_2H} = 4.76$	
$-Cl$	2.86		
$-I$	3.12		
$-OH$	3.83		

问题 20-9 按酸性递增次序排列 2-氯丁酸、3-氯丁酸和 4-氯丁酸。说明排列次序的根据。

同样,也使用其他一些方法来定量评价各种原子和基团的诱导效应。例如, nmr 谱中质子去屏蔽的程度(即其低场位移)是与质子周围的电子密度密切相关的,而电子密度又与相连基团的供电效应或吸电效应有关(表 20.3)。

问题 20-10 用 pK_a 和 nmr 度量诱导效应的大小,结果是否完全一致?如果有不一致的地方,它们是定性的还是定量的?

20.2b. 共振效应 共振效应不但是极化性(即动态的)现象,而且是极化(即静态的)现象;这是分子处于静止状态以及处于扰动状态(例如,在反应过程中)时的特征。共振效应与诱导效应

^① 在气相中测定酸度,表明丙酸实际上比乙酸强。因此,在溶液中丙酸的酸性明显地降低,可能不是因为甲基的电子效应,而是因为羧酸负离子 $CH_3CH_2CO_2^-$ 溶剂化的空间阻碍比 $CH_3CO_2^-$ 大的缘故。烷基,按电子需求,看来基本上是中性的基团,随反应需要,可起弱供电基作用,也可起弱吸电基作用。

表 20.3 Z-CH₃ 化合物中甲基氢的 nmr 谱的化学位移

Z	δ	Z	δ
-NO ₂	4.28	-N(CH ₃) ₂	2.2
-F	4.26	-I	2.16
-OH	3.47	-COCH ₃	2.1
-Cl	3.05	-CO ₂ H	2.07
-Br	2.68	-CN	2.0
-SH	2.44	-CH ₃	0.9
-C ₆ H ₅	2.3	-H	0.23

相同之处是也能造成原子间电子的不均匀共享,而不同之处是通常能最有效地通过 π 键起作用,而且随着产生效应的基团和分子中感受这个效应的部分之间距离的增加,效应减弱非常缓慢。共振效应的一个典型例子,是间硝基苯酚($pK_a=8.40$)和对硝基苯酚($pK_a=7.14$)的酸性比较。已知硝基是通过诱导效应吸电子的(见表 20.2 和表 20.3),而且诱导效应是随距离而减弱的,人们可以预计到对硝基苯酚应该比间位异构体弱的酸。但事实正好相反,这可归因于硝基的共振效应稳定了苯酚盐离子氧上的负电荷,如图 20.4 所示。苯酚的酸性比烷醇大七个数量级,这是因为电子密度从氧原子离域到苯环的邻位和对位(见 10.6 节)。如果一个硝基连在羟基的邻位或对位,则发生更广泛的离域;因此,邻硝基苯酚负离子和对硝基苯酚负离子比苯酚负离子更稳定(即邻硝基苯酚和对硝基苯酚的酸性比苯酚强,图 20.4)。然而,间硝基苯酚负离子不如邻硝

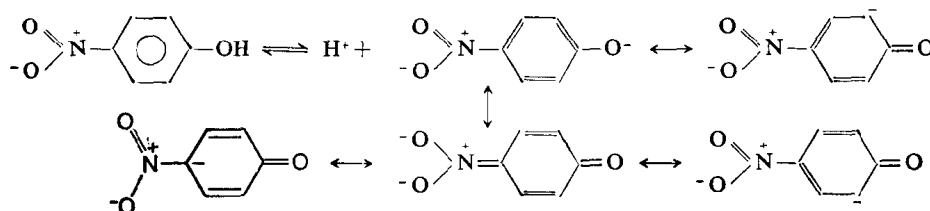


图 20.4 对硝基苯酚的离解和对硝基苯酚负离子的共振结构

基苯酚负离子和对硝基苯酚负离子稳定,因为负电荷不能离域到硝基,而是强制地留在环中(图 20.5)①。

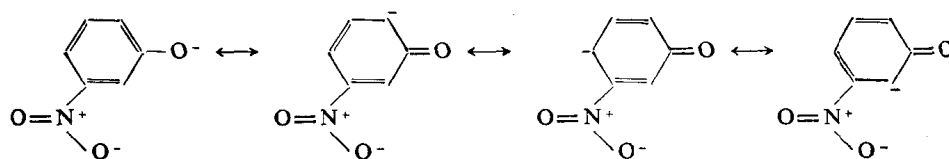


图 20.5 间硝基苯酚负离子的共振结构

问题 20-11 说明为什么对甲氧基苯甲基正离子比间甲氧基苯甲基正离子稳定。

① 对硝基苯酚和间硝基苯酚,以及其他各种取代苯酚离解的详细研究,指出 pK_a 值的差别的解释不象我们已提出的那么简单。尽管共振效应的确在起作用,但在水溶液中测定 pK_a 时,共振效应往往为溶剂效应所掩盖。因此,对硝基苯酚和间硝基苯酚离解的 ΔH 值实际上是相同的;差别表现在离解的 ΔS 值上,反映出溶剂在这个反应中所起的重要作用。

20.2c. 取代基效应的定量关系: Hammett 方程 本世纪四十年代, Louis Hammett 在哥伦比亚大学的研究中, 首先定量评价了共振效应和诱导效应对化学反应性的影响。在这些研究进行的一项典型实验中, Hammett 测定了(a)对甲氧基苯甲酸、对甲基苯甲酸、苯甲酸和对硝基苯甲酸的电离常数, (b)这四种对位取代苯甲酸的甲基酯的水解速度。他观察到, 当以酸的电离常数的对数为横坐标, 酯水解速度的对数为纵坐标作图时, 得到的是一条直线(图 20.6)。通过对这条直线的解析方程式的简单代数处理, Hammett 创立了这个体系的电离常数和速度常数的关系式, 即

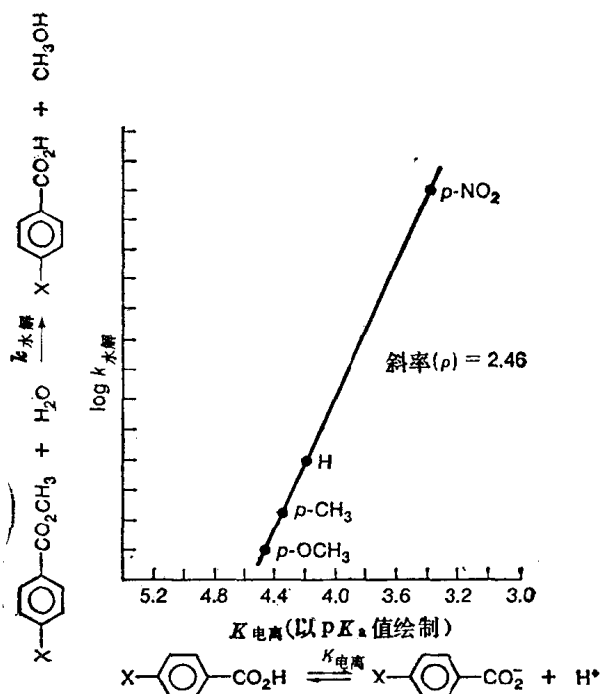


图 20.6^① 对位取代苯甲酸甲酯水解的 Hammett 关系图 (Hammett 图)

$$\log \frac{k_{\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3}}{k_{\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3}} = \rho \log \frac{K_{\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}}}{K_{\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}}}$$

他进行了其他许多类似的实验, 最后得出结论, 可用一个通式来包括许多这样的反应组。该通式 (现在称为 Hammett 关系式或 Hammett 方程) 表示如下:

$$\log \frac{k_{\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}}}{k_{\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}}} = \rho \log \frac{K_{\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}}}{K_{\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}}}$$

或更简明地表示为:

$$\left. \begin{aligned} \log k - \log k_0 &= \sigma \rho \\ \text{或 } \log k/k_0 &= \sigma \rho \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{等价的} \\ \text{表示式} \end{array} \quad \text{公式 (20-2)}$$

在 Hammett 关系式中, k 代表取代了的化合物的平衡常数或速度常数, k_0 代表未取代的化合物

^① 横坐标上的电离常数用 $\text{p}K_a$ 值标绘是方便的。然而, 由于 $\text{p}K_a = -\log K_{\text{电离}}$, 所以欲使 ρ 值 (即直线的斜率) 具有正确的符号, $\text{p}K_a$ 值必需按从左到右递减的方式绘制。

(即基准化合物)的平衡常数或速度常数,而 σ 和 ρ 的含义在下面段落中叙述。

ρ 叫做反应常数,定义为 Hammett 图中直线的斜率。例如,根据苯甲酸甲酯在 60% 的丙酮水溶液中 0°C 时水解所取得的数据绘制的 Hammett 图,其斜率为 +2.46;所以这个反应的 ρ 值是 +2.46。如果在不同的溶剂混合物中,或在不同的温度,或用不同的酯(如苯甲酸乙酯)进行反应,得到的 ρ 值也不同;因此, ρ 值是在特定条件下的一个具体反应所特有的常数,表 20.4 列举了一些典型的 ρ 值的例子。注意 25° 时苯甲酸在水中电离的 ρ 值是 +1.000,因为标绘在横坐标(即 $\text{p}K_{\text{电离}}$ 是基准反应)和纵坐标(即 $\text{p}K_{\text{电离}}$ 又是“其他”反应)的数据相同。 ρ 的大小(通常在 +3 和 -3 之间)是定量衡量反应对取代基的电子特征敏感性的尺度; ρ 的符号表示反应是由吸电子基还是供电子基来促进或阻碍的。例如,苯甲酸甲酯水解的 ρ 值为 +2.46,表明这个反应为吸电子基所促进(即正值),并对取代基效应十分敏感(即大的值)。与之相反,取代苄氯水解的 ρ 值为 -1.688,表明这个反应为供电子基所促进(即负值),并对取代基效应中等敏感(即中等值)。

表 20.4 Hammett 关系式的典型 ρ 值

反 应	溶 剂	温 度	ρ 值
	H ₂ O	25°	+1.000
	C ₂ H ₅ OH	25°	+1.957
	60% 丙酮	0°	+2.460
	50% 丙酮	60°	-1.688
	苯	25°	-2.781

问题 20-12 预计苯甲酸在 50° 时电离的 ρ 值是否等于 1.000? 是否均说明原因。

取代基常数 σ 与常数 ρ 无关,而且是一定取代基所特有的。然而,基团在间位和对位时,常数 σ 是不同的。此外,取代基连在邻位时, Hammett 关系式也失效,因为这时空间因素使问题复杂化,并导致非线性关系。常数 σ 是在 25° 时水溶液中苯甲酸和适当的取代苯甲酸间 $\text{p}K_{\text{a}}$ 值之差,即

$$\text{p}K_{\text{H-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}} - \text{p}K_{\text{X-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}} = \log \frac{K_{\text{X-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}}}{K_{\text{H-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}}} = \sigma$$

例如,对位甲氧基的常数 σ 是 4.20 (苯甲酸的 $\text{p}K_{\text{a}}$) 和 4.47 (对甲氧基苯甲酸的 $\text{p}K_{\text{a}}$) 两者之差,等于 -0.27。同样,间位硝基的常数 σ 是 4.20 - 3.49 (间硝基苯甲酸的 $\text{p}K_{\text{a}}$), 等于 +0.71。氢是常数 σ 的基准点(它的 σ 值是零),所以相对于氢而言,常数 σ 为负的基团是供电子基,常数 σ 为正的基团是吸电子基。已编制出大批的 σ 常数表,表 20.5 为有代表性的一例。

问题 20-13 预计在 25° 和 50° 时, 对甲氧基的 σ 值是否相同? 是与否均说明原因。

表 20.5 间位和对位取代基的 σ 值(间位取代基的 σ 值是按递增次序列出的)^a

取代基	间位 σ	对位 σ	取代基	间位 σ	对位 σ
-N(CH ₃) ₂	-0.21	-0.83	-F	0.34	0.06
-O ⁻	-0.17	-0.52	-I	0.35	0.18
-NH ₂	-0.16	-0.66	-CO ₂ H	0.36	0.27
-CO ₂ ⁻	-0.10	0.00	-Cl	0.37	0.23
-CH ₃	-0.07	-0.17	-COCH ₃	0.38	0.50
-H	0.00	0.00	-Br	0.39	0.23
-C ₆ H ₅	0.06	-0.01	-CN	0.56	0.66
-OH	0.12	-0.37	-NO ₂	0.71	0.78
-OCH ₃	0.12	-0.27	-N ⁺ (CH ₃) ₃	0.88	0.82
-SCH ₃	0.15	0.00			

a 引自 C. D. Ritchie 和 W. F. Sager, *Progress in Physical Organic Chemistry*, 2, 323(1964).

20. 2d. 通过 Hammett 关系式研究历程 Ezra Pound 说过:“任何概括就象是银行开出的 一张支票, 其价值取决于以什么东西来偿付。”就 Hammett 关系式中所包含的概括而言, 化学库 中有大量的附属品来偿付; 事实上, 它正是可听任物理有机化学家支配的最常应用和引证的概 括之一。它为化学家提供了一种方法, 用以预测和评价吸电子和供电子作用对特定反应的速度的 效应。应用 Hammett 关系式, 只需绘制几个间位或对位取代的苯基化合物的反应速度对间 位和对位取代基的 σ 值的图, 并注意(a)得到的是不是一条直线; 如果是, 就得到 Hammett 关系 式; (b)线的斜率的符号; 如果是正的, 反应由吸电子基团加速; 如果是负的, 则反应由供电子基团 加速; (c)斜率的大小; 它的值越大, 反应对取代基的电子效应敏感性越大。

20.3 通过同位素研究反应历程

甚至在最早的一些历程研究中, 人们已认识到有必要对一个分子的某个部分加以“标记”, 来 研究该分子在反应中的最终结局, 并且也探索了这样做的一些方法。例如, 甲基作为“标记物”取 代氢, 或者卤原子作为“标记物”取代甲基。然而, 一个甲基显然不是一个氢, 一个卤原子显然不是 一个甲基。作为“标记物”, 它们还有许多缺陷, 因为它们改变了分子的化学和物理性质, 所以只 是在没有更好的办法时才采用它们。在 1931 年, 又有了一些更理想的发现, 当时 Harold Urey 制备分子氢和水的第一个样品, 样品中氢的同位素代替了普通的氢原子。因此, 分子氘和氧化氘 (“重水”)是增加到一长串同位素化合物中的第一批成员。事实上, 由于现在可利用的同位素很 多, 已发展了许多有机合成方法, 所以几乎任何用普通元素可以合成的化合物, 也都能用同位素 来合成。因此, 现在有各种几乎是理想的“标记物”, 可供有机化学家使用。一般说来, 一个给定 元素的同位素, 它们的化学性质基本上是相同的。甚至最轻的元素也是如此, 尽管氘的重量实际 上是氢的两倍。

为了典型说明用同位素作为“标记物”, 以确定反应过程中一个分子某一部分的最终结局, 让 我们研究亚硝酸引起的 2-苯乙基胺到 2-苯乙醇的转变: