

有机化学的电子理论

〔英〕J. W. 培克尔著 邢其毅译

上海科学技术出版社

54.5
528

有机化学的电子理论

[英] J. W. 培克尔 著

邢其毅 译

2k609/52

上海科学技术出版社



內 容 提 要

本书以有机化学的经典结构理论为基础,解释有机化合物的典型结构及在反应机制中的应用,然后逐步深入,介绍原子价的近代理论及含有各种极性基团的分子在有机反应中的作用,使读者对有机结构与反应的机理能得到更为深入的了解,为进一步学习高深理论打好一个可靠的基础。全书共分十一章,对于有机化学结构与反应机理的重要理论都作了简明扼要的讨论。

本书适合于大专化学系与有机化学专业学生阅读与参考。

ELECTRONIC THEORIES OF ORGANIC CHEMISTRY

J. W. Baker

Oxford Press · 1956

有机化学的电子理论

邢其毅 译

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业许可登记证出093号

商务印书馆上海厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 850×1168 1/32 印张 6 12/32 排版字数 156,000

1964年8月第1版 1964年8月第1次印刷 印数 1—6,000

统一书号 13119·576 定价(科六) 1.00 元

序 言

原子价的电子理論在結構及反应机制中的应用为有机化学的研究带来了—个重大的革命,并建立—种体系和关系,而这些在經典結構理論的基础上是不可能的。通过这种新探索激起了大量重要与謹慎的研究,使这个理論得到巨大的創造与发展,其复杂的程度容易使任何初接触这个問題的人都觉得有些厌烦。但某些已經切实証明的概念及观点已成为一般所接受的化学理論。它們在非常简单的有机化合物的結構和反应中的应用,即使在初等有机化学中也反映得很清楚。

作者因此感到試編—本有关这个問題的书籍,可能是有用的。它适用于中学六年級及大学—年級入門学习之用;可以使讀者深入了解有机化学,更丰富地領会它的錯綜复杂的体系。假若有深入学习的要求时,再閱讀更高深的书籍和原著,可以帮助了解并得到益处。

象討論这样广泛的問題的—本入門书籍,当然就要受到很明显的限制。必須局限于只討論广泛的基本原理及其在最简单及普通熟知的有机化合物与反应中的运用,因此在选材方面就有必要作某些适当的抉擇。基本上它应当以經典結構为基础,从定性的和非数学的角度出发,因此在这方面首先要有一个良好的根底。同时,在解釋新观念时,絕对的严格是主要的,并且必須指出过于簡化地解釋—个复杂的理論时所受到的限制。换言之,尽管范围受到限制,还要謹慎的避免任何的誤解或錯誤的滋长,以免在深入学习时須再加以糾正。这就是作者通盘的目的。不加証明的条文式的叙述有时是必要的,但在本书中已經留意,对沒有实验証据的叙述,即使这些証据本身可以不需引証的,也从—不加以介紹。

有关这个問題的文獻是如此浩繁,所以沒有必要在书中引入

那些对于这个现代理論的逐渐发展作出贡献的一些原著 [拉普武茲 (Lapworth), 魯濱遜 (Robinson), 英果尔德 (Ingold), 休斯 (Hughes) 和他們的同工作者是英国最突出的], 对历史的发展或个别贡献的評價也沒有打算加以叙述。本书的目的是把所有的那些贡献綜合起来, 对这些理論的发展作一初步的叙述。为了一致, 全书都引用了作者所最熟悉的英果尔德、休斯及其同工作者所规定的命名、符号及处理方法。但对目前还流行使用的别的命名法及符号, 也把它們的意义略加解釋。在每章的后面, 加入了少数总结的及評論的重要文献, 它們可以作为更进一步閱讀的起点。

对六年級学生的教学, 在使用这种方案时, 有一点意見可能不是多余的: 教师們对于它的理解和領会是更有理性地和彼此关联地讲授这门課程的一种保証。作者的意見是: 有机化学最好是开始以經典結構理論为基础, 把这门課程作为学习各种类型化合物的典型基团加以讲授; 与此同时, 以刘魁斯 (Lewis) 理論为基础, 介紹一些简单的概念, 如共价鍵的极性和反应类型及試剂的分类等。等掌握了有机化合物中比較简单的典型結構基团之后, 就可以指出經典的結構式的缺点, 接着就可介紹原子价的近代物理理論及含有各种极性基团的分子对反应的作用的基本內容。本书中的处理方法是希望对有机反应得到一个更为深入的了解, 这种较为广泛的理解不仅对学习事实本身更容易一些, 且为后来达到大学水平作高深的学习提供一个可靠的基础。

作者对所有在这門學問方面发表过的文章, 特别是对英果尔德教授的內容丰富的权威著作: 有机化学中的結構与机制 (康奈尔大学印刷所, 紐約和 G. 貝尔有限公司, 倫敦, 1953) 表示謝意。本书的有些表格及图解 (有时加以改变) 是取得这本书的作者及发行人的允許重新复制的; 凡此均在适当的地方加以声明, 并致謝意。

作者起稿时, 得到許多朋友及同事們的宝贵的意見和批評, 特

向他們致以衷心的謝忱。他們是：英果尔德教授，他除閱讀了全部手稿以外，还預先提供了某些还未发表的資料；惠特勒(Wheatley)博士对第III章的資料給予帮助；李思固(Lythgoe)和达因頓(Dainton)教授的不断的鼓励，并对本书某些章节給予批評。

克拉冬(Clarendon)印刷所的代表們在出版本书时一直非常关心，并給予热情的协作，在此向他們表示謝意。

J. W. B.

里茲(Leeds)大学

1956年11月

目 次

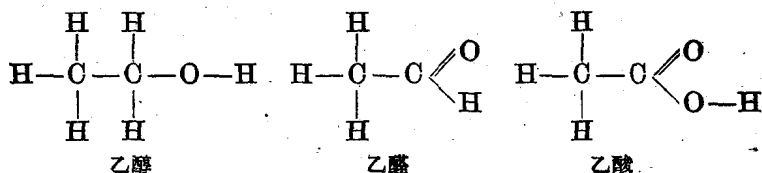
序 言

I	化学结合力与化学反应的本质	1
II	经典结构式:它们的缺点和改正,诱导效应	17
III	共价的物理解释	28
IV	共轭效应	39
V	饱和碳原子上的亲核取代	54
VI	形成烯烃的消除反应	77
VII	不饱和化合物的加成	95
VIII	互变异构:不饱和体系中的重排	117
IX	酯化和水解	142
X	苯及其简单衍生物的芳香取代	160
XI	饱和重排	190
索 引		195

I

化学结合力与化学反应的本质

学习有机化学通常最有效的途径，就是从经典结构的观点出发，即各类有机化合物的性质与分子中某些特殊原子团的存在有关。如醇都含有羟基($-\text{OH}$)，酮与醛含有羰基(>C=O)，羧酸含有羧基($-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O}-\text{H} \end{smallmatrix}$)，…等等。研究有机化合物的化学反应可以把分子式改进为结构式；在结构式中各种特殊基团和基本碳架的连接，表示分子中各种原子的真正排列，如：



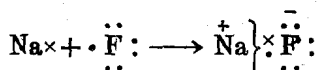
在构成这种结构式时，唯一的限制，就是要考虑原子价的数目：即每一原子有一适当的原子价，氢是一价，氧两价，碳四价等。在1874年范霍夫(van't Hoff)及勒贝尔(Le Bel)认识了碳原子价的正四面体排列之后，又加入了原子价力的方向性观念，于是不但可以用立体结构式来解释分子的化学性质，并且也解释了旋光异构和几何异构的存在。

在这样的结构式中，并未说明原子间的结合力的本质。有关这方面的知识，只有在下列发现出现以后，才有可能得到。汤姆森(Thomson)与魏歇尔(Wiechert)首先在1897年发现了电子，随

后卢瑟福(Rutherford)在1913年发现了原子核,最后由于法楊斯(Fajans)、苏代(Soddy)特别是1913年毛斯来(Moseley)的研究,弄清楚了原子中电子的数目。

近代原子价电子理論的基础是由卡塞尔(Kössel)特别是G. N. 刘魁斯在1916年奠定的。他們把圍繞着带正电的原子核的电子分为一些同心的电子层:第一层可以有两个电子,即电子偶;第二层及第三层每一层可以有八个电子;再高的电子层含有数目不同的电子;但是决定原子价的最外层还是八个电子,或称为八电子隅(过渡元素除外)。这些电子层被适当数目的电子填满之后,就变成惰性气体的稳定结构,这样就認識了电子偶(氦)与八电子隅(其他的惰性气体)的稳定性。外层电子还不满八隅数的原子希望通过失去电子或得到电子而变为稳定的惰气结构,这个观念使离子的稳定性得到一个直接和一致的解釋。

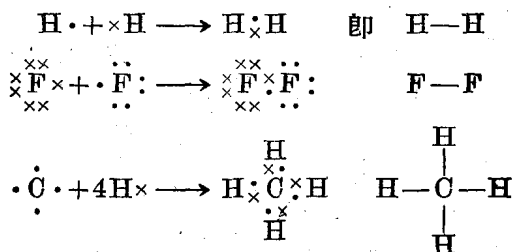
例如碱金属,它們的外层只有一个电子,很容易失去这个电子,形成一个具有惰气结构并带有一个正电荷的离子;氟外层有七个电子,容易取得另外一个电子,填满八电子隅,而变为带负电荷的氟离子。因此钠原子和氟原子化合时,钠原子很容易把一个电子轉移給氟原子,于是形成一个带正电荷的钠离子和一个带负电荷的氟离子,它們只靠相反电荷之間的强静电引力而結合在一起①。



离子間这种純粹的静电吸引称为电价。同样的,若失去或取得两个电子就形成带两个正电荷的鈣离子……等,或带两个负电荷的硫离子……等。电子层的构型剛好在惰气前后的那些元素,也就是在周期表中位于惰气以上或以下各族的元素,最容易通过这种方法而达到惰气结构。

① 用×及·这两个符号代表电子并不意味着这两个电子的性质有什么不同,只不过是說明电子是怎样轉移的。

刘慰斯还假定原子可以用另一种方式形成这种稳定的电子层。这对于近代原子价理论，具有根本的重要性。这就是两个原子間共享电子。用这种方法，两个原子都可以填满圍繞着它的稳定电子层，两个(或两个以上)电子为两个原子的电子层所共有。例如两个氢原子各带一个电子，它們可以共享这两个电子而形成一個氢分子，其中每一个正原子核都被一个稳定的双电子偶所包圍着。同样地，两个氟原子各出一个电子，通过这两个电子的共享而形成一个氟分子，其中每一个氟原子核都被一个稳定的八电子偶所包圍着。碳的四个价电子加上四个氢原子的单电子，由碳和四个氢原子分別共享一对电子就得到甲烷，其中碳被一个八电子偶所包圍，而每一个氢原子核都被一个双电子偶所包圍着：



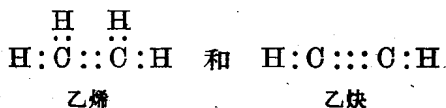
这两个共享电子組成一个共价鍵，这就是經典結構有机化学中一个普通的价鍵，每一个这样的鍵代表一个单位的結合力。

刘慰斯认为双电子偶是一切稳定电子层最基本的結構，而八电子偶是由四个双电子偶所組成的，不管它們是共享的还是不共享的。原子价物理理論以后的发展都証明刘慰斯的假定基本上是正确的。

为了避免誤解，必須指出：在上面所用的式子中，通常的原子符号 F, C, H 等并不代表整个的原子，而是代表减去外层价电子后的原子，为方便起見可以称它們为原子实。如 H 这个符号代表质子，就是氢原子中心带有正电荷的核；C 代表碳核(帶有六个单位正电荷)和一个填满了的内部双电子层，因此它帶有四个单位正

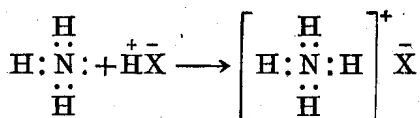
电荷,在不带电荷的原子中,它被四个外层价电子所平衡。Na 代表钠原子的原子实,就是带有 11 个单位正电荷的中心核,它被一个填满了的双电子偶和一个八电子偶所包围,因此这个原子实净带一个单位正电荷。当通过共享两个电子而形成共价键时,结合起来的两个原子各供给一个电子,所以两个原子都保持着电荷的中和。如甲烷中的碳原子实可以看作是占有八个电子中的半数,这代表净差的四个单位负电荷;而每一个氢核占有两个电子的半数,这代表净差的一个单位负电荷。

刘慰斯也认为重键同样是由四个(双键)或六个(叁键)电子的共享而形成的。例如:



不过以后要提到:我们现在知道双键中的一个键和叁键中的两个键与其余的价键在性质上是有区别的。

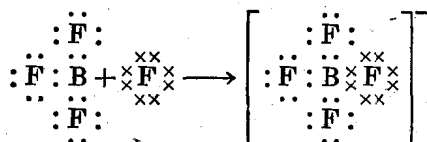
当形成共价键的共享电子对完全由一个原子(即给予体)所供给,以补足第二个原子(即接受体)所缺的两个电子时情形就不同了。一个普通的例子就是一分子的氨和强离解的酸 H^+X^- 的质子相结合而生成铵盐:



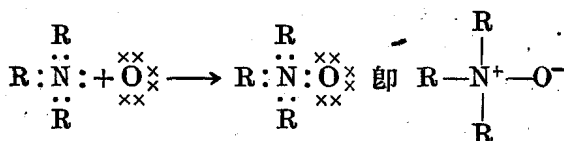
新生成的 N—H 键是一个共价键,它和原来氨分子中的另外三个 N—H 键完全相同,但整个的 NH_4^+ 原子团净得一个单位正电荷而成带正电荷的铵离子,它通过静电引力和酸的负离子结合起来,形成离解的铵盐。假若注意到下面的事实,就可以很清楚地看出这一点。在铵离子中,氮原子实原来净有五个单位正电荷,现在却占有八个电子中的半数,这相当于四个单位的负电荷。因此

氮的第五价 (如在铵盐中) 总是一个电价。虽然现在知道: 在周期表中第二或更高周期里的元素, 其原子外部的价电子层可以扩张到八个电子以上, 但第一周期的元素却永远不能如此。

一分子三氟化硼从氟离子接受两个电子而形成带负电荷的氟硼酸离子时情形是完全一样的:

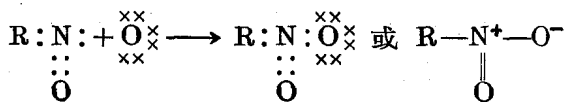


当两个中性的部分间形成一个共享电子对的价键, 而这两个共享的电子都是由一个原子所供给的时候, 显然给予电子的原子必然变为带正电荷, 而接受电子的原子一定变为带负电荷, 这两个有关的原子变为带相反的电荷(形成一个偶极), 并且是通过一个共价键(共享电子对)与一个电价键(由于相反电荷的静电吸引)而结合起来的。最简单的例子就是一个叔胺和一个氧原子结合而成氧化胺:



这样的键有各种名字和符号。在本书中将称之为偶极键, 并用上面的最后一个式子表示, 在式子中每一个原子上加有相应的电荷符号。它也可以叫做半极性双键和配价键, 在这种情况下, 用符号 $\text{R}_3\text{N} \rightarrow \text{O}$ 表示, 箭头代表两个电子是由氮给氧的, 我们将不用后面的这种表示方法, 因为加箭头的价键符号以后还有其他用途。

假若我们设想: 一个亚硝基加一个氧原子变为硝基, 就会生成同类的价键:



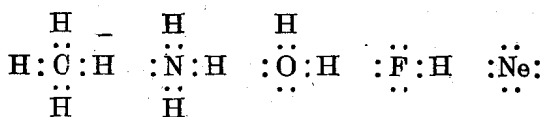
同样地，我們可以注意到硝基中氮的第五价是一个电价鍵。照老
 的硝基式子 $\text{—N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ 就要有十个共享电子組圍繞着氮核，如前所
 述，这是不可以的。

鍵 的 极 性

虽然一切共价单鍵是通过两个互相联结的原子之間共享一对
 电子而形成的，但这并不意味着这一对电子是平均共享，也就是說
 这并不意味着两个原子带正电荷的核对这一对电子的影响程度是
 相等的。只有当两个結合的原子是同元素的原子，并且它們所联结
 的基团也完全相同时才会有这种平均共享。例如在乙烷 $\text{H}_3\text{C:CH}_3$
 中，或在双原子的分子如 H_2 等中。

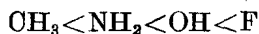
在氟化氫 $\text{H:}\ddot{\text{F}}:$ 中，共享电子对受氟原子实七个单位淨正
 电荷的影响，但只受氫核一个单位正电荷的影响。这对共享电子
 被吸引而偏向氟，这种情形可以用 $\text{H:}\ddot{\text{F}}:$ 来表示。氫所占有的
 不到共享电子对的一半，所以带有部分正电荷，而氟有六个未共享
 电子再加上共享电子对的一半以上，所以就带有部分負电荷。換
 言之，这个分子带有偶极矩， $\overset{\delta+}{\text{H}}\text{—}\overset{\delta-}{\text{F}}$ ，这个共价鍵是高度极化的。

下面的系列是有启发性的：



这些物质的每一个中各原子实正电荷的总和都是八 (CH_4 , $4+4$;
 NH_3 , $5+3$; OH_2 , $6+2$; FH , $7+1$; Ne , 8)，并且每一个都含有八
 个价电子，但在这个系列中，从左到右核正电荷逐步向中心原子集
 中。因此在前四个化合物里，和氫結合的共享电子对，属于中心原
 子的部分逐渐地增加，属于氫的部分逐渐减少。換言之，鍵的极性
 (极化方向为 $\overset{\delta-}{\text{X}}\text{—}\overset{\delta+}{\text{H}}$)，当 X 由 C 变为 N, O, F 时，逐渐地增加。

这就明显地意味着酸性的增加,即氢离解为质子的倾向按照 $\text{OH}_4 < \text{NH}_3 < \text{OH}_2 < \text{FH}$ 的次序而增加。另一种表示方法就是說电負性照下列次序增加:



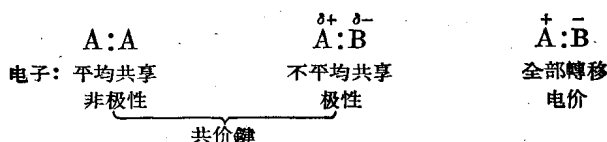
“电負性”和“电正性”这两个名詞在化学里沿用已久,但是若不清楚地了解这些名詞的实质,也很容易造成誤解。譬如說,电負性是表示原子或基团吸引电子的能力;相反地,电正性是取决于排斥电子的能力。 $-\text{NH}_2^+$ 这个基团的电負性比上面系列中任何一个都强,而負离子 $-\text{O}^-$ 的电正性比 $-\text{OH}$ 来得强。由于可能造成含混,所以本书中一般用“吸引电子”和“排斥电子”来分別代替“电負性”和“电正性”。

根据同样的理由,在: :NH_3 , :OH_2 , :FH 这些分子中的未共享电子对受更集中的正电荷的約束程度逐渐增加;因此它們和质子結合的傾向就逐渐减低,这就是說正离子^①(“鏽”离子)的稳定性要按下面的次序而降低: $\text{NH}_4^+ > \text{OH}_3^+ > \text{FH}_2^+ (> \text{HNe}^+)$, 即分子的碱性按下列次序降低: $\text{NH}_3 > \text{OH}_2 > \text{FH} (> \text{Ne})$ 。反之,若从原来系列的头四个化合物里各去掉一个质子,所形成的負离子的稳定性将按下列次序增加:



从上面的討論可以看出,在一个共价鍵中,形成这个鍵的电子在两个原子核間并不一定是平均共享,电荷的分离可能引起鍵的极性。这种极性取决于結合的原子,并且只有两个帶相同基团的相同原子之間的共价鍵才沒有极性。在一个电价鍵中,电子由一个原子完全轉移給另一个原子,唯一的結合力量,就是在两个原子所帶相反整数电荷之間的引力:

① “鏽”(onium)这个总名对于铵、銨、鏽离子等使用頗为方便,相应的盐即同样地称为“鏽”盐如: NR_4^+X^- , OR_3^+X^- , SR_3^+X^- , 等。



不平均共享原则也可适用于重键中, 正如 $O-O$ 单键可以极化为 $\overset{\delta+}{O}-\overset{\delta-}{O}$ 一样, 重键, 例如在 $\overset{\delta+}{O}=\overset{\delta-}{O}$ 与 $\overset{\delta+}{O}=\overset{\delta-}{N}$ 中, 极化的程度甚至更大一些, 因为形成重键的电子更容易发生移动, 即“可极化性”更大一些。

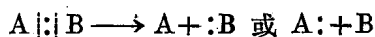
可以看出, 虽然刘歇斯发现了共价键的主要性质, 但他并不能说明两个共享电子的结合力的本质。进一步的发展还有待于量子力学的导入; 因为经典物理学对此不能作出解答。在以上的讨论中, 是把电子看作一个不连续的质点, 在原子中或多或少占有一定的位置, 以后(28 页)还需要介绍一下自从发明量子力学后对于我们的看法所发生的一些革命性的变化。但在化学反应的某些方面, 用目前对电子行为还不完备的描述, 已可容易地理解。

化学反应的本质

价键分裂的类型

根据原子价的电子学说, 两个物质(原子, 离子或分子)间的化学反应是由于电子的转移, 共价键的形成或破裂, 这就意味着共享电子对的形成或破裂。假若认为一个简单的共价键由两个共享电子所组成, $A:B$, 这样的—个价键分裂时, 就可以有两种方式。

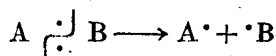
(i) 分裂可以通过不对称的方式, 两个共享电子都归一个原子所有, 这样的分裂形成离子 A^+B^- 或 A^-B^+ , 即:



这一类型叫做非均裂或异裂, 通过这种方式所发生的反应叫做非均裂反应。这种类型的反应最普通是发生于溶液中, 因为使价键破裂所需的能量可以部分地从所生成的相反电荷的溶剂化能取

得。大多数有名的有机化学反应都是由于这种类型的价键分裂而引起的，本书差不多全部是讨论非均裂反应。

(ii) 此外，价键的分裂可以通过共享电子对的对称分裂，使每一个原子各取得一个电子，如：



这种类型叫做均裂，有均裂发生的反应就称为均裂反应。生成的 $A^{\cdot}$ 及 $\cdot B$ 是不带电荷的游离基，它们各有一个未成对的单电子^①；这种类型的分裂通常发生在气相反应中，但在溶液中也广泛发生。近年来所发现的数目众多的游离基反应成为有机化学中一个巨大并且日趋重要的组成部分。这种游离基的强烈反应性能，使链锁反应^②能够发生。研究这类反应的机制是一个复杂的问题。因此这一类型的价键分裂几乎完全没有在本书中讨论。

试剂类型的分类

一个试剂对有机分子的作用是一种电荷转移，这种认识是英果尔德把试剂分为下面两类的基础。(i) 由于对正原子核有显著的结构上的亲合力而起反应的试剂；(ii) 由于对电子有显著的结构上的亲合力而起反应的试剂。前者称为亲核试剂，后者称为亲电试剂。

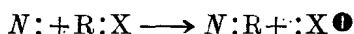
亲核试剂在起反应时把电子给予所作用的中心或者与它共享。被作用的中心电子密度低时(有部分正电荷)试剂的作用就容易。

亲电试剂在起反应时接受或共享原来属于被作用中心的电子。被作用的地方，电子密度高时(有部分负电荷)，这种作用就容易。

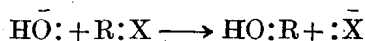
① 这个名词的全部意义，在读过第 III 章(31 页)以后就可以领会。

② 当一个游离基和一个分子反应，就形成一个新游离基。后者可以再反应，所以通过最初的一步引起一个链锁反应，正如一个学生所形容的那样，“反应再反应”。在 103 页上举有链锁反应的例子。

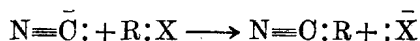
对这种基本分类說来，試剂有没有任何整数电荷是不关重要的。每一类試剂都包含着正离子、負离子或中性的分子。例如一个亲核試剂： N 向一个碳化合物 RX 作用时：



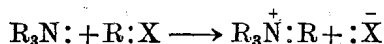
不論是下面所举的那一种情况，基本上属于同一类型： N ：可以是一个带电荷的負离子，象 OH^- ， ON^- 等，如在卤代烷的碱性水解时生成醇：



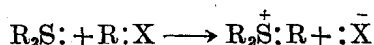
和把一个卤代烷在氰化鉀的溶液中加热而轉变为腈：



： N 也可以是一个具有一对未共享电子对的中性分子，象 NH_3 ， NR_3 ， SR_2 ， OH_2 等，如由一个叔胺和一个卤代烷形成季鏷盐：

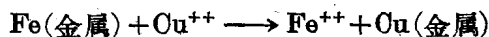


或者是通过类似的反应从硫醚形成鏷盐：



在所有这些例子(和类似的例子)中，亲核試剂和它所作用的碳原子共享一对电子。

借金属鉄的作用从在銅盐取代出金属銅这个大家都熟知的反应中，鉄是一个亲核試剂。不过在这里它把两个电子全部轉移給銅离子：



带正电荷的亲核試剂的一个例子就是亚錫正离子 (Sn^{++})，当它作为还原剂使用时，将两个电子全部轉移給被作用的中心而变为四价的錫 (Sn^{IV})。

在本书中可能遇見的最普通的亲核試剂是 OR ($R=H$ 或烷

① 在这个和下面的几个例子中，符号：代表一个鍵中的两个电子，鍵是在反应中形成或破坏的。