

• 834036

3441

7/5552

有机化学电子论解说

[日]井本 稔著 朱绪恩 谢立荣译

陕西人民教育出版社



552

834036

3441

7/5552

2001
7/5552

有机化学电子论解说

[日] 井本稔 著

朱绪恩 谢立荣 译

陕西人民教育出版社

有机化学电子论解说

[日] 井本 稔 著

朱绪恩 谢立荣 译

陕西人民教育出版社出版发行

(西安和平门外标新街2号)

各地新华书店经销 国营五二三厂印刷

850×1168毫米 大32开本 9.5印张 180千字

1987年4月第1版 1987年5月第1次印刷

印数: 1—2,000

统一书号: 7387·395 定价: 1.90元

译者的话

本书是根据日本大阪市立大学名誉教授井本 稔所著《有機電子論解説》第三版（1980年以来已印行五次）译成中文。原著多年来畅销日本，共出版50多次，深受读者欢迎。

该书从有机化学经典结构电子学说出发，结合新的分子轨道理论，阐明有机分子结构和有机反应机理。内容较广泛，取材较新颖，包括各类有机反应（如光化学反应，协同反应等）和多种测定分子结构的现代物理方法（如紫外、红外、核磁、顺磁，质谱等）。

原著分为上，下两册，译者将其译成一册介绍给读者。希望本书能为读者进一步学习高深理论打下良好基础。

井本 稔教授对译者表示支持和感谢，并为中译本作了序。译者在此向井本 稔教授表示衷心感谢。

本书承蒙陕西师范大学张永录副教授审校，西北电讯工程学院蔡可芬、庄明夫老师校正，同时得到西北大学曹居久教授、杨韵娜副教授，北京工业大学戴乾圆教授，郑州大学吴养洁、嵇耀武副教授等学者和专家审阅指导，译者在此表示诚挚的谢意。

本书第一章至第五章，第二十二章和第二十三章由谢立荣同志翻译。由于译者水平所限，译文不当之处在所难免，敬请读者指正。

译者

1985年10月于西北大学化工系

为中国版序

欣闻朱绪恩副教授已将拙著译成了中文，我感到非常荣幸。在此，特向译者朱教授表示衷心感谢。

有机化学被公认为是一项很美的艺术，同时又是为人们所熟悉的带有普遍性的理论学术体系。有机化学理论概括了1930年出版的《有机电子学说》，约在1960年逐渐采用分子轨道法，最后产生出定量理论。

本书顺应上述发展，对理论有机化学尽可能作了通俗的论述，如果能对中国的学者们有所帮助，我将感到十分愉快。

中国化学会会员

井本 稔

1985.7.1

原 版 序 言

很久以前，我写过《有机电子理论 I、II》接着又写《有机反应理论 I、II》作为共立全书出版了。尤其是前者出版后，出乎意料地受到了很多读者的欢迎，还有许多大学把它作为教科书使用。实际上，前一著作出版后，小竹無二雄先生就建议能否写出更加通俗易懂的书。正在考虑之际，共立出版社出版的《科学实验》杂志连载有机化学基础讲座，利用这个机会，我花费了两年多时间，写成了大约 500 张稿纸的原稿，这就是分为上下两册出版的《有机电子论解说》。

本书原目的是为高等和中等学校化学教师提供参考书。但是本书出版后，多以理、工、农、医专业的化学教科书使用，我想尽力把它写得详尽易懂，但终因本书中举例和讲解少了一些，希望老师在讲课时补充一些内容。

掌握一些理论有机化学知识总的好处，这一点不必多说。因此只要本书能起到这点作用，作者将会感到不胜荣幸。

本书得以动笔撰写，多亏小竹先生的支持，在此作者谨对小竹先生和《科学实验》的前编辑长服部憲治先生，以及为本书出版付出辛勤劳动的东京化学同人社的植木、小沢等先生表示感谢。

大阪市立大学工学部

高分子化学研究室 井本 稔

1961.2.1

第三版序

本书从第二版问世到现在已经八年了。此间,我逐渐认识了由于自己的疏忽而造成的严重影响以致差错,写得不够通俗还有费解之处。其中最难处理的问题是沿用原来的有机电子理论,现在已经行不通了。有些反应,如光化学反应和周环反应等,尤其难于解决,不引入分子轨道理论是无法解释的。本书是用浅显的理论知识解释有机化学现象的,这就要求知识面必须广泛。因此将原书(第二版)内容作了较大的变动,并最低限度地采用了分子轨道理论的概念。但是本书作为教科书使用时,不必局限于第十三章的内容。在讲解分子轨道时,还可以把分子的全部电子,按照稳定轨道顺序依次放进两个,并且只用 HOMO 和 LUMO 进行说明。如果采用 HOMO 和 LUMO 法进行说明,对初学的学生来说更容易接受。

书中详细改写了 NMR 和 ESR。学习有机化学专业的学生,即使不完全了解这些理论,也能很好地利用它。尽管这样,对学生来说还是知道 NMR 和 ESR 的简单原理为好。第二版对各种光谱也作了介绍,但是并不充分,而且也不够通俗易懂。本版用了较多篇幅介绍光谱知识,也许会更好一些。

在编写过程中,虽然尽了很大努力,但是错误和不完善之处在所难免,作者殷切希望使用本书的各位,多加批评指正。

第三版的出版发行,承蒙东京化学同人社伏见谕先生大力帮助,指出错误,作者再次表示感谢。

井本 稔

1980.1

目 录

第一章 氢原子和碳原子

1. 氢原子核外电子排布 (1)
 2. He、Li、Be、B原子, 核外电子排布 (3)
 3. C、N、O、F、Ne 原子的核外排布 (7)
- 小结

第二章 关于共价键和单键

1. 碳原子的杂化轨道 (11)
 2. C 和 H 之间的 键 (共 价 键) (12)
 3. 配价键 (15)
 4. 简单分子的结构 (17)
- 小结

第三章 双键、叁键及分子内的极化

1. 乙烯的结构 (20)
 2. 乙炔的结构 (23)
 3. 通过轨道重叠组成 σ 键 和 π 键 (25)
 4. 分子内极化 (26)
 5. 鲍林 (Pauling) 的电负性) (28)
 6. 静态和动态极化 (28)
- 小结

第四章 I 效应、E 效应和共振现象

1. 离子反应、游离基反应和周环反应 (31)
 2. 诱导效应I 效应) (33)
 3. 电子移动异构效应, E 效应 (36)
 4. 共振现象 (39)
- 小结

第五章 酸和碱

1. 酸和碱的定义 (41)

2. 羧酸的强度.....	(42)
3. 影响酸碱强度的因素.....	(46)
4. 假酸.....	(51)
5. 哈密特酸度函数.....	(53)

小结

第六章 脂肪族的取代反应

1. 取代反应.....	(56)
2. S_N 反应.....	(57)
3. S_N2 反应.....	(60)
4. S_N1 反应.....	(63)
5. S_N1 反应和同离子效应.....	(66)

小结

第七章 再论 S_N 反应及 S_E 反应

1. S_{Ni} 反应.....	(67)
2. $S_{N2'}$ 反应.....	(69)
3. 斯瓦因 (Swain) 协同反应.....	(70)
4. 亲电取代反应 (S_E)	(72)

小结

第八章 双键的加成反应

1. 基础知识.....	(76)
2. 烯烃的反式加成.....	(77)
3. 加成反应的机理.....	(81)
4. 再论碳正离子.....	(83)
5. 马尔柯夫尼柯夫 (B. B. Марковников) 规律.....	(85)
6. Ad_E 和 Ad_N	(86)

小结

第九章 消除反应

1. 消除反应 (E)	(89)
2. 消除反应的方向.....	(93)
3. $E2$ 的反式消除.....	(95)

小结

第十章 羰基的反应

1. 羰基 (>C=O) 的极化..... (98)
2. >C=O 与 NaHSO_3 或 HCN 的加成..... (99)
3. >C=O 与硝基烷烃的加成 (101)
4. 肟的生成以及 >C=O 同胺的反应 (102)
5. 柏琴 (Perkin) 反应..... (104)
6. 克脑文盖尔 (Knoevenagel) 缩合..... (107)
7. 醇醛缩合..... (108)
8. 安息香缩合..... (110)
9. 康尼查罗 (Cannizzaro) 反应..... (112)
10. 季辛柯反应..... (113)

小结

第十一章 酯化和水解、异氰酸酯、乙烯酮的反应

1. 乙酸同乙醇的反应..... (115)
2. 酯的水解 (1) (118)
3. 酯的水解 (2) (121)
4. 异氰酸酯的反应..... (122)
5. 乙烯酮的反应..... (125)

小结

第十二章 脂肪族的重排反应

1. 酮——烯醇型重排: 互变异构..... (128)
2. 频哪醇重排..... (129)
3. 瓦格纳——米尔外因 (Wagner——Meerwein) 重排... (133)
4. 贝克曼 (Beckmann) 重排..... (136)
5. 二苯基羟基乙酸重排..... (138)
6. 霍夫曼 (Hofmann) 重排..... (139)
7. 阿伦特——艾斯特特 (Arndt——Eistert) 反应..... (140)

小结

第十三章 分子轨道法——HMO

1. 原子轨道线性组合 (LCAO) 法..... (143)

2. 简单休克尔分子轨道 (SHMO) 法..... (146)
3. 乙烯 π 电子体系的 MO..... (148)
4. 一般 π 电子体系的 SHMO..... (150)

小结

第十四章 苯的结构和芳香性

1. 苯的电子结构和稳定化能量..... (155)
2. 苯环的碱性..... (158)
3. 芳香性..... (158)
4. 休克尔 $(4n+2) \pi$ 电子规则..... (160)

小结

第十五章 苯环的硝化反应

1. 苯的硝化和硝基正离子..... (164)
2. 再论苯的硝化..... (166)
3. 芳香环上的亲电取代反应..... (169)

小结

第十六章 芳香环上的其它反应

1. 硝基在苯环上的亲核取代反应 (SN)..... (174)
2. 弗瑞德——克来福兹 (Friedel——Crafts) 反应..... (176)
3. 弗利斯 (Fries) 重排..... (179)
4. 苯环上的烷化反应..... (181)
5. 苯胺同亚硝酸的反应..... (183)
6. 克莱森 (Claisen) 的烯丙基重排..... (185)

小结

第十七章 哈密特 (Hammett) 规则

1. 哈密特规则的创立..... (189)
2. 邻位取代基和脂肪族化合物的 σ (192)
3. 取代基的位阻常数..... (196)
4. 哈密特规则原式的改进..... (197)

小结

第十八章 游离基

1. 游离基的本质..... (202)
2. 稳定游离基..... (203)

5. 游离基的不稳定性·····	(207)
4. 不稳定游离基的生成·····	(209)
5. 过氧化物的氧化还原分解·····	(212)
6. 烷基过氧化氢的分解·····	(213)
小结	

第十九章 游离基反应

1. 游离基之间的化合反应·····	(216)
2. 游离基之间的歧化反应·····	(217)
3. 游离基的转移·····	(218)
小结	

第二十章 光化学反应

1. 分子对光的吸收·····	(228)
2. 烯烃的异构化·····	(232)
3. 环加成反应·····	(233)
4. 化合物的光化断裂反应·····	(235)
小结	

第二十一章 周环反应——伍德沃德—霍夫曼 (Woodward—Hoffmann)规则

1. 电环化反应·····	(238)
2. σ -迁移反应·····	(241)
3. 环加成反应·····	(244)
4. 螯移变反应·····	(247)
小结	

第二十二章 紫外、可见吸收光谱

1. 吸收光谱·····	(249)
2. 多烯的吸收光谱·····	(252)
3. 芳香族化合物的吸收光谱·····	(253)
4. 电荷转移络合物(CT络合物)·····	(255)

第二十三章 红外吸收光谱

1. 分子的振动·····	(258)
2. 氯乙烯和聚氯乙烯的 IR 光谱·····	(259)

小结

第二十四章 核磁共振 NMR

1. 原子核在外加磁场中的取向和 NMR 原理..... (263)
2. 化学位移..... (268)
3. 化学结构和化学位移的关系..... (270)
4. 自旋——自旋耦合、耦合常数..... (271)
5. ^{13}C —NMR (CMR) (276)

小结

第二十五章 电子顺磁共振 ESR

1. ESR原理..... (279)
2. $\text{H}\cdot$ 原子、 H_2^+ 离子、 $\cdot\text{CH}_3$ 游离基 的 ESR..... (281)
3. DPPH 的 ESR (284)
4. 实例及自旋耦合常数..... (286)

小结

第二十六章 质谱

1. 分子量的测定..... (288)
2. 分裂和重排..... (291)

小结

第一章 氢原子和碳原子

1. 氢原子核外电子排布

有机化学是含碳化合物的化学，但这些化合物经常含有氢元素。不含氢的碳化物是很少的， CO 、 CO_2 、 CCl_4 、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 等是为数不多的一些例子。因为氢原子在所有原子中结构最简单，所以首先要把它搞清楚。

在氢原子中，有一个带单位正电荷(+e)的原子核，核外有一个带单位负电荷(-e)的电子“绕核旋转”着。关于其中的深刻含义，以后逐步讨论。

氢原子中心的原子核是质子。上述电荷+e和-e的电量相等： $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{C}$

C为库仑是电量单位。在1秒钟内，1库仑电量的电流流动产生的强度等于1安培。

1913年，玻尔(N. Bohr)提出所谓玻尔原子模型(如图1.1所示)。日本的长岡半太郎博士在同一时期也提出类似的见解。按照这个模型，氢原子半径为53 pm，直径是106 pm。我们应当对原子的一般大小要有一个概念，这里应当注意“氢原子的大小大约是100 pm(相当 $1 \text{\AA}$)”。

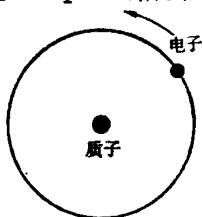


图 1.1 氢原子的玻尔模型

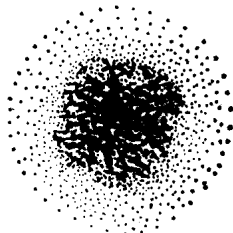


图 1.2 氢原子

pm 是 picometer 的缩写，表示微微米，p(pico) 表示微微

(10^{-12}) 即兆分之一的意思。在 SI 单位制中用下列词头区别大小。

10^{-1} d(分)	10^{-2} c (厘)	10^{-3} m(毫)
10^{-6} μ (微)	10^{-9} n (毫微)	10^{-12} p (微微)
10^3 k(千)	10^6 M (兆)	

如果按照以前的 Cgs 单位制, 原子长度单位用 $\text{\AA}$ 表示, $1 \text{\AA} = 10^{-8} \text{cm}$, $1 \text{\AA}$ 相当于 100pm 。

玻尔模型是很难理解的概念, 这一点已被逐渐证实。假如电子是一个粒子, 因为它在不停地旋转, 而且速度又很快, 所以在某一瞬间内电子出现在什么地方, 是无法知道的。因此海森堡 (Heisenberg) 提出了有名的测不准原理。到 1925 年德布洛伊 (de Broglie) 提出, 把电子看作是波动的力学体系。就在这时, 菊池正士教授使用云母片把电子的波干扰图象清楚地照了下来。

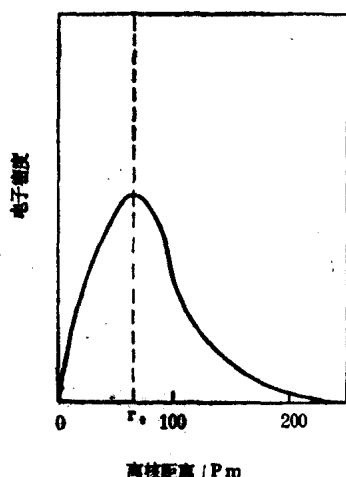


图 1.3 氢原子中电子的存在几率

图 1.2 中用浓墨表示的地方。

现在再也没人认为象图 1.1 所表示的电子围绕原子中心的质子旋转的模型是正确的。今天人们确信氢原子是个圆球, 但是球的周围是模糊不清的。其中心有一个质子, 周围被电子包围着。图 1.2 表示这个圆球, 电子的迹象是模糊不清的 (用墨的浓淡来描绘)。我们可以设想, 叫做电子的粒子, 以比光速较慢的速度, 进行无规则的运动, 它在什么时候、什么地方出现是无法掌握的, 但把电子经常出现的地方表示出来, 出现最多的地方就是

换句话说，图 1.2 中浓淡分布图，就是电子分布的情况。图 1.2 中黑点的浓淡所表示的也正是电子存在的几率。离原子中心一定距离 (r) 的电子存在几率，可用如图 1.3 的曲线表示。原点表示原子核存在的地方，随着离核距离的变化，电子存在的密度也变化。曲线中，相当于最高峰的距离是电子在核外出现最多的地方，又叫平衡距离，用 r_0 表示。 r_0 与玻尔模型中原子半径是一致的，在氢原子中 r_0 等于 53 pm。

在氢原子中，电子在核外的分布情况，很象空中的云雾，所以通常称为电子云。

粒子的大小和重量

根据1979年的理科年表记载：

电子的静止质量 $m_e = 9.10953 \times 10^{-31} \text{ kg}$

质子的质量 $m_p = 1.67265 \times 10^{-27} \text{ kg}$

因此质子重量是电子重量的 1836.15 倍。事实上，原子的重量主要是原子核的重量。重氢的原子核是由质子和中子组成的，中子不带电荷（为电中性），它的重量与质子几乎相等。

中子的质量 $m_n = 1.67495 \times 10^{-27} \text{ kg}$

2. He、Li、Be、B 原子核外电子排布

我们已经知道，氢原子的电子分布如图 1.2 所示的那样，下面讨论 He。

He 的原子序数为 2，紧接 H 原子，其原子核是由两个中子和两个质子组成。在化学中，特别是有机化学中涉及到的电子只是核的最外层的价电子，与原子核没有关系。但是质量数 A 与原子核有关。

因此希望记住下列关系式：

$A = \text{质子数} + \text{中子数}$ 或者

$A = \text{原子序数} + \text{中子数}$

He 的 $A = 4$ ，原子序数是 2，即核电荷是 $+2e$ ，因此核外电子有两个。原子序数同核电荷 $+e$ 的数或核外电子的数是一致的。这两个电

子在基态下，分布在哪个轨道上呢？

泡利 (Pauli) 不相容原理，简单地规定了电子的分布办法：“完全相同的状态下的电子只有一个”，“在一个轨道中可以有二个电子”。电子不论在什么原子中都是一样的，但所谓自旋量子却有正、负之分。也可简单认为自旋方向有左旋和右旋相反的方向。如果这种自旋分别用 $\uparrow$ 和 $\downarrow$ 表示，那么在一个轨道上便可填入两个自旋相反的电子，这样处理并不违反泡利原理。换句话说，在 H 原子的球型电子云中，填入两个电子便成为 He 原子。

原子序数为 3 的原子是锂 Li，锂原子中心是具有 $+3e$ 的原子核，因此它的周围有三个电子。根据泡利不相容原理，H 和 He 的球形轨道中只能容纳两个电子，所以第三个电子必须填入下一个轨道。

但是，电子总不能随便分布到任何地方，自然要有一定的规律。电子分布的状态是由能量决定的。这就是量子论这个体系所要研究的内容。根据量子论例如在 H 和 He 中，对应于主量子数为 1 的能态区域内有电子存在。这个电子存在区域就叫轨道，或叫“第一轨道”。由于这个区域是展开分布的，因此又可用“层”代替“轨道”，如使用“层”，那么主量子数等于 1 的层称为 K 层。换句话说，在基态时 H 和 He 原子中的电子，是在主量子数为 1 的轨道上或者说是在“K 层”。其形象如图 1.2 所示，是圆球形，而且是边沿模糊的球体。一般把这种球形轨道称为 s 轨道，对 H 和 He 来说也称为 $1s$ 轨道。

当电子填满 $1s$ 轨道以后，其它多余电子就要填入主量子数为 2 的轨道。1 和 2 之间是不连续的，其中间没有电子。主量子数为 2 的轨道比主量子数为 1 的轨道稍大一些，离核更远一些。

主量子数为 2 的轨道，不同于主量子数为 1 的轨道，它有两种形状。第一种与主量子数为 1 的轨道形状相同，就像图 1.2 那样，呈球形分布，即 s 轨道，也称为 $2s$ 轨道。所谓球形轨道，实际上并不是实心的，就像 $1s$ 那样，随着电子对原子核距离不同