

有机化学

下册 (二分册)

化学系有机化学教研室编

中山大学

一九七七年十月·广州

目 录

廿一章 还原反应

一、引言	21-1
二、催化氢化反应	21-2
(1) 催化氢化的反应机理	21-2
(2) 催化剂的种类	21-8
(3) 各类功能基的催化氢化	21-18
(4) 催化氢化过程中的主体化学问题	21-43
(5) 一些因素对催化氢化的影响	21-46
(6) 均相络合氢化反应	21-51
三、溶解金属的还原反应	21-54
1、溶解金属还原反应的过程	21-65
2、金属钠和醇以及钠汞齐的还原作用	21-70
3、碱金属在液氨或胺中的还原反应	21-75
4、锌在一些条件下的还原反应	21-81
5、铁在电解质溶液中的还原作用	21-86
四、硫化物还原剂	
(1) 硫化物和多硫化物的还原作用	21-88
(2) 二硫四氧酸钠和亚硫酸盐的还原作用	21-93
五、其它一些还原作用	21-98
1、肼还原法	21-98
2、吐伦反应	21-100
六、氢化物转移试剂的还原反应	21-102

1、金属络合氢化物的性质.....	21-107
2、金属络合氢化物的还原反应机理.....	21-109
3、金属络合氢化物的应用.....	
4、金属络合氢化物及其改型体的一些应用.....	21-141
5、硼氢化反应.....	21-153

第廿二章 元素有机化合物—(II)

有机氟化合物

I、元素氟.....	22·1
------------	------

II、有机氟化合物.....	22·6
----------------	------

<一> 有机氟化合物一些独特的性质.....	22·6
------------------------	------

(I) 有机氟化合物的一些物理性质.....	22·6
------------------------	------

(2) 有机氟化合物的一些特性.....	22·7
----------------------	------

(A) 部份氟化物相对于全氟化化合物的不稳定性

(B) 全氟化体系具有特别突出的化学惰性、热稳性

(1) 热解

(2) 氢解

(3) 与卤素作用

(4) 耐氧化还原

(5) 耐强酸强碱

(6) 与碱金属作用

(7) 其他反应

<二> 关于全氟烷的高度热稳定性、化学惰性和

绝缘性的解释..... 22·11

(1) 全氟烷的高度电绝缘性..... 22·11

(2) 高度热稳性.....	22·12
(3) 全氟烷具高度化学惰性.....	22·14
(4) 关于含三氟甲基的化合物的特性的解释.....	22·18
〈三〉有机氟化物的分类及命名.....	22·19
(1) 分类.....	22·19
(2) 命名.....	22·19
〈四〉有机氟化物的制备方法.....	22·20
(1) 间接氟化反应.....	22·20
(2) 直接氟化反应.....	22·22
(a) 应用元素氟直接进行氟化.....	
(b) 应用高价过渡金属氟化物进行氟化.....	
(c) 四氟化硫的氟化.....	
(d) 卤素氟化物的氟化作用.....	
(e) 电解氟化法.....	
〈五〉个别有机氟化物.....	22·28
(1) 氟氯烷(氟冷剂).....	22·28
(2) 氟灭火剂.....	22·29
(3) 四氟乙烯.....	22·30
(4) 氟代羧酸.....	22·30
(5) 三氟代醇.....	22·31
〈六〉有机氟化物的用途.....	22·31
(1) 氟油 (2) 氟塑料 (3) 氟橡胶 (4) 氟有机玻璃	
(5) 氟合成纤维 (6) 氟冷剂 (7) 氟灭火剂 (8) 含氟农药	
(9) 氟染料 (10) 在有机合成上的特殊用途	
(11) 其他方面用途.	

硼有机化合物化学

一、硼有机化合物的命名	22·33
1、硼烷(硼氢化合物)	22·33
2、烷基或芳基取代的硼烷类	22·35
3、烷基(芳基)卤硼烷	22·36
4、硼酸酯	22·37
5、烷基(芳基)取代的硼酸 硼酸酐及硼酸酯	22·37
6、卤代硼酸酯及烷基(芳基) 卤代硼酸酯	22·38
二、硼烷(硼氢化合物)	22·40
1、二硼烷的制备	22·40
2、二硼烷的储存	22·41
3、其他硼烷的制备	22·42
4、硼烷的物理化学性质	22·43
5、硼烷的结构	22·46
6、乙硼烷在有机合成中的应用	22·49
(1)还原酸	22·49
(2)硼氢化反应	22·51
三、重要类型的有机硼化合物	22·60
1、硼酸酯 $B(OR)_3$ 的合成及其性原	22·61
2、三烷基硼烷及三芳基硼烷的制备及性质	22·64
3、硼有机化合物的卤素衍生物	22·67
4、硼有机化合物的含氮衍生物	22·70
5、硼有机高分子化合物	22·72

第廿三章 双键的立体选择合成方法

一、 导言	23·1
二、 从羰基化合物开始合成	23·2
1、 羰基与带有活泼次甲基化合物的缩合反应	23·2
2、 康科夫(Cornfort n)合成法	23·5
3、 维悌希(Wittig)反应	23·8
4、 维悌希反应的改进法和有关的反应	23·19
三、 从带有叁键的衍生物开始	23·38
1、 还原反应	23·38
2、 加成反应	23·42
四、 重排反应	23·58
1、 克莱森重排反应	23·58
2、 祖利亚(Julia)合成法	23·64
3、 佛服尔斯基重排	23·65
五、 双键的异构化和立体构型的转换	23·66

第廿四章 分子轨道对称守恒原理简介

目 录

概 述

第一节 分子轨道理论

§ 1.1 S轨道形成分子轨道的图形(以H原子为例)

1. H原子1s轨道之和与差组成H分子轨道的图式
2. 1s波函数之和与差线性组合H分子波函数的图式
3. 从两个H原子轨道 ψ_1, ψ_2 组成两个H分子轨道 ψ_1, ψ_2 结合能级来考虑的图式

§ 1.2 P轨道形成分子轨道的图形和成键与反键

§ 1.3 分子轨道对称性

§ 1.4 分子轨道的综述

第二节 关于分子轨道对称守恒原理的三个理论

§ 2.1 能量相关理论

§ 2.2 前线轨道理论

§ 2.3 芳香过渡态理论

§ 2.4 对三个理论简评

第三节 分子轨道对称守恒原理当前应用的范围

§ 3.1 电环合反应(Electrocyclic reaction)

3.1.1 丁二烯电环合反应

(1) 用能量相关理论分析丁二烯电环合反应

1. 丁二烯和环丁烯的分子轨道, 能级和成键与反键轨道
2. 丁二烯和环丁烯的分子轨道对称性
3. 能量相关图

- (2) 用前线轨道理论分析丁二烯电环合反应
- (3) 用芳香过渡态理论分析丁二烯电环合反应
- 3.12 己三烯电环合反应
 - (1) 用能量相关理论分析己三烯在光, 热作用下旋转的方式和产物
 - (2) 用前线轨道理论和芳香过渡态理论分析己三烯在光, 热作用下旋转的方式和产物
- 3.13 应用实例
- § 3.2 环加成反应
- 3.21 二组分环加成反应
 - (1) 二组分含 π 电子为 $(2+2)$ 的环加成反应
 - 1、用能量相关理论来分析
 - 2、用前线轨道理论来分析
 - 3、用芳香过渡态来解释
 - (2) 二组分含 π 电子为 $(4+2)$ 的环加成反应
 - 1、用能量相关理论进行分析
 - 2、用前线轨道进行分析
- 3.22 三组分环加成反应 $3\pi \rightarrow 3\sigma$
- § 3.3 σ 键迁移反应
- 3.31 1, 3 σ 键迁移反应(1, 3 是接头语)
- 3.32 (3, 3) σ 键迁移反应
- 3.33 σ 键迁移反应也可用芳香过渡态理论来解释
- § 3.4 钳合反应
- § 3.5 催化反应
- § 3.6 轨道对称守恒原理在无机化学反应上的应用

第二十一章 还原反应

一、引言

还原反应和氧化反应一样，也是有机合成中的基本反应之一，无论在工业生产上或在实验室的研究工作中都广泛的使用着。例如利用于煤的加氢液化以合成液体燃料；对石油炼制产品中各种不饱和有机化合物的加氢，象苯和酚的加氢以制备环己烷和环己醇，烯烃的精制，使用石油化学制品乙炔和甲醛反应产物经加氢和脱水环化去生产四氢呋喃以改变以往单纯依赖农村产物的状态；以及食用油和非食用油的氢化改性等。在多步的精细有机合成中，为着将功能基转为能适合于各种合成上的需要，也常用还原反应。例如，芳香族和杂环的伯胺是一类非常重要的有机染料及药物的中间体，就是通过还原反应自硝基化合物去制备的。

对一个有机化合物分子上的不饱和键进行加氢以及对分子中和碳原子相连接的原子或基团用氢去置换均称为还原反应（或氢化反应）或氢解反应，以往多采用化学还原方法，象溶解金属还原法，含硫化合物的还原法等。自催化氢化反应出现以后，由于它具有不必耗费大量金属，碱，酸或其它无机化合物，减少对环境的污染，在工艺上相对的也比较简单，效率高，以及适合于大规模的和连续化的生产，因此，化学还原法在大规模的工业生产上的应用便逐渐的缩小并逐步的为催化氢化所代替。然而在多步的精细有机合成中对一些多功能基的选择性还原上，以及对一些功能基（如硝基）的分阶段部分还原上，化学还原法仍有它独特的性能而被保留下来。

有机化学中的还原反应的含义和无机化学中的概念是相一致的。然而由于在有机化学中的氧化和还原反应的电子直接转移并不那么明显而往往为人们所误解。有关氧化——还原反应的概念可参见氧化反应。

从反应过程的本质上去区分。还原反应主要可按如下的类型去划分：(1)催化氢化反应 (2)溶解金属的还原作用，(3)金属络合氢化物的还原作用，(4)歧化反应，(5)一些含硫化合物的还原作用以及(5)肼还原作用等。在上述的区分中(2)——(5)统称为化学还原方法。当然，还原方法还有一些，这个问题可通过工作上的需要和实践去进一步了解。至于近年来迅速发展着的电化学还原和光化学还原法只能在有关的领域中叙述。在这里不进行讨论了。

二、催化氢化反应

在铂的作用下使氢加到不饱和碳链上从而转变为一个饱和的碳氢化合物。虽然很早已为人们所知道。但是只有在某些被还原了的金属（如镍、钴、铜等）能够促使脂肪族和芳香族不饱和键被氢所饱和的优良性质被发现后，催化氢化才开始迅速的发展起来。直到现在，催化氢化已成为石油化学工业中的基础合成上的一个不可缺少的部分。同时，也是研究有机化合物的分子中的不饱和键数目和性质（其中特别是研究天然产物的结构上），不可缺少的方法。因为在催化剂的存在下，通过测量氢化反应过程中氢气被吸收的数量便可计算出分子中不饱和键的数目而且氢化产物亦比较纯而易于后处理。

(1) 催化氢化的反应机理

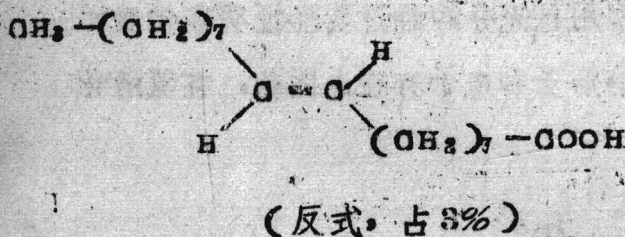
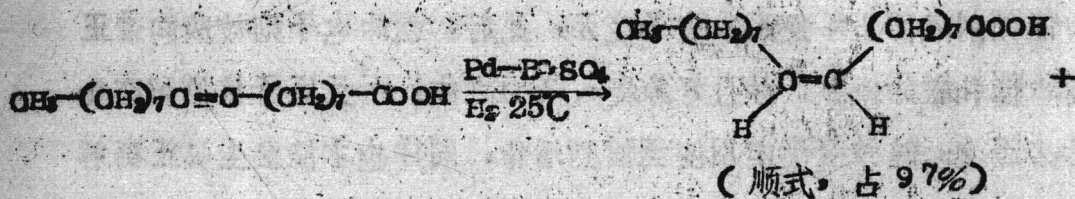
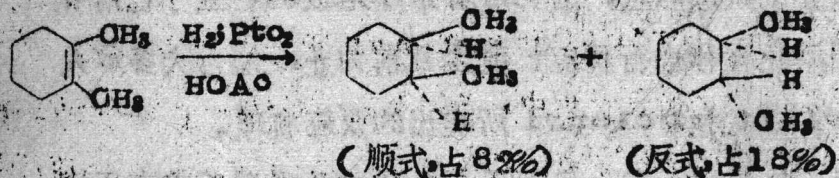
在讨论催化氢化的反应之前，从一些催化氢化反应的结果中先了

解其产物组成情况是必要的。例如:

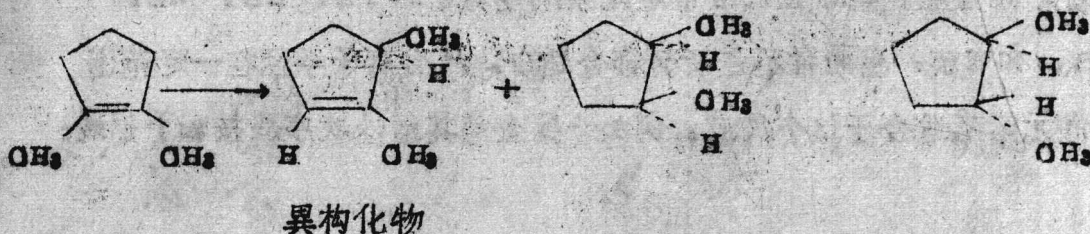
1. 正常的催化氢化反应



2. 催化氢化过程中发生顺式——反式异构化作用



3. 催化氢化过程的异构化反应。

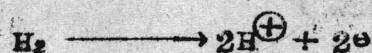


4. 催化氧化反应时发生氢的交换

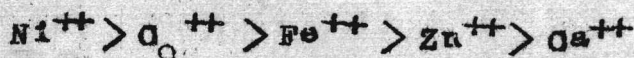
在乙烯进行催化氧化反应时不单生成饱和的乙烷(C_2H_6)而且还含有不同程度氧化的乙烷类化合物象 C_2H_5D , $C_2H_4D_2$, $C_2H_3D_3$, $C_2H_2D_4$ 和不同程度已氧化的未反应乙烯, 象 C_2H_4 , C_2H_3D , $C_2H_2D_2$ 和 C_2HD_3 .

从这些事实说明在催化氢化过程中, 氢对不饱和键的加成过程是一个非常复杂的过程。曾提出过许多不同的假说, 但至今仍未能很好的解决。然而大多数都一致的认为氢化作用所必需的氢肯定是活化的氢原子, 而不是分子状态的氢, 因为后者是不活泼的, 至于已活化的氢如何和被还原化合物进行反应? 直至目前为止, 能为大多数人所接受的是由 HORIUTI 和 POLANYI 所提出的反应机理。

在催化氢化反应发生中, 第一阶段是氢分子首先吸附于带有正电荷的催化剂表面上并使氢的分子变形, 此时, 氢的电子则被吸向带正电荷的催化剂的表面, 并且好象浸入表面之内, 而氢原子核则留在金属的表面上。这种变形作用使氢强烈活化, 同样也才能发生真正离解成原子的作用。这种解离作用进行时可能生成质子和电子, 即是进行时发生氢的电解作用。这种解离作用已充分的通过实验证明在铂表面上和邻接各层内的原子和分子中有质子和电子存在。因此, 在氢活化时发生:



再者, 用于催化氢的金属常常是元素周期表中的 IB, IIB, VIB, VIIA, 和 VII族, 然而并不是所有都合适的。只有离子半径在一定范围内的元素才适合于这个反应。例如一些金属其活性次序是按如下递减:

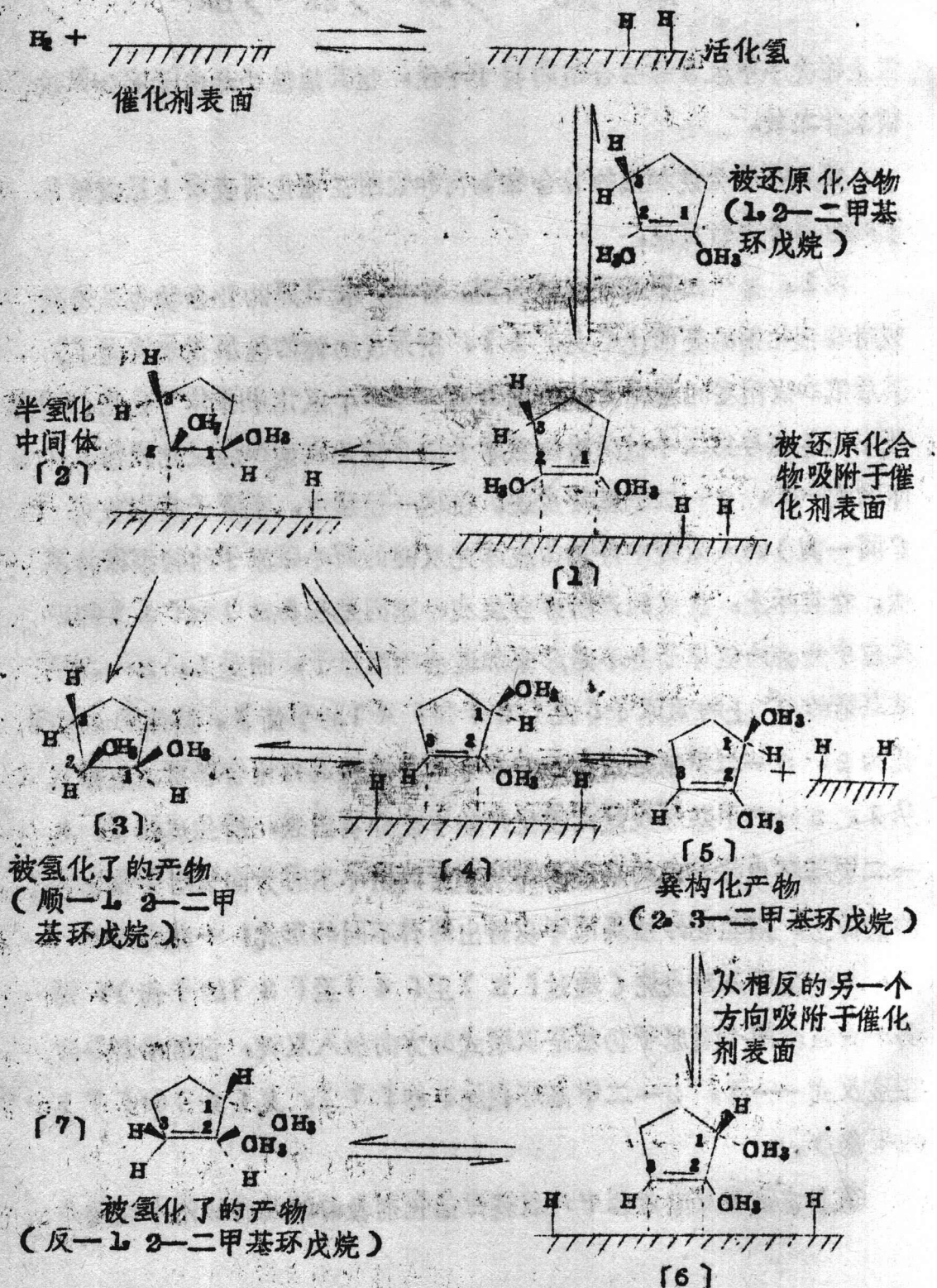


在上述次序中尽管锌有合适的离子半径，但其活性小是由于它会很快被氧化之故。

第二阶段是被加氢的化合物如何和吸附在催化剂表面上已被活化的氢原子进行反应。

以1, 2-二甲基环戊烯为例。首先，被还原的化合物也是先被吸附在催化剂的表面上(见[1]，所形成的键的性质尚未清楚)其后它和吸附着的氢原子结合而形成一个“半氢化中间体”(见[2])。此中间法再与第二个被吸附的氢原子结合便生成饱和的氢化产物[3]即顺式-1, 2-二甲基环戊烷。在这一过程中，氢原子是以顺式(同一侧)加入双键中并使构成原先双键的两个碳原子的构型保持不变。在实际上，反式的产物亦会生成，原因是在[2]和[1]的逆反应中失去的氢原子会不会是原来加进去的氢原子，而是1, 2-二甲基环戊烯的 σ^1 上的氢原子(见[3]和[4]的平衡)。其结果便异构化为2, 3-二甲基环戊烯(即[5])。此异构化合物事实上亦已从1, 2-二甲基环戊烯的氢化产物中被分离出来。所生成的2, 3-二甲基环戊烯当它的双键分别从相反的两个不同方向吸附于催化剂的表面上，则氢化的结果便可以得出两种不同的形式：一种是顺-1, 2-二甲基环戊烷(通过[5]至[4]至[3]的平衡)；而另一种虽然两个氢原子仍然是以顺式的方向加入双键，但结果却导致生成反式——1, 2-二甲基环戊烷(即[7]，见[6]和[7]的平衡)。

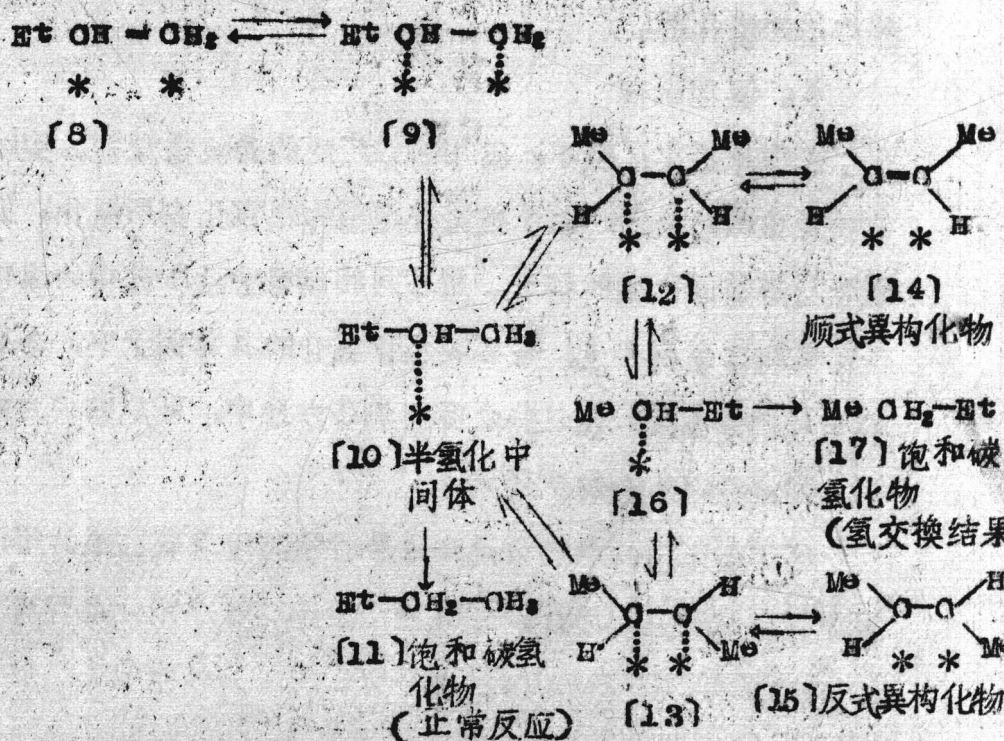
在上述整个反应过程中，双键与催化剂表面的几种吸附形式均是



可逆的,同时氢是以顺式对双键进行加成。因此,氢化结果便可获得各种各样的(虽然自分率相差很大)产物。即顺-1,2-二甲基环戊烷(主产物),反-1,2-二甲基环戊烷,2,3-二甲基环戊烷(异构化物)以及用氧代替氢进行催化氧化反应时由于争夺的结果而生成一个含氧原子数目不同的混合碳氢氧化物,其中一些则每个分子中含有多于两个氧原子,而另一些则会少于两个氧原子,同时氧原子也不一定在原双键的末端的位置上。在上述的平衡反应中,具体的说:

1从〔1〕→〔2〕→〔3〕是表示正常的反应,从〔1〕→〔2〕→〔4〕→〔5〕是表示双键转移(异构化),从〔1〕→〔2〕→〔4〕→〔5〕→〔6〕→〔7〕是表示顺反异构化,从〔1〕→〔2〕→〔4〕→〔5〕和〔1〕→〔5〕→〔4〕→〔5〕→〔6〕→〔7〕都表示氢的交换。

同样的,如果用丁烯-1〔1〕进行催化氢化反应时可以预计到有如下的反应。图中“*”是代表催化剂表面的位置,可以是一个或一个以上的金属原子。



在图中可以看到, $[8] \rightarrow [9] \rightarrow [10] \rightarrow [11]$ 表示正常反应, $[8] \rightarrow [9] \rightarrow [10] \rightarrow [12] \rightarrow [14]$ 表示双键转移, $[15] \rightarrow [13] \rightarrow [10] \rightarrow [12] \rightarrow [14]$ 表示顺—反异构化作用, 而 $[8] \rightarrow [9] \rightarrow [10] \rightarrow [12] \rightarrow [16] \rightarrow [17]$ 表示氢的交换。

(2) 催化剂的种类。

催化氢化所用的催化剂一般都是固体的, 大多数是元素周期表中的第Ⅷ族的过渡元素(即铁, 钴, 镍, 钌, 铑, 钨, 铂); 此外还有ⅠB族中的铜, 银; ⅡB族中的锌, 汞; ⅤB族中的钼, 钨, 铌; 以及ⅥB族中的钨, 铼。它们均以被还原为金属(附于或不附于载体上)或氧化物去使用。在一些含有易使催化剂中毒的含硫物质的催化氢化反应中, 可使用能抵抗硫中毒的催化剂, 如钴, 钨, 镍和钨等的硫化物或氧化物(一般多用氧化物, 让含硫物质在反应过程中与它们作用变为硫化物, 或在反应前先通入含有10~15%硫化氢使之预先硫化)。工业上使用的加氢催化剂的种类见表21-11。下面主要介绍一些常用的催化剂。

1、镍催化剂

在催化氢化反应中, 应用得最广泛的是镍催化剂。实际上各类可以被氢化的功能团, 都可被某种类型的镍催化剂所催化, 而芳香环的氢化更是镍催化剂的特长。用不同的制备方法所获得的镍催化剂, 其性能及特性差异很大, 在各类催化氢化的具体例子中, 会有为数甚多的不同制备方法。在这些众多的制备方法中, 可以归纳为两大类。

① 镍盐的热分解及还原

这类催化剂的制备方法通常是将硝酸镍或硫酸镍的溶液与多孔性的载体(硅藻土, 浮石, 铝矾土, 活性炭等)充分混和成为悬浮液, 然后加入碳酸钠或碳酸铵水溶液使生成碳酸镍的沉淀并附着于载体上。

表 21-1 工业用加氢催化剂的种类

催化剂类型	催化剂用的金属	制 造 方 法 概 要
还原型催化剂	Ni, Co, Cu, Fe	金属氧化物用氢还原
甲酸型催化剂	Ni, Co	将金属甲酸盐进行热分解, 析出金属
雷奈型催化剂	Ni, Co, Cu, Fe	金属和铝的合金用 NaOH 处理
沉淀型催化剂	Ni, Co	将金属盐水溶液用 Zn 粉去置换, 使该金属析出沉下。或将 Ni 盐水溶液和硼化氢反应使沉下硼化镍型催化剂
铬酸盐型催化剂(氧化铜铬)	Cu(Or)	把硝酸盐的混合水溶液以氨沉淀, 将所得的氢氧化物加热分解
氧化物型催化剂	Mo, W, Re	将 $(NH_4)_2WO_4$ 的水溶液用 HNO_3 沉淀后灼烧
硫化物型催化剂	Mo, W, Re	将 $(NH_4)_2WO_4$ 的水溶液通以 H_2S 使之沉下
贵金属催化剂	Pd, Pt, Rh, Ru, Ir, Os	Adams 型: 将其氯化物和 HNO_3 共熔融分解为氧化物。 载体型: 用活性炭, Al_2O_3 , SiO_2 , MgO 等浸渍其氯化物后, 再用氢还原。 硫化贵金属型: 把载体贵金属催化剂进一步用硫化物处理, 或用 Na_2S 沉淀其氯化物