

有机化学基础

理论和应用

下册

[英] C·B·巴林特 K·D·伯林 著

张蔚精 涂余如 译



人民教育出版社

有机化学基础

理论和应用

下 册

「美」 G. B. 巴特勒 著

K. D. 伯 林

张丽娟涂静如译

人民教育出版社

有机化学基础

理论和应用

下 册

[美] G. B. 巴特勒 著
K. D. 伯 林

张丽蘋 涂余如 译

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县 印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 23.5 字数 560,000

1981 年 4 月第 1 版 1982 年 11 月第 1 次印刷

印数 00,001—14,000

书号 13012·0603 定价 2.10 元

目 录

第五部分 有机反应机理.....	1
第十九章 氧化和还原.....	1
19.1 绪言.....	1
19.2 有机化合物的氧化.....	3
19.3 自动氧化还原反应.....	24
19.4 有机化合物的还原.....	28
习题.....	44
第二十章 反应和酸碱理论的关系.....	51
20.1 绪言.....	51
20.2 酸碱理论的发展.....	51
20.3 烷烃以酸的形式反应.....	53
20.4 格林尼亚试剂.....	54
20.5 其它有机金属化合物.....	57
20.6 烷烃以碱的形式反应.....	60
20.7 烯烃作为电子的给予体.....	61
20.8 炔烃作为质子给予体的反应.....	62
20.9 炔烃作为电子给予体的反应.....	62
20.10 醇和酚的酸、碱性质.....	63
20.11 取代反应和消去反应.....	65
20.12 羰基化合物的加成反应.....	66
20.13 芳香亲电取代.....	67
20.14 芳香亲核取代.....	68
20.15 某些重排的酸碱特性.....	69
习题.....	71
第二十一章 共振— S_N2 和 S_N1 机理.....	73
21.1 异裂和离子反应.....	73
21.2 共振论.....	73
21.3 共振能.....	81
21.4 超共轭效应.....	85

21.5	共振论的规则	88
21.6	反应的 S_N2 类型	89
21.7	反应的 S_N1 类型	94
21.8	卤化物的水解	98
21.9	烷基卤的醇解	99
21.10	烷氧离子和芳氧离子的取代反应	100
21.11	氰离子作为亲核试剂	103
21.12	胺和磷作为亲核试剂	104
21.13	乙炔化物作为亲核试剂	106
21.14	开环的亲核取代	107
21.15	卤离子取代卤素	109
21.16	对复键的亲电加成反应	109
21.17	共轭二烯烃	122
	习题	128
第二十二章 消去反应		133
22.1	$E2$ 机理	133
22.2	查伊采夫定则和霍夫曼定则	139
22.3	$E1$ 机理	141
22.4	霍夫曼消去	142
22.5	醇脱水	145
22.6	特殊的消去反应	148
	习题	153
第二十三章 芳香系统的取代反应		159
23.1	芳香系统的亲电取代反应	159
23.2	芳香系统的亲核取代	188
	习题	192
第二十四章 复键系统的正离子		200
24.1	绪言	200
24.2	酯化	200
24.3	酯交换作用(酯基转移作用)	205
24.4	酸水解	207

24.5	酸催化的醇醛缩合反应	215
24.6	缩醛和缩酮的形成	217
24.7	脒、缩氨基脒和脲的合成	220
24.8	对 $C \equiv C$ 和 $C \equiv N$ 系统的亲电加成	221
	习题	225
第二十五章 立体化学-II		228
25.1	立体化学应用于机理研究	228
25.2	构型	228
25.3	用核磁共振测定构型	237
25.4	构象分析——无环分子	239
25.5	构象和反应活性	243
25.6	不对称诱导——克拉姆规则	250
	习题	255
第二十六章 饱和碳环系统		261
26.1	引言	261
26.2	环状化合物中的构象影响	261
26.3	环丙烷	263
26.4	环丁烷	265
26.5	环戊烷	266
26.6	环己烷	271
26.7	旋光色散	284
26.8	稠环系统	290
	习题	299
第二十七章 负离子——负碳离子理论		305
27.1	引言	305
27.2	负碳离子的形成——酸度	306
27.3	互变异构现象	312
27.4	缩合反应	316
27.5	碱(或亲核试剂)与羰基的加成	334
27.6	格林尼亚、锂、镉和雷佛尔马茨基试剂	347
27.7	格林尼亚试剂	348

27.8 锂试剂	360
27.9 镉试剂	364
27.10 雷佛尔马茨基试剂	365
习题	366
第二十八章 自由基	376
28.1 绪言	376
28.2 历史的发展	376
28.3 稳定的自由基	378
28.4 自由基的分子轨道概念	379
28.5 自由基的来源	380
28.6 自由基的检测	382
28.7 烷烃卤化的自由基机理	383
28.8 烯烃和烷基苯卤化的自由基机理	393
28.9 自由基取代反应中的定位和反应活性	396
28.10 烯丙基自由基和苄基自由基的共振稳定作用	398
28.11 N-溴丁二酰亚胺的溴化	400
28.12 烷烃的热反应	401
28.13 有机化合物的氧化	403
28.14 其它有机化合物的氧化	406
28.15 烯烃同自由基的反应	407
28.16 共轭二烯的自由基反应	416
习题	418
第二十九章 缺电子的中性中间体	421
29.1 碳烯	421
29.2 亚氨基或氮烯	436
29.3 芳炔	444
习题	448
第三十章 分子重排	454
30.1 绪言	454
30.2 涉及正离子的重排	454
30.3 与芳香系统迁移有关的重排	464

30.4 与负离子有关的重排	469
30.5 与自由基有关的重排	475
30.6 其它重要的重排	478
习题	484
第六部分 基本原理应用于某些复杂结构	492
第三十一章 非苯芳香系统	492
31.1 碳环的非苯型芳香化合物	492
31.2 环丙烯正离子	493
31.3 萘酚酮和萘酮	495
31.4 负环戊二烯离子——二茂铁的合成	499
31.5 萘	502
31.6 轮烯	504
31.7 非苯型杂环化合物	506
习题	519
第三十二章 多环有机化合物	524
32.1 引言	524
32.2 多核芳烃	524
32.3 多环萘和有关化合物	548
32.4 嘌呤和有关化合物	558
32.5 生物碱和有关化合物	561
32.6 甾族和有关化合物	568
习题	576
第三十三章 碳水化合物	583
33.1 引言	583
33.2 碳水化合物的定义和命名	584
33.3 碳水化合物的反应	587
33.4 碳水化合物的合成	592
33.5 D-(+)-葡萄糖的结构	596
33.6 其它单糖的结构	610
33.7 二糖的结构	617
33.8 三糖的结构	624

33.9 多糖的结构.....	626
习题.....	631
第三十四章 大分子	636
34.1 历史背景.....	636
34.2 聚合物的分类.....	637
34.3 天然聚合物.....	639
34.4 合成聚合物.....	656
34.5 聚合链的构象.....	679
34.6 聚合物的用途.....	684
习题.....	685
附录 I 符号汇编	687
附录 II 部分习题答案	689
附录 III 诺贝尔奖金化学奖获得者名单	737

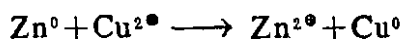
第五部分 有机反应机理

第十九章 氧化和还原

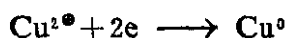
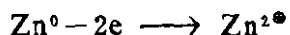
19.1 绪言

在有机化合物中,涉及到由一类转化为另一类的大多数反应,都可归类为氧化或还原反应。这个结论可以根据在大多数普通化学教科书中所阐述的氧化和还原的定义得到证明。失去电子称为氧化,得到电子称为还原。也曾提出其它的定义,例如:氧化包含着移去氢原子形成多重键或者是在碳和电负性较大的元素之间形成新键的反应;还原包含着碳与氢形成新键的反应。的确,这些反应的每一种类型分别是氧化和还原的例子;但是从电子支配的广泛定义出发,其它的反应也可归类为氧化或还原反应。

符合上述定义的许多无机氧化还原反应中,锌-铜对是一个极好的例子。

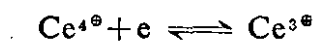


金属锌氧化为锌离子,铜离子还原为金属铜。按照电动势次序,反应将是按上式向右自发地进行,同时产生相当于 1.10 伏特电位差的能量。因此反应是放热的,并且氧化和还原反应同时进行。可以写出两个半电池反应,证明锌由于失去两个电子氧化为锌离子,而铜离子则是接受两个电子还原为铜。

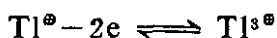


于是反应所取的方向与相对电子亲和势(或电负性)有关,因而与前面学过的有机化合物的许多反应是类似的。

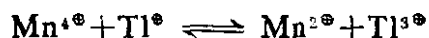
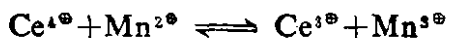
锌-铜对涉及到两个电子从锌到铜的转移。这个过程是两个单个电子的转移[类似于有机化学中的自由基反应(第二十八章)]还是双电子的转移(类似于有机化学中的某些离子反应)尚不清楚。大多数证据表明,氧化还原反应发生于单电子转移过程,锂同氟或钠同氯的反应,无疑地必然是这种情况。但是铈离子同亚铈离子的反应,对于亚铈-铈离子转化可能是双电子转移过程的论点,提供了某些支持。铈离子的还原只需要一个电子的转移。



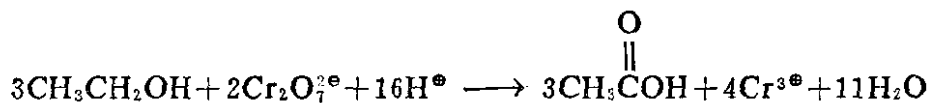
亚铈离子的氧化需要两个电子的转移。



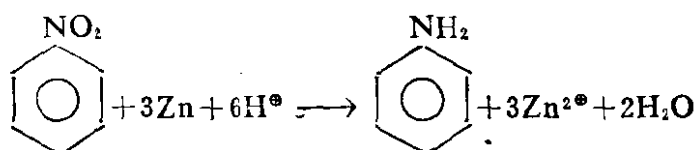
尽管铈离子是一个十分强的氧化剂,亚铈离子是一个强的还原剂,但当二者混合后反应是缓慢的。这已经根据以下情况做了解释,即从 Tl^+ 到 Ce^{4+} 的一个电子的转移应导致高能量的 Tl^{2+} 离子的形成,两个电子的转移有利于 Tl^+ 而不利于 Ce^{4+} , 因为铈没有允许两个电子转移的价态(Ce^{2+})。这只有靠两个 Ce^{4+} 离子和一个 Tl^+ 离子的三分子碰撞的有利情况出现,但是这样的碰撞是不大可能的。不过,在加入少量的锰离子时,反应就容易进行。因为锰可以存在三种氧化态,所以它容易起“催化剂”的作用,其结果解释如下:



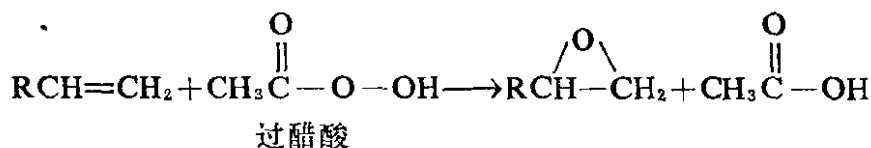
因此可以看出,氧化和还原必然同时发生,没有氧化,也就不会发生还原,反过来说,也是一样。有机化学家总是考虑某一反应中有机分子发生了什么变化。所以,一个有机化合物和一个无机氧化剂的反应便归类为氧化反应,尽管事实上无机氧化剂在这个过程中还原,而总的变化既有氧化又有还原。



相反地，有机化学家把有机化合物被无机还原剂还原的反应归类为还原反应，尽管已经清楚地看出，在这个过程中无机试剂是氧化了。



但是也有一些反应，其中有机化合物既代表氧化剂又代表还原剂。要对这样的反应进行分类，一般是看两种产物中那种更需要的产物发生的是什么反应。例如通常把过醋酸将烯烃转化为环氧化物的反应归类为氧化反应，虽然这样的反应也必须归类为还原反应。



这里过醋酸还原为醋酸。下面的讨论将使用上面关于无机试剂的分类。

练习 19-1

你能为过醋酸同烯烃的反应提出一个合理的机理吗？（提示：可以归类为亲电进攻的例子。）

解：见 19.2-2 节。

19.2 有机化合物的氧化

把氧化是失去电子这个定义用在有机化合物中比用在金属中的合理性要差一些。在金属的氧化和还原中，电子的变化就是电子转移，也就是发生了电子的净失或净得。在共价化合物如碳的化合物中，通常不发生这样的电子转移。在碳的情况下，虽然碳原子保持着四个共价键，但它对共价结合的电子的控制程度却发生了显著的变化。因此可以这样说，当碳原子周围的电子密度降低

时,它进行的是氧化过程,反之,电子密度增加则可认为进行了还原过程。于是很容易看出,氧化和还原同原子的相对电负性存在着直接的关系。这种关系在论及锌-铜对时已经指出,在锌-铜对中铜的较高的电子亲和力控制了自发反应的过程。

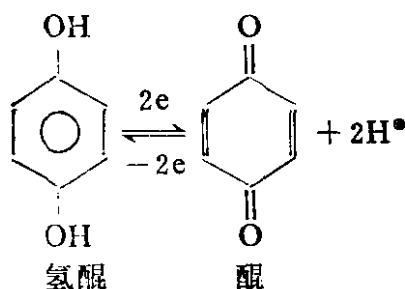
因此,氯同甲烷的反应可以归类为氧化反应,因为电负性较大的氯原子取代了氢原子,导致形成的化合物中碳原子周围的电子密度较低。这样的分类引起分类上的大量重叠,任何一个反应可以归类在一个以上的下列标题之下:

- (1) 取代、加成或消去反应。
- (2) 酸碱反应(电子给予体-电子接受体反应)。
- (3) 氧化和还原反应。
- (4) 键的异裂和均裂反应。

例如,甲烷氯化是取代反应,其中由键的均裂过程又发生了碳的氧化和氯的还原(2.7-4、2.7-5、8.2-4和8.2-5节)。溴同乙烯的反应是一个经过两步酸-碱过程的加成反应,其中电子给予体乙烯同电子接受体 $\text{Br}^\oplus$ 发生反应;随后是中间体正碳离子——电子接受体和电子给予体—— $\text{Br}^\ominus$ 之间的反应,于是完成了这个反应程序(5.4-2、8.2-6节)。总过程是通过键的异裂机理发生。不幸的是,许多有用的氧化还原反应还没有象这些从反应机理的观点那样详细地研究过。结果在许多情况下,关于反应机理的详情可说的比较少。但是现有的大多数证据都指出,氧化还原反应倾向通过单电子过程进行,所以与离子反应相比,它更加类似于自由基反应,不过如后面的讨论指出,也有值得注意的例外。许多氧化还原反应,特别是那些涉及元素氧者,已经证明是按类似于自由基反应的连锁反应机理进行的。

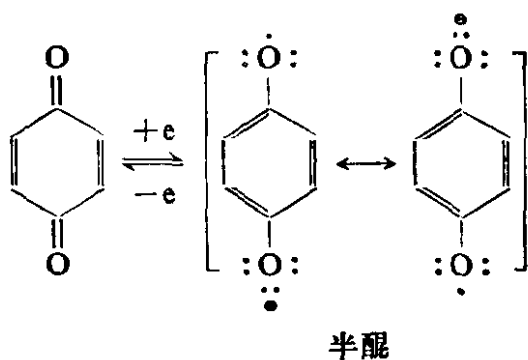
在这一章要讨论的许多反应前面已经介绍过了。这里试图将这些反应以更加有用的方式联系起来。有机化学家可以利用的各

种氧化剂具有极不相同的氧化电势。因为有机化合物中各种官能团也有极不相同的还原电势，已经发现某些氧化剂对转化某些官能团为另一些官能团是特效的，这是因为各自的氧化和还原电势有适当的大小。其它的有机化合物对一个氧化剂来说，可能是很难氧化(还原电势太低)，反之另一个电势较高的试剂却能完成这种氧化。有机反应中的能学原理(第十五章)在这里和其它系统一样都能应用。遗憾的是可用于有机化合物氧化还原电势上的定量数据非常之少，不过有少数几个例外。例如氢醌容易氧化成醌。



这个反应很快而且是可逆的，足以在电解池中产生重现性的电极电位。反应的平衡位置与氢离子浓度的平方成比例，在水溶液中改变一个 pH 单位，电极电位变化 0.059 伏特。所以可用这个反应来测定水溶液中的 pH 值。

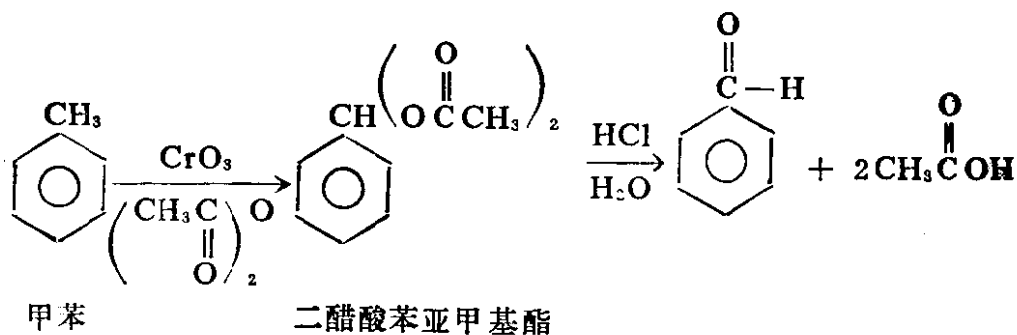
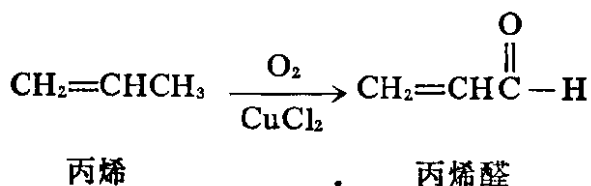
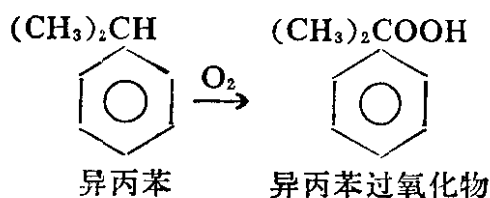
醌的还原需要两个电子，而且前面已经讲过，这些电子可能以一对或以两次单电子的形式转移。事实上比较稳定的半醌基已由醌的电解还原形成，这就表明可按单电子方式转移，而且表明总反应是由两次单电子转移组成的。

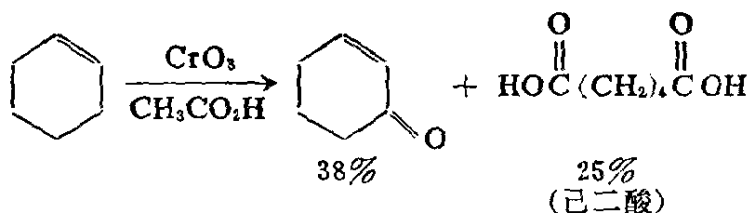


中间体半醌是负离子基的一个例子。

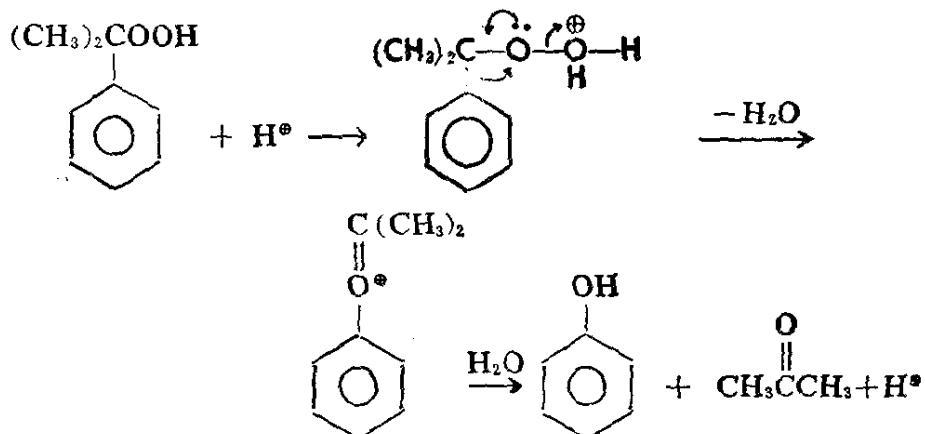
有机化合物之所以缺乏有关氧化还原电位的广泛的定量数据,可能是因为那些系统常常有大量副反应和后继反应,因而颇难得到数据。即使如此,大量的实验资料提供有机化学家有可能选择对于解决面临的任務具有充分选择性的氧化剂或还原剂。

19.2-1 烃中西格玛 (σ) 键的氧化 因为烷烃中单键的键离解能非常相近, 所以少数几个氧化方法就可有选择地分裂特殊的 C—C 键或 C—H 键, 而不使整个分子完全氧化。从键的离解能表(表 3.1 和表 15.1)可以看出, 烯丙基和苄基型中的 C—H 键以及叔 C—H 键比其它类型的要弱, 因而往往能够成功地氧化而不影响分子的其余部分。例如, 异丙苯、丙烯、甲苯、环己烯和类似的化合物都能氧化成有用的产物。

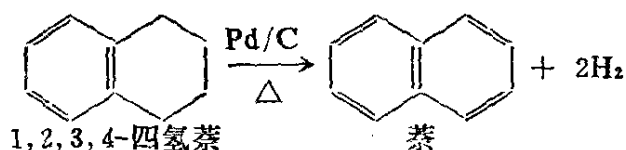




异丙苯基过氧化氢是工业上合成酚和丙酮的重要的中间体。



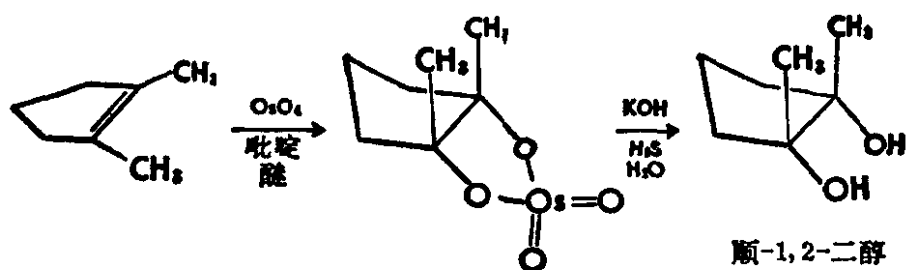
含有六员环的环烃在钨或铂等氢化催化剂的存在下加热时即可脱氢。



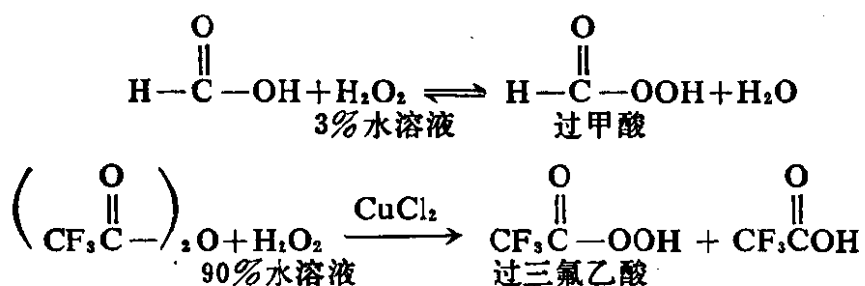
硫和硒也用于类似的脱氢反应，它们分别还原为硫化氢和硒化氢。丁烯在金属氧化物的催化剂上脱氢为丁二烯〔见 5.3 节方程(3)〕，正庚烷可以脱氢环化为甲苯(7.3 节)。这些脱氢反应的产物可以容易地从能量上根据在每一种情况下这些产物具有较大的热力学稳定性来加以解释。

将甲烷和其它烷烃氧化以生成有用的中间产物，只是在最近才变得切实可行。获得烷烃氧化产物的一个间接途径是经过卤化(第八章)，随后将烷基卤水解为醇(第九章)。在控制的条件下醇可以进一步氧化为烃类的其它中间氧化形式。因为这些反应在前面已经提出(第九章)，所以，除非需要说明特殊问题在这里一般不再重复。

19.2-2 烃在派(π)键上的氧化 和在西格玛(σ)键上一样,氧化作用也可由氧化剂在派(π)键上的进攻所引起。虽然烯烃中的 π 键对离子试剂的作用比 σ 键更活泼,但是某些氧化剂氧化 σ 键非常具有选择性。另外的试剂有选择地进攻 π 键(5.4-2节)。实现对烯烃的顺式加成的一个试剂是四氧化锇;但是因为这个试剂很毒,所以这个方法既贵又危险。



过氧酸是将烯烃转变为环氧化物和乙二醇衍生物的特别有用的一组氧化剂。这些化合物的特征是含有过氧键,可以看作过氧化氢的衍生物。过氧酸通常可以通过加过氧化氢于过量的酸中或借酸酐同过氧化氢的反应来制备。



过氧酸放置时会失氧;过甲酸必须在制备后立即使用。过醋酸是由空气氧化乙醛制得。

