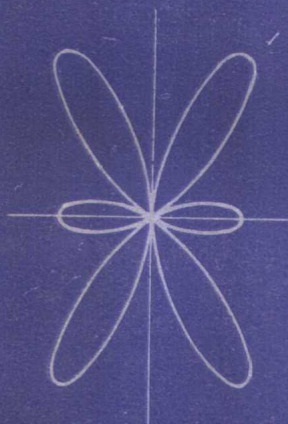


有机反应与 轨道对称性

[英] T.L. 吉尔克里斯特 R.C. 斯托尔 著

张永敏 译 吴钧和 校



上海科学技术出版社

有机反应与轨道对称性

〔英〕 T.L. 吉尔克里斯特 著
R. C. 斯托尔

张永敏 译
吴钩 和 校

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书以轨道对称性守恒原理的现代机理观点阐述了有机化学中的协同反应,并全面地介绍了协同反应理论的各种处理方法。本书引用和总结了大量的参考文献,对于环加成反应和 σ 迁移反应等作了详尽的综述,而且适当地描述了建立反应机理的近代实验方法,强调了分步反应和协同反应之间的区别。

本书可供高等院校化学专业师生、从事有机化学、物理化学的科技人员参考。

有机反应与轨道对称性

[英] T. L. 吉尔克里斯特 著
R. C. 斯托尔

张永敏 译

吴钧和 校

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

总发行所上海发行所发行 无锡春远印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 9.125 字数 204,300

1981年8月第1版 1981年8月第1次印刷

印数 1—7,000

统一书号 13119·928 定价(科五) 0.95 元

序 言

R. B. Woodward 和 R. Hoffmann 将轨道对称性概念应用到有机化学中, 已表明是一个重大的理论上的进展, 它成功地把有机化学中的不同领域汇集在一起并从理论上予以解释。特别是它为环加成和分子重排提供了处理这些反应的统一机理的基础; 部分地由于这新理论的促进, 这些反应的重要性现在才恰如其分地被人们所认识。由于历史上的原因, 这些反应在大学教科书中未曾充分获得与它们的重要性相称的重视。现在, 轨道对称性控制的概念已很好地建立, 因此在现代机理的范围内来介绍这些反应的论述似乎是适合的。

本书的主要部分(从第3章到第7章)致力于重排反应和环加成反应的描述。目的是说明反应的范围和合成上的用途以及讨论它们的机理。第1章介绍了上述反应的机理类型和建立机理的有效实验方法, 尤其是强调了分步过程和协同过程之间的重要区别。第1章的处理是基础性的和描述性的, 目的是简要地修订某些术语和概念, 它们将始终用于本书的其余部分。第2章比较了协同反应理论的各种处理方法。在简短的最后一章中(第8章)我们探讨了理论扩大到其他类型协同过程的可能性。本书对加热引起的反应比光化学反应和催化反应处理得更为详尽, 因为对后两者的理论应用, 至今还不很成熟。

每章后面都列有参考文献, 包括有关的综述和重要的原

始文献以及自从综述出版以后出现的工作。

(下略)

T. L. Gilchrist

R. C. Storr

1971年8月

目 录

序言

第一章	反应机理的研究和分类	1
第二章	协同反应的理论	25
第三章	电环化反应	51
第四章	环加成: 导言	77
第五章	包含六个电子的环加成和消除反应	94
第六章	其他环加成	149
第七章	σ 迁移重排	218
第八章	取代、加成和消除	272

反应机理的研究和分类

有机化学家们在最近五十年内对反应机理的研究，为有机反应提供了一幅令人满意和条理清晰的图景。随着机理概念的发展，人们认识到有离子型和游离基型两大类反应。一系列的实际试验能用来研究机理；例如，改变溶剂或取代基对于反应速度的影响以及反应中间体的捕集。许多反应可以确信无疑地以此为根据分成离子型过程或游离基型过程。尚有第三类反应不能归入在这种分类范围之内，因为它们看来对机理的一般试验是不灵敏的；它们好象没有中间体步骤而是通过一个四、或六中心环状的过渡状态使电子得到重新组合而进行的。因此，把它们列为协同（一步）过程一类。

自从 1965 年以来，Woodward 和 Hoffmann 用轨道对称性原理发展了协同反应的普遍理论^[1]。这个理论使我们能预测到何时一个协同反应在能量上大概是可实行的。这对于许多反应——特别是明显地包含环状过渡状态的那类反应——的重新研究和重新解释起到了促进作用。这个新理论强调分步过程和协同过程之间的区别，所以紧要的是考察能用于区别它们之间的判断标准。本章的目的是描述这些判断标准。在这以前先讲一下化学反应能量学的简短概要。

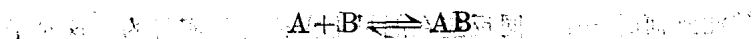
1.1 反应速度和平衡^[2, 4]

在决定一个分子的热力学稳定性时，有两个因素是重要的：由原子间键的形成而引起的稳定能和由于在分子结构内

原子受到约束并丧失自由度而引起的非稳定能。包含这两个因素的热力学函数是自由能(G)，现在国际单位制中称为吉氏函数(Gibbs 函数)。自由能是控制所有反应的可行性和速度的基本量。

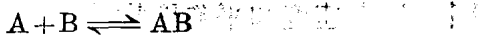
在一个化学体系中，反应物一般具有比产物更高的自由能，则正反应在理论上能自动地进行。如果产物具有比反应物更高的自由能，那末，为了使正反应能进行，就必须从外界供给能量。然而，即使反应物的自由能比产物的高时，正反应也难以自动进行，而是以有限的速度——即除了在高温下，可能以非常慢的速度进行。在理论上为了试图解释这一点，使用了这么一个概念：必须克服一个能垒。

凡是一个反应，总是有某些键的逐渐断开和/或另一些键的形成。按照过渡状态理论，反应进程可认为是一个结构和另一个结构之间平衡的无限系列。在反应历程中，具有最高自由能的结构称为过渡状态或活化络合物。虽然从反应物到产物有无数的途径，我们仅仅关心其中那具有最低能量者——所谓反应纵切面图。对于简单反应



在这一过程中的自由能可用图 1.1 表示：自由能作为反应坐标的函数来表示。这是一种不太严格的表示法，它表示从反应物到产物的变化进程。如例所示，它可以是 A—B 键的长度。

对于任何可逆反应，平衡常数 K 取决于反应物和产物之间自由能的差 ΔG 。对于体系：



$$K = \frac{[AB]}{[A][B]}$$

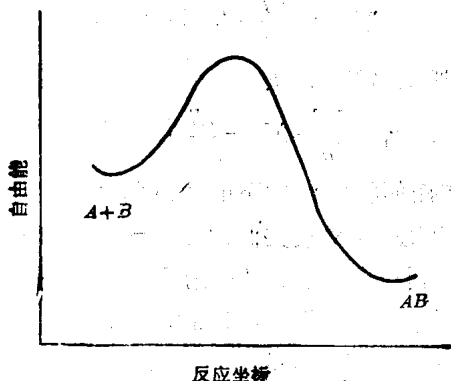


图 1.1

和
$$\Delta G = -RT \ln K = -RT \ln \frac{[AB]}{[A][B]}$$

因此在平衡时，产物和反应物的相对比例取决于它们自由能的差。

过渡状态理论也使得反应速度与自由能的差联系起来。理论假定反应物 $A+B$ 与活化络合物 $A \cdots B$ 之间存在着平衡。因此，活化络合物的浓度取决于反应物与过渡状态之间的自由能的差 ΔG^* 。 ΔG^* 称为活化自由能，因为它是发生反应所必须克服的自由能垒。在过渡状态理论中，进一步假设所有活化络合物以同样的速度分解。统计的论证显示那假设是合理的：设 kT/h 为分解的速度常数 (k = 玻耳兹曼常数； h = 普朗克常数)。正反应 $A+B \longrightarrow AB$ 的速度为：

$$\frac{akT}{h} [A \cdots B]$$

式中 a 是过渡到产物的活化络合物的分数；假定为接近 1。令

$$K^* = \frac{[A \cdots B]}{[A][B]}$$

这项变为:
$$\text{速度} = \frac{kT}{h} \cdot K^+ [A] [B]$$

因此, 反应的速度常数 k_r 为:

$$k_r = \frac{kT}{h} \cdot K^+ = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\Delta G^+ / RT}$$

从而, 在任何特定温度下的速度常数决定于活化自由能 ΔG^+ 。逆反应的速度常数类似地取决于产物和过渡状态之间自由能的差。到目前为止, 只讨论了可逆反应。但事实上在实验中并不是所有反应都是可逆的。一个不可逆反应, 它的逆反应的 ΔG^+ 较之正反应的 ΔG^+ 为大, 所以同正反应的速度相比较, 逆反应的速度可以忽略不计。

将 ΔG^+ 分成其组分热函(ΔH^+)和熵(ΔS^+)两个因素是有用的:

$$\Delta G^+ = \Delta H^+ - T\Delta S^+$$

热函主要表示键能, 而熵反映体系的有序性, 所以 ΔH^+ 和 ΔS^+ 更能揭示过渡状态的本质。一个反应的能垒作为两种因素结合的设想, 是从另一个对反应速度理论在形象上更简单地处理——碰撞理论——自然地推导出来的。这假定只有一部分的分子以足够的能量碰撞而克服了过渡状态的能垒才能起反应 (ΔH 项), 即使足够能量的碰撞也只有当碰撞的分子为正确排列时 (ΔS 项) 才能导致反应。

在几种不同温度下, 通过测定反应速度常数可以得到 ΔH^+ 、 ΔS^+ 和 ΔG^+ 的实验值。阿累尼乌斯(Arrhenius)方程式:

$$k_r = Ae^{-E_a/RT} \quad (k_r = \text{速度常数})$$

是速度常数和温度之间的一种经验关系, 它适合于绝大多数反应。 A 和 E_a 是常数, 它们作为一级近似来说, 是与温度无关的。 E_a 称为阿累尼乌斯活化能, 而 A 为指数前因子。对于

溶液中的反应可表示为:

$$\Delta H^{\ddagger} = E_a - RT$$

对于气相反应

$$\Delta H^{\ddagger} = E_a - nRT \quad (n = \text{摩尔数})$$

在室温下, RT 约为 $0.6 \text{ 千卡} \cdot \text{摩尔}^{-1}$ ($2.5 \text{ 千焦耳} \cdot \text{摩尔}^{-1}$) 所以 E_a 值与 $\Delta H^{\ddagger}$ 值相差是小的。

鉴于 $\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$, 从过渡状态理论推导的反应速度常数的表示式:

$$k_r = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT}$$

能重写成与经验的阿累尼乌斯方程式非常相似的形式:

$$k_r = \left(\frac{kT}{h} \cdot e^{\Delta S^{\ddagger}/R} \right) e^{-E_a/RT}$$

括弧中的表示式与指数前因子 A 相当。从而, $\Delta H^{\ddagger}$ 和 $\Delta S^{\ddagger}$ 可分别从 E_a 和 A 的实验测定得到。

1.2 协同反应和分步反应

那些有一个以上的键断裂或键形成的反应可分为两类。第一类是在反应中所有键的形成和断裂过程同时发生, 因此反应物没有通过中间体阶段而一步转化为产物, 由于键的变化协同地发生或同时间内在一个以上的中心发生, 这样的反应称为协同反应或多中心反应。这种过程的能量曲线如图 1.1 所示; 它只包含一个能垒和一个过渡状态。

第二类反应是反应中键的形成和断裂过程相继地发生的, 因此包含一个或更多的中间体。这些中间体也许是稳定的分子而能分离出来, 或仅仅只是瞬间存在的很活泼的中间体。在反应中, 若中间体是稳定的分子, 那末经常能方便地把整个过程看成为两个或更多的连续的协同反应。在反应中,

若中间体是不稳定的，则此过程一般被认为是以分步形式进行的一个反应。这个区别完全是任意作出的，并且也是很方便的。

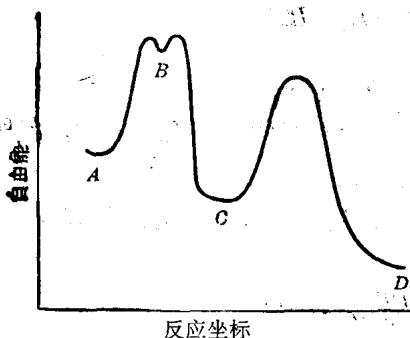


图 1.2

一个简单的分步反应的能量曲线如图 1.2 所示。在这样的反应中，从 A 通过一个不稳定的中间体 B 而生成 C。B 具有独立的但短促的寿命。B 是不稳定的，

事实上它处于一个浅的能凹。为了过渡到产物或回复到反应物，它只需克服一个小的能垒。这种中间体越稳定，则能凹越深。C 是相对地稳定的而处于一个深的能凹。

虽然 C 是第一个可分离的生成物，在反应条件下它可进一步过渡到更稳定的 D。C 被称为 A 的反应动力学控制的产物。D 是体系达到平衡后分离得到的产物，它被称为热力学控制的产物。这是我们经常遇到的动力学控制和热力学控制的典型情况。

动力学和热力学控制也能在 $Q \rightleftharpoons P \rightleftharpoons R$ 类型的体系中起作用。假如反应 $P \longrightarrow Q$ 和 $P \longrightarrow R$ 具有图 1.3 所示的能量纵切面图，Q 比 R 生成得快，因为 Q 的生成能垒比 R 的低。可是，如果反应体系达到热力学平衡，产物 Q 和 R 的比例将由它们的相对自由能决定，而 R 将占优势。在这类情况中，Q 是动力学控制产物而 R 是热力学控制产物。

如果一个反应是可逆的，而且有一条特定的路线——它从能量上来说是反应物转为产物的最有利途径，则对于逆反

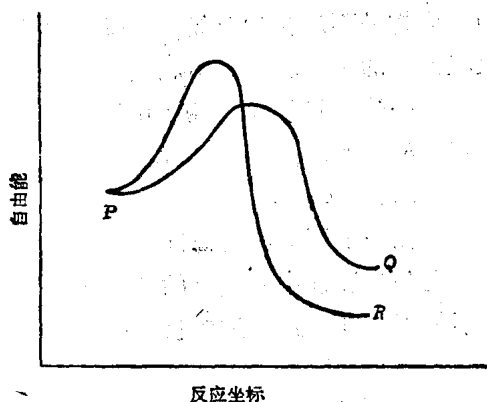
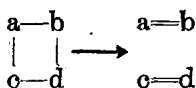


图 1.3

应,最低能量途径将是沿着与正反应相同的路线,但所有成键和断键过程却与正反应的相反。因此,正反应和逆反应将通过同一的过渡状态,并将包含同样的机理。这就是微观可逆性原理。

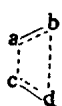
本书自始至终涉及到环状结构的生成或裂解或至少在形式上包含一个环状过渡状态的反应。根据假设的碎裂反应能够方便地讨论这些反应发生时所经历的最可能的机理:



协同机理 在协同的碎裂反应中, $\text{a}-\text{o}$ 键的断裂与 $\text{b}-\text{d}$ 键的断裂是双双相联,互相依赖的,因此两个过程都在同一时间内进行。整个反应不包含中间体而能量纵切面图就如图 1.1 中所示的类型。只有一个能垒,其过渡状态中两个 σ 键都是部分地断开,而在 $\text{a}=\text{b}$ 和 $\text{o}=\text{d}$ 中新的 π 键部分地生成。

两个 σ 键可以同时,而且极其正确地以同样的速度断裂。然而,我们可以合理地推想到两个键也能以不同的速度断裂,

特别是当反应物是不对称的时候。在后一种情况下，那两个键在过渡状态中的断裂程度各不相同。可是，不管过渡状态是怎样地倾向一边，只要 $a-c$ 键的断裂与 $b-d$ 键的断裂是



双双相关的，并且被后者所控制的话，则这过程仍是协同的(图 1.4)。

在一个不对称的协同过程中，过渡状态具有在图 1.4 真正分步过程中所包含的中间体的某些特征：形成两个键的不相等速度导致在过渡状态中出现偶极特征或双游离基特征。

Woodward 和 Hoffmann^[1] 曾引入周环反应这个名词来概括那些包含环状过渡状态的所有协同反应，并下定义如下：“周环反应是在反应中，有关成键的所有的一级变化均协同地发生于一个封闭曲线内”。

分步机理 $a-c$ 键和 $b-d$ 键可能以两个相继而又独立的步骤断裂。反应包含只有其中的一个 σ 键断裂的中间体。能量的纵切面图如图 1.5 所示，它有两个过渡状态。

键的分步断裂和形成能用实验测定 (§ 1.3)。中间体可

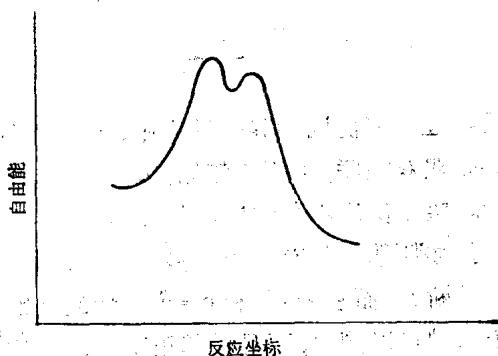
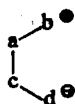


图 1.5

分为两种类型：一种是高度极性的和另一种基本上是非极性的。第一种类型正规地看作为两性离子，它带有正电荷和负电荷；第二种类型为双游离基。



两性离子——正如碎裂反应中所示，一个两性离子是由其中的一个键的异裂引起的。如果两性离子中的电荷被诱导效应或共轭效应所稳定，那末，这样的过程是可行的。两性离子的解体并重新形成 b—d 键，则回复到起始物质。两性离子尚有其他反应途径；a—c 键也许可以裂开或两性离子可能与其他存在的反应物作用。在重新闭环或裂解之前，中间体内 a—b, a—c 或 c—d 键的键旋转可能发生。就是这些竞争过程的实验上的观察，使得反应能检定为分步的。双游离基——如果 b—d 键均裂，则导致为双游离基中间体。如果结构中分开的单游离基被离域作用所稳定，这样的过程是有利的。随着中心 b 和中心 d 的间隔增加，电子之间的关联作用就降低。当间隔足够大到某一点时，那类状态与其说是振动着的激发的环，倒不如认为是一个双游离基更恰当些。反之，只有当构象的改变使 b 和 d 处在成键的距离内时，一个双游离基 $\cdot b-a-c-d \cdot$ 才变为相当于一个振动着的激发的环。因此，双游离基是一个独立的中间体；它或重新闭合，或以 a—c 键的断开而裂解。这两个过程竞争于键旋转之中。

如果在双游离基中带有未配对电子的中心原子充分地分开(例如，以长碳链分开)，那末它们之间的相互作用是极小的，并且可把每一个那样的中心原子当作具有独立的单游离基功能。一般来说，中心原子在分子内的相互接近足以阻断

它们作为各别的化学单体的反应。

电子自旋的概念已证明对有机化学家非常有用，在双游离基中未配对电子的相对自旋问题是经常提到的。如果在两个游离基中心之间的间隔是小的，而不是很大的话，这是合理的。假如电子的自旋是相反的，这种游离基称为单线态。假如自旋是平行的，则称为三线态。当 $b-d$ 键断开时，电子最初具有反平行的自旋。因此游离基应作为单线态而产生。然而，这个单线态可能不是中间体的基态。双游离基的结构和活性之间的关系是相当复杂的，进一步的讨论将推迟到 § 6.3。

光化学反应^[3] 在光化学反应中，反应物吸收辐射（一般为紫外线），引起电子激发到较高的空轨道。最常见的是孤对电子或 π 电子跃迁到低位的 π^* 反键轨道上。 σ 电子受约束较紧，较不易被激发。因为光量子的能量是以 $E=h\nu$ 表示，所以可用光的波长控制过渡状态的类型。

在激发步骤中，电子保持着自旋并跃迁到一个单线激发态。较高能量的激发态迅速衰退到最低激发的单线态。这种单线态可能进行化学反应或可能放出光量子而回复到基态并伴有光的发射（荧光）。单线激发态分子也可能进行体系间窜越和自旋转化，得到较低能量的三线态。这种三线态可能再次进行化学反应，它似乎与那些单线态的反应完全不同，或者，它可能回复到基态并伴有光的发射（磷光）。由于这包含自旋转化，因此是一个禁阻过程，比激发的单线态的分解发生得更慢。激发的单线态的寿命是很短的，这是因为光的发射和体系间窜越都是快速的（这些过程的速度常数数量级分别为 $10^7-10^8 s^{-1}$ 和 $10^8-10^{10} s^{-1}$ 并由此分别得出其寿命为 $10^{-7}-10^{-8} s$ 和 $10^{-8}-10^{-10} s$ ）。最低的三线态则具有较长的寿命（ $\sim 10^{-3} s$ ）。这样，分子内光化学反应可能包含单线态，

但是分子和分子之间的光化学反应更可能是包含三线态的,因为体系间窜越在与分子间碰撞相竞争的过程中占了上风。

单线激发态和三线激发态的分子都可能通过分子间转移到其他分子而失去它们的能量。这种过程的类型被利用在光敏化反应中,在那里,反应物分子不是被光的直接吸收所激发的,而是通过来自光敏剂的能量转移来激发的。光敏剂分子吸收了光再把能量转移给反应物,如果后者具有一个可用的较低位激发态的话。假如光敏剂是从一个单线态转移它的能量,则产生一个单线激发态的反应物。如果被激发的光敏剂进行体系间窜越而变为它的三线态,然后转移它的能量,则产生一个三线态反应物分子。

其他过程也是可能的。例如,在单线态氧的生成中,三线态*+三线态 $\rightarrow$ 单线态*+单线态。这样,化学家通过审慎选择反应的条件,便可对那些涉及光化学过程的激发态之类的特性予以卓有成效的控制。

1.3 机理的实验研究^[2,4]

在任何机理研究中,第一步是测定全部的反应物和产物是什么。这似乎是显而易见的,但对所有产物的不完全了解经常妨碍了研究,从而导致对机理的错误结论。少量副产物有时能为可能机理提供线索。

必须证实观察到的产物是在我们所研究的反应中实际生成的而不是在某些后继的步骤中生成的。因此,必须知道是动力学控制还是热力学控制在起作用。必须知道特定原子在反应中的命运。通常从反应物中和产物中取代基的相对位置来看,那是很明显的。但在难以辨别的场合下,原子可以用同位素来标记。必须知道反应物和产物的详细的立体化学。