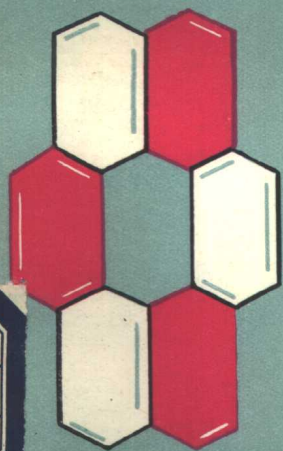


物理有机化学

基础研究



WULI
YOUJIHUA XUE
JICHUYANJIU

上海科学技术文献出版社

21.16

物理有机化学基础研究

*

上海科学技术文献出版社出版

(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行

上海市印刷三厂印刷

*

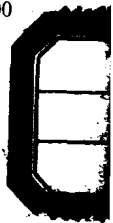
开本 787×1092 1/32 印张 3.375 字数 80,000

1980年2月第1版 1980年2月第1次印刷

印数: 1—15,800

书号: 13192·3 定价: 0.45 元

《科技新书目》139—96



前 言

本书是 1978 年美国化学家访华代表团 R. Breslow 教授赠给中国科学院上海有机化学研究所的。原书名为《Workshop On Fundamental Research In Physical Organic Chemistry》。全书由美国二十六位著名的物理有机化学家执笔，扼要地介绍了物理有机化学的历史和现状，对发展前景也作了一些预测。除物理有机化学本身外，本书的最后两章，还典型地介绍了物理有机化学基础理论与其他学科及生产实践的关系。我们认为这些材料对我国开展物理有机化学的研究工作有一定的价值，特译出供领导、科研工作者、教师及学生作参考。

全书译成后，谨请中国科学院上海有机化学研究所蒋锡夔、上海医学工业研究院朱善钧两同志审校，特此表示感谢。

译 者

1979 年 3 月

FBP/08

目 录

一、引言.....	1
二、有机反应中间体和过渡态.....	6
三、理论.....	24
四、用物理方法对物质和过程进行特性鉴别.....	31
五、介质效应和有机分子的内在性质.....	39
六、有机分子激发态的研究.....	50
七、新的分子体系.....	60
八、一定结构环境中的有机反应性.....	70
九、物理有机化学与有机金属化学交界的区域.....	77
十、物理有机化学与生物化学交界的区域.....	88
十一、物理有机化学与工业化学交界的区域.....	101

一、引言

人类知识活动的每个领域都能从周期性的重新审查和评价中得到益处。通常，一个领域内的积极参与者总是致力于开拓他们所追求的未知境界；然而，他们也有必要回过头来对整个工作进行分析，这次物理有机化学讨论会就是为了作出这样的评价而召开的。

活跃在物理有机化学领域中的二十六位美国研究工作者，于1976年6月19日至21日，聚集在弗吉尼亚州沃伦顿市，对这个领域进行了回顾、分析。会议由国家科学基金会发起，它还派了观察员参加。这份报告除了叙述这个丰富多采的研究领域中的各种活动和它们之间的关系外，还提出了当前和今后工作的研究方向。

新近，物理有机化学家对自身工作的看法发生了若干显著的变化，这样便产生了重新评价的需要。在1940年前后，出现了第一个结构和反应性之间的定量关系式之后，进展十分迅速，现在，物理有机化学已经成为一门将合成化学与特殊的物理技术(如同位素标记、动力学和立体化学)相结合的，以解决一些特殊问题的学科了。这些问题通常包括：重要有机反应中出现的短寿命和高活性中间体的研究；受物结构和分子环境的改变对这些中间体的化学行为的影响的研究等等。尽管此领域中有些研究小组并不完全受上述框框的约束(如发展新的仪器方法、合成和研究高张力的或离域化分子等方面)；但是，一般说来，他们对短寿命中间体和过渡态的共同兴趣，是物理有机化学中各

方面互相连贯起来的概念上的线索。然而,从 1965 年以来,这一领域变得更加多样化和庞杂化了。曾有一度,其中的大部分成员可以区分为碳阳离子化学家、碳宾化学家、双自由基化学家等等。现在,同是这些科学家,却有许多人对更广泛的化学体系提出了“物理有机”课题。因而,对该领域以外的观察者(甚至包括专业技术人员如其他的化学家,或年青的刚进入此领域的科学家)来说,要从中找出梗概性的研究线索,变得愈来愈困难。

物理有机化学讨论会的宗旨之一,是明确地为在该领域内从事工作的人们提供共同的科学设想和兴趣。广义地讲,是对有机物质的物理和化学性质的系统研究。就这些研究中所用的方法而言,在很多情况下,物理有机化学的研究包含着复杂的物理仪器、技术及理论的发展和改进。新分子的合成也是物理有机化学方法的一个基本部分,这些新分子是为了有助于某些特殊问题的解决而专门设计的。因此,这一领域中所用的方法,可以说是物理化学和合成化学的结合。

物理有机化学家所提出的问题的类型,也和其他领域不同。但与物理化学家、合成化学家有某些共同之处。与前者的共同点是寻找分子性质和反应途径的详尽理论;与后者的共同点是探求由分子结构上的特殊性而带来的分子性质的特殊性。化学物质的结构与它们的性质及反应关系这样一个相关性的问题,是这一领域的本质性的特征。

本报告以下各章节中,将讨论上述方法和问题;探讨适用于各种化学体系的特定的办法;预测研究工作的发展前景。为了便于在会上对这些专题进行讨论,我们将与会人员分成十个小组,要求每一个小组对某一领域的研究现状和未解决的问题作出评价,并写出结论报告(草案)。我们对每一篇都作了讨论,作为一个整体,对十个小组所写的初稿进行了审查,审查的修改意

见都吸收在第二稿中,最后,责成执行委员会加以编辑定稿。

必须指出,无论在选择讨论会的参加对象,或是在各章中列举说明性的化学例子时,我们都不曾有包罗万象的意图。与会者是由执行委员会按照他们对本讨论所作贡献的潜在力量而定,不是从他们在科学界的名声而进行选择。委员会还考虑到吸收相当数量的这一领域中的青年工作者参加。在讨论各方面的发展时,我们认为有必要引用一些特定的化学反应作为例证,但在定稿时以简要、精炼作为重要前提,为此,在引用例证时,不能有网罗无遗的要求。在引用某些与工作有关的例子时,虽然其他的例子也同样可以用,但难免会出现为某些与会人员最熟悉的例子。由于这些原因,决定在报告中不引特定的参考文献。因此,没有提某一特定的研究方面,并不意味着它们没有价值或不够重要。

第二章中集中讨论活泼中间体和过渡态的研究工作,它们是物理有机化学中的重要环节,该章中拓述了关于活泼自由基、离子和其他不稳定物种的研究的良好前景。在关于过渡态的一节中,指出了需要有一些办法来定性地了解协同反应的动态学,也指出了可能需要有新的概念,特别是关于短寿命中间体可能在未达到热平衡前便参与进一步反应的那些情况。

第三章讨论了理论方法的发展以及它们在复杂有机体系中的应用。这方面不仅包括通常认为有需要发展的可靠的量子力学工具,而且还指明应用拓扑学和图论的可能性。如前面关于活泼中间体一节那样,也特别提到了化学物理学家和有机化学家日益感兴趣的动态学课题。

有关物理方法的那一章,详述了物理有机化学进入光谱学领域的情况,后者曾一度是物理学家的活动范围。该章中还讨论了新出现的物理技术在有机体系中的应用。这里提出了这样的

看法,以往着重把物理方法用于测定稳定分子结构的做法,将愈来愈多地被直接观察反应过程的方法所补充。在有关介质效应的那一章中,侧重点放在气相中得到的数据与溶液中对分子及其反应所得的数据之间的定量关系上。

有关激发态过程的章节,不仅讨论了活跃的光化学领域,还讨论了有更高能态参与的非光化学过程。把光化学用作在低温下发生很活泼物种的手段,是近年来的重要进展之一。这一章还指出,为了更好地弄明白激发态化学和基态化学之间的关系,特别是具有实用意义的领域如化学荧光方面,有进一步发展激发态的结构及其相互转换理论的必要。

在有关新分子体系一章中,讨论了还未经制备或研究过的具有显著变形(或含有较高能量的其他类型)的一些分子。这章中还指出了人们对不寻常或复杂类型分子体系的日益增长的兴趣,如五价碳阳离子、超强酸和超强碱体系、振荡反应、“离子包装体”(ionophores)和其他宿主-客体系以及高导电性的有机物质等等。这一章还提出,今后数年内需要对多种多样原子、分子的较大集合体,以及这些集合体在设计特殊催化体系中的潜在用途进行研究。物理有机化学家对新的和不寻常的化学体系的日益增长的兴趣,在关于具有一定结构的环境中的有机反应性章节中也有些提及。该章中还讨论了有关多相体系、夹层物(intercalates)和包结物(clathrates)、固晶和液晶、基架(matrices)、胶团(micelles)和双分子层化学的最近进展。这些研究工作表明:我们最终将能了解和利用聚集体分子间的相互作用力,如以往我们在分子内相互作用力方面已经做到的那样。

某些所谓“交界”区域的化学领域已经成为物理有机化学家的主要研究领域。有两章专门讨论金属有机化学和生物有机化学。在这些个别领域中,都有这样的情况,即由物理有机化学家

提出的问题有利于促进这一领域的发展。我们鼓励人们把上述知识与合理的合成方法结合起来，模拟并改进过去自然界所赋予我们的以及我们自己找到的各种催化剂。最后，本报告还包括了关于物理有机和工业化学之间的交界区域的内容，这既因为物理有机化学的研究结果有重大的实际意义，也因为有大量经过训练的物理有机化学家目前正在工业部门工作，工业部门和院校中物理有机化学家间的相互影响正在增长，该章中讨论了促进这种相互影响的一些问题。

我们希望本报告将激励学生和研究工作者承担起某些挑战性的研究课题。相信将会有人乐于思考在这里还没有预见到的一些问题，从而将本领域导入非预期的方向。最后，希望所有的读者同意我们热忱的评价——物理有机化学是一个富有生命力的和激动人心的领域。它将在了解化学世界，以及运用这些知识造福于人类的能力方面，继续作出重大的贡献。

(徐元耀 译)

二、有机反应中间体和过渡态

1. 引言

物理有机化学研究的中心内容是详细地了解和预测有机化学反应的本质。这些工作主要集中在活泼中间体的鉴定和过渡态结构的说明上。

本章中我们将首先讨论有机化学中的活泼中间体，接着叙述在没有明显形成中间体的情况下进行的反应。本章的结尾部分，叙述了有机氧化和还原反应以及过渡态理论等内容。

2. 现状和发展趋势

1) 反应中间体

(1) 自由基

将有机自由基作为转瞬即逝的反应中间体来研究，至今已有半个世纪以上的历史了。这方面的早期努力，是致力于分离各个物种以及寻找典型自由基的特征性反应。从三十年代后期到四十年代后期这阶段中，这种活动特别频繁。第二次世界大战期间，熟悉机理和物理的有机化学家，在发展烯类聚合和合成橡胶方面取得了很大的成绩。这方面的研究，在战后仍相当活跃，对自由基对的行为和生成自由基的新方法也予以特别重视。

新技术、新仪器的进展已在自由基的近期研究中处于主导

地位。通过电子自旋共振对自由基进行直接观察,已有可能进行完全新型的实验,如在固定体系和稳定态体系中测定绝对反应速率,以及进行结构和构象的分析等等。

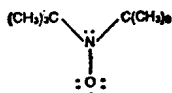
自由基的氧化和还原特性的研究很重要(例如通过电化学方法或离子化技术如光电子谱)。由于自由基的生成热往往是已知的或可以准确地估算的,因而,这些研究工作可以用来确定离子性物种的生成热。这种知识对了解液相或气相中的离子反应具有重大意义。同样,自由基热化学的应用,对确定在热反应过程中可能出现的各物种能量,也是十分重要的。热化学-动力学方法的简易预见,使此领域继续具有影响力。

化学诱导动态核极化(CIDNP)的发现过程,以及对这种现象的理论基础的精心探讨将在后面的章节中加以叙述。这项值得注意的技术可用来描述双生自由基对的自旋状态、来源和反应经过,以及它们转变为产物的历程。这一技术,在通常的自由基研究技术不能适用的情况下特别有价值。CIDNP 具有不寻常的高灵敏度,目前还未得到充分利用。

离子自由基的重要性在继续增长。用电子自旋共振谱(ESR)方法,可得到芳香族化合物的重要结构信息,它也是 π 电子理论的有效检验。某些类型的阴离子自由基也已成为研究结构和分子间相互作用的探索工具,在这方面,电化学方法是非常有用的。

阴离子自由基在合成上的应用正在显著扩大。Birch 还原和 α 、 β -不饱和羰基体系的还原是现有的比较成熟的应用事例。阴离子自由基在脂肪族和芳香族取代反应中作为中间体存在的问题,是一个在理论上具有挑战性和在合成上具有可能性的领域。这些反应具有亲核取代反应的特征,但有不少反应实际上是通过自由基链锁反应机理进行的。

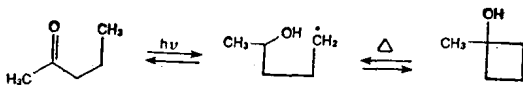
最近,已经发展了能在通常的实验室条件下,储存和使用新自由基的技术。这些物种,特别是硝酰基 (nitroxyl) 已被用作自旋捕获物、生物化学中的信息基团 (reporter groups) 以及在阐明大的集合体(如膜)的结构时用作自旋标记物。由于这些物质在作为活性自由基的模型和构象分析中的信息基团方面,已经有了一些应用,所以,这一领域将成为物理有机化学家进一步活动的重要阵地。还必须指出: 尽管离子性或电荷转移性集合体已被作为潜在的有机导体而进行大量研究,但是以稳定自由基为基础的集合体却还没有受到与此相当的重视。



二叔丁基硝酰基

(2) 双自由基

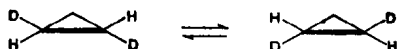
原则上,一个环状键的均裂可以产生一个双自由基(或一个同体离子对),而双自由基则往往被视为脂环化合物的热反应和光化学反应中的活泼中间体。由热化学和光化学法产生的双自由基的一个引人注目的例子,是在光化学 Norrish II 型反应和环丁醇热裂解中,生成羟基取代四次甲基 1, 4-丁烷双自由基。有关的 1, 4-双自由基可以是较大的环系中挤出的小分子〔如从四氢邻二氮杂苯 (tetrahydropyridazines) 中挤出 N_2 〕,也可以从烯烃的环加成中产生。



近来,人们对阐明双自由基的性质作了许多努力。关于单重态双自由基在位能面中是否处于最低位置,还存在着很多争议。

用量子力学来描述这些开壳体系有一定困难。由量子力学计算往往得出重新闭环的能垒很小,从热化学的角度,这是不相符合的,因为由后者得到的过渡态能量超过双自由基能量的计算值。经典做法,曾典型地采用动力学和立体化学技术来研究双自由基的反应。这些间接的方法,提供了很多有关双自由基化学活性的数据,但对它们的结构却只能提供间接的信息。在特殊情况下,可用基架隔离技术来直接观察某些未受牵连的双自由基(如环戊烷-1, 3-双自由基)。不过,这种能直接观察的中间体为数仍然极少,有必要创造出一些新的仪器和基架隔离技术,以改变这一境况。另外,也有必要提高观察被基架隔离的分子之化学反应的能力,以便在光谱可观察的条件下研究分子的行为,这对证明同一物种是否作为中间体存在于高温化学反应之中,能提供有效的检验。

双自由基反应的研究工作,往往跟协同反应和周环反应的研究融合在一起(见下章)。现已逐渐弄清,尽管在许多反应中,双自由基在能量上是引人注目的假设性中间体,可是,如果离开了在自由基中心之间存在着某种“联系”的假设,它们的化学和立体化学行为就无法得到合理的解释。例如,在三次甲基环丙烷热立体变位(thermal stereomutation)反应中,假设性双自由基中间体——三次甲基的两个 CH_2 基团是成对地同步旋转,而不是单独地或无规则地旋转。这种行为,虽然可以从理论上作出预言,然而,使之与热化学角度得的观点相协调却是困难的。对这些原型热重排反应进一步研究的结果,很可能导致反应动态学方面出现一些重要的新见解。

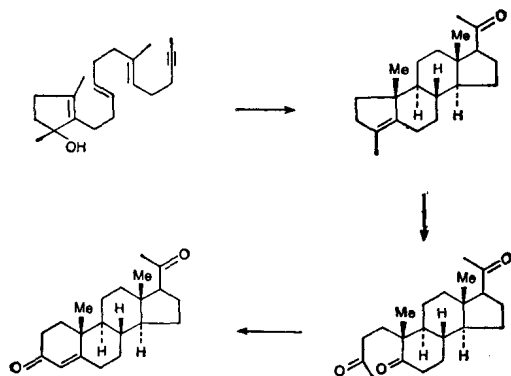


双自由基化学中其他尚未解决的问题,都是环绕着存在相

似能量的二个自旋态的问题上。低能态的鉴定，单重态-三重态裂分程度和态间跃迁速率，目前都还没有得到解决。一个有发展前途的新领域，是双自由基三重态各个组分间反应性差异的测定。

(3) 碳阳离子

碳阳离子化学的起源，可以追溯到萜类化学中所观察到的许多重排反应的原理的研究。这些复杂的异构化反应(现在已知其包含的氢化物及烃基向三价带正电荷的碳原子中心位移)，已为我们了解反应机理打下了部分基础。很难说，在有机化学中是否还会有一个更好的具有预见力的例子(这种预见力可以从深入的机理研究中得出)。以一个多烯烃经过立体专一性的碳阳离子型环化反应，成为孕甾酮和其他甾族化合物的四环型母体为例。



一些重要的工业生产过程，诸如石油精炼、烯烃聚合和芳香族化合物取代反应等等，都为三价带正电荷碳原子的知识的应用提供条件。

虽然要网罗这一领域内的许多活动会超出本文的范围，但

在目前进行的工作中,却有一些特别重要的例子值得专门介绍。如邻基参与的研究;碳阳离子在生物合成中的作用的研究;不饱和离子(如乙烯基(和乙炔基)阳离子)的性质的研究;超强酸介质中稳定离子的新特性及其与溶剂离解生成物种之间的关系的研究和同构重排阳离子(degenerate cation)的研究等等,都是令人瞩目的课题。金属键合的碳阳离子,经过原位进攻的芳香族取代反应,苯鎓离子(benzenium ion)和溶剂化现象等的研究,会进一步推动对碳阳离子的研究,也有助于了解气相中的阳离子和液相中的阳离子之间的关系。碳阳离子结构和热力学性质方面的研究也是极其有用的。有些研究工作已经表明:即使是高稳定化的碳阳离子,也可在控制扩散的过程中与亲核试剂进行反应。总之,这些研究工作的进一步开展,必定会有所发现。

对碳阳离子能量和它们转化为较低氧化态物种的速率的测定,将为我们提供重要的信息。如在前节所述,把碳阳离子和自由基进行相关性研究,必将有助于确定离子性物种的生成热。

无论从碳阳离子的那一个角度来说,有关的带正电荷的物种,都是其中值得提到的一个部分。这样,我们就会发现,氮宾阳离子常常作为中间体而在反应过程中出现,在杂环化合物的生物化学转化中尤其如此;最近的实验还倾向于认为氧宾阳离子(oxenium ion)起着活泼中间体的作用。关于这类物质的化学性质,目前还需要有更多的基础性资料。

最后提一下有关五配位碳阳离子的实验与理论方面所进行过的工作。这些物种,在饱和碳氢化合物直接转化为官能化有机化合物(C-H活化)的反应中都有所涉及,这显然是一个值得重视的情况。

(4) 碳阴离子和叶立德(Ylid)

碳阴离子是最早得到识别的一类活泼中间体,刚开始,它们就成为化学合成中的重要工具。这些物种,最初是以能在水和醇溶剂中存在的相对稳定的钠、钾盐的形式或是以与金属离子配位的金属有机化合物形式出现。最近用诸如二甲基亚砷、氨和环己胺等溶剂,使研究高度碱性的碳阴离子成为可能。

目前,关于碳阴离子的相当大量的研究工作,是致力于能量方面的问题,诸如 pK_a 的测定、反离子 (gegenion) 效应、溶剂间转移自由能等。某些反应中的碳阴离子与质子给予体及其他亲电子性物种的反应速率,已用弛豫动力学和其他快速反应技术进行了测定。动力学和热力学性质之间的关系仍继续受到人们的重视。在了解影响碳阴离子活性的取代基效应方面,已经取得了一些进展,可是在某些体系中观察到的意外情况表明还有更多的工作有待去完成。用于对未溶剂化碳阴离子进行直接结构观察的仪器手段是十分亟需的。还要指出:能对碳阴离子和自由基之间相互关联作出说明的热力学知识是很有用处的。

碳阴离子化学在芳香族体系的取代反应中愈来愈具有重要性。熟悉的例子之一,是亲核试剂对缺电子芳香族体系(如 N-甲基吡啶鎓盐或多硝基芳香化合物)的加成作用。有趣的新的发展继续来自对这些系统的研究,近年来,对高水平热力学研究特别强调,在这些系统的研究中,新发展层出不穷,对芳香族化合物中的金属络合物极易受到亲核性进攻的认识,就是其中一例。

实用碳阴离子化学研究中的新进展是相转移催化技术。这一新技术,使某些高度活泼的碳阴离子反应,能在一个部分含水的体系中进行,某些初步的机理探讨工作已有报道,但对相转移系统的真正了解,还要做大量的工作。

虽然,叶立德不是真正的碳阴离子,但与后者密切相关。叶

立德在化学合成上,新的应用还在不断出现,特别是硫、磷、氮和硒的叶立德。硫胺机理是一个重要的生物学上的例子。结构和机理的研究没有跟上新的发展步伐,对物理有机化学的研究来说,这是一块未开垦的处女地。特别是关于叶立德的结构与其稳定性及反应方式之间的关系,还有更多值得研究的东西。

烯丙基叶立德的 2, 3- σ 迁移重排反应,在化学合成上愈来愈重要,并已有充份了解。但是由非烯丙基的叶立德进行的一些有悠久历史的转化反应,如史蒂文斯(Stevens)和 Meisenheimer 重排,尽管已经作过大量的研究,仍然还是令人迷惑不解。CIDNP 技术通过引入自由对中间体的概念,对弄清这些反应作出了一定贡献。据最近报道,在史蒂文斯重排中,自由基对的产生与禁阻的协同反应相互竞争,这一令人非解的结果,表明对叶立德重排机理还有必要作进一步的探索。

(5) 碳宾、氮宾和有关物种

承认有机化学中有三价碳反应中间体的存在,给我们提出了一个新的问题,即从碳原子上移除一些配位基,也许有可能产生活泼性更强的物种。五十年代,已经取得了碳宾短暂存在的有说服力的证据,从那时以来,已经积累了许多关于这些物种的结构和反应性的资料。

在此领域中,当前最重要的问题,从哲理上说是与双自由基的情况颇为相似。例如,测定碳宾和双自由基中单重态-三重态能量裂分,就是一个极为引人注目的问题。的确,直到最近才确定 CH_2 母体 S-T 能量裂分为 19 千卡/克分子,这在理论上是十分惊奇的。

由于许多碳宾(与双自由基不同)是不能进行分子内分解的,所以曾用低温基架隔离技术来观察大量的碳宾。通过这些工作得到了许多有关结构的资料,但如少数经直接研究的双自