

[日] 井本稔 著

理论有机化学解说

孙登甲 译

高等教育出版社

理论有机化学解说

[日] 井本 稔 著
孙 登 甲 译

高等教育出版社

理论有机化学解说

[日] 井本 稔 著

孙 登 甲 译

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北香河印刷厂印装

*

开本 350×1163 1/32 印张 12.25 字数 295,000

1985年7月第1版 1985年7月第1次印刷

印数 00,001—8,300

书号 13010·0971 定价 3.10 元

译者前言

本书作者井本稔为日本大阪市立大学名誉教授,现为关西大学教授,曾任前日本化学会会长,长期从事合成高分子化学研究,在分子、理论有机化学等方面发表过很多论文,并出版过很多著作。

本书取材新颖,内容丰富,具有特色。为了便于教师讲解和学生自学,作者在编写上采用了从易到难,逐步累积、提高的方式。在前十三章中,作者在扼要介绍基本有机化合物、天然有机化合物、合成高分子有机化合物的结构、反应和应用的同时,重点地论述了理论有机的基本理论、基本概念和有关反应历程。继而在此基础上,从第14章起分别设专章系统而全面地讲解各种反应历程,而对不适于在正文中讲述的内容,最后用补遗方式加以补充说明。在叙述过程中,作者善于从学生已知的、熟习的和日常耳闻目睹的事实出发,唤起学习兴趣,然后用现代理论深入浅出地详加论述。在讲清概念和反应历程的来龙去脉并得出结论后,又及时提出问题或布置习题,启发独立思考,以求加深理解。在讲解中,还注重突出重点和前后联系,用后面的内容进一步解释和复习前面的概念和反应。总之,在细致而具体的叙述,广泛而恰当地联系实际等方面,作者都作了精心的考虑和努力。

在翻译过程中,译者力求译文通顺并符合原意。人名、地名、学校名仍按原书用英文。对于目前尚无译名的新名词和术语(包括德文术语),则在脚注加注原文。

原书写错和印错的地方,译文中作了改正,有的在脚注中注明

原书是怎样写的。

在翻译过程中,南京师范学院、化学系和有机化学教研组的同志曾在各方面给予鼓励和支持,在此一并致谢。

由于译者水平所限,译文中缺点和错误在所难免。热诚欢迎读者提出批评指正。

孙登甲

1981.12 于南京

序 言

前出版的“有机电子论解说(上,下)”,幸蒙各方用作教科书,不胜感激。这四年,我也以此书作为教科书。使用过程中,深感在唤起学生学习兴趣,启发独立思考方面,似有某些不足之处。正值此时,有幸接受了三洋化成工业株式会社的委托,在两年内为该公司的“三洋化成速报”撰写些文章。后以“有机化学的世界”为题,每期按20张稿纸(400字的稿纸)篇幅,连续发表了二十一期,直到1975年才结束。在发表过程中,就有了以连载论文为基础,整理编写理论有机化学解说的念头。令人感动的是,我的意图得到了三洋化成工业株式会社的支持。现在的这本书就是将连载论文经过修改,并补充了近60%的内容后诞生的。

浏览一下此书就可以看出,开始虽然内容浅显的东西叙述多一些,而后则逐步加深加难。这样编写就说有什么特别之处,那是夸大其词,作者之所以如此,只是为了学生易于攻读和唤起他们对化学的兴趣。因此,每章的开始均补充了极普通的、经常接触而有趣的话题。教师还可发挥创造性,补充其它更有趣的实例。此外,作者认为也可采用下面的教学方法:一些章,如第7章醇,第8章醛和酮,第9章异戊二烯,第11章葡萄糖或其它章,不作为课堂讲授的内容,而留给学生自学。通过自学积累并掌握这些知识。

虽然在编排上作了逐步增加深度和难度的考虑,但对不适于在正文中详述而放在后面予以说明较为合适的内容,作者采用了补遗的方式。为此共补充了七项。其中补6, S_{RN} (自由基亲核取代反应)是出于这样的考虑,即在一个学年结束时,学生应该知道

一个结论是通过怎样的系统研究而得出的过程。

总之,如何为学生编写教科书是我至今深感的一个难题。本书与前出版的“有机电子论解说”相较,总体来看程度提高了很多,零星地补充了很多内容。讲授上是否需要详细讲解,可自行决定。即使采用此书,对补遗也可整个略而不提。设想每次讲 90~100 分钟,一学年讲 25 次,第一学期可以讲到第 15 章,其中第 7~13 章,可按两次讲三章的进度施行。

我平素认为一本教科书,也应包括为一般化学工作者通读和参考的内容,任何一本优秀的教科书,大体都是这样编写的。我也是这样写的,但能否符合这种要求,则没有把握。

当本书出版之际,首先感谢三洋化成工业株式会社“三洋化成速报”的各位编辑,不仅给予登载 21 期,并不限于在该处,而是允许在别处出版。其次感谢东京化学同人植木社长,特别向本书的负责人道脇光子先生表示谢意,此书校订过三次,但由于作者的疏忽,而致做了大幅度的重新排版,而这都得到了他们很好地支持。此书肯定还有很多遗漏或错误,望读者不吝指正为盼。

1976 年 8 月

井本 稔

目 录

第1章 何谓形成分子的原子之间的键

1.1 有机化合物(=碳化合物)的形成	1
1.2 甲烷的结构	2
1.3 乙烯的结构, 乙炔的结构	5
1.4 单键、双键、叁键的性质, 苯的结构	7
1.5 N, O, 卤素的化合物的电子	9
1.6 结语	11
1.7 参考书	12

第2章 观察烃的世界——石油

2.1 石油和烷烃	13
2.2 石油化学工业和自由基	16
2.3 由石油精制工业制造汽油	20
2.4 结语	24
2.5 参考书	25

第3章 分子的极化——由乙烯形成氯乙烯

3.1 乙烯与氯的加成	26
3.2 分子的极化和电负性	29
3.3 键的极化	33
3.4 从二氯乙烷中消除 HCl	35
3.5 由丁二烯合成氯丁烯	37
3.6 共振能、离域能	40
3.7 结语	42
3.8 参考书	42

第4章 甲烷、丁烷的氯化, 连锁反应, 超共轭, 氧化数

4.1 甲烷的氯化	43
4.2 正丁烷的氯化	46
4.3 卤代物的水解物	50
4.4 氧化数	52
4.5 结语	53
4.6 参考书	53

第5章 烃的空气氧化

5.1 高级醇的合成	54
5.2 环己酮的合成	58
5.3 环氧乙烷的合成	59
5.4 丙烯醛的合成	60
5.5 由丙烯合成丙烯腈	61
5.6 燃烧	63
5.7 乙醛的制造	63
5.8 结语	64
5.9 参考书	65

第6章 酸和碱及其强度

6.1 油脂——羧酸	67
6.2 何谓酸	69
6.3 何谓碱	73
6.4 硬酸, 软酸; 硬碱, 软碱	75
6.5 结语	77

第7章 醇

7.1 醇化合物的世界	79
7.2 醇的合成	83
7.3 结语	90
7.4 参考书	91

第8章 醛和醇

8.1 羰基化合物的世界	92
8.2 醛或酮的合成	97
8.3 结语	104

第9章 异戊二烯的领域

9.1 异戊二烯单位于植物体内的生成	105
9.2 单萜的世界(C_{10})	108
9.3 倍半萜的世界(C_{15})	111
9.4 双萜的世界(C_{20})	113
9.5 三萜的世界(C_{30})	113
9.6 四萜的世界(C_{40})	115
9.7 天然橡胶=聚异戊二烯	115
9.8 结语	117
9.9 参考书	117

第10章 异构体小词典

10.1 结构异构体	118
10.2 互变异构体	118
10.3 几何异构体	119
10.4 构象异构体	121
10.5 由构型引起的异构	126
10.6 具有两个以上不对称碳原子的分子	129
10.7 分子不对称	132
10.8 结语	132
10.9 参考书	133

第11章 形成(十)-葡萄糖的化合物

11.1 (+)-葡萄糖和(-)-果糖	134
11.2 砂糖, 乳糖, 麦芽糖等双糖	138

11.3	淀粉,纤维素一类多糖类	140
11.4	植物的光合成	143
11.5	结语	146
11.6	参考书	146

第 12 章 含氮化合物

12.1	胺	148
12.2	氨基酸	153
12.3	异氰酸酯	154
12.4	硝基化合物	156
12.5	结语	158

第 13 章 氨基酸,蛋白质,尼龙

13.1	α -氨基酸 $\text{NH}_2\text{-CH(R)-COOH}$	159
13.2	α -氨基酸的合成	161
13.3	蛋白质结构的测定	162
13.4	蛋白质的合成	166
13.5	聚酰胺(尼龙)	168
13.6	结语	170
13.7	参考书	170

第 14 章 亲核取代反应(S_{N})

14.1	脂肪族的取代反应	171
14.2	$\text{S}_{\text{N}}1$ 与邻基参与——非经典阳碳离子	176
14.3	正碳离子与碳负离子	179
14.4	结语	182
14.5	参考书	182

第 15 章 亲电取代反应(S_{E})

15.1	尿素和甲醛的反应	183
15.2	$\text{S}_{\text{E}}2$ 的详细历程	187

15.3	S_N1 的历程	189
15.4	负碳离子的结构	191
15.5	结语	195
15.6	参考书	195

第 16 章 消除反应(E)

16.1	E2 反应(E2, E2C, E2H)	196
16.2	负碳离子历程(E1cB)	200
16.3	E1 反应(E1)	202
16.4	E1 反应的顺式消除(Ei)	204
16.5	结语	206
16.6	参考书	206

第 17 章 芳香族化合物

17.1	芳香性(Aromaticity)的原因	207
17.2	具有芳香性的化合物	210
17.3	苯结构轶事	216
17.4	用分子轨道法解释 Hückel 定则	217
17.5	结语	220
17.6	参考书	221

第 18 章 芳香族化合物的反应

18.1	硝化(Nitration)的情形	222
18.2	硝化的动力学考察	225
18.3	苯的硝化历程	226
18.4	磺化	229
18.5	卤化	229
18.6	Friedel-Crafts 反应	230
18.7	生成重氮盐	231
18.8	芳环上的亲核取代反应	233
18.9	结语	237

第19章 Hammett 规则与 LFER

19.1 Hammett 规则的创立	238
19.2 σ 与 ρ 的意义	241
19.3 LFER, 自由能直线关系	244
19.4 异类反应之间的 LFER	246
19.5 Hammett 规则原式的适用范围	248
19.6 结语	250
19.7 参考书	250

第20章 Hammett 规则的精密化

20.1 亲电芳环取代反应时的 σ^+ 常数	251
20.2 基于共振效应的 σ_R 和只与极化效应有关的 σ^0 (湯川·都野式)	254
20.3 邻位取代芳香族化合物或脂肪族化合物情况下的 Hammett 式——Taft 式	256
20.4 自由基反应的 LFER(安積·山本·大津式)	261
20.5 结语	263
20.6 参考书	264

第21章 重排反应

21.1 饱和体系的分子内重排	265
21.2 不饱和体系的分子内重排	272
21.3 芳香族的重排	276
21.4 结语	278

第22章 游离基

22.1 稳定的自由基	279
22.2 不稳定自由基的生成	280
22.3 自由基之间的反应	283

22.4	自由基夺取氢	285
22.5	卤化氢与双键的加成	288
22.6	自由基与双键加成的极性问题	290
22.7	自由基的取代反应	292
22.8	结语	293
22.9	参考书	294

第 23 章 Diels-Alder 反应与 Woodward-Hoffmann 规则

23.1	Diels-Alder 反应	295
23.2	π 电子体系的轨道及其重迭的可能性	296
23.3	丁二烯与亲二烯体的环化加成	300
23.4	环戊二烯与顺丁烯二酸酐的 Diels-Alder 反应	302
23.5	电环化反应	304
23.6	结语	312
23.7	参考书	312

第 24 章 活性中间体: 碳烯, 氮烯

24.1	碳烯(Carbene)	313
24.2	氮烯(Nitrene)	320
24.3	结语	325
24.4	参考书	325

第 25 章 光化学反应

25.1	电子的激发——吸收光谱的意义	326
25.2	激发的电子	330
25.3	有机光化学反应	332
25.4	环化加成反应	336
25.5	光激发羰基化合物断裂	338
25.6	结语	339
25.7	参考书	339

补 遗

补 1	$2s$ 轨道与 $2p$ 轨道的杂化	340
补 2	H_0 函数与超强酸	345
补 3	组成蛋白质的氨基酸的鉴定	351
补 4	碳烯离子结构的确定	353
补 5	金属有机化合物的形成	355
补 6	S_{RN} 形式的自由基亲核取代反应	362
补 7	周环反应	373

第 1 章 何谓形成分子的原子之间的键

1.1 有机化合物 (= 碳化合物) 的形成

有机化学为“碳化合物的化学”，同时又是“与生命有关的化学”。有机化合物 (organic compound) 的骨架几乎都是由碳形成，而于其上结合 **H, O, N, S**。虽然有机化合物的详数不清，但目前已知的有机化合物的数目已达几百万种。然而 50 亿年前就产生了太阳系，不久又形成了地球，而在 40 亿年前的地球上却无生命的踪影。大气由甲烷 (CH_4)、氨 (NH_3)、氢 (H_2)、水蒸气 (H_2O) 组成，当时出现过激烈的雷电是确定无疑的。1953 年，芝加哥大学的 S. L. Miller 博士曾将此原始时代重现于玻璃器中，观察了所生成的物质。他对 CH_4 , NH_3 , H_2 , H_2O 的混合气体施以火花放电。这项研究是在诺贝尔获奖者 Urey 教授的研究室进行的。令人惊异的是 Miller 博士证实生成了如下物质：

大量的氨基酸 (蛋白质的母体)，氰氢酸 (HCN)，甲酸 (HCOOH)，醋酸 (CH_3COOH)，丙酸 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$)，甲醛 (HCHO) 等。由 HCN 能形成所谓生命基础的核酸碱也明确了。大概有机化合物就是这样在地上诞生的。根据在美国的密支安 (Michigan) 湖附近出土的 31 亿年前的化石，发现了其中含有包括分子量大的 $\text{C}_{29}\text{H}_{60}$ 在内的、具有各种结构的烃 (仅由 C 和 H 组成的有机化合物)。由于原始大气所形成的化合物之间的互相反应，相继形成新的化合物。大约于 30~20 亿年前左右，开始出现了生命的最初形态。

1.2 甲烷的结构

CH_4 为最简单的烃, 具有四个 C-H “键”。键有金属键(电子在具有正电荷的原子核之间流动而形成铁或铜块)、离子键(在食盐结晶内, Na^+ 正离子与 Cl^- 负离子互相吸引着), 但它们不能形成分子。在这里所说的甲烷分子是存在的。形成此分子的原子之间的键为共价键, 原则上“共价键是两个电子配对形成的”。数目多达几百万种的有机化合物分子, 就是以这种共价键, 使有限的 C, H, O, N, S 几种原子通过无数的组合, 而分别形成具有空间形象的立体结构的化合物。因此, 这一节从电子存在的形式开始讲解是理所当然的。

由周期表可知, 从原子量小的开始依次排列原子, 则排成 H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, ...。而存在于原子核周围的电子数, 则依次增加一个。第六号 C 的原子核周围有六个电子。这里重要的是“电子只能存在于一定的轨道”。所谓一定的轨道, 也即处于一定能级之意。轨道如图 1.1 所示。电子由下面的稳定的轨道开始排上去。

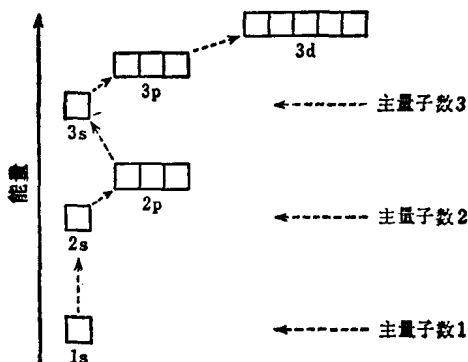


图 1.1 轨道的能级

依据保里 (Pauli) 不相容原理, “处于完全相同状态的电子只能有一个, 因此一个轨道可以容纳两个自旋相反的电子”。所谓自旋是指电子的自旋量子数, 只有右(顺)和左(逆)两种取向。下面用 $\uparrow$ 和 $\downarrow$ 记

号表示。因而 C 原子的电子排布则如图 1.2 所示。能级相同时