

高等学校教学参考书

物理有机化学

上册

高振衡 编

人民教育出版社

高等学校教学参考书

物理有机化学

上册

高振衡 编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷三厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 21.5 字数 470,000

1982年2月第1版 1982年10月第1次印刷

印数 00,001—11,500

书号 13012·0726 定价1.95元

序

物理有机化学在最近二十年来,得到了突飞猛进的发展,积累了大量的实验资料,提出了很多理论说明,对有机化合物的结构与性能的关系和有机反应历程有了日益深入的了解,从而指导了生产实践,也启发了进一步研究的方向。有机化学内容丰富,情况复杂,大量的实际工作有待进一步开展,很多理论问题需要深入探讨。物理有机化学是当前重大的研究课题之一。

本书是为有机化学专业研究生和有关工作者参考使用的。

书中讨论了一些重要的有机化合物的结构问题和某些重要的有机反应历程。

在绪论里,着重地阐述了物理有机化学发展概况,并简单地展望了发展前景。

在本书的上册,讨论了分子结构的整体性与基团间的相互影响,包括化学键、立体化学、构象与构象分析、取代基效应、芳香性,和有机反应活泼中间体如游离基、碳正离子、碳负离子、苯炔、卡宾、乃春等在结构上的特点和在性质上的表现,以及现代酸碱理论。

在本书的下册,将着重讨论不同类型的有机反应历程,以及它们与反应物的化学结构、溶剂和反应条件等因素的依赖关系。

书中介绍的参考资料,有的是现行期刊和近期杂志,有的是评论或综合性报导,也有的是专著或书籍,由于有关资料很多,难以搜罗殆尽,作者只选择了一些典型的、有代表性的结构或反应的有关资料编入书中。限于作者的学识和水平,书中可能遗漏了某些重要的资料,可能有某些观点并不恰当,甚至错误,望读者提出宝贵意见,以便在再版时加以补充或更正。

最后,在本书的编写过程中,得到王积涛教授的支持,兄弟院校许多老师的鼓励,并蒙赵学庄副教授、朱申杰副教授对部分内容作了一些补充或修改,黄常华、冯霄、朱宏、刘易欣、石春祥、吴杨等同志协助绘图,谨此一并致谢。

高振衡

1979, 5, 6

10134
11月24日以前交

目 录

序		
第一章 绪论	1	
I. 物理有机化学的重要性	1	
II. 物理有机化学在迅速发展	1	
(一) 结构与性能的关系	2	
(二) 反应历程	6	
III. 展望	7	
参考资料	8	
第一部分 分子结构的整体性与基团间的相互影响	11	
第二章 共价键	11	
I. 化学键的种类	11	
II. 共价键	11	
(一) 共价键的类型	11	
(二) 共价键理论	13	
(1) 电子配对法	13	
(2) 分子轨道理论	16	
(三) 共价键的属性	19	
(1) 键长	19	
(2) 键角	21	
(3) 键能	21	
(4) 键的刚度	24	
(5) 键的极性及偶极矩	25	
(6) 键的极化度	27	
III. 氢键	29	
IV. 金属-金属键	34	
参考资料	35	
第三章 立体化学	36	
I. 概说	36	
II. 分子的对称性: 镜影异构体	36	
III. 含有一个手征性中心的化合物	40	
IV. 构型	41	
V. 含有几个手征性中心的化合物	53	
VI. 含有手征性中心的环状体系	57	
VII. 分子的不对称性	60	
VIII. 影响旋光性的因素	65	
IX. 几何异构体	68	
(一) 顺反异构体	68	
(1) 含 $C=C$ 的化合物	68	
(2) 含 $C=N$ 的化合物	71	
(3) 含 $N=N$ 的化合物	73	
(4) 脂环化合物	73	
(5) 平面四方型的化合物	75	
(二) 内外异构现象	76	
参考资料	77	
第四章 构象与构象分析	78	
I. 乙烷及其衍生物	78	
II. 环状化合物的构象	84	
(一) 小环	84	
(二) 环己烷及其衍生物	85	
(三) 中环	91	
(四) 稠环体系	92	
(五) 环烯	96	
参考资料	98	
第五章 取代基效应	99	
I. 诱导效应	99	
II. 场效应	101	
III. 共轭效应	101	
(一) 在物理性质上的反映	101	
(1) 偶极矩	101	
(2) 分子折光率	103	
(3) 吸收光谱及体系的颜色	103	
(二) 在化学行为上的反映	104	
(1) 酸性	104	
(2) 加成反应	105	
IV. 超共轭效应	106	
V. 同共轭效应	107	
VI. 空间效应	112	
VII. 分子结构与化学活性间的定量关系	116	
(一) 诱导效应指数	116	
(二) Hammett 方程式	121	
(三) Taft 方程式	125	

(四) Swain-Scott 方程式	126
(五) Winstein and Grunwald 方程式	128
(六) 同系线性规律	129
参考资料	131
第六章 芳香性	133
I. 概说	133
II. 苯系的结构	138
(一) 苯	138
(二) 多苯稠环体系	141
(三) 联苯和联多苯	142
III. 小环芳结构	143
(一) 环丙烯衍生物	143
(1) 环丙烯离子盐	143
(2) 环丙烯酮	144
(二) 环丁烯衍生物	146
(1) 环丁烯离子盐	146
(2) 环丁二烯双负离子	146
(三) 环戊二烯衍生物	147
(1) 环戊二烯负离子	147
(2) 环戊二烯依律德	147
(3) 富烯衍生物	149
IV. 中环芳结构	149
(一) 萘离子	149
(二) 蓝烃	150
(三) 环壬四烯负离子	151
V. 大环芳结构	151
(一) $(4n+2)$ 轮烯和去氢轮烯	151
(1) [10]轮烯	152
(2) [14]轮烯	152
(3) [18]轮烯	153
(4) [22]轮烯和[22]去氢轮烯	153
(5) 一去氢[26]轮烯	153
(二) 带电荷的轮烯	154
(1) 含有奇数碳原子的	154
(2) 含有偶数碳原子的	155
(i) [12]轮烯二负离子	155
(ii) 八去氢[24]轮烯二负离子	155
(iii) [16]轮烯二正离子	155
VI. 同芳结构	155
VII. 螺芳结构	158
VIII. Y-芳结构	159
IX. 反芳结构	160
X. 二茂铁	163
参考资料	164

第七章 游离基	171
I. 游离烷基	171
II. 三苯甲基类	173
III. 杂原子游离基	174
(一) 含氮的游离基	174
(1) 二芳基胺基	174
(2) 三芳基胍基	175
(二) 含氧的游离基	175
(1) 半醌式游离基	175
(2) 氮氧化物游离基	176
(三) 含硫的游离基	176
IV. 游离基的稳定性	177
V. 自旋捕集	181
VI. 游离基的立体化学	183
VII. 扰着的游离基	189
VIII. 多游离基	191
IX. 离子基	196
参考资料	199
第八章 碳正离子	203
I. 引言	203
II. 碳正离子的辨认	204
III. 在溶剂解反应里的碳正离子	205
IV. 碳正离子的生成	209
V. 非经典正离子	211
(1) C=C作为邻位基团	213
(2) 环丙基作为邻位基团	215
(3) 碳-碳单键作为邻位基团	216
VI. 苯环作为邻位基团	219
VII. n -参与作用	225
VIII. 双碳正离子	229
IX. 离子对	232
参考资料	237
第九章 碳负离子	242
I. 引言	242
II. 在E1CB中形成的碳负离子	242
III. 两可负离子	243
IV. 相反离子的螯合	245
V. 亲核芳香取代反应中形成的碳负离子	246
(一) 加成-退减历程中的碳负离子	246
(二) 退减-加成历程中的碳负离子	247
VI. 结构与稳定性	248
(一) 结构	248

(二) 稳定性	252
(1) 测定方法	252
(2) 影响碳负离子稳定性的因素	255
s性质效应	255
共轭效应	256
诱导效应	257
溶剂效应	258
VII. 离子对	258
参考资料	258
第十章 卡宾	261
I. 引言	261
II. 卡宾的结构	261
III. 单线态和三线态卡宾	263
IV. 卡宾的生成	267
V. 卡宾的反应	270
(一) 和负离子的反应	270
(二) 对多重键的加成	271
(三) 对单键的袭击	271
(四) 重排	272
(五) 二聚	273
VI. 卡宾络合物	273
VII. 卡炔	275
VIII. 硅依琳和有关中间体	275
参考资料	278
第十一章 苯炔	281
I. 引言	281
II. 苯炔的生成	282
(一) 脱卤化氢	283
(二) 邻卤代金属有机化合物	283
(三) 脱掉中性基团	284
(四) 环状化合物的分解	284
(五) 光解	285
(六) 热解	285
III. 苯炔的结构	285
IV. 芳炔的反应	286
(一) 亲核加成	286
(二) 亲电加成	287

(三) 环加成	288
(四) 其他	291
V. 其他有关中间体	292
参考资料	290
第十二章 乃春	297
I. 引言	297
II. 乃春的生成	297
III. 乃春的反应	297
(一) 插入反应	297
(二) 对 C=C 键的加成	298
(三) 重排反应	298
(四) 氢提取	298
(五) 二聚	298
(六) 歧化反应	298
IV. 羰基乃春	298
V. 芳基乃春	303
VI. 氨基乃春	306
VII. 其他有关的乃春	307
参考资料	309
第十三章 酸碱理论	312
I. 引言	312
II. Brösted 理论	312
III. 酸性和碱性溶剂	317
IV. 溶剂酸度的测定	318
V. 酸和碱催化	320
VI. Lewis 酸和碱 硬、软酸碱	322
VII. 结构对酸和碱的强度的影响	324
(一) 场效应	325
(二) 共轭效应	326
(三) 与周期表的关系	326
(四) 统计效应	327
(五) 氢键结合	327
(六) 空间效应	328
(七) 杂化	328
VIII. 介质对酸碱强度的影响	328
参考资料	330

第一章 绪 论

I. 物理有机化学的重要性

有机化合物数量巨大, 结构复杂, 种类繁多。仅就烷烃而言, 其组成成分虽仅为C和H两种原子, 但可能存在的同分异构体已为数不少: C_7H_{16} , 9; C_8H_{18} , 18; C_9H_{20} , 35; $C_{10}H_{22}$, 75; $C_{11}H_{24}$, 159; $C_{12}H_{26}$, 355; $C_{13}H_{28}$, 802; …… $C_{40}H_{82}$, 62, 491, 178, 805, 831; 何况碳与碳的结合可能形成开链的或环状的、饱和的或不饱和的化合物, 在这些化合物中碳原子又能与金属或非金属元素的原子相互结合, 而形成不同类型的衍生物, 构成不同种类的化合物。这些不同种类的化合物因其结构之不同, 均具有其一定的化学行为和物理性质(如偶极矩、摩尔折射、等张比容、旋光性等), 而在同一类型的化合物中又因取代基的性质及数量之不同, 个别的化合物又呈现其各自的特性。因此, 化学工作者面临的中心问题之一, 就是研究有机化合物的结构——形成分子的原子在分子中如何的相互结合, 如何地相互影响, 以及它们与该化合物的具体性质之间的相互关系。实践证明: 根据化学行为和物理性质的研究, 可以确定实物的化学结构; 根据对于结构的了解, 可以推断实物的化学行为和物理性质; 并且在大多数场合下可以预见实物的许多性质。

物理有机化学研究的目的是掌握有机分子结构的内在联系, 反应过程发生的变化、反应条件的影响等, 从而改进生产、寻找具有特殊性能的化合物(或合成材料)、改进医疗效果、提高农作物产量、掌握生理作用, 以及探讨生命起源等等。

十九世纪初期, 化学工作者在大量有机化学实验成果的基础上, 开始了结构理论的研究工作。德国的 Kekule、英国的 Cooper、俄国的 Бутлеров、荷兰的 Van't Hoff、法国的 Le Bel 等在化学结构理论方面作出重大的贡献。物理有机化学的成就, 在促进有机化学迅速发展, 起了巨大的作用。但发展到今天, 仍不能满足实践的要求。进一步对物理有机化学作深入的探讨, 是今后有机化学工作者和有关各方面的科学工作者的重要任务之一。

II. 物理有机化学在迅速发展

物理有机化学是在燃料(先是煤炭、后是石油、天然气)工业的发展和推动下, 在有机化学工业蓬勃发展的基础上, 经过长期的实践, 积累了大量的资料, 经过总结、判断和推理, 从而提高到理性认识; 并且在实践的过程中, 物理有机化学随着在实践中的考验和进一步探讨也就逐步地发展和提高。由低级到高级, 由定性至定量, 这样随着对客观现实的认识一次又一次的深化, 理论就一步再一步地发展。

物理有机化学研究的主要方法是依靠经典有机化学实验方法, 诸如中间体和生成物的分离、分析和鉴定, 以及动力学和热力学的研究; 应用近代的新技术, 诸如气液层析、紫外光谱、红外光谱、微波光谱、顺磁共振、核磁共振、质谱、旋光谱、X-射线衍射、中子衍射、电子衍射、折射、散射、

浊度计、荧光光谱、流变术、同位素技术等。探讨元素有机化合物的结构尤为重要应用最新技术,如光电离光谱、莫斯鲍尔光谱、激光拉曼光谱等。当前使用的新技术许多都是以量子力学为基础,以计算(机)技术为手段的。新技术的引用,为人们对化学结构有更深入的了解,为物理有机化学趋向于定量的研究,提供了条件。

例如,光的综合散射法以及其他许多光谱研究是分析分子构成与结构的有力工具。振动光谱理论方面已经得到了重要的成就,因而提出了计算多原子分子振动的方法,这个方法能够确定分子的结构与其振动光谱之间的关系。

运用物理研究方法可以得到分子的许多最重要的量的特征。

用现代的电子照像、X-射线照像和光谱分析等方法来研究有机化合物的分子中或晶体中原子的几何形状,能证明有机分子立体化学观念的正确性。这些方法能测定许多有机化合物分子中的原子间距离和键角的近似恒定性。关于分子和各个原子团的几何资料,可以用来预见许多化合物分子的几何形状,用来分析可能的空间障碍和环中键角的张力,以及用来估计这些因素对许多分子的化学结构和化学行为的影响。

光谱分析和电子照像研究方法的运用,偶极矩的量度,以及物质热容的测定,使得有可能使古典有机化学关于复杂分子中原子团围绕单键而自由转动的观念大为精确化。

燃烧热、化学转化热、热容的量度,引导到测定物质最重要的热力学特征——生成能、熵、自由能。知道了这些量便可以作出关于分子稳定性的有根据的结论,并测定化学反应平衡常数。

研究分子的转动光谱、振动光谱、电子光谱,可以测定分子能级,确定分子的化学结构与分子光谱之间的联系,量度分子折射可以测定许多分子的极化性,在有些场合下还可以指出极化性怎样反映在分子的反应性能上。

偶极矩的量度使得有可能测定分子和不同原子团的极性,得到关于分子中电荷分布的定性概念,在有些场合里还可以指出这种分布和反应性能之间的关系。

运用现代物理方法,可以说明许多化学反应的历程,证明不稳定的中间体的存在,以及研究这种中间体的形成过程和其基本的物理化学特性。

又如,运用标记原子,可以确定有机反应的规律,这些规律对于有机分子的结构与其反应性能的关系具有重要的意义。

(一) 结构与性能的关系

二十世纪20年代,化学工作者将物理学中的电子理论引用到有机化学中,形成了价键理论和近代结构学说,并且相继地揭示了取代基的电子效应(诱导效应和共轭效应)对分子的化学活性的影响。至30年代就已形成了比较有系统的理论⁽¹⁾。

40年代则又提出和发展空间效应,揭示了取代基通过空间的相互作用(相互吸引或相互排斥),以及其对有机分子的反应性能(反应速度、反应部位、以至反应能否发生)的影响。至50年代则逐渐随着构象分析的发展,而形成有系统的学说,相继地引用近代物理方法,对有机分子的拓扑型态及其能量进行测定,使得构象分析由50年代定性的进入60年代定量的处理⁽²⁾。

60年代发展起来的溶剂理论虽然还没有形成公认一致的完整的学说,但是溶剂的性质(极

性或非极性、以及非极性溶剂分子的形状、大小、软硬等)对于反应历程与反应速度的影响都是重要的结构因素。目前对液相反应中均相反应的了解有所进展⁽³⁾,特别是我国科学工作者提出了溶剂效应的层次模型,推导了反应速度方程,估计了熵的变化,并且提出了以等电位面的概念说明离子与溶剂间熵的变化规律,从而使溶剂效应研究得到了进一步的发展⁽⁴⁾。

随着实践经验的发展和理论研究的深入,大量揭示了结构与性能的关系。最近关于有机化合物的晶体结构与化合物的性能的研究也已有了新的进展。例如,早在半世纪以前合成的联苯铬类型化合物的结构在分子轨道理论提出以后才建立起来⁽⁵⁾。联苯铬类化合物的特性,如:能升高玻璃化温度、能吸收紫外光、能消除光激化和具有光敏性等,也是经过长期实践揭示出来的。这个类型结构的芳香化合物是现在研究有机半导体、导体、超导体的主要对象之一。由二甲基均三嗪类与烃基取代硼氮六环在密闭系统中裂解,得到的线型聚合物是热稳定的,能耐高温达600°C⁽⁶⁾。从对苯二硼酸酯与联苯四胺作用形成的聚苯并硼杂咪唑啉,也是一类具有高度热稳定性的新型的含硼高聚物,在500~600°C是稳定的⁽⁷⁾。由二氯二茂钛和对苯二甲酸钠作用形成的聚酯能短时间内在1200°C保持结构不变,并维持一定的柔韧性⁽⁸⁾。芳香共轭链是一类具有热稳定性、辐射稳定性、电导性、光导性的高分子化合物。另外,某些芳基乙炔铜的络合型聚合物具有半导体和光电导性⁽⁹⁾。硼烷具有极高的燃烧热(15,000千卡/公斤以上),其中有的是近代发展的高能燃料。母体二硼烷⁽¹⁰⁾和其烷基取代衍生物⁽¹¹⁾以及碳硼烷⁽¹²⁾的结构已均经确定。晚近发展的有机闪烁剂⁽¹³⁾,在辐射线的激发下,发射暂短的荧光,为原子能、医学、采矿、考古、环境保护等方面事业提供了方便的条件,为激光技术的进一步发展也开辟了道路⁽¹⁴⁾。这些方面的有关结构与性能关系的研究,势必将为创新具有特殊性能的合成材料,以及日益更新的实践技术提供条件。

金属有机化合物的研究,已有大量的报导,除合成具有特殊性能的合成材料以外,过渡元素金属有机络合物,已成为有机催化剂的主要对象⁽¹⁵⁾。例如,以d轨道络合的均相催化剂:IrCl(CO)(PPh₃)₂, IrH(CO)(PPh₃)₃, RhCl(PPh₃)₃, Fe(CO)₅等⁽¹⁶⁾的结构均已经比较深入的研究,其中某些铑有机络合物RhX(CO)(PPh₃)₂加HI作助催化剂,能把过去需要在高温(300°C)高压(650公斤/厘米²)完成的由甲醇、一氧化碳合成乙酸的工艺,改进到在很低的压力(1~15公斤/厘米²)、温度(175~245°C)即可完成,为乙酸的生产提供了便利条件。三烷基铝和过渡金属化合物形成的混合催化剂,如三乙基铝-四氯化钛,能在低温低压使乙烯聚合,也能使烯烃定向聚合成有规律的结晶状聚合物,密度大、机械性能强度高。这种混合催化剂引发的定向聚合,大大地改进了聚合产品的性质,是高分子领域的新发展。这方面的理论研究是有其重大意义的⁽¹⁷⁾。再有,某些金属菁、酞菁类化合物,是具有特殊性能的物质,成为发展有机电敏材料的新苗头。夹心结构和多层结构金属有机化合物,在合成材料和国防事业上都是大有前途的。例如,二茂铁具有对γ-辐射稳定和吸收紫外辐射的性质,二茂铁衍生物已用作紫外辐射吸收剂,以防止涂层老化⁽¹⁸⁾,并且作宇宙飞船外壳涂料的添加剂,以保护表面及控制温度⁽¹⁹⁾。含有二茂铁基团的聚合物研究得也很多⁽¹⁵⁾,这类聚合物可能具有耐辐射的优点,在隔绝氧气的情况下,更具有极高的热稳定性,因而,可能可以用作外层空间中应用的防辐射及热稳定材料⁽²⁰⁾。另外,这类聚合物具有特殊的光、电性能,可能用作光敏剂、电子交换树脂,以及有机半导体等⁽²⁰⁾。

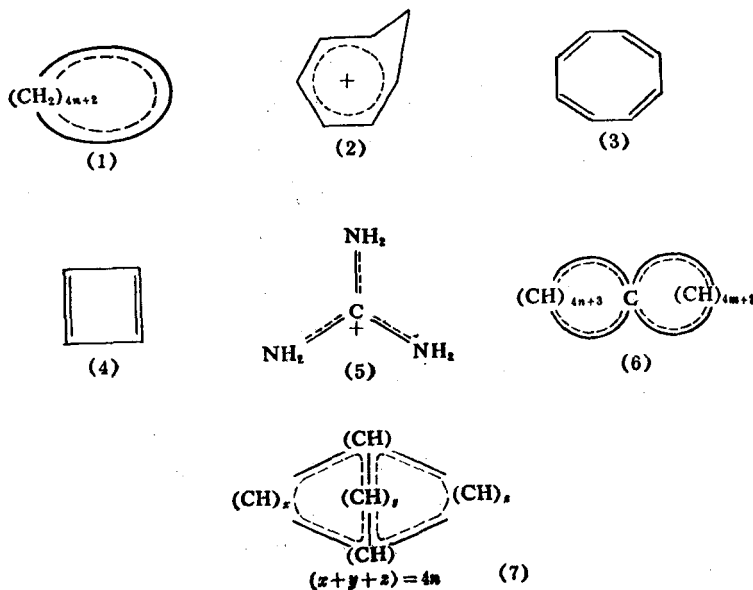
金属元素的原子结构不同,形成的金属有机化合物的价键结构,也是多种多样的。金属有机化合物的不断出现,对价键理论的发展,不断提供新的物质基础⁽²¹⁾。例如,有机铝化合物的缺电子桥键结构,二茂铁的夹心结构,过渡元素的 π -络合结构等,都是在这些类型金属有机化合物出现以后提出的。

稀土金属有机化合物的研究,虽有报导,但是不多。由于稀土元素的电子结构比较复杂,它们形成的有机化合物的结构特点及化学、物理性质已引起人们日益增多的注意和广泛的研究。

由于氢键、分子键及键段的构型、构象,以及金属有机化合物的配位、络合等理论的深入研究,导致分子生物学的发展。

有机反应是生理反应的雏形,生物活动是各种有机反应复合的高级表现。尽管曾有报导把取自各个不同的阿米巴的细胞核、细胞膜、细胞质复合,又重新产生了能生活繁殖的细胞⁽²²⁾,但合成具有生命现象的物质,研究其结构与性能的关系,从而探索生命的起源,仍是当前研究的重大课题之一。我国化学工作者关于胰岛素的合成及其结构的测定⁽²³⁾,是这方面的一个重大成果,在研究生命起源的路途上迈进了一大步。其他如生物催化(植物体中的光合作用和动物体中碳水化合物化合物的新陈代谢),特别是酶催化反应过程的控制、酶活性区的结构、酶的降解与合成,立体结构的确定以及其结构与性能关系的探讨、金属离子对酶的作用等等,都是比较集中研究的领域⁽²⁴⁾。新兴学科“生物有机化学”主要是理论有机化学在生物酶领域中的应用⁽²⁵⁾。目前提出的“微环境效应”、“空间匹配效应”、“有机反应的多维效应”等新的概念,对进一步深入研究起了很大作用。例如,冠醚的⁽²⁶⁾“主-客”化学研究已为酶摹拟、受物手征性的辨认等,提出了深刻的启示。

晚近关于思维和记忆的物质及其性能(电磁现象)的研究也已提到日程上来。分离出来的十五肽(Scotophobin)据说是脑筋中学习讯息的组成部分⁽²⁷⁾。

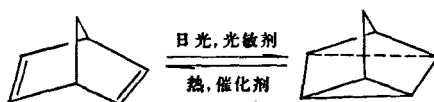


最近几年电子排斥的化学键理论、分子轨道理论等在有机化学结构理论研究中已日益深入。诸如以分子轨道理论为基础的结构分析, 深入研究了许多芳香化合物的结构, 也预测和推算了许多前所未有的结构, 如: 大芳结构⁽²⁸⁾(1), 同芳结构⁽²⁹⁾(2), 伪芳结构(3), 反芳结构(4), Y 芳结构^(30,31)(5), 螺芳结构⁽³²⁾(6), 双环芳结构⁽³³⁾(7)等其中前所未知的有许多业已合成成功。

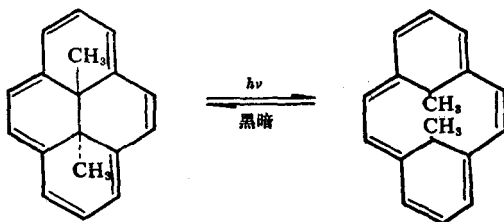
十余年来发展起来的 Woodward-Hoffmann 规则⁽³⁴⁾, 也是在分子轨道理论上发展起来的。近年来我国化学工作者在这方面也进行了进一步的研究, 取得了更新的发展⁽³⁵⁾。

利用原子轨道线性组合为分子轨道的自洽场(LCAO MO SCF) 的近似计算已达到计算分子中键长、键角、力常数、形成热, 误差分别在 $0.01\text{\AA}$ 、 1° 、百分之几、每摩尔 1 千卡范围⁽³⁶⁾。

再有, 运用量子化学理论及早已发现的化学反应, 如:



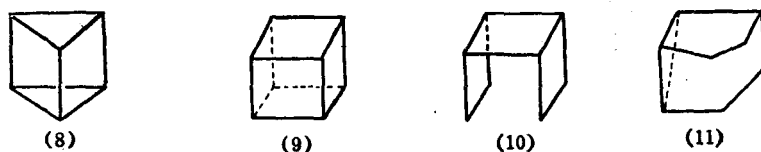
实现光与热之间的能量转化, 在直接利用太阳能作为可贮存能的新能源上展现了可能是意义深远的突破。又如, 15, 16-二甲基反-15, 16-二氢苝也有类似的性能, 用光照射其溶液, C-15—C-16 键断裂, 形成的产品在黑暗中放置, C-15、C-16 之间又复成键, 放出能量。



随着量子化学的发展, 具有现实意义的位能表面图型的计算业已开始⁽³⁷⁾。我国化学工作者发展了的分子轨道图型理论⁽³⁸⁾, 对量子有机化学方面的研究, 作出了新贡献。

物理有机化学发展至今, 对过去长期积累的大量的实验资料, 进行了系统的整理、归纳、分析和总结, 一次又一次地揭示了结构与性能间的内在联系。我国化学工作者系统地总结了有机化合物中取代基的电子效应, 揭示了有机基团的诱导效应指数与化学活性形成相互连贯的直线关系⁽³⁹⁾; 系统地总结了分子结构与物理化学性能的关系, 揭示了共轭多稀链电子光谱的同系线性规律⁽⁴⁰⁾, 以及分子轨道能级与相关性能的同系线性规律⁽⁴¹⁾, 在结构与性能关系的研究中又迈进了一大步。

此外, 饶有兴趣的是对许多设想可能存在的结构, 目前有的也已经合成, 诸如, 具有笼状基本结构的化合物⁽⁴²⁾(8~23):





(12)



(13)



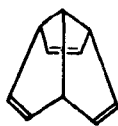
(14)



(15)



(16)



(17)



(18)



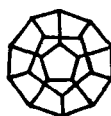
(19)



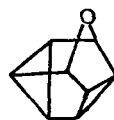
(20)



(21)



(22)



(23)

均已合成成功,并且对它们的性质进行了一定的研究。

(二) 反应历程

反应历程是化学动力学应用在研究有机反应的过程中发展起来的。大约在二十世纪30~40年代发展了离子反应历程^(1,43),至40~50年代发展了游离基反应历程⁽⁴⁴⁾,至60~70年代还在深入研究分子反应历程^(34d,45)(分子的分子轨道中的最高层电子转移至另一最低层的空轨道中)。

发生化学反应的有机分子经过反应物中电子的共享或电子对的独属(离子反应);独电子的配对或电子对的折散(游离基反应)等达到新的平衡,通过不同的中间产物,形成新的产品。在研究反应历程的过程中,发现了许多不稳定的中间体,例如:带正电荷的碳正离子,如 R^+ ⁽⁴⁶⁾、亚氮正离子,如 R_2N^+ ⁽⁴⁷⁾等;带负电荷的碳负离子,如 R^- ⁽⁴⁸⁾带两个正电荷的如 ^(49a),带两个负电荷的如

$\left[\begin{array}{c} \phi \\ \diagup \\ C-CH_2CH_2C \\ \diagdown \\ \phi \end{array} \right]^{2-}$ ^(49b);依律德(Ylid),如 $Me_3N^+-CH_2$ ⁽⁵⁰⁾等;有两个未结合的电子,但不带电荷的亚碳[或称卡宾(Carbene)],如 $CF_2:$ ⁽⁵¹⁾、亚氮[或称乃春(Nitrene)],如 $R-N:$ ⁽⁴⁷⁾、芳炔,如去氢苯⁽⁵²⁾(或称苯炔)等;有一个独电子的游离基,如 $CH_3\cdot$ ⁽⁴⁴⁾,或同时又带电荷的离子游离基,如

$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-O \\ | \\ R-C^+-CH_2 \\ | \\ H \end{array} \right]^-$ ^(53b);和带两个以上的独电子的双基,如 $CH_2\cdot$ 、三基,如 $R_2N\cdot$ ⁽⁴⁴⁾;两性离子,如

$\left[\left[\text{C}_6\text{H}_5 \right]^+ \right]^\pm$ ⁽⁵⁴⁾;以至各种带电荷的离子分子如 CH_5^+ ⁽⁵⁵⁾、带多电荷的多电解质⁽⁵⁶⁾、活性高分子⁽⁵⁷⁾、激发态分子⁽⁵⁸⁾、热原子⁽⁵⁹⁾等。

由于这些中间体的发现,促进了近二十年有机合成方法的大发展,首先是游离基的发现促进

了高分子工业的新发展,其后是碳正离子和碳负离子的发现促进了借助强酸或强碱催化的有机合成的新发展。再次是亚碳、亚氮、苯炔等的发现,为合成化学又开辟了新途径,最近则是等离子化学、激发态分子、热原子等的确立,预期在有机合成化学中将有更新的发展。

这些不稳定中间体的发现,也都促进了化学键理论的发展,而化学键理论的新发展又为新型有机化合物的合成提供了理论基础。

反应历程的研究,从广度看,过去仅限于无生命界的,但今日已推广到有生命界的(生理上的),并能初步帮助设计药物和掌握健康的条件(如对磺胺药和维生素等在生理变化上的反应历程的研究⁽⁶⁰⁾);从深度看,过去主要是集中在了解多步骤反应中的慢步骤⁽⁶¹⁾(决定反应速度的步骤),但是慢步骤往往不是决定反应方向以及产品和产率的步骤,现今随着技术条件和仪器设备的发展和提高,物理有机化学的研究正试图探索多步骤反应中,每一个步骤的中间体的结构、各个能障的高度和各个反应分子中每个原子在反应过程中空间相对位置的变化⁽⁶²⁾(动态立体化学)。研究基态、过渡态和激发态的构象对化学活性的影响。

当前关于反应历程的研究虽然发展很快,但绝大部分是属于均相反应的,而非均相的催化反应,虽然在工业上(特别是在石油工业上)已广泛应用,对其历程的研究也有所报导,例如,在国际上关于硅铝胶或改性分子筛催化的烷基化、脱烷基、脱水、脱卤化氢、异构化、歧化、裂解、加氢、去氢、聚合、缩合、取代、重排等反应历程进行了一些理论探讨,⁽⁶³⁾在我国关于附载型氧化铬和氧化铈催化剂上炔类环聚芳构化催化反应历程也有所报导,提出由乙炔合成苯经过三中心键 π -络合物理论⁽⁶⁴⁾。但是,非均相催化反应历程的研究无论是从广度或深度看,理论远远落后于实际的需要,这方面的研究是当前急待大力开展的工作。

再有以光、电、磁等为动力的有机反应,有的正在发展,有的还在试探,是当前有机反应研究的生长点。例如,近年来发现的激光即能诱导化学反应的发生⁽⁶⁵⁾,如甲烷与氧在激光的照射下,即发生反应,形成甲酸;也能选择性地催化反应⁽⁶⁵⁾,如 N_2F_4 与异丁烯 $[(CH_3)_2C=CH_2]$ 在加热情况下,反应生成加成产品 $[(CH_3)_2C(NF_2)CH_2NF_2]$,而在激光激发(红外辐射引爆)情况下,则生成 CF_4 , N_2 , HF ;又如异丁烯 $[(CH_3)_2C=CH_2]$ 与二硼烷(B_2H_6),在加热情况下,反应生成三丁

基硼 $[B(C_4H_9)_3]$,而在红外辐射引爆情况下,生成1,1-二丁基二硼烷 $\left[\begin{array}{c} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & B & \\ & / & \diagdown \\ H & & H \end{array} \right] \begin{array}{c} H & & C_4H_9 \\ & \diagdown & / \\ & B & \\ & / & \diagdown \\ H & & C_4H_9 \end{array} \right]$ 。

在激光激发下的定向反应的方向、速度、历程等方面的研究是饶有兴趣的。

III. 展 望

有机化学实践的不断发展,为物理有机化学的研究提出了与日俱增的新要求。物理有机化学研究的逐步深入,也为有机化学实践的发展提供了日益加深的理论基础。当前,物理有机化学发展的主要趋向,仍然是:在结构与性能的关系方面,合成具有特殊性能的新型有机化合物及高分子材料,研究它们的结构特点,揭示它们的性能(化学的、物理的或生理的)特色,研究具有特殊生理活性的天然高分子(如核酸、固氮酶、天花粉等)的结构与性能;探讨构型与构象对高分子化

合物性能的影响,从而寻找改进高分子化合物性能的新途径;合成金属有机化合物,特别是过渡元素和稀土金属有机化合物,研究它们的结构、性能和应用;以及应用现代技术和量子化学理论,研究有机化合物的结构与性能的关系等。在化学反应历程方面,研究均相和非均相催化反应(酸碱催化、络合催化等),使用的催化剂的制备、结构、活性以及它们之间的相互关系和催化反应的历程;探讨在电、磁、光,特别是激光激励下的激发态结构、反应方向、中间体结构、能量传递、反应速度、反应历程等;以及应用现代技术和量子化学理论研究有机反应过程中结构变化和结合途径等。

今后物理有机化学的研究,势必在这些方面出现突飞猛进的新发展。

参 考 资 料

- (1) C.K.Ingold, "*Structure and Mechanism in Organic Chemistry*", Cornell University (1953); G Bell and Sons Ltd. (1969).
- (2) M.S. Newman, "*Steric Effects in Organic Chemistry*", John Wiley and Sons, Inc. , (1956); M. Hanack, "*Conformation Theory*", Academic Press (1965) ; E. L. Eliel, "*Elements of Stereochemistry*", John Wiley and Sons, Inc. (1969); G. Chiurdoglu, "*Conformational Analysis*", Academic Press(1971).
- (3) E. S. Amis, "*Solvent Effects on Reaction Rates*", Academic Press (1964); M. R. J. Dack, *Chem. Tech.*, 108(1971); R. Drago, *Chem. in Britain*, 3, 516(1967); V. Gutman, *ibid.* 7, 102(1971).
- (4) 黄耀曾、陈镜泓,量子化学学术讨论会报告(1977)。
- (5) H. Zeiss and M. Tsutsui, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 3062(1957).
- (6) A. L. McCleskey, et al., *U. S. Borax and Chem. Corp.*, Brit. Pat., 877, 324; C.A., 56, 4954 (1962); A.I.McCloskey, W. D. English and H. Goldsmith, 西德专利, 1, 136, 492(1962); C.A., 58, 3520(1963).
- (7) J. E. Mulvaney, J. J. Bloomfield, and C. S. Marvel, *J. Polymer. Sci.*, 62, 59(1962); H. A. Адлова и др., *ДАН, СССР*, 158, 130(1964).
- (8) M. F. Hawthorne, *Accounts of Chem. Research*, 1, 281 (1968).
- (9) *Chem. Eng. News*, 49(40), 37 (1971).
- (10) W. Gerrad, "*The Organic Chemistry of Boron*", Academic Press, New York, 1961, pp12~14;胡志盛,化学通报, 1962 (12), 755; G. E. Coats, "*Organs metallic Compounds*", 2nd. Ed., Lodon, Methuen, 1960, 44, 57, 131; L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 542(1947); 徐光宪,《物质结构》,人民教育出版社,1961,393~408; 林克峰,化学通报, 1960(1), 11~19; Я. К. Сыркин, 化学通报, 1960(6), 290; R.E.Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1327(1947); *J. Chem. Phys.* 17, 671(1949); *J. Phys. Chem.*, 61, 45 (1957); H. C. Longuet-Higgins, *Quart. Rev.*, 2, 121 (1957); W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, 22, 985, 989(1954).
- (11) H. A. Levy and L. O. Brockway, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 2085(1937).
- (12) R. N. Grimes, "*Carboranes*", 1970; R. Köster and M. A. Grassberger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 6, 1218(1967); E. L. Muetterties (ed), "*Boron Hydride Chemistry*", 1975.
- (13) E. Schram, "*Organic Scintillation Detectors*", 1963; D. L. Horrocks, "*Applications of Liquid Scintillation Counting*", 1974.
- (14) F. P. Schäfer (ed.), "*Dyl Lasers*", Springer-Verlag, Berlin. Heidelberg. New York, 1973.

- (15) C. W. Pittman, Jr., *Chem. Tech.*, 416(1971); *Chem. Soc. Revs.*, 1(3), 337(1972).
- (16) J. P. Collman et al., *Adv. Organomet. Chem.*, 7, 54(1968); *Chem. Eng. News*, 49(35), 19(1971); *Chem. Eng. Nov.* 29(1971).
- (17) A. Gumboldt, *Topics in Current Chem.*, 16, (3/4), 301(1971).
- (18) 本山, 佐藤, 有机合成化学协会志(日本), 29(7), 664(1971)。
- (19) C. U. Pittman, Jr., *J. Paint Technology*, 39, 585(1967).
- (20) E. W. Neuse and H. Rosenberg, "Metallocene Polymers", Marcel Dekker (1970); E. W. Neuse, *Adv. in Macromol. Chem.*, 1, 1(1968).
- (21) J. J. Eisch, "The Chemistry of Organometallic Compounds", Macmillan, New York, 1967, p. 4, p117.
- (22) *Science*, 167, 1626(1970); *C and En*, 48 (26). 80, (48)12(1970).
- (23) (a) 中国科学院生物化学研究所, 北京大学化学系, 中国科学院有机化学研究所, 科学通报, 17, 241(1966); 北京胰岛素结构研究组, 中国科学, 591(1974)。
- (24) *Chem. in Britain*, 7(2), 52(1971); *Chem. Soc. Revs.*, 1(3), 319(1972).
- (25) E. T. Kaiser and F. J. Kezdy, "Progress in Bioorganic Chemistry", 1, John Willy and sons (1971).
- (26) D. J. Cram, 大野悼吉, 化学(日本), 1976, 13; 小田良平, 化学(日本), 1977(3), 179。
- (27) *C and EN*, 49(2), 27(1971).
- (28) F. Sondheimer, *Accounts Chem. Res.*, 5, (3), 81(1972).
- (29) S. Winstein, *Chem. Soc.*, sp. publ. No. 21, 5((1967).
- (30) D. Uoyd, "Carbocyclic Non Benzoid Aromatic Compounds", p13, Elsevier(1966).; Snyder "Non-benzenoid Aromatics II" Academic Press(1972).
- (31) P. Gund, *J. Chem. Educ.*, 49(2), 100(1972).
- (32) R. Hoffmann, *Accounts Chem. Res.*, 4, 5(1971).
- (33) M. J. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 6357(1967).
- (34) (a) R. B. Woodward and Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 395(1965); (b) *ibid.*, 87, 2046(1965); (c) *ibid.*, 87, 2511(1965); (d) R. B. Woodward and R. Hoffman, "The Conservation of Orbital Symmetry", Verlag Chemie GmbH, Academic Press, 1970; (e) R. B. Woodward and R. Hoffmann, *Angewandte Chemil Int. Ed.*, 8, 78(1969).
- (35) 唐敖庆, 中国科学, 2, 213(1975)。
- (36) *C & En*, 48(10), 53(1970); *Chem. in Britain*, 7(7), 297(1971); M. J. S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Reaction", McGraw Hill(1969).
- (37) *Annual Reports*, 68(B), 48, 83, 86(1971).
- (38) 唐敖庆, 江元生, 中国科学, 1, 49(1976); 3, 218(1977)。
- (39) 蒋明谦、戴萃辰, «诱导效应指数»1963, 科学出版社。
- (40) 蒋明谦, 中国科学, 1977, (6), 547; 化学通报, 1977(4), 17; 中国科学, 1977(1), 39。
- (41) 蒋明谦, 中国科学, 1977(6), 547。
- (42) C. W. Jefford, *J. Chem. Education*, 53(8), 477(1976).
- (43) J. Hine, "Physical Organic Chemistry", 2nd ed. McGraw-Hill(1962); A. Streitwieser, "Solvolytic Reactions", McGraw-Hill(1962).
- (44) E. S. Huyser, "Free Radical Chain Reactions", Wiley-Interscience (1969); J. K. Kochi, "Free Radicals", Wiley-Interscience(1972).

- (45) M. J. S. Dewar, *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **10**, 76 (1971); R. Hoffmann, *Accounts Chem. Res.*, **4**, 1 (1971); K. Fukui, *ibid.*, 57; R. G. Pearson, *ibid.*, 152; H. E. Zimmerman, *ibid.*, 272; L. Salem, *ibid.*, 322.
- (46) G. A. Olah, *Chem. in Britain*, **8** (7), 281(1972); G. A. Olah and P. V. R. Schleyer, "Carbonium Ions", 4 Vols., Interscience (1968~1972).
- (47) W. Lwowski, "Nitrenes", Interscience (1970).
- (48) D. J. Cram, "Fundamentals of Carbanion Chemistry", Academic Press (1965); R. Waack, "Carbanions", Wiley-Interscience (1972).
- (49) (a) L. Ebersson, et al. *J. Org. Chem.*, **32**, 16(1967); (b) K. Takahashi, et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 231(1968).
- (50) A. W. Johnson, "Ylid Chemistry", Academic Press(1968).
- (51) W. Kirmse, "Carbene Chemistry", 2nd. ed., Academic Press (1971); L. Friedman, "Carbenes and Carbenoids", Wiley-Interscience(1972).
- (52) R. M. Stiles, "Argenes", Wiley-Interscience (1968).
- (53) (a) F. W. McLafferty, et al., *J. Org. Chem.*, **33**, 124(1968); (b) E. T. Kaiser and L. J. Kevan, "Radical Ions", Wiley-Interscience (1968); M. Szwarc, "Progress in Physical Organic Chemistry", **6**, 323(1968).
- (54) P. R. Hindle, et al., *J. Chem. Phys.*, **48**, 4703(1968).
- (55) B. H. Mahan, *Accounts Chem. Res.*, **1**, 217(1968), **3**, 393(1970); E. E. Ferguson, *ibid.*, **3**, 402 (1970); V. Cermak, et al., "Ion Molecule Reactions", John Wiley and Sons(1969).
- (56) H. Mark and N. Gaylord, "Encyclopedia of Polymer-Science and Technology", **10**, 781, Interscience (1969).
- (57) H. Mark and N. Gaylord, "Encyclopedia of Polymer-Science and Technology", **8**, 303, Interscience (1968).
- (58) E. F. Ullman, *Accounts Chem. Res.*, **1**, 353(1968).
- (59) A. G. Madack, *Chem. Brit.*, **6**(7), 287(1970).
- (60) *C & EN*, **49**(15), 35(1971); C. Hansch, *Accounts Chem. Res.*, **2**, 232(1969).
- (61) C. K. Ingold, "The Transition State", Sp. Publ. Chem. Soc., No. 16 (1962); R. Breslow, "Organic Reaction Mechanism", Benjamin (1969); J. March, "Advanced Organic Chemistry, Reaction, Mechanism and Structure", McGraw-Hill (1976).
- (62) C. Polanyi, *Accounts Chem. Res.*, **5**(5), 161(1972); W. F. Sheehan, *J. Chem. Educ.*, **47** (4), 254 (1970).
- (63) P. B. Venuto and P. S. Landis, "Advances in Catalysis and Related Subjects", Vol. 18, p259, Academic Press (1968); H. Heinemann, *Chem. Tech.*, 286(1971).
- (64) 厦门大学化学系催化教研室, 中国科学, 1973(4), 373; 第二次催化会议论文报告, 1974.
- (65) 国外激光, 1973(9), 9; V. S. Letokhov, *Physics Today*, 1977, 23; 《美国、加拿大激光技术发展情况》, 1975p104; 激光在化学研究中的应用(第一、二部分), 中国科学院化学研究所情报资料室, 1973.

第一部分 分子结构的整体性与基团间的相互影响

第二章 共价键

I. 化学键的种类

一般地说,依化学键的性质可以把化学键分为三类:电价键、共价键和金属键。但是这种分类只是按照它们的极端形式分的,因此不能作为一个严格的说法。每一个类型的化学键虽然有其特性,但是它们的性质是可变的,也就是说化学键可以由一种形式过渡到另一种形式。例如,在干燥的 HCl 中, H 与 Cl 是以共价键相互结合的;但是在氯化氢溶解水里以后,形成的 H 离子和 Cl 离子则是以离子键相互结合的。这里,很明显地发生了价键的结合由一种形式过渡到另一种形式。因此我们不当于过于机械地看一个化学键。在本章里我们将重点讨论有关共价键的一些问题。

II. 共价键

(一) 共价键的类型

共价键可以分为双原子共价键和多原子共价键。双原子共价键是由两个原子共有若干电子构成的。共有电子的数目通常是成双的。例如,单键、双键和叁键分别是由两个、四个和六个电子构成的。但是,也有共有一个或三个电子的,分别称为“单电子键”和“三电子键”。例如,由氢分子失去一个电子形成的氢分子离子 $(\text{H} \cdot \text{H})^+$ 含单电子键;由氮原子和氮离子化合形成的氮分子离子 $(\text{He} : \text{He})^+$ 含三电子键,又如氧分子 $\left(\begin{array}{c} \cdot \cdot \\ \cdot \cdot \\ \text{O} : \text{O} : \\ \cdot \cdot \\ \cdot \cdot \end{array} \right)$ 和一氧化氮 $\left(\begin{array}{c} \cdot \cdot \cdot \\ \cdot \cdot \cdot \\ \text{N} : \text{O} : \\ \cdot \cdot \cdot \\ \cdot \cdot \cdot \end{array} \right)$ 也含三电子键。

多原子共价键是由更多(两个以上)的原子共有若干电子构成的。

苯分子的六个碳原子和六个氢原子都在同一个平面里,六个 p 轨道在与这个平面垂直的方向,相互平行,交互重叠,形成一个包括六个碳原子共有六个 p 电子的 π 键体系(图 2.1)。这种多(两个以上)原子共有多(两个以上)电子的 π 键体系叫做共轲的多原子共价键。丁二烯-1,3、己三烯-1,3,5 等开链共轲体系和萘、蒽、菲等环状共轲体系分子中都含有共轲的多原子共价键。

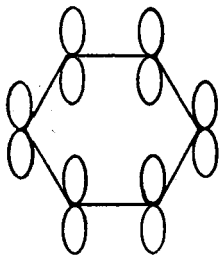


图 2.1 苯分子的共轲多原子共价键

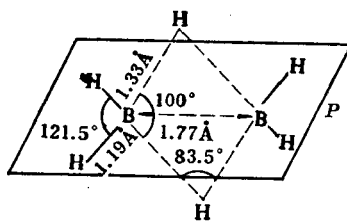


图 2.2 乙烷的结构式