

有机反应中的 电子效应

尚振海 编

高等教育出版社

有机反应中的电子效应

尚振海 编

高等教育出版社

内 容 提 要

本书为高等学校理论有机化学教学入门的参考书。主要内容为用现代有机电子理论的基本观点,集中讨论有机反应过程中包括反应物、过渡态和产物的电子状态,联系有机反应的实验事实,从电子效应这一侧面探讨有机反应的本质。书中还介绍了当前有机电子理论发展的水平,并叙述了有机化学电子理论的形成和历史发展过程。

本书可供高等学校有关专业的大学生、研究生作选修课教材和参考书使用,也可供有关教师和科技工作者参考。

本书经俞凌翀教授审稿。

(京)112号

有机化学

尚振海 编

*

化学工业出版社

新华书店总店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 10 字数 240 000

1992 年 5 月第 1 版 1992 年 5 月第 1 次印刷

印数 0001—2 329

ISBN7-04-002831-X/O·893

定价 6.15 元

序 言

本书是在北京大学化学系讲授理论有机化学、有机化学分子轨道理论、前线轨道和有机反应等课程积累的有关材料的基础上写成的。全书用现代有机电子理论的基本观点,集中讨论有机反应过程中包括反应物、过渡态和产物的电子状态,注意联系有机化学反应的实验事实,努力从电子效应这一侧面探讨有机反应的本质,是一本理论有机化学方面的入门书。

本书可作为有机化学的教学参考书。书中涉及的理论和概念,力求简明扼要,便于自学,尽量使正在学习有机化学和结构化学的大学生也能看懂。书中还介绍了当前有机化学电子理论的发展水平,使教师、研究生和其他有关科技工作者阅后也有收获。

本书简要叙述了有机化学电子理论的形成和历史发展过程,使读者了解前人怎样在复杂的事物中透过现象把握事物的本质,然后再用这些具有共性的规律来解决实际问题,举一反三,在传授知识过程中注意了智力和能力的培养。希望本书出版后能使读者有所受益。

在本书的编写过程中,一直得到邢其毅教授和叶秀林教授的鼓励、指导和帮助,特此表示衷心的感谢。

由于作者的学识和水平所限,书中的缺点和错误在所难免,谨请读者给予批评指正。

尚振海

1989年8月于北京大学

参 考 书

- [1] L. 塞勒姆著, 张敬畅、曹维良译, 《有机反应中的电子》, 科学出版社, 1987。
- [2] 福井谦一著, 李荣森译, 《电子轨道与化学反应》, 科学出版社, 1985。
- [3] R. B. 伍德沃德、R. 霍夫曼著, 王志中、杨忠志译, 《轨道对称性守恒》, 科学出版社, 1978。
- [4] I. Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", John Wiley, New York, 1976.
- [5] T. H. Lowry, K. S. Richardson, "Mechanism and Theory in Organic Chemistry" 2nd ed., Harper & Row, New York, 1981.
- [6] F. A. Carey, R. J. Sundberg, "Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms" 2nd ed., Plenum Press, New York, 1984.
- [7] W. L. Jorgensen, L. Salem, "The Organic Chemist's Book of Orbitals", Academic Press, New York, 1973.
- [8] 井本稔、仲矢忠雄, 《有机反应论》, 东京化学同人, 1982。
- [9] 邢其毅等著, 《基础有机化学》, 高等教育出版社, 上册1980, 下册1983; 《基础有机化学示范教学》, 北京大学出版社, 1983; 《共振论的回顾和瞻望》, 北京大学出版社, 1982。
- [10] 高振衡, 《物理有机化学》, 高等教育出版社, 上册1982, 下册1983。
- [11] K. Yates, "Hückel Molecular Orbital Theory", Acade-

mic Press New. York, 1978.

- [12] C. A. Coulson et al., "Hückel Theory for Organic Chemists", Academic Press, New York, 1978.

目 录

第一章 绪 论	1
§ 1.1 有机化学电子理论的形成和发展	1
§ 1.2 电子的波动性, 波动方程	7
§ 1.3 原子轨道	13
§ 1.4 分子轨道	16
参考文献	21
第二章 有机分子的电子结构	23
§ 2.1 共价键理论	23
§ 2.2 线性共轭体系的分子轨道	27
§ 2.3 含杂原子的共轭体系	46
§ 2.4 定性分子轨道理论	54
参考文献	70
第三章 芳香性	71
§ 3.1 苯和萘的分子轨道	74
§ 3.2 芳环结构, $4n+2$ 规则	87
§ 3.3 吡啶、苯胺和苯酚	105
§ 3.4 交替烃	111
§ 3.5 共振论	116
参考文献	121
第四章 前线轨道理论	123
§ 4.1 前线轨道概念的提出	123
§ 4.2 电环化反应的前线轨道理论	128
§ 4.3 环加成反应	136
§ 4.4 1,3-偶极加成反应	149
§ 4.5 离子型反应	156
参考文献	167
第五章 有机反应中的过渡态和活性中间体	168

§ 5.1 有机反应中的过渡态·····	169
§ 5.2 碳正离子·····	177
§ 5.3 碳负离子·····	186
§ 5.4 游离基·····	194
§ 5.5 卡宾·····	207
参考文献·····	214
第六章 单电子转移反应·····	215
§ 6.1 游离基离子·····	215
§ 6.2 $S_{RN}1$ 反应·····	219
§ 6.3 芳香族硝化反应·····	225
§ 6.4 格氏反应·····	228
§ 6.5 氧化和还原反应·····	231
参考文献·····	234
第七章 轨道对称性守恒·····	236
§ 7.1 能量相关理论·····	236
§ 7.2 芳香过渡态理论·····	256
§ 7.3 σ -迁移反应·····	276
参考文献·····	284
第八章 羰基化合物的结构、轨道和反应·····	285
§ 8.1 羰基的亲核加成·····	285
§ 8.2 α, β -不饱和醛酮的共轭加成·····	290
§ 8.3 烯醇负离子和丙二酸二乙酯负离子·····	292
§ 8.4 醇醛缩合反应·····	302
参考文献·····	310

第一章 绪 论

有机化学电子结构理论与有机反应性能密切相关。影响有机反应的因素,主要是结构效应和环境效应,结构效应包括电子效应和立体效应,而立体效应和环境效应,常常也与电子效应有关。因此,电子效应在有机反应中占有重要地位。

从有机化学电子理论发展的历史看来,我们应该充分肯定以 G. N. Lewis 的电子式为基础的电子理论在解释有机反应中所起的作用,同时也应看到它的局限性,其中最主要的是未考虑到电子的波动性。E. Schrödinger 受 L. de Broglie 电子波动性思想启发而提出的波动方程,是描述微观电子运动规律的量子力学的最基本的方程。用波动力学基本思想描述电子在原子和分子中的运动,是现代有机化学电子结构理论的基础。

§ 1.1 有机化学电子理论的形成和发展

有机化学电子理论是有机结构理论的组成部分,在有机化学的发展中占有重要地位。

有机结构理论的发展,大体上可以分为两个时期。

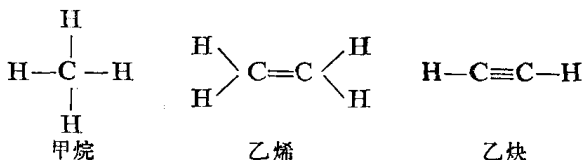
第一,是有机结构理论的经典时期。在这个时期中,E. Frankland 于 1852 年提出了原子价的概念,为有机结构理论的建立创造了条件;1857 年,F. A. Kekulé 提出了碳是四价的学说,1858 年,Kekulé 和 A. S. Couper 各自独立地提出了碳是四价的和碳原子之间可以相连成链状的学说,从而确立了经典有机结构理论的基本原则;1861 年,A. M. Butlerov 提出了化学结构的概念,随后又提出化学结构和化学性质之间有一定的依赖关系,依据分子的

化学性质可以推测出它的化学结构。因此,可以认为:在 1860 年前后,由于 Frankland、Kekulé、Couper 和 Butlerov 等人的杰出贡献,从而奠定了经典有机结构理论的基础。到 1874 年, J. H. van't Hoff 和 J. A. Le Bel 分别独立地提出了碳的四面体构型的学说,从而奠定了经典立体化学的基础。

第二,是现代有机结构理论时期。从电子的发现和量子力学基础奠立以来,人们对共价键的本质和特征已逐步阐明。在此基础上,人们研究了有机化合物的电子结构和有机反应机理的关系,从而使经典有机结构理论发展成为有机化学电子理论。同时,人们也广泛应用现代物理方法直接测定有机分子的立体构型,从而使经典立体化学发展成为现代立体化学。

有机化合物的电子理论和现代立体化学,是现代有机结构理论的两大支柱。

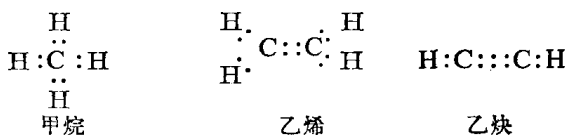
在经典有机结构理论发展时期,人们就逐步使用有机化合物的结构式。例如:



人们在两个化学元素符号之间划一短线表示单键,划两短线表示双键,划三短线表示三键。这种表示方法,虽然能概括许多化学事实,但对价键的本质则是一无所知的。

电子发现后不久,人们就开始研究价键和电子的关系。1916 年, W. Kossel 对电价理论做出了重要贡献。他认为:稳定离子的形成,是由于原子获得或失去电子,达到形成惰性气体电子结构所致。金属元素易失去电子成为正离子,非金属元素易得到电子成为负离子,正负离子吸引,形成电价键。同年, G. N. Lewis 提出了

共价键的电子理论，认为两个原子可以共有一对电子达到惰性气体原子的电子结构，形成稳定分子。Lewis 还写出了一些有机化合物的电子结构式，例如：



在这些电子式中，圆点表示价电子，单键用一对、双键用两对、三键用三对电子表示。

Lewis 提出的共价键电子理论，解释了共价键的饱和性，明确了共价键的特点，在化学史上起了重要作用。但是，关于共价键的本质问题，还未得到解决，其主要原因，是只考虑到电子的微粒性，而未考虑到电子的波动性。

在有机化学电子理论中，诱导效应和共轭效应是两个重要的概念，它们都涉及到有机化合物分子中各个基团之间相互影响的问题。

诱导效应的概念发展较早。人们很早就注意到，氯代羧酸的酸性大于羧酸。自 1884 年起，W. Ostwald 等人测定了许多有机酸的电离常数，比较这些酸的酸性强度，人们就得到负性基团可以增强酸性的结论，后又认识到 α -卤原子为增强酸性的原子，是由于卤原子取代 α -氢原子后，改变了 α -碳原子上的极性状态，这就是诱导效应的雏型。1923 年，Lewis 根据共价键的电子理论，认为一个电负性较强的原子代替碳上的氢原子后，产生一个很强的极性效应，并且在整个分子中，引起一个向着这个电负性较强的原子的方向的电子移动，这就是诱导效应。1934 年，C. K. Ingold 在他的有机化合物的电子理论中，将诱导效应列为有机分子中主要的电子效应之一。此后诱导效应这个概念就在有机化学中普遍流行。

共轭效应概念,比诱导效应发展较晚,也比较缓慢。最初,人们已注意到了二烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 和丁烯醛 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ 这类双键和单键相交替的化合物具有特殊的性质,可以发生 1,4-加成,说明在这些有机化合物中,两个双键已不是各自孤立的,而是相互有关的,后来人们把这一类化合物叫做共轭体系。1898 年, A. Lapwarth 开始提出了交替极性概念,认为在共轭体系中,被互相间隔的原子具有与未被相互间隔的原子相同的极性与相同的化学活动性。随后,有人也提出过中介结构论和中间状态学说,都认为共轭体系有一种所谓中间状态或中间结构存在。自 1926 年起, Ingold 研究了大量的共轭化合物,提出了中介现象、中介状态、中介效应的概念。1934 年 Ingold 把中介效应列为有机化合物主要电子效应之一,并用弯箭头($\curvearrowright$)表示中介效应的电子转移情况,例如:



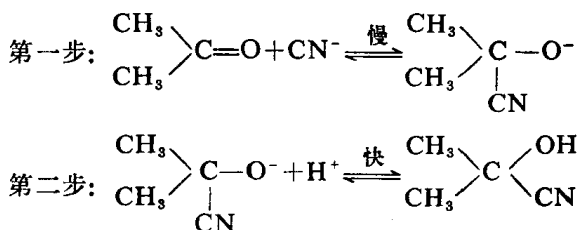
Ingold 提出的中介效应并没有深入到共轭体系的本质。在有机化学中,共轭体系几乎都是多原子 π 键体系。一个有机分子,只要连贯的碳、氮、氧原子共平面,这些碳、氮、氧原子上的 $2p$ 电子就会形成多原子的 π 键。在形成多原子 π 键时,成键电子一般要偏离两个成键原子固定区域向整个共轭体系运动,这种现象叫做离域现象。

对于离域现象的本质,只有考虑到电子的波动性才有可能得到阐明。

有机电子理论不仅研究有机化合物的电子结构问题,而且可以研究有机化合物的电子结构与反应性能的关系,从而可用电子理论来讨论有机反应的机理。

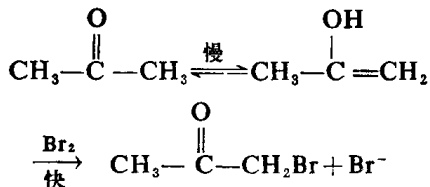
最初,有机化学多半只考虑有机化学反应中的反应物和产物,很少注意到反应中间经历什么过程。20 世纪初,人们把化学动力学应用于有机反应的研究,才有可能考虑有机反应机理。

1903 年, A. Lapworth 发现当丙酮和氢氰酸加成时,反应速率可因加碱而加速,因加酸而减慢,至于中性的盐,不影响反应速率。这说明决定反应速率的主要因素是 CN^- 的浓度,因为在 $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$ 可逆平衡中, CN^- 的浓度是加碱而增加,加酸而降低的。他设想: CN^- 先慢慢地加上,氢离子然后再快速地加上,整个反应速率决定于慢的一步,这样就与实验结果相符。这个设想,可用下列反应表示:



Lapworth 认为:在碳-氧双键中,碳原子带有正电,氧原子带有负电,带正电的碳比带有负电的氧更活泼,因此负离子先加到碳上。

1904 年, Lapworth 研究丙酮溴化时,发现丙酮溴化在水溶液中进行时,其反应速率与丙酮的浓度成正比,但与溴的浓度无关,酸和碱都能催化这个反应。他认为,丙酮在水溶液中溴化,可能首先通过丙酮的烯醇化过程:

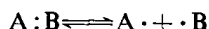
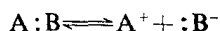


决定反应速率的一步是丙酮的烯醇化,当烯醇生成后,溴就会

立即加上去。酸和碱都可以加快丙酮的溴化反应。

上述 Lapworth 的两项研究,可以看做是现代有机反应机理研究的开始。

有机反应机理的研究在 20 世纪 30 年代和 40 年代得到了很大的进展, R. Robinson、Ingold、E. D. Hughes 等人在这个领域中进行了很多的工作。他们指出:根据原子价和电子学说,两个物质间的化学反应是由于电子的转移。共价键的形成和断裂,这就意味着共有电子对的形成和破裂。实际上,有机反应的过程就是旧的共价键的断裂和新的共价键的形成的过程。同时他们还指出共价键的断裂有两种类型:



前者是共价键的异裂,异裂后生成正离子和负离子,这种类型的反应叫做异裂反应或离子型反应;后者是共价键的均裂,均裂后生成两个游离基,这种类型的反应叫做均裂反应或游离基反应。

在离子型的反应中,Ingold 把试剂分成两类:一类是由于对正原子核有显著的结构上的亲合力的试剂,这类试剂称为亲核试剂;另一类是由于对电子有显著的结构上的亲合力而引起反应的试剂,这类试剂叫做亲电试剂。反应物和亲核试剂进行的反应,叫做亲核反应;和亲电试剂进行的反应,叫做亲电反应。因此,离子型反应就分为亲核反应和亲电反应两大类。

Robinson、Ingold 和 Hughes 等人还以有机化学电子理论为指导,应用动力学等物理化学方法,对芳香族化合物的取代反应、脂肪族化合物的取代反应、不饱和化合物的加成反应、形成烯烃的消除反应、酯化和水解反应以及重排反应的机理,都进行了比较深入的研究。有关这一阶段有机反应机理的详细情况,1941 年 Ingold 和 Haghos 等人在《有机反应的机理和化学动力学》一文中做

了总结。1953年 Ingold 又写了《有机化学的结构和反应机理》一书,详细地归纳和总结了这一时期的工作。

以 Lewis 电子式为基础的有机化学电子理论,在解释有机反应时获得了很大的成功。但是,随着研究范围的扩大和深入,也遇到了不少问题。例如,对于环加成、电环化等周环反应,却无能为力。即使对于离子型反应,也遇到了一定的困难。例如,对于象蔡那样的稠环芳烃,不管对于亲电试剂还是亲核试剂,取代反应都容易在 α 位上发生。这种现象,用 Lewis 电子理论是难以解释的。

总之,为了阐明有机分子中共价键的本质,为了解释共轭体系中的电子离域现象,为了进一步深入讨论有机化学反应中的电子效应,都需要考虑到电子的波动性和描述电子波动性的波动方程。

§ 1.2 电子的波动性,波动方程

电的粒子概念,是 B. Franklin 很早就提出来的。在 1750 年前后,他指出:“电这种物质是由极小的粒子组成的,它可以渗透到普通的物质中。”

19 世纪以来,由于原子学说和 Faraday 电解定律的建立,人们便设想象物质由原子组成的一样,电也是由最小的颗粒组成的,每个颗粒所带的电荷是最小的电荷单位——元电荷。1881 年 G. J. Stoney 首先估算出元电荷的数值。后来他把这种元电荷名之为电子。

1879 年, W. Crookes 发现了阴极射线,人们一般认为这种阴极射线是带有负电的微粒子流。

1897 年, J. J. Thomson 测定了这种带有负电的微粒子的速度——荷质比(e/m),即电荷值(e)和质量(m)之比。实验证明,不论管中气体或电极是什么材料,生成的带负电的微粒子其 e/m 值

都是一样的。这说明它是各种原子的一个共同组成部分。Thomson 后来采用了 Stoney 的建议,把这种带阴电的微粒电子定名为“电子”。

1897 年 Thomson 发现了电子后,人们很自然地把电子看做是带有负电荷的微粒。直到 20 世纪 20 年代,即 1923—1924 年间, L. de Broglie 才受光具有波粒二象性的启发,大胆地提出了电子等实物微粒也具有波粒二象性的假说。他说:“整个世纪来,在光学上,比起波动的研究方法,是过于忽略了粒子的研究方法;在物质理论上,是否发生了相反的错误呢?是不是我们把粒子的图象想得太多,而过分忽略了波的图象?”

de Broglie 考虑到,确定原子中电子的稳定运动涉及到整数,而至今物理学中涉及到整数的只是与波动有关的现象。这使他想到,不能只简单地用微粒来描述电子本身,而还应当赋予它以波动的概念。他说:“于是我得出了指导我进行研究的全部概念;对于物质和辐射,尤其是光,需要同时引用微粒概念和波动概念。换句话说,在所有的情况下,都必须假设微粒随着波而存在。”“在微粒的运动和波的传播之间,一定能够建立某种对应。因此,建立这种对应关系是首先要达到的目的。”

在 19 世纪 20 年代, W. R. Hamilton 发现作为力学的基础的最小作用量原理和作为几何光学的基础的 P. de Fermat 原理具有奇特的相似性。在这两个原理中,力学量的动量和光学中的波长的倒数 $1/\lambda$ 恰恰相对应。

从这样的思想出发, de Broglie 假定联系光的波粒二象性的公式也可以适用于物质微粒。

$$E = h\nu$$

$$P = h/\lambda$$

在以上两式中,等号的左边表示微粒的性质,即粒子的能量 E 和动

量 P 。等号右边则表示波动的性质，即波的频率 ν 和波长 λ 。这两种性质通过普朗克常数 h 定量地联系起来。

对于物质微粒来说，动量 $P = mv$ ，其中 m 是微粒的质量， v 是微粒的运动速度，与此物质微粒运动相适应的物质波的波长为：

$$\lambda = h/P = h/mv$$

这就是有名的 de Broglie 关系式。

de Broglie 的假说在 1927 年被 C. J. Davisson 和 L. H. Germer 的电子衍射实验所证实了。后来发现质子射线、 α 射线、中子射线、原子射线和分子射线，都有衍射现象，且都符合 de Broglie 关系式。

我们知道，在经典的物理学中，波动的规律是由波动方程来描述的。电子既然有波动性，为了深入了解它作为微观粒子的运动规律，人们自然会想到需要建立描述电子运动的波动方程，而 Schrödinger 方程就正是这样的方程。

E. Schrödinger 1926 年 1 月在题为“量子化即本征值问题”的论文中指出：“首先对于非相对论和无微扰的氢原子这个最简单情形，通常的量子化规则可以用另外一个不涉及整数的假设来代替，整数可以通过象弦振动具有整数个节点一样自然的方式引入，这个新的概念是可以推广的，并且我相信，它深深地进入了量子规律的真实本质。”

Schrödinger 在从事原子光谱的研究时，感到在 Bohr 轨道理论中人为地引入量子化条件是不能令人满意的，他想到原子光谱可能与本征值有关。1924 年，de Broglie 发表了物质波的论文，把波同作自由运动的粒子联系起来，这对 Schrödinger 有很大的启发。

几何光学和经典力学、物理光学和波动力学之间的类比，帮助了 Schrödinger 建立他的波动方程。他指出：在用波动力学描述