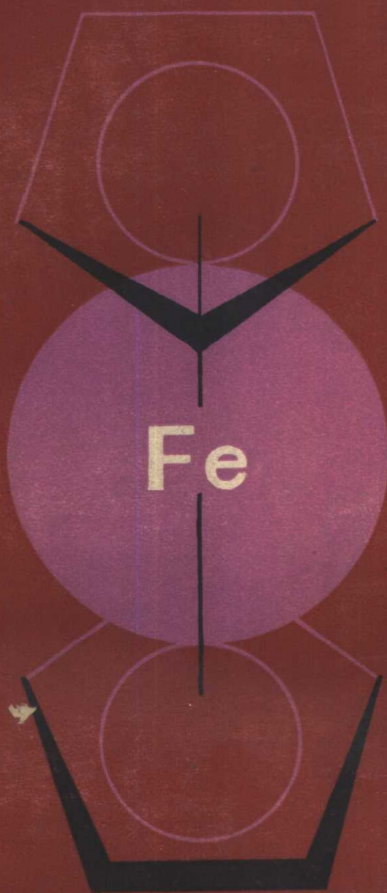


# 有机化学反应机理指南



[英] P. 赛克斯 著

科学出版社

# 有机化学反应机理指南

〔英〕P. 赛克斯 著

王梅梅 译

科学出版社

1983

## 内 容 简 介

本书是一本入门性的理论有机化学书,在篇幅不大的情况下,比较全面和系统地介绍了有机化合物结构与物化性质和有机反应的机理。由于作者对第四版进行了重写并在第五版增加了“线性自由能关系”这一章,因此内容比较新颖。

本书对有机化学专业大专院校学生及有关科技人员有参考价值。

P. Sykes

### A GUIDEBOOK TO MECHANISM IN ORGANIC CHEMISTRY

5th ed.

Longman, 1981

### 有机化学反应机理指南

[英] P. 赛克斯 著

王世椿 译

责任编辑 尚久方 刘培文

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1983年4月第一版 开本: 787×1092 1/32

1983年4月第一次印刷 印张: 14 1/2

印数: 0001—14,750 字数: 331,000

统一书号: 13031·2222

本社书号: 3036·13—4

定价: 2.25 元

## 译 者 的 话

本书是一本理论有机化学的入门书，作者运用通俗而简洁的语言，比较全面地介绍了有机化合物结构与物化性质的关系和各类重要有机反应的机理。作者在第四版进行了大量改写的基础上，又在第五版加入了线性自由能关系一章，使内容更为充实了。

本书初版于1961年问世，一直受到了广泛重视，连续出版多次。从1964至1969年，已先后被译成德、日、西班牙、法、意大利和葡萄牙等六种文本。

对原书中个别文字及方程式有明显笔误之处已在翻译时予以改正，不另注明。唯对一些重要的改正，加了译者注，以明责任。由于译者水平不高，因病时作时辍，译文倘有错误，漏译或名词前后不统一之处，请读者指出，以便再版时改正。

## 第五版序言

在开始进行本书上一版修订(第四版,1975)时,只打算对内容作一些较小的改动、对一些反应方程式重新设计一下并编入一些更有说服力的例子。但最终的结果却截然不同:此书几乎全部重写,还添加了新的一章——对称控制的反应。

这一次就不打算全部重写了,而且也没有重写的必要:假如确实需要重写,那必然在上次彻底修订中存在着很大的错误。当然这一次也做了一些改动,包括使用  $pK_a$  代替  $pK_b$  作为碱类强度的衡量,使得能够用一个简单而连续的标度来衡量酸类和碱类的强度。

这一次的主要改动是增加了新的一章——“线性自由能关系”,内容是在定量的基础上论述将结构和反应性联系起来的设计。这一章是根据各方面的提议增加的,但仅是在经过深入的调查研究和尝试,并确保这一论题可以在本书现有的深度上被处理得简单而又恰当的状况下才进行的:我现在深信能做到这一点。

我又一次很谨慎地拒绝了不必要地增加本书的篇幅和深度。与此相应的持续努力是保持书内的解释尽可能简单和清晰。因此希望这一新版本将继续为综合性大学、工科大学、师范学院以及其他学生所欢迎。

我始终感谢读者们不嫌麻烦地对本书的前几版指出错误和提出改进的建议,这些都已尽可能地编入本书了。我衷心地希望读者继续给予这方面的协助,并在此向对这一新版提出进一步修改意见的读者表示感谢。

P. 赛克斯

1980年9月于剑桥

# 目 录

第一章	结构,反应性及机理 .....	1
1.1	原子轨道 .....	1
1.2	杂化 .....	4
1.3	碳化合物中的键合 .....	5
1.4	键的断裂和生成 .....	23
1.5	影响电子密度的因素 .....	25
1.6	空间效应 .....	30
1.7	试剂类型 .....	33
1.8	反应类型 .....	35
第二章	能学,动力学和机理的研究 .....	38
2.1	反应的能学 .....	38
2.2	反应的动力学 .....	41
2.3	反应机理的研究 .....	49
第三章	酸类和碱类的强度 .....	59
3.1	酸类 .....	60
3.2	碱类 .....	73
3.3	酸/碱催化 .....	84
第四章	在饱和碳原子上的亲核取代反应 .....	88
4.1	动力学与机理的关系 .....	88
4.2	溶剂的影响 .....	91
4.3	结构的影响 .....	93
4.4	立体化学对机理的启发 .....	99
4.5	进入及离去基团的影响 .....	109
4.6	其它亲核性置换反应 .....	113
第五章	碳阳离子和缺电子的氮及氧原子 .....	115

5.1	生成碳阳离子的方法 .....	115
5.2	碳阳离子的稳定性和结构 .....	118
5.3	碳阳离子的反应 .....	121
5.4	碳阳离子的重排 .....	124
5.5	重氮阳离子 .....	136
5.6	迁移到缺电子的氮上 .....	138
5.7	迁移到缺电子的氧上 .....	145
第六章	芳香系统中的亲电和亲核取代反应 .....	148
6.1	对苯的亲电进攻 .....	148
6.2	硝化 .....	151
6.3	卤化 .....	156
6.4	磺化 .....	158
6.5	Friedel-Crafts 反应 .....	159
6.6	重氮偶联 .....	166
6.7	对 $C_6H_5Y$ 的亲电进攻 .....	170
6.8	动力学控制与热力学控制 .....	185
6.9	对其它芳香型体的亲电取代 .....	186
6.10	对芳香型体的亲核取代 .....	190
第七章	对碳-碳双键的亲电和亲核加成 .....	203
7.1	卤素的加成 .....	203
7.2	取代基对加成速率的影响 .....	208
7.3	加成的定位 .....	209
7.4	其它加成反应 .....	212
7.5	对共轭二烯类的加成 .....	222
7.6	亲核加成 .....	227
第八章	对羰基的亲核加成 .....	234
8.1	结构和反应性 .....	235
8.2	简单加成反应 .....	238
8.3	加成/消去反应 .....	251
8.4	碳亲核体加成 .....	254

8.5	在羰基加成反应中的立体选择性 .....	270
8.6	羧酸衍生物的加成/消去反应 .....	273
8.7	对 $C \equiv N$ 的加成 .....	281
<b>第九章</b>	<b>消去反应</b> .....	<b>283</b>
9.1	1, 2-( $\beta$ -)消去反应 .....	283
9.2	E1 机理 .....	285
9.3	E1cB 机理 .....	287
9.4	E2 机理 .....	290
9.5	消去或取代 .....	300
9.6	活性基团的效应 .....	302
9.7	其它一些 1, 2-消去反应 .....	304
9.8	1, 1-( $\alpha$ -)消去反应 .....	307
9.9	热裂顺式消去反应 .....	309
<b>第十章</b>	<b>碳阴离子</b> .....	<b>313</b>
10.1	碳阴离子的生成 .....	313
10.2	碳阴离子的稳定 .....	315
10.3	碳阴离子的立体化学 .....	319
10.4	碳阴离子和互变异构 .....	321
10.5	碳阴离子的反应 .....	330
<b>第十一章</b>	<b>自由基</b> .....	<b>347</b>
11.1	引言 .....	347
11.2	自由基的生成 .....	351
11.3	自由基的侦检 .....	356
11.4	自由基的形状和稳定 .....	359
11.5	自由基反应 .....	363
11.6	双自由基 .....	390
<b>第十二章</b>	<b>对称控制的反应</b> .....	<b>393</b>
12.1	引言 .....	393
12.2	轨道的相和对称性 .....	395
12.3	电环反应 .....	398



12.4	环加成反应 (cycloadditions) .....	402
12.5	$\sigma$ 键迁移的重排反应 (sigmatropic rearrangement).....	406
第十三章	线性自由能关系.....	413
13.1	引言 .....	413
13.2	最初的 Hammett 标绘图 .....	413
13.3	Hammett 方程式 .....	417
13.4	Hammett 标绘图的应用 .....	430
13.5	空间效应 .....	441
13.6	溶剂效应 .....	446
13.7	在热力学上的涵义 .....	450
文献选录	.....	452

# 第一章 结构,反应性及机理

对于构成有机化学的一大堆不相联系的资料来说,机理方法的主要优点在于采用较少的指导原则,不但可以解释现有事实,使之相互联系起来,而且可以预测已知反应在改变条件后的结果,也能对一些新反应可能出现的产品作出推测。本章的任务是概括地谈一些这种指导原则并指出它们是怎样起作用的。由于我们以后要论述的是碳的化合物,因此必须谈一谈碳原子是怎样和其它原子——尤其是其它碳原子——生成化学键的。

## 1.1 原子轨道

在碳原子核的外边存在着六个电子,按照 Bohr 的原子结构理论,这六个电子分别排列在与原子核距离递增的各个轨道中。这些轨道对应于能级的递增,能量最低的是  $1s$ , 填充两个电子,其次是  $2s$ , 也填充两个电子,而剩下的两个电子则进入  $2p$  级,  $2p$  级共能填充六个电子。

按照 Heisenberg 测不准原理和电子的波动力学观点,必须废除任何精确规定的实际轨道,为此,波状电子现在用波函数  $\psi$  来表示,而精确的、经典的 Bohr 轨道则由不同能级的三维原子轨道来代替。这些原子轨道的大小、形状和取向——即一个相应于一定量子化能级的电子出现概率最大的区域——都分别用波函数  $\psi_A$ ,  $\psi_B$ ,  $\psi_C$  等来表示。这些轨道很像三维电子等高图,在这些图中,  $\psi^2$  决定电子在轨道某一点

出现的相对概率。

原子轨道的相对大小——它们是随着能级提高而增加的——由主量子数  $n$  来决定,形状和空间取向(对应于核及彼此之间来讲)则分别由辅量子数  $l$  和  $m^*$  决定。在轨道中的电子还有一个自旋 (spin) 量子数,它具有的值为  $+\frac{1}{2}$  或  $-\frac{1}{2}$ 。这一理论对这些轨道施加的一个限制是每一轨道不能容纳两个以上的电子,而这两个电子是由相反的(也就是成对的)自旋互相区别着\*\*。这是由 Pauli 不相容原理得出的,即在任何一个原子中,没有两个电子可以具有完全相同的量子数。

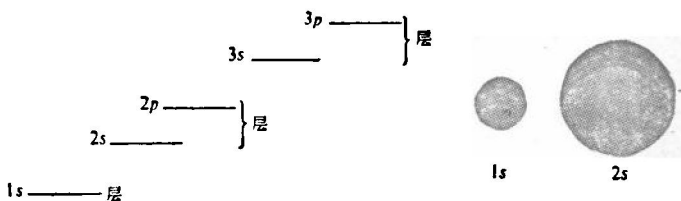
从波动力学的计算可以看到,在原子核的周围,  $1s$  轨道(量子数:  $n = 1, l = 0, m = 0$ , 相当于经典的K层)是球形对称的,而  $2s$  轨道(量子数:  $n = 2, l = 0, m = 0$ )也是类似的球形对称的,不过距原子核远一些,在两个轨道之间,存在着一个区域,在这一区域中发现电子的概率接近于零(一个球形节面)。

到此为止,似乎与经典的轨道形象没有根本的不同,但  $2p$  级(L层的继续)的区别却变得显著起来。按现在的学说需要存在着三个  $2p$  轨道(量子数:  $n = 2, l = 1, m$  分别 =  $+1, 0$  和  $-1$ ),它们具有相同的形状和能级[具有相同能级的轨道称为简并 (degeneration)],但在空间取向上相互不同。

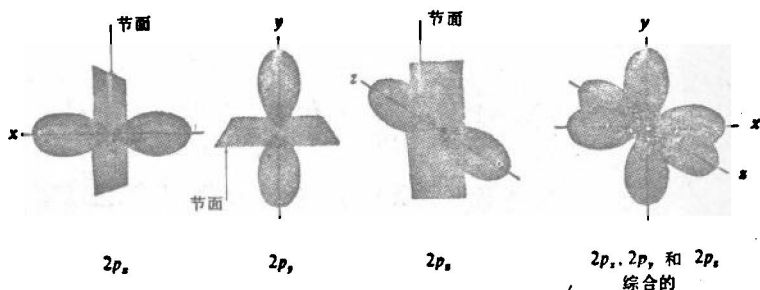
---

\*  $n$  的值为  $1, 2, 3, \dots$ ;  $l$  的值为  $0, 1, 2, \dots, n - 1$ ;  $m$  的值则为  $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。我们一般只需考虑其值为  $0$  和  $1$  的  $l$ , 这些轨道分别相当于  $s$  和  $p$  轨道(从光谱学术语来说),例如  $1s, 2s, 2p$  轨道等。

\*\* 一个电子具有自旋量子数  $+\frac{1}{2}$ , 另一个为  $-\frac{1}{2}$ 。



它们事实上是按照想像的  $x, y, z$  轴相互地成直角排列的, 因此分别被标为  $2p_x, 2p_y$  和  $2p_z$ 。此外, 这三个  $2p$  轨道不再像  $1s$  和  $2s$  那样是球形对称的, 而是成哑铃形的。在哑铃中间, 存在着一个平面 [节面 (nodal plane)], 此平面通过原子核(三个平面各自与  $x, y, z$  三个轴成直角), 因此将每一哑铃分成两半:



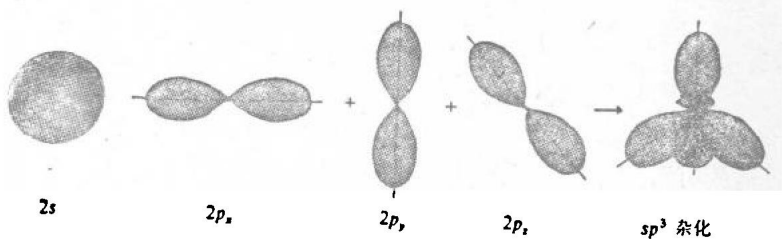
碳原子的六个电子按照能级递增程序填充于各个轨道中直至全部就绪[组合原理 (build-up principle)]. 这样, 具有成对自旋的两个电子进入  $1s$  轨道, 另两个进入  $2s$  轨道, 但当剩下的两个电子进入  $2p$  轨道时, 本可以有两种方式, 一种是进入同一  $2p_x$  轨道, 另一种是分别进入  $2p_x$  和  $2p_y$  轨道。但是按照 Hund 规则——这一规则说明在另有能量相等的(即

简并的)轨道空着时,两个电子应避免进入同一轨道——这剩下的两个电子应分别进入  $2p_x$  及  $2p_y$  轨道,这样碳的电子构型便应为  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ , 而  $2p_z$  轨道则空着. 这一构型代表了自由碳原子的基态 (ground state), 它只有两个未成对电子(在  $2p_x$  和  $2p_y$  轨道中)能用于和别的原子生成化学键,乍看起来,碳似乎是二价的.

虽然存在着碳仅与另外两个原子成键的化合物,如  $\text{CCl}_2$  (308 页),但都是高度不稳定的,因此二价碳是违反经验的;在绝大部分的碳化合物中它是显示出四价,例如  $\text{CH}_4$ . 这四个价电子可从  $2s^2$  电子对的解偶和将其中一个电子升入空着的  $2p_z$  轨道获得. 这样的碳原子便具有较高的能(激发的)态,  $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ , 并具有四个未成对的电子——而不是二个——能用于与其它四个原子或基团生成化学键. 生成两个额外的键所产生的大量能量远远超过原来的  $2s^2$  解偶和由  $2s \rightarrow 2p$  升级所需的能量( $\approx 406$  千焦耳或 97 千卡/克分子).

## 1.2 杂 化

一个碳原子与其它四个原子的化合显然不是用现在可利用的一个  $2s$  和三个  $2p$  原子轨道,因为这样就会导致生成三个有方向性的、互为直角的键(三个  $2p$  轨道)和另一个没有方向性的(球形的  $2s$  轨道)键. 事实上,例如甲烷的四个 C—H 键是相等地和对称地(四面体形的)相互成为  $109^\circ 28'$  的夹角排列着的. 这一现象可以被解释为基于  $2s$  和三个  $2p$  原子轨道的重新部署因而产生四个新的(相等的)轨道. 这些轨道能生成较强的键(参阅 6 页). 这些新的轨道称为  $sp^3$  杂化原子轨道,而获得这些轨道的过程称为杂化.



但是必须强调指出,虽然有上述的图示:杂化只是在计算时的一种数学手段,而不是一种物理现实。

当一个碳原子和另外三个原子化合时(例如在乙烯中),可以想像成类似的但不同的重新部署:三个  $sp^2$  杂化轨道互相以  $120^\circ$  夹角排列在同一平面上(平面的三角形杂化)。最后,当一个碳原子与两个其它原子化合时,例如在乙炔中(11页),是利用以  $180^\circ$  排列的二个  $sp^1$  杂化轨道(二角杂化)。在每一情况下都包含着  $s$  轨道,因为它是最低能级中的一个轨道。

这些就是部署一个  $2s$  和三个  $2p$  原子轨道的全部正确途径——在  $sp^2$  杂化情况下,就有一个可利用的未杂化的  $p$  轨道(9页),而在  $sp^1$  杂化情况下就有两个这样的  $p$  电子轨道(11页)。另外,同样正确的是杂化的方式并不需要所有的杂化轨道都是互相一样的。杂化的发生是为了使有关原子生成尽可能强的键,并使所键合的其它原子(和构成键的电子对)互相离得尽可能地远,这样便使所生成的化合物的总内能降到最低。

### 1.3 碳化合物中的键合

在两个原子之间生成键可以想像为两个参加反应的原子的原子轨道逐渐重叠,重叠愈大(重叠整体),生成的键愈强。原子轨道的相对重叠力已经算出如下:

$$\begin{aligned}
 s &= 1.00 \\
 p &= 1.72 \\
 sp^1 &= 1.93 \\
 sp^2 &= 1.99 \\
 sp^3 &= 2.00
 \end{aligned}$$

这便可以明了为什么用了杂化轨道便能生成较强的键，在一个碳原子和四个氢原子化合成甲烷时使用  $sp^3$  杂化轨道便是其例。

当原子靠拢到足够近的时候，它们的两个原子轨道便由两个分子轨道所代替，其中一个轨道具有比两个分开的原子轨道为低的能量，另一个则比两个分开的原子轨道的能量为高。这两个新的分子轨道分布于两个原子之间，任何一个原子都有可能包含两个电子。

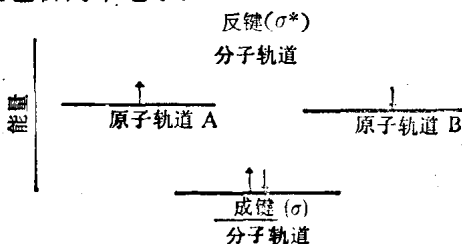


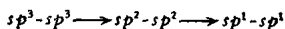
图 1.1

具有低能量的分子轨道称为**成键轨道**，它的出现导致了两个原子之间稳定键的生成。在这一情况下，构成键的一对电子倾向于集中在两个带正电荷的原子核之间，也就可以认为两个带正电荷的原子核是被它们之间的负电荷拉在一起的。具有高能量的分子轨道称为**反键轨道**；这相当于这样一个状态：两个核之间的空间保持着高度的电子空乏，因此便形成两个带正电荷原子核之间的排斥。在分子的基态中，反键轨道是空着的，因此在讨论原子之间生成稳定键的时候就不需作进一步的考虑了。

假如两个原子轨道的重叠沿着它们的主轴发生，生成的成键轨道便被称作 $\sigma$ 轨道\*，而生成的键被称作 $\sigma$ 键。 $\sigma$ 分子轨道连同存在其中的电子对称地定域于两个键合原子核之间的轴上。这样在甲烷中，碳的四个杂化 $sp^3$ 原子轨道和四个氢原子的 $1s$ 轨道重叠，生成四个相等的、强的 $\sigma$ 键，相互之间具有 $109^\circ 28'$ 的夹角(正四面体角)。CCl<sub>4</sub>亦形成一个相似的完全的正四面体结构，但当键合在碳上的各个原子不全相同时，空间排列便会稍微偏离于完全对称而仍保持其四面体型。

### 1.3.1 碳-碳单键

两个碳原子的连接，例如像乙烷那样，由两个碳原子各自的 $sp^3$ 原子轨道的轴向重叠而在其间生成一个强的 $\sigma$ 键。在饱和化合物中，碳-碳键的长度是恒定的——0.154 毫微米(1.54 埃)。但这仅表示由碳的 $sp^3$ 杂化轨道所生成的单键的长度。一个由两个 $sp^2$ 杂化碳原子之间的类似单键 $=CH-CH=$ ，平均长度为0.147 毫微米(1.47 埃)左右，而在两个 $sp^1$ 杂化碳原子之间的单键，其长度为0.138 毫微米(1.38 埃)。这一现象并不特别使人感到诧异，因为 $s$ 轨道和 $s$ 轨道中的电子比起 $p$ 轨道和 $p$ 轨道中的电子来，被核拉得近得多和紧得多。同样的效应可以在杂化轨道中随 $s$ 成分的增加而观察到。当两个碳原子键合在一起时，两个碳核严格按照下列次序靠近：



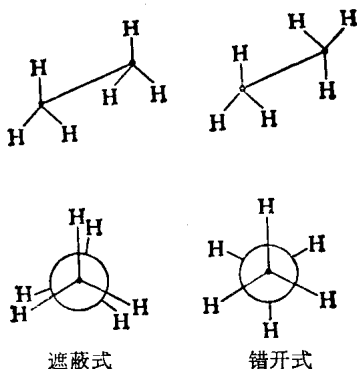
但我们对乙烷不曾定出一个单一的结构；连着两个碳原子的 $\sigma$ 键是对称于连在两个碳核之间的一条线上的，从理论上讲，将一个碳原子上氢的位置同另一个碳原子上氢的位置

---

\* 相应的反键分子轨道被称作 $\sigma^*$ 轨道。



联系起来，可能定出无限个不同的结构。在所有可能的不同型体中，有两个极端的结构，称为遮蔽式 (eclipsed form) 和错开式 (staggered form)：



上面的准立体表示方法被分别称为“锯木架”和 Newman 投影。遮蔽式和错开式，以及无数的介于这两个极端结构之间的结构，都称为乙烷分子的构象 (conformation)；构象的定义是，同一基团中的原子的不同排列可以不经键的断裂而互相转变。

在二者之间，错开构象似乎是较稳定的，因为二个邻接碳之间的氢原子相互之间离开得最远 [0.310 毫微米 (3.1 埃)]，在它们之间任何的“非键合性”相互作用降到极低；而在遮蔽构象中，氢原子受到最大的挤压 [0.230 毫微米 (2.3 埃)，略小于它们的范德华半径之和]。但这并不与人们长久以来喜爱的碳-碳单键之间自由旋转的原理相抵触，因为在  $25^\circ$  时，遮蔽和错开两个构象之间能量之差仅为  $\approx 12$  千焦耳 (3 千卡)/克分子。这样小的能差在室温只需通过一般的热运动即可使它们互相转变——在  $25^\circ$  时其旋转频率为  $10^{12}$ /秒。但是这一拥挤现象确实可以导致对碳-碳单键旋转的限制，这已由能分离出两种形式的  $\text{CHBr}_2\text{CHBr}_2$  所证实，不过这一现象只有