

有機化學

第4版

上册

R. T. 莫里森 R. N. 博伊德 著
賀孝雍 譯

曉園出版社
世界圖書出版公司

有機化學

(1983年第四版)

上册

原著者 Morrison • Boyd

譯者 賀 孝 雍

曉園出版社

有機化學

(1983年第四版)

下 册

原著者 Morrison • Boyd

譯著者 賀 孝 雍

曉 園 出 版 社

W/D

有机化学 第4版 上册

R. T. 莫里森 R. N. 博伊德 著

贺孝雍 译

*

晓园出版社出版

世界图书出版公司北京公司重印

北京朝阳门内大街 137 号

北京中西印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1994 年 8 月第 一 版 开本: 711×1245 1/24

1994 年 8 月第一次印刷 印张: 36.25

印数: 0001-750 字数: 73.7 万字

ISBN: 7-3062-1910-7/O·128

定价: 45.80 元 (W_{9402/11})

世界图书出版公司向台湾晓园出版社购得重印权

限国内发行

有机化学 第4版 下册

R. T. 莫里森 R. N. 博伊德 著

贺孝雍 译

*

晓园出版社出版

世界图书出版公司北京公司重印

北京朝阳门内大街137号

北京中西印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1994年8月第一版 开本: 711×1245 1/24

1994年8月第一次印刷 印张: 33

印数: 0001-750 字数: 66.9万字

ISBN: 7-5062-1911-3/O·129

定价: 42.80元 (W_{9402/12})

世界图书出版公司向台湾晓园出版社购得重印权
限国内发行

原著序

在籌畫本書第四版時，我們的主要目標是希望使這本書能符合現代的潮流：畫一本入門教科書所能，來反映出當今有機化學所關心的方向。過去十年中所發表的文獻對我們來說似乎都有一個明顯的模式；有機化學的進步並非紊亂毫無章法的，而是遵循某些廣闊的方向。初一檢視，似乎許多毫不相關的研究範圍包含了同樣的基本概念却完全不同的應用。由於引導學生學習現在的有機化學是我們的責任，我們必須開始確認這些基本觀念而且納入本書新的架構中——一個無論新舊材料均可納入的架構。

為了完成這個目標，我們重新組織了本書前半主要部分基礎篇的主要結構，而且完全或者幾乎完全改寫了許多重要論題的討論。

也許今日有機化學最引人注意的趨勢，即是反映出決定反應進行最重要的因素之一是反應原子的並列觀念逐漸形成：我們可以稱它為隣接基效應——用較廣泛的意義而非以往古典的用法。教師們相當有理由地花費許多時間來討論極性效應，但是它的效應只不過是增加了接於苯環上的甲基所產生的硝化反應速率的 30 倍而已。所以當然我們不可忽視一個可以增加反應速率百萬倍或更多的因素，或者僅以特論的型式來討論。因為它就在那裡的簡單理由。所以隣接基比外在的試劑佔有相當大的優勢。因為它就在那裡，就在同一分子上，所以它在反應發生的正確位置，保持平衡：對於需特別立體化學的反應及極大增加率的反應。如在古典的例子中，試劑和底質可能接到隣近的碳上，它們可能被過渡金屬抓住產生一種錯合物；一種具有有機化學家前所未見的選擇性和能力的觸媒。它們可能暫

時被酵素抓住，但是，當它們在那裡時，它們均屬於同一個巨大分子的一部分，而且事實上均為隣接基。

當有機化學想要彌補它與生物化學間的鴻溝時，就增加了了解立體化學基本概念的需要。當合成化合物希望是生物活性時，它必須以某程度立體選擇性來製備，以符合生物反應的立體特定性。如果學生將要看Wilkinson觸媒的氫化反應如何加入而產生光學活性氨基酸，或是氧化酵素如何區別乙醇兩個表面上相等的 α -氫，它們必須熟悉對掌性與非對掌性的配位子與面的概念。

對於第二級鍵結 (Secondary bonding) 重要性的重視，繼續增加。讓學生了解接合不同分子或者同一分子不同部分的力量諸如，離子-離子，離子-電偶極，電偶極-電偶極，凡得瓦力等，比以往更加重要。他們必須了解使溶質溶於溶劑的同一力量同樣使DNA螺旋重合 (double)，而且使酵素抓住底質。開始著手的好地方是溶合，氣相中，沒有溶劑的離子反應研究，提供了測量有機反應溶合效應的標準，而且直接地顯出它比其他任何因素的效應還要強烈。溶劑的存在使鹵化烷的異分裂活化能降低了比 130 kcal 還要多；它同樣影響 S_N2 反應，不過却以相反方向，(in the opposite direction) 降低了反應 10^{20} 倍。當我們利用相與相間的傳送把一個陰離子親核劑，帶入非極性溶劑中，我們在 S_N2 反應的「理想」介質 (即氣相) 方向進行了一步。

我們新的進行方式的重點乃在第六章中提出了親核劑取代反應。在起始時引入此反應，使用醇類和鹵化烷作為起始物，我們才能用實際的方法來完成有機合成。銻離子化學可以用最直接的方法表示：因異分裂而形成 (有些時候經過重排)，再和親核劑接合發生反應。異分裂鍵解離能產生銻離子的相對穩定性，且提供一個測量溶劑的巨大效應的標準。在此引入三個有關基本化學反應性的因素

：電荷的分散，鍵的生成與分裂，立體阻礙。研究有機化學反應機構的工具：第一次引入動力學，且在第四章引入立體化學後，也成為使用的工具。

第六章的親核性取代反應開啓了其他變化之門，第七章可以繼續使用動力學和立體化學而且再加入同位素效應和同位素交換有系統地討論除去反應。隣接基效應和醇類反應一起在第十一章中介紹。而且在第十一章中我們可以轉換羰基成磺基或者使用最簡單且最廣泛的催化機構—質子化，來顯示離去基的本性變化對反應性的重要。

有親核性取代反應、除去反應、和加成反應的提出，新的章節（第九章）用統一的方式來討論共軛—依據碳—碳雙鍵作為取代基來處理。共振理論與丙烯性自由基和陽離子混成本性的各種不同證據在此介紹，這些證據包括：穩定度和形成的容易、丙烯性重排和 1, 4 加成反應、光譜顯示出位置的等價性。

此後，在討論芳香族和脂肪族化合物的章節中，我們將芳香基用同樣方式（視為取代基）來處理，來看看對於那時所研究的各種不同反應的效應。在那時，我們把芳香基作為隣接基的角色—提供電子給缺電子碳的替代方法，加入芳香基的極性效應中。

我們比往常更加強調反應速率的基本重要性，和它與能量變化的關係。在任何反應容器中，均為一群分子彼此碰撞時盲目地重擊，原則上，它們有一些不同選擇：一些競爭反應。至於到底實際上進行那一個反應，完全視這些競爭反應的相對速率而定。所以，無論從那一觀點看，分子所趨向的均是對它們而言較容易的方向。為了使此為學生所了解，我們如同以前一樣，用最簡單的可能例子—烷類的鹵化，來介紹化學反應進行的基本觀念，除去溶劑的混亂反應物、過渡狀態和產物可以用直接的方式來表示；能量變化—和其

對反應速率的效應——可以精確地討論。以此作背景，學生們可以更有準備地在第六章中從事必然更複雜的溶液化學系統。

這本書中尚有很多其他新的內容：合成方法的更新；在碳—碳鍵形成時有機銅和有機鋰試劑所增加用途；碳—碳三鍵作為有機合成的建築原料；氫化反應、聚合反應、及OXO反應過程中過渡金屬錯合物的催化作用；相傳遞；冠狀醚與主客關係；乙烯陽離子的討論。

但是僅加入新材料是不夠的，還必須指導學生他們所學習的各種不同事實和概念間的關係。當我們對於真正發生的事情知道得愈來愈多時，他們應該了解那些似乎毫不相干的性質，只是同樣基本因素的不同表現而已。在親核性取代反應中，不管甲氧基是因共振效應或是因隣接基效應而加速陽離子的形成，都包含了同樣的性質：氧共用電子對的意願，即它的鹽基性——同樣的鹽基性使甲氧基活化芳香環，而進行親電子取代反應。當隣接的芳香基參與反應時，它當作一個內親核劑——而且就是它自己進行親電子芳香族取代反應。在溶劑分解反應中，溶劑所扮演的角色，可以因不同的底質，或者不同的溶劑而改變，但是卻包含了兩個基本因素（和古典的 S_N1 與 S_N2 反應相同）——電荷分散與親核性攻擊；所改變的只是這兩個因素間的平衡而已。

有機化學家在生物學範疇內的工作逐漸增加；生物學家對有機化學的運用也逐漸增加。不管我們的学生最終的目標為何？他們全體比以往更需要奠定有機化學的基礎；而幫助學生奠定此基礎，我們視為是我們最主要的工作。同時學生們必須了解到生命的過程依賴有機分子之直接化學行為。酵素的多種催化效應包含相傳遞——底質傳送到另一不同的介質中，即酵素的內部——及隣接基效應。當抗生素 Nonactin 傳送一個離子通過細胞膜而擾亂細胞內的離子平衡

時，它的行為和轉移蛋白質完成其正常功能所進行的狀況完全相同；此二情況包含和冠狀醚與陽離子相同的主客關係：主客之間有同種類的鍵結，而且功能也相同——將陽離子帶入一非極性的介質中。某些煙類之致癌效應可以分解為熟悉化學物種的熟悉反應：氫鹽基對環氧化物的親核性攻擊。以分子的觀點來看生物學就是有機化學，而且我們試著使學生了解這一點——不僅僅是在生物分子的章節中，而且是在能表現出有意義範例的任何地方。

從這門入門課程裡，學生所能保有最重要的東西就是構成有機化學基礎的模型，今天這個模型比以往更清楚，而本書的目的就是把它顯現出來讓學生明白。

ROBERT THORNTON MORRISON
ROBERT NEILSON BOYD

原著序

在籌畫本書第四版時，我們的主要目標是希望使這本書能符合現代的潮流：盡一本入門教科書所能，來反映出當今有機化學所關心的方向。過去十年中所發表的文獻對我們來說似乎都有一個明顯的模式；有機化學的進步並非紊亂毫無章法的，而是遵循某些廣闊的方向。初一檢視，似乎許多毫不相關的研究範圍包含了同樣的基本概念却完全不同的應用。由於引導學生學習現在的有機化學是我們的責任，我們必須開始確認這些基本觀念而且納入本書新的架構中——一個無論新舊材料均可納入的架構。

為了完成這個目標，我們重新組織了本書前半主要部分基礎篇的主要結構，而且完全或者幾乎完全改寫了許多重要論題的討論。

也許今日有機化學最引人注意的趨勢，即是反映出決定反應進行最重要的因素之一是反應原子的並列觀念逐漸形成：我們可以稱它為隣接基效應——用較廣泛的意義而非以往古典的用法。教師們相當有理由地花費許多時間來討論極性效應，但是它的效應只不過是增加了接於苯環上的甲基所產生的硝化反應速率的 30 倍而已。所以當然我們不可忽視一個可以增加反應速率百萬倍或更多的因素，或者僅以特論的型式來討論。因為它就在那裡的簡單理由。所以隣接基比外在的試劑佔有相當大的優勢。因為它就在那裡，就在同一分子上，所以它在反應發生的正確位置，保持平衡：對於需特別立體化學的反應及極大增加率的反應。如在古典的例子中，試劑和底質可能接到隣近的碳上，它們可能被過渡金屬抓住產生一種錯合物；一種具有有機化學家前所未見的選擇性和能力的觸媒。它們可能暫

時被酵素抓住，但是，當它們在那裡時，它們均屬於同一個巨大分子的一部分，而且事實上均為隣接基。

當有機化學想要彌補它與生物化學間的鴻溝時，就增加了了解立體化學基本概念的需要。當合成化合物希望是生物活性時，它必須以某程度立體選擇性來製備，以符合生物反應的立體特定性。如果學生將要看Wilkinson觸媒的氫化反應如何加入而產生光學活性氨基酸，或是氧化酵素如何區別乙醇兩個表面上相等的 α -氫，它們必須熟悉對掌性與非對掌性的配位子與面的概念。

對於第二級鍵結 (Secondary bonding) 重要性的重視，繼續增加。讓學生了解接合不同分子或者同一分子不同部分的力量諸如，離子-離子，離子-電偶極，電偶極-電偶極，凡得瓦力等，比以往更加重要。他們必須了解使溶質溶於溶劑的同一力量同樣使DNA螺旋重合 (double)，而且使酵素抓住底質。開始着手的好地方是溶合，氣相中，沒有溶劑的離子反應研究，提供了測量有機反應溶合效應的標準，而且直接地顯出它比其他任何因素的效應還要強烈。溶劑的存在使鹵化烷的異分裂活化能降低了比 130 kcal 還要多；它同樣影響 S_N2 反應，不過却以相反方向，(in the opposite direction) 降低了反應 10^{20} 倍。當我們利用相與相關的傳送把一個陰離子親核劑，帶入非極性溶劑中，我們在 S_N2 反應的「理想」介質 (即氣相) 方向進行了一步。

我們新的進行方式的重點乃在第六章中提出了親核劑取代反應。在起始時引入此反應，使用醇類和鹵化烷作為起始物，我們才能用實際的方法來完成有機合成。鍍離子化學可以用最直接的方法表示：因異分裂而形成 (有些時候經過重排)，再和親核劑接合發生反應。異分裂鍵解離能產生鍍離子的相對穩定性，且提供一個測量溶劑的巨大效應的標準。在此引入三個有關基本化學反應性的因素

：電荷的分散，鍵的生成與分裂，立體阻礙。研究有機化學反應機構的工具：第一次引入動力學，且在第四章引入立體化學後，也成為使用的工具。

第六章的親核性取代反應開啓了其他變化之門，第七章可以繼續使用動力學和立體化學而且再加入同位素效應和同位素交換有系統地討論除去反應。隣接基效應和醇類反應一起在第十一章中介紹。而且在第十一章中我們可以轉換羥基成磺基或者使用最簡單且最廣泛的催化機構—質子化，來顯示離去基的本性變化對反應性的重要。

有親核性取代反應、除去反應、和加成反應的提出，新的章節（第九章）用統一的方式來討論共軛—依據碳—碳雙鍵作為取代基來處理。共振理論與丙烯性自由基和陽離子混成本性的各種不同證據在此介紹，這些證據包括：穩定度和形成的容易、丙烯性重排和 1, 4 加成反應、光譜顯示出位置的等價性。

此後，在討論芳香族和脂肪族化合物的章節中，我們將芳香基用同樣方式（視為取代基）來處理，來看看對於那時所研究的各種不同反應的效應。在那時，我們把芳香基作為隣接基的角色—提供電子給缺電子碳的替代方法，加入芳香基的極性效應中。

我們比往常更加強調反應速率的基本重要性，和它與能量變化的關係。在任何反應容器中，均為一群分子彼此碰撞時盲目地重擊，原則上，它們有一些不同選擇：一些競爭反應。至於到底實際上進行那一個反應，完全視這些競爭反應的相對速率而定。所以，無論從那一觀點看，分子所趨向的均是對它們而言較容易的方向。為了使此為學生所了解，我們如同以前一樣，用最簡單的可能例子—烷類的鹵化，來介紹化學反應進行的基本觀念，除去溶劑的混亂反應物、過渡狀態和產物可以用直接的方式來表示；能量變化—和其

對反應速率的效應—可以精確地討論。以此作背景，學生們可以更有準備地在第六章中從事必然更複雜的溶液化學系統。

這本書中尚有很多其他新的內容：合成方法的更新；在碳—碳鍵形成時有機銅和有機鋰試劑所增加的用途；碳—碳三鍵作為有機合成的建築原料；氫化反應、聚合反應、及OXO反應過程中過渡金屬錯合物的催化作用；相傳遞；冠狀醚與主客關係；乙烯陽離子的討論。

但是僅加入新材料是不夠的，還必須指導學生他們所學習的各種不同事實和概念間的關係。當我們對於真正發生的事情知道得愈來愈多時，他們應該了解那些似乎毫不相干的性質，只是同樣基本因素的不同表現而已。在親核性取代反應中，不管甲氧基是因共振效應或是因隣接基效應而加速陽離子的形成，都包含了同樣的性質：氧共用電子對的意願，即它的鹽基性—同樣的鹽基性使甲氧基活化芳香環，而進行親電子取代反應。當隣接的芳香基參與反應時，它當作一個內親核劑—而且就是它自己進行親電子芳香族取代反應。在溶劑分解反應中，溶劑所扮演的角色，可以因不同的底質，或者不同的溶劑而改變，但是卻包含了兩個基本因素（和古典的 S_N1 與 S_N2 反應相同）—電荷分散與親核性攻擊；所改變的只是這兩個因素間的平衡而已。

有機化學家在生物學範疇內的工作逐漸增加；生物學家對有機化學的運用也逐漸增加。不管我們的學生最終的目標為何？他們全體比以往更需要奠定有機化學的基礎；而幫助學生奠定此基礎，我們視為是我們最主要的工作。同時學生們必須了解到生命的過程依賴有機分子之直接化學行為。酵素的多種催化效應包含相傳遞—底質傳送到另一不同的介質中，即酵素的內部—及隣接基效應。當抗生素 Nonactin 傳送一個離子通過細胞膜而擾亂細胞內的離子平衡

時，它的行為和轉移蛋白質完成其正常功能所進行的狀況完全相同；此二情況包含和⁺冠狀醚與陽離子相同的主客關係：主客之間有同種類的鍵結，而且功能也相同——將陽離子帶入一非極性的介質中。某些烴類之致癌效應可以分解為熟悉化學物種的熟悉反應：氮鹽基對環氧化物的親核性攻擊。以分子的觀點來看生物學就是有機化學，而且我們試著使學生了解這一點——不僅僅是在生物分子的章節中，而且是在能表現出有意義範例的任何地方。

從這門入門課程裡，學生所能保有最重要的東西就是構成有機化學基礎的模型，今天這個模型比以往更清楚，而本書的目的就是把它顯現出來讓學生明白。

ROBERT THORNTON MORRISON

ROBERT NEILSON BOYD

上册目錄

第一部份 基礎篇

第一章 結構與性質

1. 有機化學 3 / 2. 結構論 5 / 3. 1926年以前的化學鍵6 /
4. 量子力學 8 / 5. 原子軌域 9 / 6. 電子組態、鮑立不相容原
理 11 / 7. 分子軌域 12 / 8. 共價鍵 13 / 9. 混成軌域：
SP 15 / 10. 混成軌域：SP² 18 / 11. 混成軌域 SP³ 20 /
12. /未共用電子對 22 / 13. 分子內之力 25 / 14. 鍵解離
能，同分裂與異分裂 26 / 15. 鍵之極性 28 / 16. 分子的極
性 29 / 17. 結構與物理性質 32 / 18. 熔點 33 / 19. 分
子間引力 34 / 20. 沸點 36 / 21. 溶解度：非離子性溶質 38
22. 溶解度：離子溶質，質子性溶劑與非質子性溶劑，離子對 40
23. 酸與鹽基 45 / 24. 異構現象 49 / 習題 50

第二章 甲烷 活化能，過渡狀態

1. 烴類 53 / 2. 甲烷的構造 53 / 3. 物理性質 54 / 4.
來源 55 / 5. 反應 55 / 6. 氧化燃燒熱 56 / 7. 氯化反應
；一個取代反應 57 / 8. 氯化反應之控制 58 / 9. 與其他鹵
素的反應：鹵化反應 59 / 10. 相對反應活性 59 / 11. 反應
機構 60 / 12. 氯化反應機構、自由基 61 / 13. 鏈鎖反應
64 / 14. 抑制劑 65 / 15. 反應熱 65 / 16. 活化能 67 /
17. 反應的進行：能量變化 68 / 18. 反應速率 71 / 19. 反
應的相對速率 75 / 20. 鹵素與甲烷之相對反應活性 76 /

21 鹵化反應的另一種反應機構 79 / **22** 甲基自由基的結構
SP² 混成 81 / **23** 過渡狀態 83 / **24** 過渡狀態的活性與
發展 86 / **25** 分子式：其基本重要性 87 / **26** 定性元素
分析 88 / **27** 定量元素分析：碳、氫和鹵素 89 / **28** 實
驗式 90 / **29** 分子量、分子式 91 / 習題 91

第三章 烷類 自由基取代反應

1 依結構分類·族 95 / **2** 乙烷的結構 95 / **3** 碳—碳
單鍵之自由旋轉、構形、扭張力 96 / **4** 丙烷與丁烷 99 /
5 正丁烷之構形、凡得瓦爾斥力 101 / **6** 高級烷類、同類
物系 103 / **7** 命名法 104 / **8** 烷基 105 / **9** 烷類的
普通名稱 107 / **10** 烷類之 IUPAC 命名 108 / **11** 碳原
子和氫原子的種類 109 / **12** 物理性質 110 / **13** 工業來
源 112 / **14** 工業來源與實驗室製備 114 / **15** 製備 115
16 Grignard 試劑：一種有機金屬化合物 117 / **17** 鹵烷與
有機金屬化合物之偶聯反應 119 / **18** 反應 121 / **19** 鹵
化反應 122 / **20** 鹵化反應之反應機構 124 / **21** 鹵化反
應之位向 126 / **22** 烷類對鹵化反應之相對活性 128 / **23**
抓取氫原子的難易，活化能 130 / **24** 自由基之穩定性 131
25 自由基之形成難易 132 / **26** 鹵化反應之過渡狀態 133
27 位向與活性 135 / **28** 活性與選擇性 135 / **29** 自由
基的非重排性、同位素追蹤性 136 / **30** 燃燒 139 / **31**
熱解法；裂煉法 140 / **32** 結構之決定 141 / **33** 烷類之
分析 143 / 習題 144

第四章 立體化學

1 立體化學與立體異構物現象 149 / **2** 異構物數目與四面