

Modern Physical
Organic Chemistry

现代物理有机化学

[美国] Eric V. Anslyn Dennis A. Dougherty 著

计国桢 佟振合 等译



高等教育出版社
Higher Education Press

Modern Physical
Organic Chemistry

现代物理有机化学

[美国] Eric V. Anslyn Dennis A. Dougherty 著

计国桢 佟振合 等译



高等教育出版社
Higher Education Press

内容简介

本书是 21 世纪的第一本物理有机化学教科书,除了完全覆盖物理有机化学核心内容——结构和机理——之外,还明确建立了物理有机化学和许多相关学科,如有机金属化学、材料化学、生物有机化学和生物化学之间的联系,如对非共价相互作用的介绍,以及它们在分子识别、超分子化学和生物学中的作用。还包括具有新颖结构特点的新材料的发展、计算方法的应用等内容。

本书可作为有机化学、生物化学、医学、药学和材料科学等专业大学高年级学生和研究生第一年的课程教科书,也可为本领域各类课题的短训班所采用。对现代研究人员它也可作为新的里程碑式的参考书和许多更加先进课题的介绍资料。

图字:01-2007-0580 号

Modern physical organic chemistry by **Eric V. Anslyn**
and **Dennis A. Dougherty** is published by University
Science Books.

Copyright © 2006 by University Science Books

图书在版编目(CIP)数据

现代物理有机化学/(美)安斯林(Anslyn, E. V.), (美)
多尔蒂(Dougherty, D. A.)著; 计国桢等译. —北京:高等
教育出版社, 2009. 9

书名原文: Modern Physical Organic Chemistry

ISBN 978-7-04-026359-6

I. 现… II. ①安…②多…③计… III. 物理有机化学
IV. O621.16

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 087923 号

策划编辑 柳丽丽 责任编辑 董淑静 封面设计 张楠 版式设计 范晓红
责任校对 王超 责任印制 陈伟光

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	咨询电话	400-810-0598
邮政编码	100120	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	http://www.landaco.com
印 刷	涿州市星河印刷有限公司		http://www.landaco.com.cn
		畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	889×1194 1/16	版 次	2009 年 9 月第 1 版
印 张	69.25	印 次	2009 年 9 月第 1 次印刷
字 数	2 000 000	定 价	148.00 元
插 页	2		

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 26359-00

《现代物理有机化学》翻译审校人员名单

审 校:

计国桢 中国科学院上海有机化学研究所 研究员
佟振合 中国科学院理化技术研究所 研究员,中国科学院院士

翻 译:

王任小	第 1,2 章 附录 1	中国科学院上海有机化学研究所	研究员
黎占亭	第 3,4 章	中国科学院上海有机化学研究所	研究员
俞 飏	第 5,6 章 附录 4	中国科学院上海有机化学研究所	研究员
胡金波	第 7,8 章 附录 2,3	中国科学院上海有机化学研究所	研究员
施 敏	第 9,12 章	中国科学院上海有机化学研究所	研究员
赵 刚	第 10,11 章 附录 5,6	中国科学院上海有机化学研究所	研究员
杨国强	第 13,17 章	中国科学院化学研究所	研究员
吴骊珠	第 14,16 章	中国科学院理化技术研究所	研究员
丁奎岭	第 15 章	中国科学院上海有机化学研究所	研究员

参加本书翻译的还有中国科学院上海有机化学研究所刘治国、赵远、林赋、张兴龙、李嫣(第 1,2 章),连高焱(第 5,6 章),高燕、许国峰、李怀峰、郑吉(第 7,8 章),邵黎雄、赵梅欣(第 9,12 章),柴卓、武豪参(第 10,11 章),王正、张雪(第 15 章),中国科学院理化技术研究所陈彬、冯科、赵耀鹏(第 14,16 章),中国科学院化学研究所王潜、李沙瑜(第 13,17 章)等。北京师范大学方维海教授审阅了第 14 章。中国科学院上海有机化学研究所王娟编制了本书索引。

《现代物理有机化学》译者序

在 Anslyn 和 Dougherty 的《现代物理有机化学》的中译本即将付印之际,我们向读者——学习和从事有机化学以及其他相关学科的学生、教师和研究人員,竭诚地推荐新世纪第一本现代物理有机化学教科书。

作为有机化学的理论基础,物理有机化学是用物理和物理化学的概念、理论和方法来研究有机分子的结构和性能关系,在有机化学的发展中起到了非常重要的作用。正如作者在前言中所述,20 世纪是物理有机化学非常辉煌的时期,当前科学的发展又给物理有机化学带来新的机遇,使物理有机化学充满了新的活力。本书讲述了物理有机化学的核心内容——结构和机理,还论述了物理有机化学和相关学科,如金属有机化学、材料化学和生物化学之间的联系,介绍了现代计算方法的基础及应用。

本书通过两类“亮点”——“深入”和“关联”——引入科学前沿的问题,提供了丰富的参考文献,使读者能够了解物理有机化学前沿领域的发展,对于科研人员这是一本非常有益的参考资料。

本书可以作为有机化学专业大学高年级学生和研究生物理有机化学一年课程的教材。也可根据需要作相应的删减,适应不同课时的需要。本书所附习题的解答(另行出版),有助于读者理解书中的概念和方法。

在从英文翻译为中文时,有以下几点说明,并请读者谅解:

1. 化学名词的中文译名尽可能参照《英汉化学化工词汇》和全国自然科学名词审定委员会 1991 年公布的《化学名词》两书。为了保留确切的含义和使用方便,我们在某些地方仍保留了少数术语,如 *syn-*, *anti-* 等。

2. 为了便于读者进一步阅读有关文献,在一些关键词语首次出现时,都附有原文。对一些常见人名,我们仍使用原文人名。

3. 原书中的度量衡单位为美制,如磅、呎、卡等,我们都未作换算(本书出现的非法定计量单位及其换算系数列于附表中)。

参加本书翻译工作的有中国科学院上海有机化学研究所、中国科学院理化技术研究所和中国科学院化学研究所的科研人员 and 教学人员,名单另列。在此对于他们的辛勤努力和细致工作表示深切的敬意。在他们工作的基础上,我们进行了校改。我们也向中国科学院上海有机化学研究所研究生部张明同志,中国科学院研究生院的领导和高等教育出版社的领导及编辑表示衷心的感谢,是他们对物理有机化学的热心和富有成效的工作,组织编译本书,使该中译本得以早日呈现在读者面前。我们也衷心希望读者通过阅读本书,能够对物理有机化学的概念和方法有进一步的了解,对其研究及相应的工作起到有益的推动。

最后,感谢本书作者为中译本所写的序言,正如他们在序言中所说,我们也欢迎广大读者对中译本中的错误、缺失和不确切之处提出批评和指正。

计国桢 佟振合

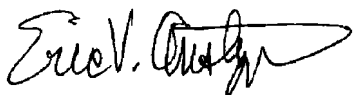
2008 年 10 月

作者中文版序

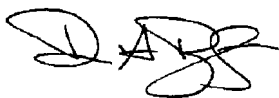
The inspiration for this book came in 1998 when an editor that was seeking authors to generate a graduate level textbook on physical organic chemistry independently contacted us both. He wondered if we knew each other, and indeed we did, because Dr. Anslyn had taken physical organic chemistry under the instruction of Dr. Dougherty. After hearing this, the editor put us in contact with each other and the project commenced. We decided that the book should teach the historical lessons that the field is built upon, but also convey the excitement associated with the field in the context of modern disciplines of chemistry. Our mutual goal was to show that physical organic chemistry is a vital field whose primary tools and thought processes permeate many other areas of research in the beginning of the twenty-first century. The project took five and a half years of writing, and one and a half years of production.

We are honored that our book has been translated into Chinese. The scientific and economic advances that are currently occurring in China are astounding. Therefore, making our book available for Chinese researchers extends its impact into a country that is increasingly influencing the scientific future of the world. As of 2007, Dr. Anslyn has been to China four times, having visited Changsha, Beijing, Guangzhou, Wuhan, Shanghai, Xiamen, and Hong Kong. He is an Honorary Professor of the East China University of Science and Technology in Shanghai. During each visit the hospitality and generosity of the Chinese people have been immense.

Our best wishes go to the Chinese readers of “Modern Physical Organic Chemistry”. We encourage the instructors to teach the topic with enthusiasm and spirit, and we encourage the students to use the book to fire your imagination and creativity. But most importantly, we hope that all readers will be inspired to use the tools and lessons of physical organic chemistry in their own intellectual pursuits.



Eric V. Anslyn
Norman Hackerman Professor
of Chemistry and Biochemistry
University Distinguished Teaching Professor
Department of Chemistry and Biochemistry
The University of Texas
Austin TX 78712-0165



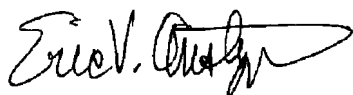
Dennis A. Dougherty
George Grant Hoag Professor of Chemistry
Division of Chemistry and Chemical Engineering
California Institute of Technology
Pasadena, CA 91125

作者中文版序译稿

本书的写作始于 1998 年,出版社计划请人撰写一本用于研究生课程的物理有机化学教科书,编辑分别找到了我们两人。当时他不知道我们两人是否认识,但事实上我们两人很熟悉,因为 Dr. Anslyn 曾在 Dr. Dougherty 的指导下学习物理有机化学。知道了这一点后,他促使我们两人合作,开始撰写本书。我们决定这本书不但要讲述这一领域的经典课程,而且要涵盖现代化学各分支学科中与物理有机化学有关的激动人心的内容。我们共同的目的是表明物理有机化学是一个充满活力、生气勃勃的领域,它的基本原理和思考问题的方式在 21 世纪初渗透到很多研究领域。此项任务花了我们 5 年半的时间写作,出版又花了 1 年半的时间。

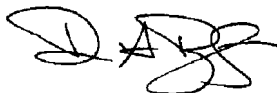
我们感到很荣幸本书将翻译成中文出版。近年来,中国的科学和经济的发展令世人瞩目,因而,中国的科研人员有了本书的中文版,将进一步拓展物理有机化学在中国的影响,而这将对世界科学的未来产生极大的影响。到 2007 年,Dr. Anslyn 已 4 次访问中国,去过长沙、北京、广州、武汉、上海、厦门和香港。Anslyn 也是上海华东理工大学的荣誉教授。每次访问,中国人民的热情好客也都给 Anslyn 留下了深刻的印象。

向《现代物理有机化学》一书的中国读者致以衷心的祝愿。我们希望教师以一种执著的热情讲授本书,我们也希望同学们在学习本书时充满想象力和创造力,但最重要的是我们希望所有的读者在他们自身的事业中灵活运用物理有机化学的工具和概念。



Eric V. Anslyn

Norman Hackerman 化学和生物化学教授
大学资深讲座教授
化学和生物化学系
得克萨斯大学
Austin TX78712-0165



Dennis A. Dougherty

George Grant Hoag 化学教授
化学化工系
加州理工学院
Pasadena CA 91125

(此文于 2007 年 11 月 27 日由 Eric V. Anslyn 邮件传来)

前 言

20 世纪见证了一门研究有机分子中结构和反应性相互关系的学科——物理有机化学——的诞生和逐步成长为一个辉煌的、充满活力的学科领域。但也有人争议说,20 世纪也看到了这一学科走到了尽头。不能否认,物理有机化学曾经有过一些困难的时候,有些人有这样的感觉,即有机反应性已被化学家彻底地了解,再没有留下什么重要的问题。这个看法忽视了一个事实,在严格论述有机结构中结构和反应性的时候,而这正是物理有机化学领域的标志性延续,物理有机化学已扩展并包含了其他学科领域。

以我们所见,物理有机化学在 21 世纪初仍充满活力并能很好地发展。新的活力正被注入该领域中,因为它已经包含了许多新的化学学科领域。如生物有机化学、金属有机化学、材料科学和超分子化学等。在一定程度上,生物有机化学即是研究蛋白质、核酸、寡糖和其他生物分子的物理有机化学。金属有机化学智慧的根基可直接上溯到物理有机化学,同时物理有机化学的工具和概念体系正继续充实这一领域。同样,在聚合物和其他材料的研究中向化学家挑战的问题也直接得益于物理有机化学技术。最后,超分子化学的进展来自于对物理有机化学分子间相互作用更加深刻的理解。这些新的学科给予了物理有机化学家研究结构和反应性相互关系肥沃的土壤。甚而,即使当这些新的领域正在发展的时候,我们对基本有机反应性理解的引人注目的进展也在继续出现,如拓展了经典物理有机工具,发展了新的实验和计算技术。这些新的技术允许以惊人的时间分辨率研究反应机理,如对环丁二烯这一经典令人困惑分子的直接表征,以及反应性问题的非常详细和准确计算的评估。而重要的是物理有机化学的技术和研究该领域所涉及问题的巧妙的方法依然是与有机化学直接有关的。因而,在可预见的将来物理有机化学的课程对学生仍是必要的。

本书意图反映目前 21 世纪初物理有机化学的面貌,并且,尽我们所能,提出该领域在将来发展时依然相关的材料。有时确实这样,如果学生任意打开一本物理有机化学教科书,可能很好,在某一页他或她将看到非常有趣的化学,但它并不是代表有意义的当前研究活跃领域的化学。本书中我们将力求矫正这种情况。学生必须知道基本概念,如有机分子结构和成键的本质、基本活性中间体性质和有机反应机理。然而学生应该也乐于看到此领域目前的状况和挑战,因此,当他们查阅当前文献时,他们将有必要的基础知识阅读和理解当前的研究成果。因而,在安排基础知识的同时,我们也从现代研究领域尽可能选择了实例和亮点。进而我们合并了一些章节,集中于几个得益于物理有机研究的现代学科。在我们看来,蛋白质、导电性聚合物或金属有机络合物应该是与像小环、稠环或非经典离子一样与物理有机化学课程相关。

我们认为这是一个得体的平衡做法。物理有机化学课程不能同时也是生物有机或材料化学的课程,然而,物理有机化学课程也不是历史课程。我们构想本书适合许多不同类型的课程,取决于教师选择强调哪些章节。此外,我们也希望当研究人员在面临一个新的课题或概念时,本书是原始文献的第一来源,本书将提供对相关课题的有价值的介绍。最后,我们希望所写的教科书在提供了物理有机化学基本原理和技术的同时,也由这个精彩

和充满活力的领域而逐渐灌输对其他研究领域令人兴奋的感觉。

Eric Y. Anslyn 埃里克 V. 安斯林

Norman Hackerman 教授

大学资深教授

得克萨斯大学, 奥斯汀(Austin)

Dennis A. Dougherty 丹尼斯 A. 多尔蒂

George Grant Hoag 化学教授

加利福尼亚理工学院, 帕萨迪纳(Pasadena)

致 谢

很多人以各种方式对本书的出版作出了贡献,包括提供道义上的支持、精美的图片和对本书部分或整体的广泛详尽的反馈意见。我们特别感谢下列各位大量和多种的贡献: Bob Bergman, Wes Borden, Akin Davulcu, Francois Diederich, Samuel Geilman, Robert Hanes, Ken Houk, Anthony Kirby, John Lavigne, Charles Lieber, Shawn McCleskey, Kurt Mislow, Jeffrey Moore, Charles Perrin, Larry Scott, John Sherman, Timothy Snowden, Suzanne Tobey, Nick Turro, Grant Willson 和 Sheryl Wiskur。

特别感谢 Michael Sponsle, 他为各个章节所附的习题写了相应的答案。他详细阅读了各个章节,并且提出了许多可贵的建议和贡献。

出版本书是异常复杂的,所以我们要感谢: Bob Ishi 的有创意的设计; Tom Webster 对插图热忱的努力; Christine Taylor 对整个过程的协调和适时的激励; John Murdzek 有深刻见解的编辑; Jane Ellis 在正确的时候赶上进度; 以及 Bruce Armbruster 整个项目的热心支持。

最后,它把一对非常理解的妻子带进并容忍了 6 年的写作过程。我们感谢 Roxanna Anslyn 和 Ellen Dougherty 卓越的耐心和不尽的支持。

我们的意图是出一本能覆盖一年物理有机化学课程的教科书。各章的顺序反映了我们认为在一年课程中可实施的内容,虽然其他顺序也是相当可行的。此外,我们知道很多单位对这一课程只有一个学期或一到两个季度,在这些情况下,教师将需要采用或选择若干章节或部分。有许多可能的变通,并且每位教师可能将有一个不同的首选的序列,但我们这里提出几个建议。以我们的经验,在一个非常短的学期的课程中,可选第 1,2,5~8 章,第 9~11 章选部分,然后第 14~16 章。还有其他可选择的,如有机反应机理在其他课程中已上过,在上述序列中除去第 10 章和第 11 章,将是一个非常易于管理的一个学期的课程。另一个对本领域非常经典的安排,但仍然充满了对现代研究领域的兴奋点的安排,是通过“亮点”(参见下面)的应用。我们也对一个彻底的一个学期热化学反应机理学习的课程设计了第 9,10,11,12 章和第 15 章。在任何安排中,基于教师的兴趣和经验,当可能时,加入第 3,4,12,13 章和第 17 章将显著地加强课程。如对结构和理论比之于反应性更强调,可以包括第 1~6,13,14 章和第 17 章(也许不按此序列)。最后,也有可能选择特别的专题课程或部分课程:计算化学(第 2 章和第 14 章)、超分子化学(第 3,4 章和第 6 章部分)、材料化学(第 13,17 章和第 4 章部分)、理论化学(第 1,14~17 章)等。

在本书中,我们是通过两种“亮点”——“深入”和“关联”——来引入前沿的现代专题,这些内容是教科书整体的一部分,学生在阅读章节时是不应该跳过的(告诉学生这可能是重要的)。“亮点-深入”常常拓展一个领域,或指出哪些我们认为是对当前章节特别有趣的附带的信息。“亮点-关联”也被用来连接当前章节与现代学科,或表明正在讨论的章节怎样用于实际。我们也提示很多亮点对学生写作 5~10 页的文章时是极好的出发点。

正像在前言中指出的,本书的一个目的是当学生或教授在阅读原始文献或进入一不熟悉的领域时,本书可作为一本参考书,如“树状体”、“光致抗蚀剂”。然而,给出涉及题目的广度,我们充分地意识到本书在有些地方读起来像读“题目”书,没有对一个特定主题的真实地详细分析。进而在更经典的物理有机教科书中对许多专题给出更少的覆盖。因此,许多教师可以参考原始文献和更进一步深入对他们有特殊兴趣的所选择专题。我们相信在每一章结尾给出了足够的文献使教师可扩展任何专题。为对大多数学生授予可观的文献查阅能力,我们在参考文献中选择强调综述文章而非特别引用原始文献。

我们视本书为一本“活”的教科书,因为我们知道当化学面临新的和各种各样的问题的时候,物理有机化学将继续包含和扩展到新的学科。我们计划可适当地增加新的亮点来保持本书的流行,或也许可加入另外的章节作为新的领域来受益于物理有机化学。我们特别赞赏教师为未来的专题覆盖的领域提供建议,伴之以特别有价值的例子我们可用作亮点。我们不能承诺对所有的都将会采用,但这一文献将有助于我们对该领域正在发展的方向保持一个宽阔的视野。

由于这个项目的巨大和所涉范围之广,我们相信会出现一些不明确的说明、错误的解释、甚至完全的错误,我们欢迎来自于全世界同行的校正和评论。在写作本书的六年中,不得不作出许多困难的选择,毫无疑问专题的选择是受我们的认识和兴趣的局限。对我

们的任何一位同事感到他们的工作没有被适当的表达,我们先作一道歉并再一次欢迎任何建议。

衷心祝愿您在使用本书时好运。

目录简表

第一部分 分子的结构与热力学

- 第 1 章 导论:分子结构和化学键模型 3
- 第 2 章 张力和稳定性 63
- 第 3 章 溶液和非共价键结合力 141
- 第 4 章 分子识别和超分子化学 199
- 第 5 章 酸-碱化学 249
- 第 6 章 立体化学 285

第二部分 反应活性、动力学和机理

- 第 7 章 位能面和动力学分析 339
- 第 8 章 热力学和动力学的相关实验 401
- 第 9 章 催化 467
- 第 10 章 有机反应机理,第 1 部分:加成和消除反应 513
- 第 11 章 有机反应机理,第 2 部分:脂肪族中心上的取代反应和热异构化/重排 599
- 第 12 章 有机过渡金属反应机理和催化 673
- 第 13 章 有机聚合物和材料化学 719

第三部分 电子结构:理论和应用

- 第 14 章 电子结构理论新概念 771
- 第 15 章 热周环反应 833
- 第 16 章 光化学 889
- 第 17 章 有机电子材料 949
- 附录 1 转换因子和其他有用的数据 993
- 附录 2 代表性有机分子的静电势能面 995
- 附录 3 常见官能团的基团轨道:利用简单分子的代表性例子 997
- 附录 4 生物学中的有机结构 1003
- 附录 5 电子推动 1007
- 附录 6 反应机理命名 1021
- 中英文索引 1025
- 英中文索引 1049

目 录

亮点目录 xv

前言 xix

致谢 xxi

教师指南 xxiii

第一部分

分子的结构与热力学

第 1 章 导论：分子结构和化学键模型 3

内容与目的 3

1.1 化学键的基本概念 4

1.1.1 量子数和原子轨道 4

1.1.2 电子构型和电子结构图 5

1.1.3 Lewis 结构 6

1.1.4 形式电荷 6

1.1.5 价电子对互斥规则 7

1.1.6 杂化 8

1.1.7 化学键的价键/分子轨道混合模型 10

定域化的 σ 键和 π 键 10

1.1.8 极性共价键 11

电负性 12

静电势能面 13

诱导效应 14

基团电负性 15

杂化效应 16

1.1.9 键偶极、分子偶极和四极矩 17

键偶极 17

分子偶极矩 17

分子四极矩 18

1.1.10 共振 19

1.1.11 键长 21

1.1.12 极化率 24

1.1.13 总结：关于有机结构的简单化学键模型中用到的概念 25

1.2 更加现代的关于有机结构的化学键理论 26

1.2.1 分子轨道理论 26

1.2.2 一种 QMOT 方法 27

1.2.3 关于甲基(CH_3)的详细讨论 28

平面形甲基 28

Walsh 示意图：角锥形甲基 30

角锥形甲基的“基团轨道” 31

为 MH_3 体系填充电子 31

1.2.4 关于亚甲基(CH_2)的详细讨论 32

Walsh 示意图和基团轨道 32

为 MH_2 体系填充电子 32

1.3 轨道的组合——构建更大的分子 34

1.3.1 使用基团轨道来构建乙烷 35

1.3.2 使用基团轨道来构建乙烯 36

1.3.3 杂原子的影响——甲醛 37

1.3.4 更复杂的烷烃 40

1.3.5 三个从基团轨道构建较大分子的实例 41

丙烯 41

氯代甲烷 42

丁二烯 43

1.3.6 典型 π 体系的基团轨道：苯、苄基和烯丙基 44

1.3.7 把常见官能团看作是烯丙基的衍生结构 47

1.3.8 三中心二电子键 47

1.3.9 第二种化学键模型中的概念小结 48

1.4 反应中间体的化学键和结构 49

1.4.1 碳正离子 49

经典碳正离子 50

与非经典碳正离子的关系 51

非经典碳正离子 52

1.4.2 碳负离子 53

1.4.3 自由基 55

1.4.4 碳烯(卡宾) 55

1.5 金属有机化合物和无机化合物中的化学键简述 57

总结与展望 58

习题 59

深入阅读 61

第 2 章 张力和稳定性	63
内容与目的	63
2.1 稳定分子的热力学	64
2.1.1 内部张力和相对稳定性	64
2.1.2 能量的类型	66
Gibbs 自由能	66
焓	67
熵	67
2.1.3 键解离能	68
使用 BDE 预测反应的放热性和吸热性	71
2.1.4 势能函数和势能面简介——键伸缩	71
红外光谱	74
2.1.5 生成热和燃烧热	75
2.1.6 基团加和法	77
2.1.7 张力能	79
2.2 反应中间体的热化学	80
2.2.1 稳定性和持久性	80
2.2.2 自由基	81
使用 BDE 来衡量稳定性	81
自由基的持久性	82
自由基的基团贡献	83
2.2.3 碳正离子	84
用氢负离子的亲和性来衡量稳定性	84
碳正离子的寿命	88
2.2.4 碳负离子	88
2.2.5 总结	89
2.3 结构与能量之间的关系:基本的构象分析	89
2.3.1 非环体系:扭转角的势能面	89
乙烷	90
丁烷:邻交叉构象中的相互作用	92
能垒高度	94
能垒多重度	94
四烷基乙烷	95
g+g 戊烷作用	96
烯丙基(A ^{1,3})张力	97
2.3.2 基本的环形体系	97
环丙烷	97
环丁烷	97
环戊烷	98
环己烷	99
更大的环系:跨环作用	105
环系中基团加和法的校正	106
环系的扭转模式	107
双环体系	107
环烯烃和 Bredt 规则	108
构象分析以及构象与张力之间联系的总结	109
2.4 电子效应	110
2.4.1 涉及 π 体系的作用	110
烯烃上的取代基	110
取代烯烃的构象	110
共轭效应	112
芳香性	113
反芳香性:一种不寻常的减稳定化效应	114
NMR 化学位移	115
稠环芳香烃	116
轮烯	116
2.4.2 多个杂原子产生的影响	117
键长效应	117
轨道效应	118
2.5 高张力的分子	122
2.5.1 超常的键长和键角	122
2.5.2 小环	122
2.5.3 非常大的旋转能垒	124
2.6 分子力学	126
2.6.1 分子力学模型	126
键的伸缩	126
键角的弯折	127
二面角的扭曲	127
非键相互作用	128
交叉项	128
静电相互作用	128
氢键	128
参数的导出	129
生成热和张力能	129
2.6.2 对分子力学的评价	130
2.6.3 分子力学应用于生物大分子和非天然聚合物——分子模拟	132
2.6.4 分子力学在研究有机反应方面的应用	132
总结与展望	133
习题	134
深入阅读	139

第 3 章 溶液和非共价键结合力 141

内容与目的 141

3.1 溶剂和溶液性质 141

3.1.1 自然界憎恶真空 142

3.1.2 溶剂标度 142

介电常数 142

其他溶剂标度 144

汽化热 145

表面张力和润湿 146

水 147

3.1.3 溶解性 148

概述 148

形状 149

使用“相似相溶”范语 149

3.1.4 溶质流动性 151

扩散 151

Fick 扩散定律 151

相关时间 152

3.1.5 溶液热力学 152

化学势 153

反应热力学 155

计算 ΔH^\ominus 和 ΔS^\ominus 157

3.2 结合力 157

3.2.1 离子对相互作用 158

盐桥 159

3.2.2 涉及偶极的静电作用 160

离子-偶极相互作用 160

离子溶剂化的简单模型——Born 方程 160

偶极-偶极相互作用 162

3.2.3 氢键 163

几何性 163

普通氢键的强度 165

i. 溶剂化效应 165

ii. 电负性效应 166

iii. 共振协助的氢键 167

iv. 极化增强的氢键 168

v. 氢键体系中的二级相互作用 169

vi. 氢键中的协同性 169

氢键的振动性质 170

短-强氢键 171

3.2.4 π 效应 174

正离子- π 相互作用 174

极性- π 相互作用 176

芳环-芳环相互作用(π 堆积) 177

芳烃-全氟芳烃相互作用 177

π 供体-受体相互作用 178

3.2.5 诱导偶极相互作用 179

离子-诱导偶极作用 180

偶极-诱导偶极作用 180

诱导偶极-诱导偶极作用 180

单极、偶极和诱导偶极结合力:总结 181

3.2.6 疏水效应 181

有机物的簇集 181

疏水效应的起源 184

3.3 溶剂化的计算建模 186

3.3.1 连续溶剂化模型 187

3.3.2 真实溶剂化模型 189

3.3.3 Monte Carlo 方法 189

3.3.4 分子力学 190

3.3.5 统计微扰理论/自由能微扰 191

总结与展望 192

习题 193

深入阅读 194

第 4 章 分子识别和超分子化学 199

内容与目的 199

4.1 结合现象的热力学分析 199

4.1.1 结合的总热力学 200

标准态的关联 202

热容变化的影响 203

协同性 204

焓-熵补偿 207

4.1.2 结合等温线 207

4.1.3 实验方法 210

UV/vis 或荧光方法 211

NMR 方法 211

等温量热法 212

4.2 分子识别 213

4.2.1 互补性和预组织 215

冠醚、穴醚和球范——具有大的离子-偶极作用的分子识别 215

分子镊和分子夹 218

4.2.2 基于离子对的分子识别 219

4.2.3 基于大的氢键组分的分子识别 221

代表性结构 221

水相中基于氢键的分子识别 222

4.2.4 疏水作用驱动分子识别 224

环糊精 224

环番 225

水中疏水作用促进的分子识别总结 229

4.2.5 π 作用力介质的分子识别 229正离子- π 相互作用 229极性- π 效应和相关效应 231

4.2.6 总结 231

4.3 超分子化学 233

4.3.1 复杂结构的超分子自组装 234

通过配位化合物的自组装 234

基于氢键的自组装 235

4.3.2 新的超分子结构——索烃、轮烷和分子结 236

纳米技术 237

4.3.3 容器化合物——分子内的分子 239

总结与展望 241

习题 242

深入阅读 245

第5章 酸-碱化学 249

内容与目的 249

5.1 Brønsted 酸-碱化学 249**5.2 水溶液** 2515.2.1 pK_a 251

5.2.2 pH 252

5.2.3 拉平效应 254

5.2.4 活度与浓度 255

5.2.5 酸度函数:高浓度酸溶液的酸度尺度 255

5.2.6 超酸 259

5.3 非水体系 2605.3.1 酶的活性位点的 pK_a 值变动 261

5.3.2 溶液相对气相 262

5.4 预测溶液中的酸性强度 265

5.4.1 测量弱酸强度的方法 265

5.4.2 预测相对酸性的两个指导原则 266

5.4.3 电负性和诱导效应 266

5.4.4 共振效应 268

5.4.5 键的强度 271

5.4.6 静电效应 271

5.4.7 杂化效应 272

5.4.8 芳香性 272

5.4.9 溶剂化 272

5.4.10 正离子有机结构 273

5.5 具有生物学意义的酸和碱 273**5.6 Lewis 酸/碱和亲电体/亲核体** 2765.6.1 硬软酸碱概念, Lewis 酸-碱相互作用的一般认识,
及相对亲核性和亲电性 277

总结与展望 279

习题 280

深入阅读 282

第6章 立体化学 285

内容与目的 285

6.1 立体生成性和立体异构 285

6.1.1 基本概念和术语 286

经典术语 287

更多的现代术语 288

6.1.2 立体化学描述符 291

 R, S 体系 291 E, Z 体系 291

D 和 L 291

赤式和苏式 292

螺旋描述符: M 和 P 292多立体中心异构 (*ent*) 和差向异构 (*epi*) 293

使用描述符来比较结构 293

6.1.3 区分对映异构体 294

光学活性和手性 296

为什么平面偏振光被手性介质旋转 296

圆二色性 297

X 射线晶体学 297

6.2 对称性和立体化学 298

6.2.1 基本的对称性操作 298

6.2.2 手性和对称性 298

6.2.3 对称论据 300

6.2.4 聚焦碳原子 301

6.3 局部关系 301