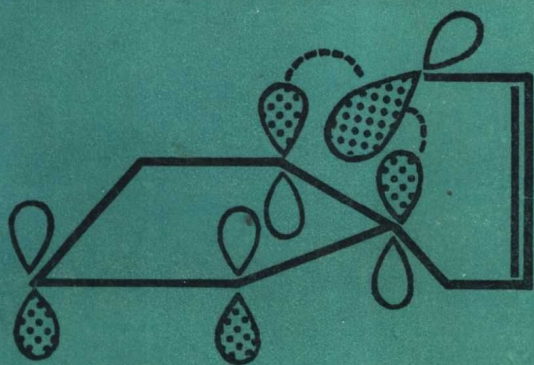




[美] F·M·门杰 L·曼德尔 著

有机化学的电子解释

北京师范大学出版社

有机化学的电子解释

〔美〕 F.M. 门 杰 著
L. 曼 德 尔

丁辰元 陈 韶 译
俞凌翀 审校

北京师范大学出版社

内 容 提 要

本书介绍了成键、核电荷、共振效应和氧化还原等基本原理以及简单分子轨道方法。使学生通过处理某些习题学习如何运用有机化学中的基本原理、基础知识去分析和解决实际问题。反应机理部分又讨论了如何估价在这一机理中提出的中间体的合理性以及在反应不同阶段中键的形成和破裂是否与正确的化学原理相符合的问题，还解释了为什么某些有机反应能发生，而另外一些似乎可能的反应却不发生等疑难问题。

本书可供综合性大学、师范院校化学系师生及中等专业学校和中学教师参考。

有机化学的电子解释

[英] F.M. 门 杰 著
L. 曼 德 尔

丁辰元 陈 译

俞凌翀 审校

北京师范大学出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京 东方印刷厂印刷

开本：787×1092 1/32 印张：6.375 字数：132千

1983年9月第1版 1983年9月第1次印刷

印数：1—13,000

统一书号：13243·34 定价：0.67元

译者前言

在学习有机化学时，学生们往往认为记忆复杂多样的有机反应是很大的困难。本书介绍的“电子推动”方法和非数学的分子轨道方法为克服这种困难提供了有力的工具。

书中讨论了取代、加成、消去、重排等重要有机反应的机理，其中包括了多步反应中涉及的碳正离子、碳负离子、自由基、碳烯、苯炔等有机反应活性中间体。

与一般教材不同，本书的特点是通过处理习题来教会学生如何运用支配有机反应的基本原理去分析和解决实际问题。为什么这些反应可以发生，而另一些似乎可能的反应却不发生？预测反应的产物和副产物。题目经过精心选择和安排，数量适中，由易到难，循序渐进。解答详细，对学生中常见的错误也做了分析和说明。

本书可以作为学习有机化学的补充材料，供大专院校师生、中学教师和其他有关人员参考。

本书根据“Electronic Interpretation of Organic Chemistry”1980年版译出。北京师范大学俞凌猷副教授审阅了全部译文，并提出了宝贵的修改意见。谨表示衷心的感谢。

欢迎读者对译文中的错误和不当之处给予批评指正。

译者 1982年9月

序 言

大多数标准的基础有机化学教科书，要求学生记住许许多多有机反应。为了熟练掌握，这当然是必要的。遗憾的是，多数教科书并没有强调为什么这些反应会发生，但为什么学生似乎可能想到的其他反应却不发生？而这恰恰是重要的。不了解这些，学生们就会在课程结束后不久就忘掉他们已经记住的内容。这本书的目的是使学生精通支配有机反应性能的原理，并提供不能只靠记忆得到的对有机化学的“感受”。我们希望，细心领会本书中的观点，不仅可以解释一般的有机反应，而且也使学生能预言他以前从未见过的反应的产物和副产物。有创造性的学生，当需要他从事复杂有机合成时，甚至能设计新反应。

在第一章里，我们概括了基本原理，包括成键、核电荷、共振效应、氧化-还原作用等等。讨论是简短的，但仍然为理解以后即将处理的有机反应机理提供了基础。我们劝告学生务必复习这些材料，并完成章末的习题，所有的习题都给出了答案。

第二章介绍了反应机理，其难度是逐渐增加的。多数反应有一个以上的阶段，而且常常经过几个稳定性不同的中间体。每一反应机理后面的课文讲解了怎样估价在这一机理中提出的中间体的合理性。课文也讨论了在不同阶段中键的形成和断裂是否与正确的化学原理相符合。

第三章提供了一些附加的问题和解答。在这些问题中，遇到了许多重要的有机中间体（正碳离子，负碳离子，自由

基，卡宾，苯炔等等）。

最后，第四章讨论有机化学中的分子轨道方法，并包括关于这一课题的习题和答案。这些概念简单而且不用数学。与“电子推动”方法一起为学生提供了一个定性的但却是有力的掌握有机反应的工具。

埃默里大学

F.M. 门杰

L. 曼德尔

目 录

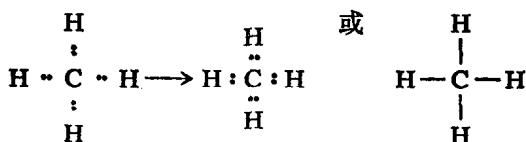
1. 基本原理	1
1.1. 成键	1
1.2. 核电荷	3
1.3. 诱导效应	6
1.4. 共振效应	9
1.5. 酸性和碱性	17
1.6. 氧化-还原作用	23
1.7. 反应机理	26
1.8. 习题	27
1.9. 答案	36
2. 有解答的有机反应机理习题	42
3. 有机反应机理中的习题	105
3.1. 习题	105
3.2. 答案	112
4. 有机化学中的分子轨道方法	127
4.1. 基本原理	127
4.2. 习题	175
4.3. 答案	184
补充读物	193

1. 基本原理

1.1. 成 键

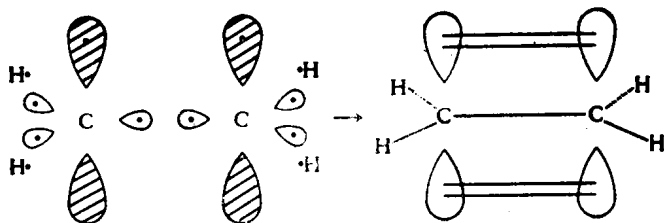
假定使用这本书的学生已经接触过成键和结构的基本原理，因此下面的知识主要应该用来作为了解有机反应机理时对基本原理必要的复习。

当两个原子共享一对电子形成共价键时，在两个带正电荷的核之间，存在有带负电荷的电子，把这两个原子结合在一起。最外电子层有四个电子的碳原子，能与四个氢原子结合，每个氢原子的最外电子层有一个电子。

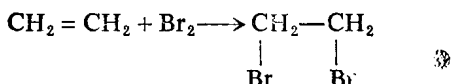


这样，碳原子达到了充满的八电子结构（第二层能容纳的最大值。）当然，甲烷中的碳原子不是平面的而是四面体的，因为它是 sp^3 杂化。另一方面，乙烯由两个靠双键连接的 sp^2 杂化的碳原子组成。注意，碳-碳双键中的一个键是以两个 P 轨道之间的“侧面”重叠为特征的：

一般说来，形成所谓 π 键的侧面重叠不如在第二个碳-碳键（即 σ 键）组成中所包含的“头对头”重叠有效。于是， π 键相当于一个高电子密度与活性的中心。例如，乙烯与溴

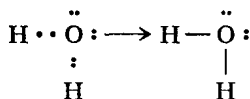


反应，从而破坏 π 键。

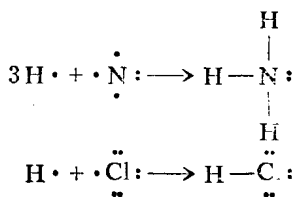


乙炔具有由两个 π 键和一个 σ 键组成的叁键。每个碳是 sp 杂化，总计有八个成键电子。 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

氧有六个最外层电子，因此只能与两个氢原子成键：

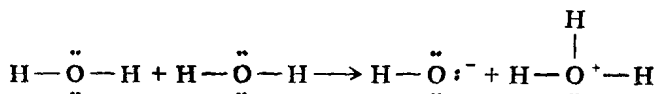


注意，在中性氧原子上有两对电子没有参与成键。在含氧有机物的化学中，这些未共享或未成键电子起着重要作用。氮有五个最外层电子，氟有七个，它们分别是三价和一价：



1.2. 核 电 荷

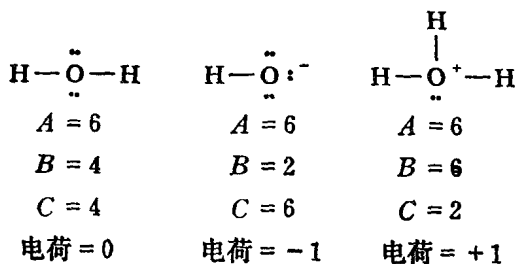
分子中的原子常常带有电荷，这部分内容的目的是介绍确定这种电荷的方法。考虑在一对水分子之间由质子转移形成的两种物种 (species)。



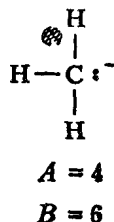
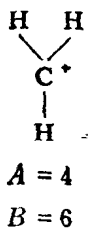
在水及其两个离子衍生物中，氧原子上的形式电荷可用下式计算：

$$\text{电荷} = A - \left(\frac{B}{2} + C \right)$$

式中 A 是中性原子最外层的电子数， B 是共享电子数， C 是未共享电子数。 A 、 B 、 C 的数值表示如下：



碳 (其中 $A = 4$) 能以正离子和负离子两种形式存在：



$$C = 0$$

$$\text{电荷} = +1$$

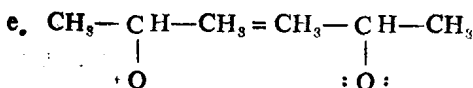
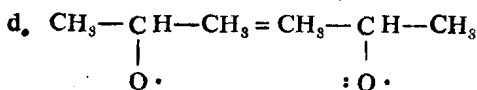
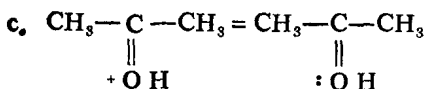
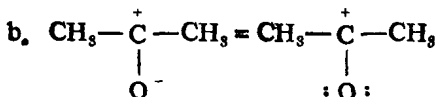
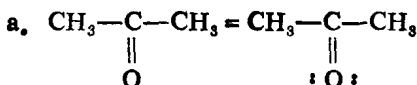
$$C = 2$$

$$\text{电荷} = -1$$

有些经验的人，可以不必用这个公式。他能立刻“直观地”确定电荷。

书写有机结构式，一般常省略未共享电子对。当计算电荷时，这种习惯写法可能引起混乱。特别是负碳离子，负离子中的碳通常不表示出它的未共享电子对即 CH_3^- 意味着 $:\text{CH}_3^-$

其他的例子表示如下：



运用公式你自己可以确信，在两种情况中无论哪一种氧都带有一个正电荷：(1)三个共价键和一个未共享电子对〔例(c)〕；(2)一个共价键和两个未共享电子对〔例(d)〕。后一种类型的氧特别不稳定，因为它不是充满的八电子结构。

因为在任何化学反应中，电子既不能被创造也不能被消

灭，所以在一个方程式两边的电荷必须配平。这一事实能帮助指定个别物种的电荷。例如，在下列反应中，为了与反应物电荷的总数相等，物种C必须是中性的 $A^+ + B^- \rightarrow C$

如果在一个方程式电荷不平衡，这就意味着有的电荷被定错了，或者别的带电物被从方程式中省略。例如，在羧酸的解离作用中经常不包括质子。 $RCOOH \rightarrow RCOO^-$

如果写出完整的方程式，则可以达到电荷平衡。

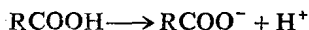


表1列出了在各种状态下氧、氮和碳上的电荷。

表1 原子上的电荷

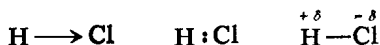
原子	未共享电子对数	与原子键合的基团数 ^a	电荷	实 例
O	1	3	+	$(CH_3)_3O^+$
	2	2	0	$CH_3\ddot{O}H$
	3	1	-	$CH_3\ddot{O}^-$
N	0	4	+	$(CH_3)_4N^+$
	1	3	0	$(CH_3)_2\ddot{N}:$
	2	2	-	$(CH_3)_2\ddot{N}^-$
C	0	4	0	CH_4
	1	3	-	$:\ddot{C}H_3^b$
	0	3	+	$\overset{+}{C}H_3$
	1	2	0	$:\ddot{C}H_2$

a. 将双键和叁键分别计为两个和三个基团。例如，在 $R-C\equiv N^+-R$ 中N有四个基团。

b. 按照流行的表示法负碳离子不写出游离的电子对 (即 CH_3^-)

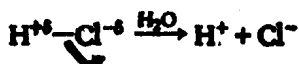
1.3. 诱导效应

虽然两个不同的原子可以共享一对电子而形成一个共价键, 但它们并不必须均等地共享电子。有时电子对将更接近两个原子中的一个, 则这种键称为被极化。氯化氢有一个极性键, 氯得到比较多的共享电子。这一事实用一些方法图解地描述:



在第三种表示中, δ 代表某些大于零而小于一的部份电荷。 δ 值的大小可由氯化氢的偶极矩 μ 确定。偶极矩是定义为部份原子电荷乘以电荷分开的距离 d : $\mu = \delta \times d \times 10^{18}$

式中 μ 以德拜为单位 (Debye), δ 是静电系单位, d 以厘米为单位。氢-氯键长为 1.28×10^{-8} 厘米, 电子电荷是 4.8×10^{-10} 静电系单位。用这些数据, 可以算出 $\mu = 6.15\text{D}$ 。如果氢和氯是完全离子化的, (分别为 $+1$ 和 -1), 则可以用这种计算。在真实的情况中, 氯化氢不是完全离子化的, 因而偶极矩只是 1.03D 。这意味着氢上的电荷只是 $1.03/6.15$ 或 $+0.17$, 氯有相同的负电荷。当氯化氢气体溶解于水时, 由于氯保持共价键的一对电子, 而留下一个质子 (或者说一个水合氢离子更合适), 上面的反应构成了我们的第一个“机理”, 电子对的转移用一个箭头表示。



一个原子吸引电子的能力称为电负性。如氯比氢的电负

性大（吸引电子）。下列顺序为在有机化学中常见原子的相对电负性： $F > O > N \approx Cl > Br > C \approx H$

因为氧的电负性比氯大，所以预期氧-氯键应如以下所示被极化： $O^{\delta-}-Cl^{\delta+}$

碳是一个低电负性原子，取决于它的杂化方式而有微小差别： $sp > sp^2 > sp^3$

对于碳来说， sp 杂化的原子具有比较高的电负性可用它的50% s 特性来解释（与 sp^2 的33% s 特性， sp^3 的25% s 特性比较）。因为 s 轨道比 p 轨道小，所以 sp 轨道比 sp^2 或 sp^3 轨道小（接近带正电的核）。因而 sp 碳的电负性最高。

当一个化合物的性质受电负性差异影响时，则称这个化合物受到诱导效应。例如，氯化氢的偶极矩是氯的诱导效应的结果。如下面的例子所表明的，源于电负性差异的诱导效应，在合理解释有机物的行为时十分重要：

（a）四个饱和烃的沸点如下，

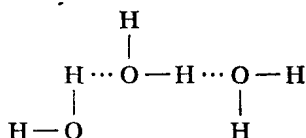
烃	分子量	沸点
C_5H_{12}	72	36
C_6H_{14}	86	69
C_7H_{16}	100	98
C_8H_{18}	114	126

随着烃的分子量增加，沸点逐渐升高。将以上数据与三种含氧化合物的沸点相比较：

化合物	分子量	沸点
$C_2H_5OC_2H_5$	74	35
C_2H_5OH	46	78
HOH	18	100

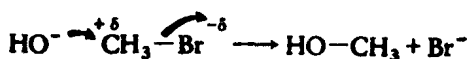
在分子量和沸点之间，存在反比关系。分子量只有18的水，

其沸点比一个大得多的分子乙醚的沸点高 65° 。这一异常的沸点反映了极化的水分子间的静电吸引。



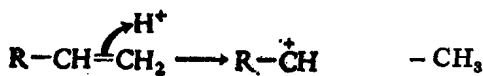
乙醚也被极化，但是乙醚分子中的碳受到它的质子的某些屏蔽作用，它们与负电中心的联系不象水中比较暴露的质子那样有效。 $\text{CH}_3\text{CH}_2 \longrightarrow \text{O} \longleftarrow \text{CH}_2\text{CH}_3$

(b) 氢氧离子和溴甲烷之间的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 取代反应，可用诱导效应合理解释。

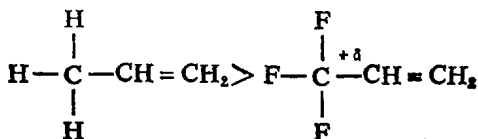


因为溴的电负性比碳大，所以碳带部分正电荷。氢氧离子，一个负离子亲核试剂，进攻带相反电荷的碳原子，并取代溴。溴带着原来 $\text{C}-\text{Br}$ 键的一对电子离开。

(c) 正碳离子可由双键的质子化作用形成：



双键的 π 电子用于形成一个新的 $\text{C}-\text{H}$ σ 键。发现 $\text{R}=\text{CH}_3$ 时，正碳离子中间体的生成速度比 $\text{R}=\text{CF}_3$ 时要快得多：



在与三个电负性高的原子相连的碳原子上产生了正电荷。因为两个电荷相同的原子不“喜欢”挨近，所以由 $\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ 形成正碳离子是禁阻的。 $\text{F}_3\overset{+}{\text{C}}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ （不利）

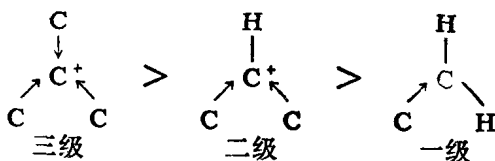
（d）氯乙酸比乙酸的酸性强：



电子被氯吸引而偏离酸性质子，因而有利于质子从酸中失去： $\text{Cl} \leftarrow \text{CH}_2 \leftarrow \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \leftarrow \text{O} \leftarrow \text{H}$

可以预料，氯距离反应位置越远，诱导效应越小。如氯丙酸的 pK_a 接近于乙酸： $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \quad pK_a = 4.08$

（e）正碳离子在溶液中的稳定性，服从三级>二级>一级的顺序：



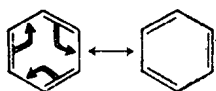
相对于质子，烷基似乎是提供电子密度，因此连有三个这种基团的三级正碳离子最稳定。虽然，这肯定不是全部真相，可是，烷基相对于质子的“电正性”的本性已广泛用于合理解释并预言有机行为。

1.4. 共振效应

我们有两点理由来特别注意共振。首先，共振是有机化学中最重要的效应。一系列化合物的相对活性往往能用简单

的共振考虑就能迅速而准确地评价。其次，画出共振参与体 (resonance contributors) 提供了电子“推动”的重要练习。象我们将要见到的，在引出反应机理时，这是一种必要的技能。

共振的概念最容易以苯为例引出。共振论认为苯能用两个参与体表示，它们只靠移动可动的 π 电子而相互转变。



苯不是这两个参与体的混和物，而是它们两者的“杂化体”。这就是说，苯的电子结构处于这两个虚构的，但却可以画出的参与者之间。这样，在苯中的碳-碳双键既不是单键，也不是双键，而是介于单双键之间。因为描述具有分数键序的结构是困难的，所以人们最好这样做，画出不存在的，但至少在某程度上与真实分子类似的参与体。共振参与体经常以双箭头表示 ($\longleftrightarrow$)。不要把这种符号与用来联系分离的物理实体——物种的平衡符号 ($\rightleftharpoons$) 混淆。

所有共振杂化体都比如果真实存在的参与体更稳定。例如，苯比“环己三烯”（一个假想的其中 π 电子不离域的化合物）更稳定（能量较低）。

在一个 π 体系中，与电子离域相联系的稳定性称为共振能。具有特别大的共振稳定性的苯与溴的反应比乙烯的定域双键与溴的反应慢得多。

苯是以两个等价的共振式表征的，这两个共振式对整个苯的结构有同等的贡献（也就是苯不更象其中的一个）。但是共振式并不一定需要相等的贡献。例如，烯醇盐负离子的共振参与体的贡献是不同的：