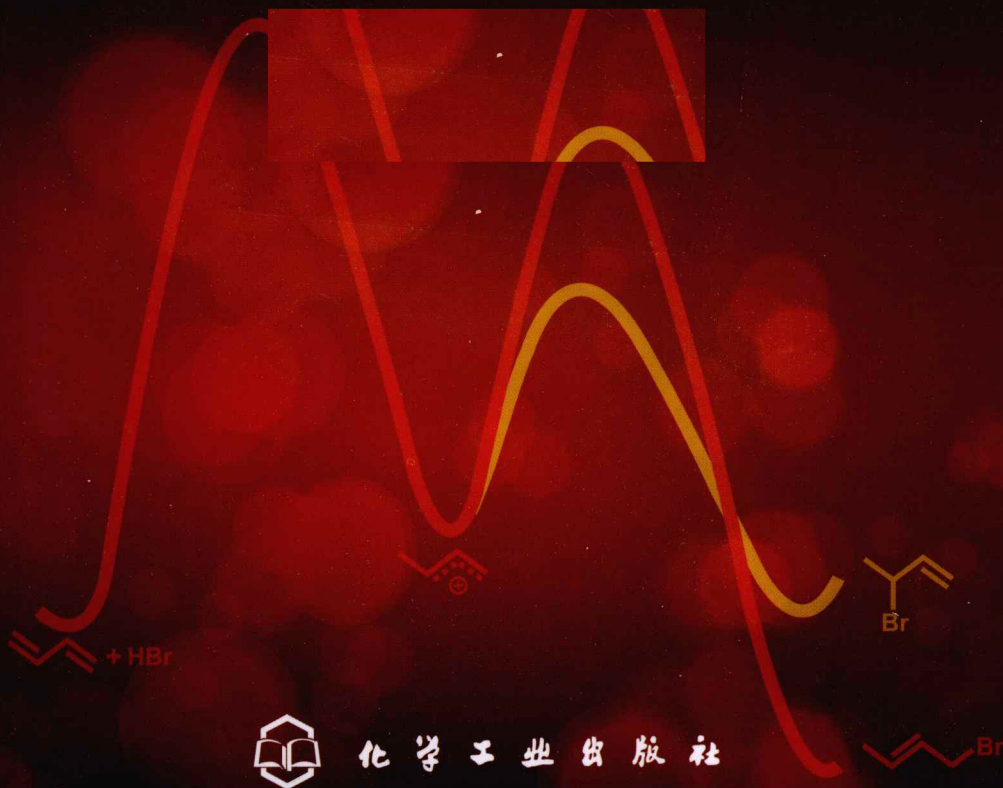


现代研究生化学教学用书

物理有机化学

Physical Organic Chemistry

► 郭佃顺 程圆 编 ◀



化学工业出版社



现代研究生化学教学用书

物理有机化学

Physical Organic Chemistry

► 郭佃顺 程圆 编 ◀



化学工业出版社

· 北 京 ·

物理有机化学课程核心内容就是要解决化合物结构、机理及反应性能,本书首先介绍了分子轨道理论、共振论、酸碱理论等理论基础,然后阐述了有机立体结构、分子结构与化学活性之间的关系,运用上述理论分析了有机化学中的活性中间体、各类有机化学反应的机理。同时,本书还把物理有机化学和有机金属化学、有机光化学、超分子化学、生物有机化学等相关学科联系在一起。

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教科书。

图书在版编目(CIP)数据

物理有机化学 / 郭佃顺, 程圆编. —北京: 化学工业出版社, 2010.9

ISBN 978-7-122-08814-7

I. 物… II. ①郭… ②程… III. 物理有机化学
IV. O621.16

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 107744 号

责任编辑: 李晓红

装帧设计: 周 遥

责任校对: 周梦华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 20 字数 395 千字 2010 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

前 言

物理有机化学是一门极富生命力的边缘性学科,是运用现代物理学和物理化学的基本概念、理论与方法来研究有机分子的结构和反应机理等内容的基础科学。物理有机化学在为现代有机化学各个领域提供重要理论指导的同时,还和有机合成化学、金属有机化学、高分子科学、材料科学、药物设计、生命科学和理论化学等有着十分密切的联系,在与各学科相互渗透的过程中不断发展壮大。

本书主要介绍了有机化学中分子结构与性能之间的关系和典型有机反应及其机理,力求引导学生了解和掌握研究有机化学反应机理的基本方法,深入认识有机化学的结构理论与反应。全书共分 16 章,第 1 章为绪论,第 2、3 章介绍了有机结构理论,并延伸至超分子,简要介绍了超分子化学的一些基本概念;立体化学效应和溶剂效应作为影响有机分子反应性的重要因素,分别在第 4、5 章作了详细的定性介绍;第 6 章分子结构与反应性的定量关系从本质上分析了物质的稳定性,将其扩展至有机化学反应,分析有机活性中间体的稳定性及整个化学反应的方向及其进程(第 7 章),为有机反应机理的研究奠定了坚实的基础;第 8 章有机酸碱理论从另一层面考察了物质的酸碱性及其对有机化学反应的影响。关于反应机理,首先在第 9 章介绍了研究有机反应机理的基本方法及相关理论,接着在第 10~15 章分别介绍了取代反应、加成反应、消去反应、重排反应、氧化还原反应和周环反应的反应历程;最后,在第 16 章对有机光化学作了简要介绍。本书的编写力求选材合理,论述清晰,详略得当,能够体现出系统性和新颖性。

在本书编写过程中,山东师范大学和化学工业出版社的领导给予了大力支持,陈德展教授、毕华林教授给予了热情鼓励和关怀;得到了山东师范大学出版基金、研究生重点课程建设基金和化学化工与材料科学学院出版基金的资助;研究生刘玲玲、吴军、庞园园、张丽静、张丽莉为本书的编写做了大量工作。在此一并表示感谢!另外,在编写过程中,我们参阅了大量资料,谨将参考的书目在参考文献中列出,并向相关的作者表示感谢。

物理有机化学及其相关领域的发展日新月异,各种理论正在不断地扩充与完善。鉴于我们的水平和学识所限,书中选材及论述不妥之处在所难免,诚请读者批评指正。

编 者
2010 年 9 月

目 录

第 1 章 绪论	1	第 3 章 分子间弱相互作用与超分子化学	26
1.1 物理有机化学及其研究内容	1	3.1 分子间的弱相互作用	26
1.1.1 物理有机化学	1	3.1.1 氢键	26
1.1.2 物理有机化学的研究内容	1	3.1.2 阳离子- π 相互作用	27
1.2 现代物理有机化学的发展	2	3.1.3 π - π 相互作用	28
1.2.1 新反应机理	2	3.1.4 疏水效应及其他	28
1.2.2 反应活性中间体	4	3.2 分子识别与超分子化学	29
1.2.3 分子结构与性能的关系	5	3.2.1 超分子与超分子化学	29
1.3 物理有机化学的重要意义	5	3.2.2 分子识别及其类型	30
第 2 章 有机化学结构理论	8	3.2.3 典型受体分子简介	33
2.1 定域化学键	8	3.3 分子组装与超分子器件	37
2.1.1 共价键的形成	8	3.3.1 分子组装及其类型	37
2.1.2 分子的电子结构	9	3.3.2 超分子器件	39
2.1.3 杂化轨道	10	3.3.3 超分子催化	40
2.2 离域化学键	11	第 4 章 有机立体化学	43
2.2.1 离域键的形成	11	4.1 立体化学中的基本概念	43
2.2.2 含离域键的分子种类	11	4.1.1 同分异构及其分类	43
2.2.3 共振论	13	4.1.2 分子的手性和旋光现象	43
2.3 分子轨道理论	16	4.1.3 分子的手性和对称性	45
2.3.1 分子轨道理论的基本要点	16	4.1.4 内、外消旋体和外消旋体的拆分	51
2.3.2 分子轨道的对称性——Hückel 分子轨道	17	4.1.5 构象分析	52
2.3.3 分子轨道理论的应用	18	4.2 不对称合成	56
2.4 芳香性	20	4.2.1 不对称合成中的基本概念	56
2.4.1 Hückel 规则与芳香性	21	4.2.2 手性分子的产生	56
2.4.2 Hückel 规则的修正——多环化合物芳香性的简单判定方法	22	4.2.3 不对称催化合成	59
2.4.3 反芳香性、非芳香性、同芳香性和反同芳香性	23	第 5 章 溶剂效应	62
2.4.4 芳香性的新发展	25	5.1 溶剂的属性和分类	62
		5.1.1 溶剂的基本属性	62

5.1.2 溶剂的分类	66	7.1.3 稳定性原理在有机化学中的应用	98
5.2 溶剂化效应	67	7.2 有机反应活性中间体	99
5.2.1 溶剂化作用	67	7.2.1 碳正离子	99
5.2.2 选择性溶剂化作用	67	7.2.2 碳负离子	103
5.2.3 胶束溶剂化作用	69	7.2.3 自由基	106
5.3 溶剂效应对有机反应历程的影响	69	7.2.4 其他反应活性中间体	109
5.3.1 溶剂对自由基反应和周环反应的影响	69	第8章 有机酸碱理论	115
5.3.2 溶剂对离子型反应的影响	70	8.1 酸碱理论概览	115
5.4 溶剂效应对有机反应速率的影响及其理论解释	72	8.1.1 Brönsted 质子理论	115
5.4.1 溶剂效应对有机反应速率的影响	72	8.1.2 Lewis 电子理论	116
5.4.2 溶剂效应对有机反应速率影响的理论解释	73	8.1.3 Mulliken 广义酸碱理论	117
第6章 分子结构与反应活性的定量关系	75	8.2 酸碱强度	118
6.1 Hammett 方程	75	8.2.1 影响酸碱强度的因素	118
6.1.1 取代基常数	76	8.2.2 酸度函数	121
6.1.2 反应常数	77	8.2.3 超强酸	124
6.1.3 取代基与反应中心的贯穿共轭效应	78	8.3 酸碱催化	125
6.1.4 Hammett 方程的理论解释	80	8.3.1 专一性酸碱催化	125
6.1.5 Hammett 方程的应用	81	8.3.2 一般性酸碱催化	126
6.1.6 Hammett 方程的推广	83	8.3.3 Brönsted 酸碱催化定律	127
6.2 Taft 方程及其他方程简介	87	8.4 软硬酸碱理论	128
6.2.1 Taft 方程	87	8.4.1 软硬酸碱的分类与定性比较	128
6.2.2 取代基诱导效应与共轭效应的分离	88	8.4.2 软硬酸碱原理在有机化学中的应用	130
6.2.3 其他方程简介	90	第9章 有机反应机理的研究方法	133
第7章 化学稳定性原理和有机反应中间体	95	9.1 研究化学反应的方法	133
7.1 化学稳定性原理	95	9.1.1 有机反应的热力学要求	133
7.1.1 化学稳定性原理的基本内涵	95	9.1.2 有机反应的动力学要求	134
7.1.2 化学稳定性的基本规则	95	9.1.3 有机反应的热力学控制和动力学控制	135
		9.1.4 Hammond 假设	136
		9.2 有机反应的类型和机理	138
		9.2.1 有机反应机理的类型	138
		9.2.2 有机反应的类型	139
		9.3 研究有机反应机理的方法	139

9.3.1 产物和副产物的鉴定	139	12.2 消去反应的立体化学	230
9.3.2 中间体的确定	140	12.2.1 E1 机理的立体化学	230
9.3.3 催化作用	142	12.2.2 E2 机理的立体化学	231
9.3.4 同位素标记	142	12.3 几种重要的消去反应	232
9.3.5 立体化学分析	142	12.3.1 醇的消去	232
9.3.6 化学热力学研究	143	12.3.2 邻二卤化物的消去	232
9.3.7 化学动力学研究	143	12.3.3 开环消去	233
9.3.8 同位素效应	146	12.3.4 涉及环状过渡态的 β -消去	234
第 10 章 取代反应机理	151	第 13 章 重排反应机理	235
10.1 亲核取代反应	151	13.1 亲核重排反应	235
10.1.1 脂肪族亲核取代反应	151	13.1.1 Wagner-Meerwein 重排	235
10.1.2 芳香族亲核取代反应	160	13.1.2 Pinacol 重排	236
10.2 亲电取代反应	165	13.1.3 Benzil 重排	238
10.2.1 脂肪族亲电取代反应	165	13.1.4 Demjanov 重排	239
10.2.2 芳香族亲电取代反应	169	13.1.5 Beckmann 重排	239
10.3 自由基取代反应	176	13.1.6 Hofmann 重排	240
10.3.1 烃的卤代反应	176	13.1.7 Curtius 重排	241
10.3.2 芳环上的自由基取代反应	178	13.1.8 Schmidt 重排	242
第 11 章 加成反应机理	181	13.1.9 Lossen 重排	243
11.1 亲电加成反应	181	13.1.10 Baeyer-Villiger 重排	244
11.1.1 亲电加成反应的机理	181	13.1.11 氢过氧化物重排	244
11.1.2 影响亲电加成反应的因素	182	13.2 亲电重排反应	245
11.1.3 重要的亲电加成反应	186	13.2.1 Favorskii 重排	245
11.2 自由基加成反应	189	13.2.2 Stevens 重排	247
11.3 亲核加成反应	194	13.2.3 Wittig 重排	249
11.3.1 碳-碳重键的亲核加成反应	194	13.2.4 Fries 重排	250
11.3.2 羰基的亲核加成反应	199	13.3 其他重排反应	250
11.3.3 金属氢化物和羰基的亲核 加成反应	213	13.3.1 Claisen 重排	250
11.3.4 碳-氮重键的亲核加成反应	216	13.3.2 Cope 重排	252
第 12 章 消去反应机理	220	13.3.3 Benzidine 重排	253
12.1 消去反应的机理与方向	220	13.3.4 烯烃复分解反应	254
12.1.1 消去反应的机理	220	第 14 章 氧化还原反应	256
12.1.2 影响消去反应的因素	223	14.1 氧化还原反应的机理	256
12.1.3 消去反应的方向	227	14.1.1 电子直接转移机理	257
		14.1.2 负氢离子转移机理	257

14.1.3 氢原子转移机理	257	15.3 环加成反应	279
14.1.4 形成酯中间体机理	257	15.3.1 环加成反应的理论分析	279
14.1.5 置换机理	257	15.3.2 环加成反应的特点	283
14.1.6 加成-消去机理	258	15.3.3 环加成反应举例	287
14.2 氧化反应	258	15.4 σ -键迁移反应	290
14.2.1 氢的消去反应	258	15.4.1 σ -H 迁移	291
14.2.2 碳-碳键断裂反应	261	15.4.2 σ -C 迁移	293
14.3 还原反应	262	第 16 章 有机光化学	297
14.4 反应底物既被氧化又被还原	266	16.1 光化学基本知识	297
第 15 章 周环反应	268	16.1.1 激发态的形成	297
15.1 分析周环反应的理论	268	16.1.2 激发态的类型及其行为	298
15.1.1 前线轨道理论	269	16.1.3 光化学反应的特征	302
15.1.2 能级相关理论	269	16.2 有机光化学反应	302
15.1.3 芳香过渡态理论	271	16.2.1 烯烃的光化学反应	303
15.2 电环化反应	273	16.2.2 芳香化合物的光化学反应	305
15.2.1 电环化反应的理论分析	274	16.2.3 羰基化合物的光化学反应	306
15.2.2 电环化反应的扭转选择性	274	16.2.4 其他光化学反应	310
15.2.3 电环化反应举例	277	参考文献	314

第 1 章 绪 论

1.1 物理有机化学及其研究内容

1.1.1 物理有机化学

物理有机化学是用物理学和物理化学的概念、理论和方法来研究有机分子的结构和反应机理等内容的基础科学，是有机化学的理论基础，也是高分子化学和生物有机化学的理论基础之一。物理有机化学的研究方法是建立在实验基础上的，突出实用性。其特征是侧重于宏观体系，与基于数学计算研究有机化学的理论有机化学互相渗透、互为补充，组合成系统的高等有机化学。

1.1.2 物理有机化学的研究内容

物理有机化学的研究内容非常广泛，主要包括有机反应中所涉及的稳定化合物和活泼中间体等物种的能量状态、电子分布研究以及所处环境与其化学行为之间的关系研究。可概括为以下几个方面：

(1) 反应机理

反应机理是由反应物转变成产物经历的全部基元反应的集成。反应机理必须阐明整个反应所包含中间体的种类和数目，关联反应物、中间体和产物的所有过渡态，以及它们的结构和能量状态等。仅包含一个过渡态的反应称为基元反应，但大多数有机反应都是由多个基元反应构成的。因此，反应机理亦需阐明反应所包含的基元反应的数目和类型。化学动力学、化学热力学、热化学动力学、立体化学、同位素标记和动力学同位素效应等是研究反应机理的重要手段。发现的活泼中间体有自由基、双自由基、碳负离子、碳正离子、负离子基和正离子基、卡宾、氮宾、芳炔、叶立德等。

(2) 结构与性能的关系

主要是基于相关分析等数学方法定量研究取代基等结构因素对反应速率和平衡的影响，对有机分子的物理性质、波谱参数、生物化学活性和药理活性等的影响，以及处理溶剂效应等其他问题。近年来，愈来愈多地运用分子轨道理论和量子化学计算等方法来研究结构与性能之间的关系。

(3) 介质对反应性的影响

影响化学反应的环境因素包括传统的溶剂效应和有机分子结构的环境，如液晶、胶团、基体、模板和主-客体配合物等对有机分子性质和反应过程的影响。气相分子-离子反应的研究是一个新兴的领域，对于了解溶剂效应和分子的内在性质至关重要。

此外，物理有机化学还研究新的理论、探索新的方法和经验规律。例如，基础性动力学和热力学数据的测定，具有特殊理论意义或特殊性质的新分子或超分子体系的合成，激发态化学，对稳定分子和活泼中间体的动态结构研究等，以及新的物理方法和仪器的研究、应用和改进等。用物理有机化学的概念和手段，如动力学、同位素标记、立体化学探针、结构-特性关系研究等来研究生物过程中或与生物过程有关的有机化学反应的机理，以及对生化过程的化学模拟如酶模型的研究等，也是物理有机化学的重要组成部分，是目前最活跃的领域之一。物理有机化学与金属有机化学的结合构成了另一活跃的边缘领域。

1.2 现代物理有机化学的发展

20 世纪 30 年代前后，随着酸碱理论、分子轨道理论、中介论和共振论、过渡态理论等学说的建立和发展，促进了物理有机化学的诞生和初步发展。然而，物理有机化学是在有机合成、有机分析等实践基础上逐渐发展起来的，在研究方法与手段上仍然依赖于近代新技术的发展。因此，随着物理学、物理化学、数学等科学的发展，物理有机化学逐步发展，并且日益趋于完善和严谨。下面扼要叙述 20 世纪以来物理有机化学发展过程中的重大成就。

1.2.1 新反应机理

近 40 年来，在协同-非协同反应、离子-非离子型反应以及基态-激发态、金属有机化学等新的反应机理研究方面取得了显著进展。

(1) 电子转移反应

有机化学中电子转移反应的研究是近年来才引起重视的新领域。有机底物之间的电子转移所触发的许多反应展示出新的有机反应机理，它们形式上兼备离子和自由基反应的性质，然而却具有独特的反应活性规律。近年来，在探索光合作用和氧化还原酶催化的模拟研究中，发现和开发了许多新的有机电子转移反应与高技术，展示出一个全新的发展领域，已成为当今有机化学新前沿之一。

目前，发现的电子转移过程已涉及所有主要有机反应类型。美国斯坦福大学 H. Taube 因金属有机化合物的电子转移反应机理研究而荣获 1983 年诺贝尔化学奖。美国加州理工学院 R. A. Marcus 因电子转移过程理论荣获 1992 年诺贝尔化学奖。

20 世纪 60 年代中期, N. Kornblum 和 G. A. Russell 对亲核取代反应的离子型机理这一经典理论发起挑战, 提出了经过单电子转移的自由基链式反应机理; 随后, J. F. Bunnett 将其命名为 SRNI, 不久得到公认并著入教科书。该进展触发了许多创造性的研究, 使人们重新了解到许多典型的亲核或亲电离子型反应有可能经历电子转移的关键步骤, 或者存在着电子转移与离子反应过程的竞争, 这是对有机化学认识的转折与深化。国际上这方面的研究十分活跃, 我国在芳香族傅-克反应、含氟与无氟酰基过氧化物、格氏试剂以及含氟烷基取代等方面也取得了丰硕的研究成果。蒋锡夔在有机自由基和单电子转移之反应机理、陈庆云在氟化学中单电子转移反应的研究是其突出代表。

(2) 协同周环反应

1965 年 Woodward-Hoffmann 规则的提出, 阐明了一大类曾被称为“无机理”或“多中心”的周环反应机理, 即协同反应过程中分子轨道对称性守恒。这涉及许多著名的有机反应, 例如, Diels-Alder 反应、Cope 重排、Claisen 重排、卡宾的环加成反应等。该理论被认为是 20 世纪中后期有机化学的重大突破, 迄今, 仍是有机化学中最活跃的领域之一, 在研究深度和广度上持续扩展。

研究包括对反应协同的同步性认识, 即协同反应在多数情况下是同步进行的, 但也发现不少非同步进行的情况。此外, 适用的反应类型不断扩充, 例如, 在协同取代反应、金属有机反应方面的进展。协同周环反应在多数情况下具有立体专一性的特征, 在有机合成设计上具有重要的应用价值。利用 $[m+n]$ 环加成反应可形成多种碳环, 其中, 1,3-偶极环加成涉及两性离子或偶极中间体可形成多种杂环, R. Huisgen 等在此领域中做出了重要贡献。单线态氧与烯烃可发生 $[2+2]$ 或 $[2+4]$ 环加成反应, 较高阶或多组分环加成反应研究也引人注目。各种各样的 $[m,n]$ σ -迁移反应以及电环化反应的研究是该领域的又一特色。例如, 烯 (ene) 反应被延伸至单线态氧与烯烃的类烯反应, 1,3-偶极环加成等。

(3) 离子型反应

离子型反应机理是有机化学中最早研究的一类。最近, 离子型反应的研究对象与范围不断扩大, 研究离子型反应与自由基反应或协同反应的竞争机理。例如, 近来很受重视的一个新反应——亲卤反应, 亲核试剂可能从正面进攻卤原子。碳负离子等强亲核试剂以及一些氧、硫、氮等亲核试剂对 C-I、C-Br 键的亲卤反应均已见报道。国内开展的亲卤反应研究主要包括: 全卤型氟烷和多卤代烷烃等底物, 氧亲核试剂对 C-Br、C-Cl 键以及中性与负离子型氮亲核试剂对 C-Br 键的亲卤反应, 磷叶立德和羰基叶立德的亲卤反应等。

(4) 自由基反应

自由基反应的研究起步晚于离子型反应, 其初期发展源于第二次世界大战期

间对合成橡胶与合成汽油的需求。战后 30 年，该研究领域持续扩充，确立了它在有机化学中的重要地位。近年来，新的自由基反应不断涌现。此外，与其他学科的交叉渗透还形成了一些有深远意义的边缘研究领域。

我国在自由基反应研究方面具有较好的基础，近年来的发展尤为明显。研究工作包括含氟酰基过氧化物自由基反应、脂肪族酰基过氧化物的系统研究，氟代甲基自由基的稳定性，含氟和嘧啶氮氧自由基两方面的系统研究，各种自由基的捕获反应，*N*-溴代丁二酰亚胺的自由基溴化反应等。

(5) 金属有机反应

金属有机化学是发展最为迅速的学科之一，其基本类型包括：① 络合配位；② 氧化加成和还原消除；③ 插入反应与 β -消除反应；④ σ - π 重排反应等。基于金属-碳键的特殊性质及反应活性的催化过程研究是当今有机化学中的核心课题之一。例如，惰性 C-H 或 C-C 键的活化既是开发有机合成的新途径，又是研究有机反应新机理的重要理论问题；涉及电子转移的金属有机反应也是当前国外活跃的研究领域；金属有机化学中的类卡宾反应和元素有机化学 P、S、As、Si、N 等杂原子叶立德及其碳负离子反应，具有重要的理论与实际意义。

1.2.2 反应活性中间体

在有机化学的发展过程中，每一种新反应活性中间体的发现与确证，都极大地推动了有机化学和物理有机化学的进步。同时，新反应活性中间体的发现有赖于新反应的研究和新物理检测方法的建立。

首先，ESR 新技术自旋捕获 (Spin Trapping)、自旋标记、电化学-ESR 联用、低温基架、流动、停止以及腔内外光解、时间分率 ESR 等现代物理检测方法的建立，使活泼自由基的动态研究范围迅速扩展。闪光光解和化学诱导动态核极化 (CIDNP) 是自由基动态、瞬态研究方法上的两大新进展，它们在研究电子转移反应过程中涉及的自由基在结构与演变机理方面具有重要的价值。

此外，叶立德 (Ylide) 是与碳负离子相关的具有不饱和性的两性离子，含磷叶立德在著名的 Wittig 反应中具有重要意义，其他含硫、氮、硒等原子的叶立德在有机反应中得到广泛应用。但对于它们的结构与反应机理尚有许多问题值得深入研究，单线态氧反应，烯烃臭氧化，过氧化物烷基化、过氧迁移以及某些生化反应等中间过程，其进展也引起注意。二价碳的反应中间体卡宾具有极高的反应活性，关于它的存在、结构以及单线态-三线态间的能量差异，曾引起实验化学家和理论化学家的极大兴趣和争论。对卡宾离子 (包括卡宾正离子和负离子) 的研究，是碳化学的一个最新发展。近 20 年来，金属与过渡金属类卡宾 (Carbenoid) 取得令人瞩目的成就，短寿命的有机中间体借助与金属或过渡金属形成配合物方式而被捕获，

从而可以对其光谱、结构与反应机理进行研究。在现代金属有机化学中，类卡宾占有重要地位，在诸如多肽、维生素及抗生素等天然产物合成中具有重要价值。

1.2.3 分子结构与性能的关系

(1) 结构与性能的相关分析

在许多离子型反应和自由基反应中，其反应速率或平衡常数与分子骨架上取代基的电子效应呈线性关系，各种结构或性能参数，例如光谱参数、氧化还原电位、电离常数、某些热力学能量参数，与取代基电子效应之间的线性关系也得到广泛研究，积累了大量的实验数据。近年来，线性自由能关系还推广应用于探讨生命化学、药物化学中结构与性能的关系。

(2) 立体结构效应

分子静态与动态结构的立体化学特征对其物理化学性质的影响是物理有机化学的主要研究内容之一。近年来，立体电子效应是一个新的研究热点，涉及分子轨道相互作用的电子效应所引起的特定立体取向对分子结构与反应活性的影响。立体电子效应有静态和动态两种，很多氧杂、硫杂环状化合物或缩醛，酰胺等化合物中都存在静态立体电子效应；受动态立体电子效应控制的反应，对反应立体化学进程、选择性及反应活性具有重要影响，已应用于许多有机反应机理和有机合成设计研究中，今后还将有更大的发展。

(3) 溶剂效应

有机反应多数在溶液中进行，因此，深入了解溶剂的性质和正确选择溶剂对有机反应的顺利进行以及有机分子性能的实际运用至关重要。目前，除离子-偶极、偶极-偶极、偶极-诱导偶极等经典偶极作用，氢键和溶剂化作用之外，还有电子对给体 (EPD) -电子对受体 (EPA) 相互作用，并且可以用电子对提供能力 DN 的经验参数来表征各种溶剂对电子的亲疏性。近年来发现的自由基反应中的溶剂笼效应 (Cage Effect) 加深了对自由基反应机理的认识；溶剂与溶剂之间强或弱相互作用所引起的电荷转移 (CT) 或接触电荷转移 (CCT) 现象以及溶剂对电子转移反应的突出影响是近年来该领域中的研究热点。

1.3 物理有机化学的重要意义

物理有机化学是一门涉及物理学、物理化学、结构化学、量子化学、波谱学、数理统计以及有机化学等多门学科的交叉科学，包括各种理论计算和实际运用，以解决复杂的结构和反应机理等问题。通过物理有机化学的学习和研究，不仅能深入了解有机反应的本质，而且可以把浩瀚的有机反应综合化、条理化、简洁化、清晰

化，从而开辟和发展新反应和新学科。

今后的物理有机化学必将在更宽广的范围内，在相关的前沿交叉领域获得更快的发展。具体将体现在以下几个方面：

（1）活泼中间体与有机反应机理

运用时间分辨和空间分辨技术，原位、实时研究有机反应活泼中间体（包括自由基、碳正离子、碳负离子、卡宾、激发态等瞬态物种）的结构与活性，阐明反应动态学及反应机制，引领人们设计新反应和新催化剂，以控制化学反应的方向，提升化学反应的选择性。

（2）分子结构与性能的关系及新分子、新材料的设计与合成

这是物理有机化学永恒的研究主题。现代光谱、波谱和显微技术的发展可以更准确地表征有机分子的结构。分子结构决定其性能，包括化学反应性、物理性能以及生命功能。阐明物质的构效关系，可以指导人们设计、合成具有特定功能的有机分子，发挥有机合成化学的优势，设计合成新奇的、具有某种特性的分子，从而带动其他相关领域的发展。

（3）分子聚集体化学

将基于共价键为基础，以分子为研究对象的化学称为分子化学。而基于分子间弱相互作用为基础，以分子聚集体为研究对象的化学则称为超分子化学。超分子化学的建立和发展不仅极大推动了化学学科自身的发展，还大大促进了化学与其他学科的交叉与渗透。超分子化学研究的重要内容之一是分子间相互作用的本质与规律，注重研究多种分子间相互作用的协同性、方向性和选择性。这种方向性和选择性决定了分子识别和位点识别，只有通过高选择性的分子识别和位点识别组装成的分子聚集体，其结构才是有序的，才有可能具有某种特殊的功能。超分子化学研究的重点内容之二是发展高效、高选择性的分子组装技术。超分子化学的第三个重点研究内容是分子聚集体的结构与功能之间的关系。分子聚集体的功能是通过聚集体中的能量传递、电子转移、物质传输和化学转换等过程实现的，阐明这些过程的本质和规律，可以指导我们设计新型的功能超分子体系。

（4）生命过程中的化学本质问题

酶促反应机理、酶模拟、光合作用模拟早已是物理有机化学家参与的领域。化学生物学研究的核心问题是化学小分子与生物大分子的相互作用，进行化学生物学的研究，除了有机合成化学和分子生物学的知识外，还需要物理有机化学的理论和方法。生物有机化学在很大程度上是研究蛋白质、核酸、糖及其他生物分子的物理有机化学。

（5）计算化学和理论有机化学

近 20 年来，理论化学以及在此基础上发展起来的计算化学发展迅速，许多有

机化学问题可以用计算化学的方法进行研究。例如，化学反应的过渡态、酶促反应的机理、生物大分子的结构与功能的关系等，都可以通过理论计算获得实验所需的信息。在量子化学和计算化学的基础上，派生出许多更加实用的计算方法，如分子力学和分子动力学模拟、分子图形学、计算机辅助分子设计技术等，这些方法和技术已在有机化学研究中得到广泛和成功的应用。

总之，物理有机化学作为一门基础学科，对有机化学和其他相关学科的发展起着举足轻重的作用。在 21 世纪，物理有机化学将有许多富有挑战性的课题有待突破，新的研究领域有待拓展，新的理论体系有待认识。物理有机化学的继续发展将为整个社会的进步作出新的贡献！

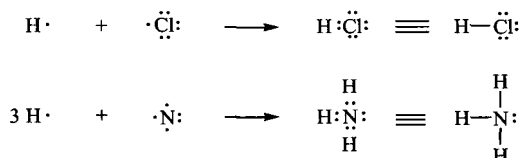
第 2 章 有机化学结构理论

化学反应就本质而言是物质化学键的改变,即旧键的断裂与新键的生成。在化学键理论的发展过程中, Lewis 提出的电子配对学说,为有机化学提供了一种最简单、最常用的成键模型;而 Heitler 和 London 基于对薛定谔方程的解析建立起了现代价键理论。Pauling 等人提出了杂化轨道理论,在成键能力、分子空间构型等方面丰富和发展了现代价键理论。然而,在价键理论中,认为构成共价键的电子是处于组成共价键两原子之间的,即电子是定域的,在实际应用中具有一定的局限性。因此,诞生了基于描述分子结构和电子云密度的分子轨道理论。这两种理论在形式上互相竞争,但实际上互为补充,在有机化学中具有广泛的应用。

2.1 定域化学键

2.1.1 共价键的形成

1916 年, Lewis 提出了电子配对学说,认为原子之间可通过电子配对形成共价键,使成键原子实现惰性气体的稳定电子构型。例如:



此处氢的外层具有惰性气体氦的两电子构型,氯和氮的外层具有惰性气体氖的八电子构型,将这种结构现象称为八隅体规则。

1927 年, Sidgwick 在八隅体规则的基础上提出了 18 电子规则,用于不适用 8 电子规则的过渡金属配合物以及过渡金属簇合物,预测金属配合物的结构和稳定性。18 电子规则可以具体描述为:配合物中金属的电子数与配体所提供的电子数之和等于金属所在周期惰性气体元素的电子数。表 2-1 列出了符合 18 电子规则的部分实例。

Lewis 的八隅体规则,虽然初步解释了共价键的饱和性、揭示了共价键与离子键的区别、定性地阐明了原子间作用的反应性与彼此结合的稳定性,但尚有许多例外,如 BF_3 、 PCl_5 等。另外,不能解释一些分子的某些性质,如 O_2 分子的磁性、

NO_3^- 的键长和键级等。换言之，即未能阐明共价键的特性与本质。

表 2-1 18 电子规则实例

化合物	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$
金属价电子数	6	8	10	7	9
配体提供的电子数	12	10	8	10	8
1/2 金属键电子数	0	0	0	1	1
电子总数	18	18	18	18	18

2.1.2 分子的电子结构

对仅具有定域电子的分子、离子、自由基，我们可以 Lewis 结构式来表示各电子的位置。书写 Lewis 电子结构式应遵循以下规则：

① 分子、离子或自由基中的价电子总数应等于所有原子的外层电子数之和，如果是离子，还要加上负电荷的绝对值或减去正电荷的值。

例如， H_2SO_4 ，两个 H 各提供 1 个电子、S 提供 6 个电子、每个 O 提供 6 个电子，故

$$\text{价电子总数} = 1 \times 2 + 6 + 6 \times 4 = 32$$

注意， SO_4^{2-} 的价电子总数亦是 32，因为除了 5 个原子贡献的 30 个价电子，还要加上两个负电荷。

② 价电子总数明确之后，要进一步确定这些价电子中哪些是参与成键的电子，哪些是未参与成键（未共用）的电子。判断的标准是未共用的电子只围绕在一个原子核的外层，而参与成键的电子则围绕在相互键合的两个原子核的外层。

③ 把剩余的电子首先分配给端基原子使其满足 8 电子要求（H 为 2 电子），多余的电子再分配给中心原子。然后检查中心原子的电子数，如仍未满足 8 电子要求，则要移动端基原子的电子对使端基和中心原子共享电子以满足中心原子的要求，这意味着中心原子和端基原子之间可以形成双键或叁键。

例如：



配位键要用箭头来表示，表明电子来自同一个原子。例如，氧化三甲胺可表示为：

