

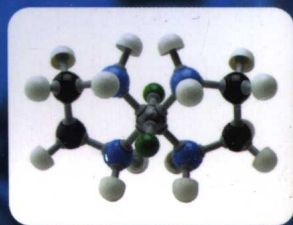
高等学校理工科规划教材

物理有机化学导论

WULI YOUJI HUAXUE DAOLUN

(第二版)

袁履冰 主编



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

高等学校理工科规划教材

物理有机化学导论

(第2版)

袁履冰 主编

袁履冰 姜文凤 编著

大连理工大学出版社

© 袁履冰 2004

图书在版编目(CIP)数据

物理有机化学导论 / 袁履冰主编. —2 版. —大连: 大连理工大学出版社, 2004.8

ISBN 7-5611-0162-7

I. 物… II. 袁… III. 物理有机化学 IV. O621.16

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 024927 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市凌水河 邮政编码:116024

电话:0411-84708842 传真:0411-84701466 邮购:0411-84707961

E-mail: dulp@dlutp.cn URL: http://www.dulp.cn

大连海事大学印刷厂印刷

大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:185mm×260mm 印张:19.75 字数:459 千字

印数:1 001 ~ 3 000

1989 年 10 月第 1 版

2004 年 8 月第 2 版

2004 年 8 月第 2 次印刷

责任编辑:赵 静

责任校对:苏伟怡

封面设计:宋 蕾

定 价:28.00 元

前 言

物理有机化学(高等有机化学)是国内高校化学、化工等专业高年级本科生的选修课及硕士研究生的必修课。这门课程的重要性是不言而喻的。数十年来,它一直是国外许多大学的主修课程之一。调查美国等许多国家大学的课程表可知,每个大学都至少开设一、二门物理有机化学课(或往往作为“高等有机化学”的主体),且各有特色;少数大学还另开一门理论有机化学课。1982年以来,大连理工大学(原大连工学院)研究生院开设了这门学位课程,我们结合教学,参考了国内外的有关书刊,于1989年编写出版了《物理有机化学导论》(第1版)。15年来,由于化学科技的迅速发展,本教材亟需更新。我们根据历年的教学体会,查阅了大量的科技文献,修订再版了这本《物理有机化学导论》,希望它作为一本较适用的教学用书,能够具备以下特点:

(1)内容新颖,能反应本门学科的前沿水平,不但科学性强,而且有很好的实用性;

(2)限于学时数较少的情况,篇幅要少,内容要精,基础理论要充实;

(3)文字通顺,说理清楚,思考与练习题穿插配合,附录有各章习题参考答案及重要数据表,适合读者自学。

本教材共分14章,第1版由袁履冰编写。此次再版时,第1~9章、第13~14章以及附录等仍由袁履冰执笔;第10~12章由姜文凤编写;各章习题请丁勇(博士)及刘晓航(硕士)协助编写;全书由袁履冰统一定稿。由于我们学识有限,造诣不深,错误和缺点在所难免,尚祈来自各方面的赐教指正。

编著者

2004.5

目 录

第1章 绪论 /1

1.1 课程名称及内容体系 /1

1.1.1 课程名称 /1

1.1.2 内容体系 /1

1.2 近代物理有机化学的进展 /2

1.3 物理有机化学的重要意义及展望 /5

思考与练习 /6

第2章 有机化合物的电子结构理论 /7

2.1 Lewis 结构——电子配对法(电子对理论) /7

2.1.1 原子及其价电子的标志 /7

2.1.2 价层占有度与形式电荷 /7

2.1.3 Lewis 结构式的书写程序及优势结构 /8

2.1.4 结构的几何形状 /8

2.2 共振结构与结构共振论 /9

2.2.1 经典共振论 /9

2.2.2 结构共振论 /11

2.3 芳香性结构 /18

2.3.1 Hückel 规则 /18

2.3.2 Hückel 理论的修正——复杂多环化合物芳香性的简单判定方法 /19

2.3.3 Frost 图形法 /21

2.3.4 REPE 指标 /22

2.3.5 PMO 判据 /23

2.3.6 反芳香性、非芳香性和同芳香性 /24

思考与练习 /25

第3章 有机化学中的立体化学 /28

3.1 关于手性的概念 /28

3.1.1 手性和对称性 /28

3.1.2 手性和旋光性 /29

3.2 构型和构象的标记 /30

3.2.1 绝对构型标记 /30

3.2.2 相对构型标记 /32

3.2.3 构象的标记 /33

3.3 立体异构体的数目及推算 /34

3.3.1 顺反异构 /34

3.3.2 旋光异构 /36

3.3.3 立体异构体总数的计算 /38

3.4 不对称合成 /39

3.4.1 基本概念 /39

3.4.2 以手性化合物作为起始反应的不对称合成 /42

3.4.3 以非手性化合物作为起始反应物的不对称合成 /44

3.4.4 催化不对称合成 /45

3.4.5 绝对不对称合成 /47

3.5 构象分析 /48

3.5.1 优势构象 /48

3.5.2 构象与化学反应活性 /49

3.6 构型与构象的测定 /50

3.6.1 化学、物理方法测定 /50

3.6.2 旋光性测定 /52

思考与练习 /54

第4章 有机化学反应中的能量概念 /59

4.1 自由能与有机化学反应 /59

4.1.1 根据自由能的变化判断反应的方向 /59

4.1.2 根据自由能的变化估算反应的限度 /60

4.1.3 根据自由能的变化比较化合物的热力学稳定性 /61

4.1.4 根据自由能的变化比较化合物的酸碱性 /62

4.2 活化自由能与有机化学反应 /62

4.2.1 过渡态理论 /62

4.2.2 Hammond 假设 /63

4.2.3 根据活化自由能来研究有机化学反应 /64

4.3 有机化学反应的两类控制 /66

4.3.1 热力学控制与动力学控制 /66

4.3.2 影响两类控制的因素 /67

4.3.3 如何判断反应所属的控制类型及选择反应条件 /69

思考与练习 /70

第5章 有机化学中的稳定性原理 /74

5.1 基本概念 /74

5.1.1 稳定性的概念 /74

5.1.2 稳定性原理的概念 /75

5.2 物质结构的稳定性分析 /76

5.2.1 稳定的电子结构因素 /76

5.2.2 不稳定因子数 /76

5.2.3 稳定的立体结构因素 /77

5.3 反应活性中间体的稳定性分析 /78

5.3.1 碳正离子 /78

5.3.2 碳负离子 /80

5.3.3 自由基 /82

5.3.4 其他反应中间体 /83

5.4 环状过渡态的反应 /84

思考与练习 /84

第6章 有机反应动力学与反应机理 /88

6.1 动力学方法与反应机理 /88

6.1.1 动力学方程的建立 /88

6.1.2 根据动力学研究,提出可能机理的几个原则 /89

6.1.3 绝对反应速率常数及活化熵的计算及应用 /91

6.2 动力学同位素效应与反应机理 /93

6.2.1 一级同位素效应 /94

6.2.2 二级同位素效应 /94

6.2.3 溶剂同位素效应 /95

思考与练习 /95

第7章 有机化合物的分子结构与反应性能的定量规律 /100

7.1 Hammett 方程 /100

7.1.1 Hammett 方程的建立 /100

7.1.2 取代基常数与反应常数 /101

7.1.3 Hammett 方程的应用 /103

7.1.4 Hammett 方程的理论基础 /104

7.2 Hammett 方程的推广应用 /104

7.2.1 间位及对位多元取代的苯衍生物 /104

7.2.2 稠环芳烃衍生物 /105

7.2.3 联苯衍生物 /106

7.2.4 杂环化合物 /106

7.2.5 脂环化合物 /106

7.2.6 应用于自由基型反应 /107

7.3 Taft 方程 /108

7.3.1 Taft 方程的建立 /108

7.3.2 取代基的诱导效应与共轭效应的区分 /110

7.4 Hammett-Brown 方程 /111

7.5 Grunwald-Winstein 方程 /112

7.6 Swain 方程及其他 /114

7.6.1 Swain 方程 /114

7.6.2 Swain-Scott 方程 /115

7.6.3 Edwards 方程 /116

7.6.4 自由基化学中自旋离域取代基参数 /117

7.7 Hammett 方程在气相中的应用 /118

思考与练习 /119

第8章 有机化学中的酸碱理论 /123

8.1 基本概念 /123

8.1.1 Brønsted 质子理论 /123

8.1.2 Lewis 电子理论 /124

8.1.3 Mulliken 广义酸碱理论 /124

8.2 酸度的测量——酸度函数 /125

8.2.1 Hammett 酸度函数 /125

8.2.2 其他各种酸度函数 /127

8.3 极强酸和极弱酸 /128

8.3.1 极强酸 /128

8.3.2 极弱酸 /131

8.4 影响分子酸碱强度的因素 /132

8.4.1 结构因素 /132

8.4.2 外因条件 /135

8.5 软硬酸碱理论概念及其应用 /136

8.5.1 软硬酸碱的分类 /136

8.5.2 软硬酸碱度的定性比较 /137

8.5.3 软硬酸碱作用原理及其应用 /138

8.6 软硬酸碱的定量标度 /140

8.6.1 α/β 标度与 Y 值标度 /140

8.6.2 刘祁涛的键参数标度 /140

8.6.3 戴安邦的势标度 /140

8.6.4 Pearson 的绝对标度 /141

思考与练习 /141

第9章 有机化学中的溶剂效应 /146

9.1 溶剂的分类、重要属性及其量度方法 /146

9.1.1 溶剂的分类 /146

9.1.2 溶剂的重要属性 /146

9.1.3 溶剂极性的量度方法 /148

- 9.2 溶剂化作用 /150
- 9.2.1 溶剂化物的结构 /150
- 9.2.2 选择性溶剂化作用 /152
- 9.2.3 胶束溶剂化作用 /152
- 9.3 溶剂对反应平衡和反应速率的影响 /153
- 9.3.1 溶剂对反应平衡的影响 /153
- 9.3.2 溶剂对反应速率的影响 /154
- 9.3.3 溶剂对反应速率影响的理论解释 /155
- 思考与练习 /157
- 第10章 碳正离子的反应 /162**
- 10.1 碳正离子的形成 /162
- 10.1.1 中性化合物的解离 /162
- 10.1.2 亲电试剂与不饱和化合物的加成 /164
- 10.1.3 亲电试剂 X^+ 对 $C=Z$ 的加成 /167
- 10.1.4 其他方法 /167
- 10.2 饱和碳原子上的亲核取代反应 /168
- 10.2.1 影响 S_N1 反应的因素 /169
- 10.2.2 S_N 反应的立体化学及邻基参与问题 /171
- 10.3 消除反应 /173
- 10.3.1 消除反应的类型 /173
- 10.3.2 消除反应的取向及影响因素 /174
- 10.4 与不饱和化合物的反应 /175
- 10.4.1 与 $C=C$ 双键加成生成一个较大的碳正离子 /175
- 10.4.2 与芳烃的亲电取代反应 /175
- 10.5 碳正离子的重排反应 /176
- 10.5.1 Wagner-Meerwein 重排 /176
- 10.5.2 Demyanov 重排 /177
- 10.5.3 频哪醇(Pinacol)重排 /178
- 10.5.4 1,2-亲核重排反应的立体化学 /180
- 10.5.5 其他重排反应 /181
- 思考与练习 /182
- 第11章 碳负离子的反应 /186**
- 11.1 碳负离子的形成 /186
- 11.1.1 碳氢酸的脱质子作用 /186
- 11.1.2 亲核试剂对活性烯烃的加成 /187
- 11.1.3 还原型金属化作用 /187
- 11.1.4 脱羧 /188
- 11.2 亲核加成及亲核加成-消除反应 /188
- 11.2.1 Perkin 缩合反应 /189
- 11.2.2 Claisen 缩合反应 /190
- 11.2.3 Claisen-Schmidt 缩合反应 /191
- 11.2.4 Darzens 缩合反应 /192
- 11.2.5 Knoevenagel 反应 /193
- 11.2.6 Michael 加成反应 /194
- 11.2.7 Wittig 反应 /194
- 11.3 金属有机化合物的反应 /195
- 11.3.1 Grignard 试剂 /195
- 11.3.2 有机锂试剂 /197
- 11.3.3 二烷基铜锂试剂 /198
- 11.3.4 有机锌试剂 /199
- 11.4 亲核置换(取代)反应 /199
- 11.4.1 炔负离子作为亲核试剂 /199
- 11.4.2 活泼亚甲基上的烷基化 /200
- 11.4.3 芳环上的亲核取代反应 /201
- 11.5 共轭碱单分子消除反应 /202
- 11.5.1 $(E1)_{anion}$ —— $E1$ 负离子机理 /203
- 11.5.2 $(E1cB)_r$ —— $E1cB$ 可逆机理 /203
- 11.5.3 $(E1cB)_ir$ —— $E1cB$ 不可逆机理 /203
- 11.5.4 $(E1cB)_p$ —— $E1cB$ 离子对机理 /204
- 11.6 碳负离子的重排反应 /204
- 11.6.1 Favorskii 重排 /204
- 11.6.2 Stevens 重排 /205
- 11.6.3 Sommelet-Hauser 重排 /206
- 11.6.4 Wittig 重排 /207
- 11.6.5 Grovenstein-Zimmerman 重排 /208
- 11.7 碳负离子与互变异构 /208
- 11.7.1 两种极限机理 /209
- 11.7.2 结构的影响 /210
- 11.7.3 介质的影响 /211
- 思考与练习 /212
- 第12章 自由基的反应 /215**
- 12.1 自由基的形成 /215
- 12.1.1 热解 /215
- 12.1.2 光解 /216
- 12.1.3 氧化还原法 /216
- 12.2 自由基的取代反应 /217
- 12.2.1 烃的卤代反应 /218
- 12.2.2 芳环上的自由基取代反应 /220
- 12.3 自由基的加成反应 /221
- 12.3.1 卤素对烯烃的加成 /221
- 12.3.2 溴化氢对烯烃的加成 /223
- 12.3.3 多卤代烃与烯烃的加成 /224
- 12.3.4 醇和醚对烯烃的加成 /225
- 12.3.5 硫醇对烯烃的加成 /225
- 12.3.6 醛对烯烃的加成 /225
- 12.3.7 羧酸和酯对烯烃的加成 /225
- 12.4 自由基的消除反应 /226

12.5 自由基的氧化还原反应 /227	13.4.3 氧宾 /257
12.6 自由基的重排反应 /229	思考与练习 /258
12.6.1 1,2-苯基迁移 /230	第14章 有机光化学反应简介 /261
12.6.2 1,2-酰氧基迁移 /231	14.1 基本概念 /261
12.6.3 1,2-卤素迁移 /231	14.1.1 光化学反应的特性 /261
*12.7 双自由基及离子基 /232	14.1.2 光的本性 /261
12.7.1 双自由基 /232	14.1.3 受激态的形成 /262
12.7.2 离子基 /234	14.1.4 受激态的类型和相互转化 /263
思考与练习 /236	14.2 各类有机物的光化学反应 /265
第13章 其他活性中间体的反应 /239	14.2.1 单烯烃的光化反应 /265
13.1 碳烯(卡宾) /239	14.2.2 二烯烃的光化反应 /266
13.1.1 饱和碳烯 /239	14.2.3 羰基化合物的光化反应 /267
13.1.2 不饱和碳烯 /245	14.2.4 芳香族化合物的光化反应 /268
13.2 氮烯(氮宾、乃春) /247	14.2.5 单态氧 /270
13.2.1 氮烯的形成 /248	14.3 有机光化学反应的测定 /271
13.2.2 氮烯的反应 /249	14.3.1 测定光化学反应机理 /271
13.3 苯炔 /252	14.3.2 测定光化学反应速率 /271
13.3.1 苯炔的形成 /252	思考与练习 /272
13.3.2 苯炔的反应 /253	附录1 重要数据表 /274
*13.4 缺电子氧 /254	附录2 各章习题参考解答 /282
13.4.1 氧自由基 /255	参考文献 /306
13.4.2 氧正离子 /257	

第 1 章 绪 论

1.1 课程名称及内容体系

1.1.1 课程名称

长时期来,学术界“高等有机化学”(Advanced Organic Chemistry)、“物理有机化学”(Physical Organic Chemistry)与“理论有机化学”(Theoretical Organic Chemistry)三个名称是不加区别地使用的,都将其用做基础有机化学之后更进一步对有机化学进行研究和学习的课程。然而,三者显然是存在差异的。“高等有机化学”可视为“物理有机化学”和“理论有机化学”的总称,而后两者在内涵、研究方法及侧重点方面又是不同的。

物理有机化学是用物理和物理化学的原理和方法研究有机化学,侧重于宏观体系,是“高等有机化学”的主体部分。它的内容甚广,一般可分为结构和机理两个方面,其研究方法是需要通过实验来进行的,强调实用性。

理论有机化学是用数学物理的计算方法(如量子理论)研究有机化学,侧重于微观体系,可作为物理有机化学的理论基础之一,或视为“物理有机化学”的组成部分。理论有机化学主要是通过计算来进行研究工作的,着重理论性。

由此看来,两者有其共同之处,相互渗透,但各自又从不同角度、用不同的方法研究有机化学,相互补充,共同组成“高等有机化学”这门课程。

本课程(教材)偏重于物理有机化学的内容体系,将数学演绎与实验归纳、模型假设与真实结构、定性与定量、宏观与微观等辩证统一起来。

1.1.2 内容体系

物理有机化学的内容范畴,大致包括分子结构与反应机理两大部分。

1. 分子结构部分

- (1)有机化合物的价键理论、电子结构及立体结构。
- (2)分子结构与反应性能的关系,如芳香性、酸碱性、稳定性等。
- (3)活性中间体或过渡态的结构问题,包括对已知中间体认识的进一步深化和发现新的活性中间体。

2. 反应机理部分

- (1)运用反应的能量概念阐述反应的途径及控制。
- (2)运用热化学、动力学及统计力学等方法对反应过程进行定量研究,如计算热化学参数,测定动力学参数,由这些参数可以估计反应机理。对大量有机化学反应的速率常数、平衡常数用统计的相关分析方法进行归纳、分析,找出支配反应活性的各种基本因素。

(3)环境因素(外因)对反应的影响,如溶剂效应。

(4)根据反应中间体或过渡态,将有机化学反应本质地归纳分类,这是研究反应机理的核心问题。正是由于对一系列反应中间体或过渡态的阐明,才使有机化学从20世纪初的无条理的紊乱状态发展成为目前相当系统、相当成熟的一门现代科学。通过反应中间体或过渡态的研究无疑可以使数量众多的有机化学反应进一步系统化、规律化和精细化,也有利于今后的深入研究和发 展。

不言而喻,上述两个部分,前者是基础,后者是应用,但二者又是不可分割、密切结合的,所以研究和学习时要将这两部分有机地联系起来,辩证地统一起来。

本课程(教材)包含了整个有机化学基础理论及主要的基本反应类型;贯彻其中一条主线(稳定性原理)、两个手段(动力学方法及立体化学研究)、三大概念(共振、稳定、能量)以及内因外因的辩证关系。

1.2 近代物理有机化学的进展^①

物理有机化学是在有机合成、有机分析等实践的基础上发展起来的,而在研究方法和手段上又依赖于近代新技术的发展。因此,20世纪以来,随着物理学、物理化学、数学等学科的发展,物理有机化学逐步形成,且日益趋于完善与严谨。现将20世纪以来,物理有机化学发展过程中的重大成果扼要叙述如下,虽非全面,从中或许可以发现一些线索:

20世纪20年代,开始将物理学中的电子理论引用到有机化学中,形成了经典的价键理论和近代结构学说(Lewis、Bohr、Schrodinger等)。

20世纪30年代,Robinson、Ingold等在此基础上提出诱导效应、共轭效应的概念,Pauling等提出了共振论,形成了较系统的定性理论。

20世纪40年代,提出和发展了空间效应的概念,揭示了取代基通过空间的相互作用对有机分子反应性能的影响。到了20世纪50年代,随着构象分析的发展,形成系统的学说,相继引用近代物理方法,对有机分子的拓扑形态及其能量进行测定,使构象分析由定性向定量方向发展。

20世纪60年代初期,Pearson从研究络合物的稳定度开始,把Lewis酸碱分为软硬两类,提出软硬酸碱理论。

20世纪60年代中期,在数十年大量有机合成和反应规律研究的基础上,Woodward、Hoffmann提出分子轨道对称守恒原理,进而加速了有机结构理论和有机合成的发展。

20世纪70年代初,我国化学家蒋明谦等,根据20世纪40年代Hammett的线性自由能规律,揭示了有机基团的诱导效应指数与化学活性形成相互连贯的直线关系;系统总结了分子结构与物理化学性能的关系,揭示了共轭多烯电子光谱的同系线性规律,以及分子轨道能级与相关性能的同系线性规律,在结构与性能关系的研究中迈进了一大步,获得全国第二届国家自然科学二等奖(1982)。

20世纪70年代至80年代初,Herndon等将分子轨道法和价键法相结合,提出结构共振论,初步解决了20世纪30年代Pauling的共振论不能定量化的问题,使经典共振论获得新的进展。

^① 袁履冰,“近代有机化学发展概论”《数理化信息(一)》,p. 51~61,辽宁教育出版社,1985

20 世纪 70 年代中期开始,我国化学家唐敖庆、江元生等人经系统研究,提出了一系列新的数学技巧和模型方法,使分子轨道图形理论方法这一量子化学形式体系可表述为分子图形的推理形式,深化了对化学拓扑规律的认识,被国际上誉为“中国学派”和“J(江)T(唐)H(霍夫曼)方案”,荣获我国第三届国家自然科学一等奖(1989)。

20 世纪 80 年代至今,物理有机化学的发展更加迅猛,有了许多新的发现。1981 年, Fukui 和 Hoffman 提出前沿轨道理论和分子轨道对称性守恒原理;1987 年, Pedersen, Lehn、Cram 在超分子化学方面做出杰出贡献,都获得 Nobel 奖。1992 年, Marcus 提出溶液中的电子转移理论;1994 年, Olah 在碳正离子化学方面做出杰出贡献;1995 年, Crutzen、Molina、Rowland 共同提出了臭氧层破坏的化学机理;1996 年, Kroto、Curl 和 Smalley 发现富勒烯;1998 年 Kohn 和 Pople 用量子化学方法研究复杂分子;1999 年, Zewail 用超快速激光研究快速反应动力学;2000 年, Heeger、Macdiarmid、Shirakawa 在导电高分子方面做出杰出贡献,均获得 Nobel 化学奖。

进入 21 世纪以来,在物理有机化学方面更是硕果累累,如 2002 年,中科院上海有机所蒋锡夔院士等在自由基化学及溶剂效应方面取得很大成就,荣获连续空缺了四届的国家自然科学一等奖。

综合其几十年来的发展趋势,可将近代有机化学的发展概括为四个方向:

- (1) 由经验性科学向理论性科学发展。
- (2) 由定性向定量方向发展。
- (3) 由宏观向微观方向发展。
- (4) 由单学科向综合性学科方向交叉发展。

当前,物理有机化学发展的两个前沿阵地是:

(1) 将有机化学和物理学及数学等结合起来,以近代物理技术解决有机化学问题,利用物理学、数学等理论深化有机化学的研究。

(2) 将有机化学和生物化学结合起来,如研究生命的科学。如从 1901 至 1990 年的 90 年间所颁布的 82 次 Nobel 化学奖中,涉及生物化学的达 30 次之多;而自 1991 年至 2002 年的 Nobel 化学奖大多是与生物化学有关的项目。

物理有机化学研究的目的是掌握有机分子结构的内在本质、反应过程发生的变化、反应条件的影响等,那么,近代物理有机化学发展的核心问题就主要是详细了解和预测有机化学反应的实质。半个多世纪以来,大量的工作主要集中在活性中间体及过渡态的阐明上,诸如:

(1) 自由基的研究曾在 20 世纪 40 年代至 50 年代对发展烯类聚合和合成橡胶方面做出过卓越贡献。近年来,通过电子自旋共振谱(esr)方法,已有可能对自由基进行直接观察,并发现了离子基这一新的中间体,它们在合成上的应用正在显著扩大。

(2) 双自由基是在脂环化合物的热反应和光化学反应中发现的活性中间体,它们和周环反应等的研究融合在一起,可以使某些反应的化学行为和立体化学行为得到合理的解释。

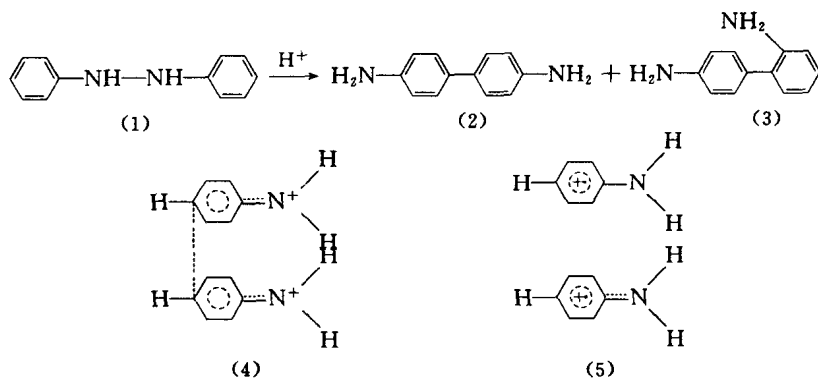
(3) 碳正离子的研究曾对一系列重要的化工生产过程提供了理论依据,如石油精炼、烯烃聚合、芳香族化合物的亲电取代等等。近年来,在碳正离子的研究及应用中,解决了不少令人瞩目的课题,如碳正离子在生物合成中的作用、不饱和离子的性质研究、超强酸介质中稳定离子的特性等等。

(4)碳负离子和 Ylide(叶立德)方面,碳负离子是最早得到识别的一类活性中间体,它们在有机合成中的重要性已越来越为人们所认识。近年来,实用碳负离子研究中的新进展是相转移催化技术。这一新技术,使某些高度活泼的碳负离子反应,能在一部分含水体系中进行。与碳负离子密切相关的是 Ylide 中间体的研究,包括硫、磷、氮、硒等 Ylide,对有机化学理论来说,这还是一块开拓不久的生荒地,如关于 Ylide 的结构与其稳定性及反应方式之间的关系,还有许多值得研究的课题。

(5)碳烯、氮烯和苯炔的研究是 20 世纪 50 年代以后的事情。碳烯是一种二价碳的中间体,具有极高的内能,因此有可能进行一些不寻常的反应。氮烯则是一种一价氮的中间体,对它们的了解目前更为不足。

(6)除此之外,一些新的、更为活泼的反应中间体也在不断被发掘出来,如一价碳的碳炔、配位不饱和的金属有机物、环氧乙烷、自由碳、自由金属、自由电子等等,有的已包含在反应之中,有的可能在不远的将来被制备出来。有的反应中间体还往往有不同的电子组态,如单线态、三线态等。这些反应中间体的阐明,将对有机化学的理论和生产实践产生难以估量的作用。

与此同时,许多早为人们熟知的有机反应,随着研究的深入,也不断有新的发现,使一些老问题焕发新的生命力。例如,联苯胺重排反应早在 1903 年就开始研究,但是近 80 年来还是没有解决它的根本问题,虽有大量的动力学数据,但仍不能说明它的机理类型和过渡态的结构问题,即



主要产物(2),究竟形成于协同反应(过渡态(4))还是分步反应(过渡态(5))?

现在测出¹⁵N、¹⁴C、D 等几种同位素效应后,才知道这个重排涉及两种反应类型:产物(2)是通过协同机理生成的,而产物(3)则是通过分步机理形成的。

又如,Bohme 在 1981 年报道了气相中关于 HO⁻ + CH₃Br 的亲核取代反应的新发现,他观察了溶剂化分子(H₂O)的数目对 HO⁻ 的亲核性的影响(见下表):

	$k/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
HO ⁻	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-9}$
HO ⁻ · H ₂ O	$(6.3 \pm 2.5) \times 10^{-10}$
HO ⁻ · (H ₂ O) ₂	$(2 \pm 1) \times 10^{-12}$
HO ⁻ · (H ₂ O) ₃	$< 2 \times 10^{-13}$
HO ⁻ · (H ₂ O) _n	2.3×10^{-25}

结果表明,一个赤裸的 HO^- 的活性比它在水溶液中大 16 个数量级!即使只有一个水分子在旁,也能够使它的活性减小好几倍。

1.3 物理有机化学的重要意义及展望

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的交叉性学科,包括各种理论计算和实际应用,用于解决复杂的结构问题以及反应机理问题等。通过物理有机化学的学习和研究,不仅可以深入了解有机反应的本质,而且可以把浩如烟海的有机反应综合化、条理化,压缩成简洁、清晰的图像,进而开辟和发展新反应、新学科。可以这样说:“没有物理有机化学,就没有近代的有机合成化学、分子生物学、高分子化学等等。”凡现代的第一流有机化学家(无论是搞理论有机还是搞有机合成的),无一不精通物理有机化学,甚至有不少还是第一流的物理有机化学专家。

如从 1950 年至 2002 年的 52 位 Nobel 化学奖得主中,就有 17 位与物理有机化学有关的,约占 1/3。

概括说来:

(1)物理有机化学是许多重要学科、新兴学科的主要基础之一,如分子生物学、仿生化学、高分子化学等等,都是物理有机化学中创新性的领域。

(2)物理有机化学直接支持了有关的工业本身的发展,为许多重要的化工生产过程提供了理论依据。如果没有物理有机化学的概念、理论的指导以及整个有机化学的发展,这些工业都将成为无源之水、无本之木。

(3)物理有机化学与下列这些领域的交盖区是前沿,是特别活跃的:物理化学,特别是各种谱学或其他新技术;理论化学;生物化学;金属有机化学等等。可以这样认为,有些领域如生物化学和金属有机化学等领域中的某些根本问题,只有物理有机化学家们走进后才有可能得到解决。如“生物有机化学”主要是物理有机化学在生物酶领域中的应用。

鉴于上述意义,数十年来,物理有机化学一直是国外大学及研究生院的必修课程之一。

本课程(教材)主要体现“四性”,即基础性、系统性、规律性及应用性。

展望 21 世纪,物理有机化学将在更宽广的范围内,在相关的前沿交叉领域获得发展。具体体现在以下四个方面:

1. 对于化学反应中间体的研究

自由基、碳烯、碳正离子和碳负离子等共同构成有机化学反应的活性中间体。对于这些活性中间体的研究是有机化学的重要组成部分,对学科的发展至关重要。如有机自由基反应的研究一直是一个活跃的领域,近 20 多年来更有了较大的发展,特别是在自由基反应的动力学方面。随着人们对自由基反应机理和动力学研究的不断深入,已有可能选择适当的条件来控制自由基反应的过程以达到所需的合成的目的。

类卡宾(Carbeneanalogs)也是近年来的研究热点之一。这些类卡宾包括硅卡宾(Silylenes)、锗卡宾(Germynes)、锡卡宾(Stannylenes)等,其通式为 R_2E ($\text{E}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)。寻找产生这些类卡宾的前体是研究的首要工作。

对其他不常见的不稳定体系,如激发态分子体系、反芳香分子体系等的研究也具有重要的理论意义和潜在的应用价值。

2. 计算化学

计算机技术的发展带动了各个领域的快速发展,化学领域也不例外。密度泛函理论(DFT)方法与计算机技术相结合,使目前计算化学所能研究的体系已从原先的几个原子组成的分子,扩展到由成百上千个分子组成的生物大分子。计算化学所能解决的问题越来越广泛。分子模拟已在药物分子设计中发挥重要作用。量子化学、分子化学、Monte-Carlo 方法、结构/性质定量关系(QSAR)等在药物化学、化学生物学、分子聚集体化学、材料化学研究中将得到进一步应用。

此外,计算化学已经渗透和融入化学和生命科学的研究中,在研究有机反应机理、酶催化反应机理、药物设计、生物大分子及与其配体的相互作用,模拟蛋白质结构预测等方面均取得了成功的应用。

3. 酶化学及超分子化学

酶的一个突出的特点是催化效率极高。同一反应,酶催化的速度比一般催化剂催化的反应速度要大 $10^6 \sim 10^{13}$ 倍。有极少量酶就可催化大量反应物发生转变,酶作为生物催化剂,催化生物体内进行的各种生物化学反应。生命体系中存在一系列生物大分子与传递生物信息的有机小分子和无机离子的相互作用。酶催化机理的研究、酶模拟、光合作用模拟等也是物理有机化学涉及的重要领域。

超分子化学,如果说 20 世纪是分子的世纪,那么 21 世纪将是超分子的世纪。20 世纪对构建分子的关键因素化学键的深刻理解,使合成化学取得了巨大的成功,几乎所有按化合价规则能画出其结构的分子都能被合成出来。通过分子间作用力组装起来的超分子是比分子更复杂的体系。对超分子的结构、性能及其相互关系的研究是物理有机化学又一新的课题。

4. 新分子和新材料的分子设计、合成和构效一体化

将物理有机化学和有机合成化学结合起来,设计、合成新奇分子及新奇材料(非线性光学材料、光记录材料、纳米材料、导电高分子材料等),并对其功能、构效进行研究,是 21 世纪物理有机化学能够取得创新性进展的领域。

综上所述,物理有机化学作为一门基础学科,对于有机化学及相关学科的发展起着重要的作用。它已在 20 世纪得到了飞速的发展。进入 21 世纪,物理有机化学还有许多重要的极具挑战性的课题有待突破,新的研究领域有待开拓,新的理论原理有待认识,这些将为整个社会的发展做出贡献。

思考与练习

- 1-1 结合你所学的专业或研究方向,说明学习物理有机化学的重要性。
- 1-2 根据近代物理有机化学的进展,说明本学科对工业生产及其他学科的发展的重要意义。
- 1-3 总结近年来有机化学的某些进展,展望 21 世纪的发展前景。

第 2 章 有机化合物的电子结构理论

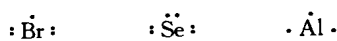
人们对物质结构的认识,在很大程度上依靠模型:电子模型、原子模型、分子模型等等。为了详细描述微观化学键,需要用较为抽象的数学物理方法来建立模型。在有机化合物的结构中,其化学键主要是以共价键的形式存在,基本上用“电子配对”和“分子轨道”两种模型来描述。

2.1 Lewis 结构——电子配对法(电子对理论)

Lewis 结构是有机化学中常用的、最简单的成键模型。简单地说,它基于以下的概念:离子键的成键能力来自相反电荷的静电引力;共价键的结合力则来自原子间电子对的共享。

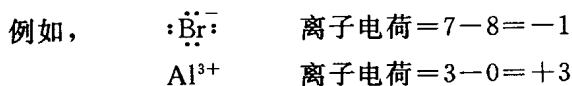
2.1.1 原子及其价电子的标志

Lewis 结构的起点是原子和共价电子。用元素符号表示原子实(Atomic Core)——核和内层电子。原子实所带的正电荷数目等于价电子数。此正电荷称为原子实电荷。第三周期以后的元素的 d 电子包括在其原子实内。价电子明确标在元素符号(原子实)外,例如:



增加或减少电子,则形成离子。离子的电荷由下式算得:

$$\text{离子电荷} = \text{原子实电荷} - \text{元素符号外明确写出的价电子数}$$



如果一个离子含有两个或两个以上相互连结的共价键,则基团总电荷数必须等于总的原子实电荷减去共享和未共享的电子总数。例如:

$$\text{HO}^- \quad \text{总电荷数} = (1 + 6) - 8 = -1$$

$$^+\text{CH}_3 \quad \text{总电荷数} = (3 + 4) - 6 = +1$$

2.1.2 价层占有度与形式电荷

为了正确写出 Lewis 结构式,还要明确以下两个概念。

1. 价层占有度(Valence Shell Occupancy)

与每个原子紧相邻的总电子数为其价层占有度,它等于该原子外层未共享电子总数及该原子各键上成键电子总数之和。氢原子的价层占有度 ≤ 2 ,第二周期原子的价层占有度 ≤ 8 ,第三周期原子的价层占有度 $\leq 10, 12$ 。

2. 形式电荷(Formal Charge)

形式电荷 = 原子实电荷 - 电子主权数

所有未共享电子数和成键电子的半数之和称为该原子的电子主权数(Electron Ownership)。

例如,在 HO^- 中:

$$\text{H 的形式电荷} = 1 - 1 = 0$$

$$\text{O 的形式电荷} = 6 - 7 = -1$$

在 $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{BH}_3$ 中:

$$\text{H 的形式电荷} = 1 - 1 = 0$$

$$\text{N 的形式电荷} = 5 - 4 = +1$$

$$\text{B 的形式电荷} = 3 - 4 = -1$$

形式电荷如同一本电子“账册”那样有用,可以粗略地指示出分子(或离子)中电荷分布的情况。在一个结构式中,形式电荷的代数和必等于该结构的总电荷。

2.1.3 Lewis 结构式的书写程序及优势结构

(1) 计算出各原子所贡献的价电子总数,若处理的对象是正负离子,则分别加减相应的数值;

(2) 写出各原子实符号,并填入由上步计算所得的电子数。填入时应符合各原子的价层占有度;

(3) 在不违反上述步骤的原则下,尽量使结构式中的价键数目最多,未共享电子数最少,这种结构最稳定;

(4) 计算出每一原子的形式电荷,并标明其电荷分布情况。其中,分子为电中性者最稳定;相反电荷越靠近者越稳定;相同电荷距离越远越稳定。

【例 2-1】 写出 NO_2 的 Lewis 结构式。

$$(1) \text{价电子数} = 5 + 6 \times 2 = 17$$

$$(2) :\ddot{\text{O}} = \dot{\text{N}} - \ddot{\text{O}}: \text{ (如写成 } :\ddot{\text{O}} = \dot{\text{N}} = \ddot{\text{O}}: \text{, 将使 N 的价层占有度为 9)}$$

(3) 形式电荷:

$$\text{左侧的 O} = 6 - 6 = 0$$

$$\text{右侧的 O} = 6 - 7 = -1$$

$$\text{N} = 5 - 4 = +1$$

所以 NO_2 的 Lewis 结构式为 $:\ddot{\text{O}} = \overset{+}{\text{N}} - \overset{-}{\ddot{\text{O}}}:$

2.1.4 结构的几何形状

通过写出正确的 Lewis 结构式,不仅可以粗略地知道其电子分布情况,而且能够大致了解该结构的几何形状。

若将每对未共享电子算作一个组(group),每个键(不论是单键或重键)也都算作一个组,则分子(或离子)中的电子组数就等于原子的未共享电子对数目加上键接在这一原子上的其他原子数目。根据电子互斥原理,可以得出以下推论:

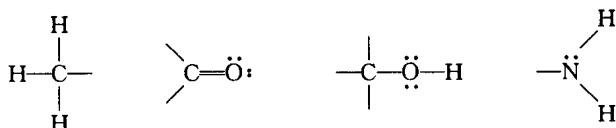
电子组数为 2, 几何形状呈直线形, 如 $\text{H}-\text{Cl}$, $\text{CH}\equiv\text{CH}$, NO_2 , CO , CO_2 等。

电子组数为 3, 几何形状呈平面三角形, 如 BH_3 , CH_3^+ 等。

电子组数为 4, 几何形状呈四面体型, 如 CH_4 , NH_3 , H_2O 等。

但是, 对于共轭体系的有机化合物, 情况比较复杂。如苯酚, 因氧上有一对 p 电子与苯环共轭, 所以实际上氧的电子组数为 3, 故呈平面三角形。

因为 Lewis 结构式表达了其性质的某些必要信息, 因此被普遍地使用着。例如组成有机分子的各种基团:



熟练后往往可以省写未共享电子对。

不同分子的主要特征作为初步的近似来说往往是不变的, 故从一个化合物的 Lewis 结构式就可以了解其大致的化学性质的概貌。当然, 对一些复杂的结构, 如共轭体系分子等, Lewis 结构模型就嫌粗糙而简单了, 因此, 出现了价键法的延伸——共振结构的模型。

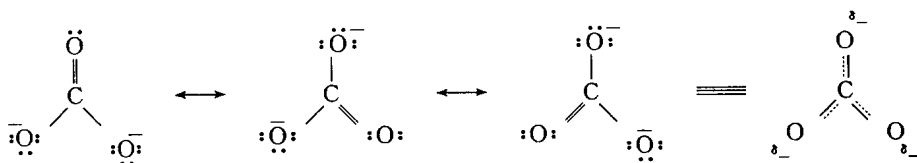
2.2 共振结构与结构共振论

20 世纪 30 年代, 美国科学家 Pauling、Wheland 等提出的共振论 (Resonance Theory) 是化学结构的一个合理发展阶段, 它概括了大量的实验资料, 发展了经典的 Lewis 结构学说。共振论以其通俗方便的化学语言和经典的结构要素, 提供了直观的物理模型, 简明、有效地解释了许多有机化学问题。迄今仍是有机化学中的主导性理论。当然, 由于历史的局限性, 经典的共振论也存在着某些缺陷和使用上的局限性。^①

2.2.1 经典共振论

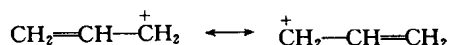
1. 经典共振论的基本要点

(1) 当一个分子、离子或自由基按价键规则可以写出一个以上的 Lewis 结构式时, 则真实的结构就是这些共振结构式 (正则式) 的杂化体。例如 CO_3^{2-} :



任何一个正则式实际上并不存在, 也不能代表真实的分子结构。

(2) 书写共振式时, 只允许电子移动, 而原子核的位置不动。例如:



不能写成下列环状结构:

① 袁履冰, “鲍林及其共振论简评”, 《化学教育》, 1981 年第 1 期