

有机电子理论解说 —有机化学基础—

〔日〕井本 稔 著

化学工业出版社

有机电子理论解说

—有机化学基础—

〔日〕 井本稔 著

程能林 梁本熹 胡声闻 译

杨祝华 审校

化学工业出版社

内 容 提 要

本书根据日本井本稔所著《有机电子论解说》第三版译出。全书共26章，分为三个部分。第一部分主要介绍原子结构和化学键理论、诱导效应、共轭效应、共振论和酸碱概念等。第二部分用电子理论的观点讨论各类有机化学反应的历程，并对分子轨道理论、光化学反应、周环反应进行了介绍。第三部分为各种波谱在确定有机化合物结构方面的应用。全书简明扼要，重点突出，内容新颖，可供大专院校化学、化工类专业的师生，以及有关科技工作者参考。

本书承湖南大学杨祝华副教授审校。

第 3 版 序

第2版出版之后,经过了八年,书中的不足之处仍引起很大的反响。因叙述错误,表达不清而令人费解的地方愈来愈明显。而且棘手的是直接使用原有的电子理论已不适应当今科学的要求。光化学反应,伍德华-霍夫曼(Wood-Ward-Hoffmann)规则所适用的反应更是如此。因此这些问题不引用分子轨道的概念则难以说明。本书的首要目的虽是从理论上深入浅出地解释有机化学的内容,然而决不能因此降低应该达到的学术水平。因而在内容上作了稍大的变动,即将分子轨道法中必须掌握的最基本的概念引入了书中。但是,本书作为教科书使用时,这些内容并不拘泥于第13章。在介绍分子轨道法时是将分子中的全部电子两个两个地依次纳入到稳定的轨道,而且只用最高占有轨道(HOMO)与分子最低空余轨道(LUMO)的概念加以说明。教师若从初学者容易理解的角度来考虑,这样的安排就足够了。

NMR和ESR的内容比以前介绍得更为详细,有机化学专业的学生即使全然不了解这方面的理论,也能充分地掌握使用这种方法。尽管如此,预先具备这方面的理论知识当然更好。第2版对各种波谱解释得不够充分,未能通俗地给以说明,而本版对这部分用了较多的篇幅,多少会有所改进。

虽然作了以上努力,仍会留有许多错误、说明不当之处,承蒙诸位在使用本书时,请注意并指正。

在承接第3版出版过程中,东京化学同人伏见谕氏给予了很大的帮助和指教,谨此表示谢意。

井本 稔 1980.1

目 录

第1章 氢原子与碳原子	1
1 氢原子结构	1
2 He, Li, Be, B的原子结构	3
3 C, N, O, F, Ne的原子结构	9
结束语	12
第2章 共价键 单键	14
1 碳的杂化轨道	14
2 碳与氢的结合(共价键)	16
3 配价键	19
4 简单分子的形状	22
结束语	24
第3章 双键, 叁键及分子内极化	25
1 乙烯的结构	25
2 乙炔的结构	28
3 轨道重叠生成 σ 键与 π 键	31
4 分子内极化	33
5 Pauling电负性	34
6 静态与动态极化	36
结束语	37
第4章 I 效应与E效应, 共振的问题	38
1 离子反应, 游离基反应与周环反应	38
2 诱导效应(I 效应)	40
3 电子异构效应, E 效应	43
4 共振现象	47

结束语	49
第5章 酸与碱	50
1 酸与碱的定义	50
2 羧酸的强度	52
3 决定酸、碱强度的因素	56
4 假酸	62
5 哈密特 (L. P. Hammett) 的酸度函数	64
结束语	65
第6章 脂肪族取代反应	67
1 取代反应	67
2 S_N 反应	68
3 S_N2 反应	72
4 S_N1 反应	75
5 S_N1 反应与共同离子效应	78
结束语	80
第7章 再论S_N反应与S_E反应	81
1 S_{Ni} 反应	81
2 $S_{N2'}$ 反应	83
3 Swain协同反应	85
4 亲电子取代反应 S_E	87
结束语	90
第8章 双键的加成反应	91
1 阅读本章的准备	91
2 烯烃的反式加成	92
3 加成反应的历程	96
4 再论碳正离子	99
5 马尔可夫尼可夫规则	101
6 Ad_E 和 Ad_N	103
结束语	104

第9章 消除反应	106
1 消除反应 (E)	106
2 发生消除反应的位置	111
3 E2的反式消除	113
结束语	116
第10章 羰基的反应	117
1 羰基的极化	117
2 与亚硫酸氢盐、氰化氢的加成	119
3 硝基烷烃的加成	121
4 肟的生成及与胺类的反应	121
5 佩尔金 (Perkin) 反应	123
6 克脑文盖尔 (Knoevenagel) 缩合	126
7 醇醛缩合	128
8 安息香缩合	131
9 康尼查罗反应	133
10 齐申科 (Tishchenko) 反应	135
结束语	135
第11章 酯的生成与水解、异氰酸酯及烯酮的反应	136
1 乙酸和醇的反应	136
2 酯的水解 (1)	139
3 酯的水解 (2)	142
4 异氰酸酯的反应	143
5 乙烯酮的反应	148
结束语	150
第12章 脂肪族重排反应	151
1 醇-烯醇重排: 互变异构体	151
2 频哪醇重排	153
3 瓦格聂尔-米尔文重排	157
4 贝克曼 (Beckmann) 重排	160

5 二苯乙醇酸重排	162
6 荷夫曼 (Hofmann) 重排	163
7 阿恩特-艾斯特 (Arndt-Eistert) 反应	165
结束语	167
第13章 分子轨道法——HMO	168
1 LCAO (原子轨道的线性组合)	168
2 SHMO (简单休克尔分子轨道法)	171
3 乙烯 π 电子体系的MO	174
4 一般 π 电子体系的SHMO	176
结束语	181
第14章 苯的结构与芳香性	182
1 苯的电子结构和稳定化能量	182
2 苯核的碱性	185
3 芳香性 (Aromaticity)	186
4 休克尔 (Hückel) 的 $(4n+2)\pi$ 电子规则	188
结束语	192
第15章 苯环的硝化反应	194
1 苯的硝化和硝基正离子	194
2 再论苯的硝化	197
3 类正离子试剂对芳香环的取代	200
结束语	206
第16章 芳香环的其他各类反应	207
1 硝基苯的负离子取代	207
2 傅瑞德-克拉福茨反应	210
3 弗利斯重排	213
4 苯环的烷基化	216
5 苯胺与亚硝酸的作用	218
6 克莱森烯丙基重排	221
结束语	225

第17章 哈密特 (Hammett) 规则	226
1 哈密特规则的建立	226
2 邻位取代基和脂肪族化合物的 σ	229
3 位阻常数	234
4 哈密特公式的修改	236
结束语	239
第18章 游离基	241
1 游离基的本质	241
2 稳定游离基	242
3 游离基的不稳定性	247
4 不稳定游离基的生成	249
5 过氧化物的氧化还原分解	252
6 氢过氧化物的分解	254
结束语	256
第19章 游离基反应	257
1 游离基之间的化合反应	257
2 游离基之间的歧化反应	258
3 游离基的转移	259
结束语	268
第20章 光化学反应	269
1 分子对光的吸收	269
2 烯烃的异构化	274
3 环加成反应	276
4 光引起化合物裂解	278
结束语	280
第21章 周环反应——Woodward-Hoffmann规则	281
1 电环化反应	281
2 σ 键迁移反应	284
3 环加成反应	288

4 螯键反应	291
结束语	293
第22章 紫外·可见光谱	294
1 吸收光谱 (Absorption Spectrum)	294
2 多烯烃的吸收光谱	297
3 芳香族化合物的吸收光谱	299
4 电荷转移复合物 (CT复合物)	301
第23章 红外光谱	305
1 分子振动	305
2 氯乙烯与聚氯乙烯的IR光谱	307
结束语	310
第24章 核磁共振谱NMR	311
1 外加磁场内的原子核取向与NMR原理	311
2 化学位移	316
3 化学构造与化学位移的关系	320
4 自旋偶合、偶合常数	320
5 ^{13}C -NMR(CMR)	327
结束语	329
第25章 电子自旋共振光谱, ESR	330
1 ESR原理	330
2 $\text{H}\cdot$ 原子, H_2^+ 离子, $\cdot\text{CH}_3$ 游离基的ESR	332
3 二苯基苦基偕肼肼的ESR	336
4 若干实例与自旋偶合常数	339
结束语	341
第26章 质谱	342
1 确定分子量	342
2 裂分与重排	344
结束语	346

第1章 氢原子与碳原子

1 氢原子结构

有机化学的研究对象虽属碳化合物体系，然而也常含有氢。不含氢的碳化合物很少，如 CO 、 CO_2 、 CCl_4 、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 等等的为数不多的化合物为特殊的例子。由于氢在原子中最简单，因此，应该先弄清氢原子的状态。

氢原子正中有带正电荷 $+e$ 的原子核 (nucleus)，其周围被带负电荷 $-e$ 的电子 (electron) 所“包围”，附上引号的理由将予以介绍。

氢的原子核称为质子 (proton)。 $+e$ ， $-e$ 的电荷量为

$$e=1.60 \times 10^{-19} \text{C}$$

C为电量单位库仑。1秒钟流过1库仑的电流强度为1A (安培)。

1913年N. Bohr提出了如图1-1的波尔模型，与此同时在日本长冈半太郎博士也进行了同样著名的研究。这种模型的氢原子半径为53pm，直径106pm。在这里很重要的一点是“氢原子的大小约为100pm”，接近于有关原子一般大小的概念。

pm表示皮米，p即为pico，表示 10^{-12} (1兆分之一)，以下附上其他接头词，以示区别其大小。

10^{-1} d (分) 10^{-2} c (厘) 10^{-3} m (毫)

10^{-6} μ (微) 10^{-9} n (纳) 10^{-12} p (皮)

10^3 k (千) 10^6 M (百万)

这是惯用的SI单位体系，若采用过去的cgs单位，则原子

1106681

的长度单位采用埃 $\text{\AA}$ *, 为 10^{-8}cm , $1\text{\AA}$ 相当于 100pm 。

玻尔模型的过于断然的见解逐渐得到了证实。假定电子是一颗粒子, 并作高速运转, 由于其速度过大, 电子在某一瞬间出现在何处无论如何也无法确定。因此, 海森堡 (Heisenberg) 推论出有名的测不准原理。1925年德布罗依 (de Broglie) 根据电子波动性提出了力学体系, 菊池正士教授也在当时用云母将电子波的干涉拍摄成很好的照片。

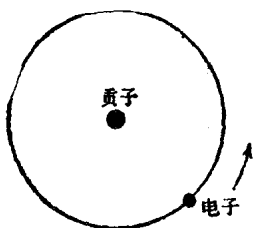


图 1-1 氢原子的 Bohr 模型

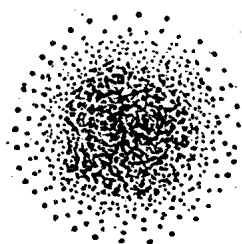


图 1-2 氢原子

像图1-1中所表示的原子中有质子, 电子围绕质子而运转的这种看法, 目前已不为大家所采用。近代所确信的状态是一个圆球形状, 其周围模糊不清, 质子在正中, 周围为电子所包围。图1-2表示的球体中电子运动状态即与此类似(用淡墨涂上浓淡颜色)。如果便于思考的话, 则电子粒子以超光速的速度无规则的到处运动, 故无法确定其存在位置, 充其量只能记载电子运转的轨迹, 了解在某一地区出现的几率。也许这就是图1-2所示浓墨处出现的状态。

* $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$ ——编注。

换句话说，图1-2的浓淡墨点指出了电子如何分布。不管怎么说，图中的浓墨点恰好是电子存在的几率。离中心某一距离所存在的浓淡即为用图1-3曲线表示的半径为 r 的球体，在其薄壳之处存在的电子几率。原点为原子核，随着离核距离的增大，电子存在的密度发生着变化。相当于曲线的最高处的距离即是电子存在最多的区域，也称为平衡距离，用 r_0 表示。 r_0 与球体模型的半径一致，为 53pm 。

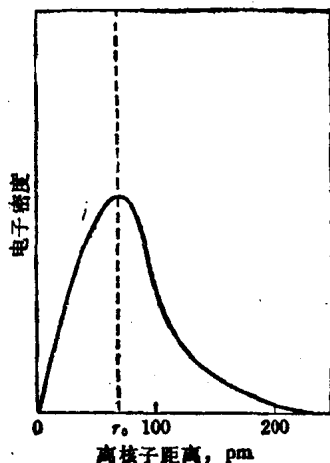


图 1-3 氢原子中电子存在的几率

氢原子的电子以这样的分布而存在，可以想象成云状，故一般称之为电子云 (electron cloud)。

粒子的大小与质量 (1979年版的理科年表物-9页转载)

电子的静止质量 $m_e = 9.10953 \times 10^{-31} \text{kg}$

质子的质量 $m_p = 1.67265 \times 10^{-27} \text{kg}$

质子是电子质量的1836.15倍，原子的质量实际上应只由原子核承担。重氢的核由质子 (proton) 和中子组成，中子 (neutron) 不带电荷 (电中性)，质量与质子几乎相同。

中子的质量 $m_n = 1.67495 \times 10^{-27} \text{kg}$

2 He, Li, Be, B的原子结构

图1-2表示了氢原子中电子存在的运动状态。下面再谈谈

氦，氦He的原子序数（atomic number）为2，位于氢原子之后，其原子核由两个中子和两个质子组成。化学变化，特别是有机化学反应中，参加反应的电子只能是最外层的价电子，而与原子核无关。众所周知，质量数（mass number） A 是指

$$A = \text{质子数} + \text{中子数}$$

或

$$A = \text{原子序数} + \text{中子数}$$

He原子的质量数 $A=4$ ，原子序数为2，原子核电荷为 $+2e$ ，故核外应有两个电子。原子序数与核电荷 $+e$ 数，以及周围的电子数一致。这里处于基态的两个电子应填充到哪一个轨道呢？

保利（pauli）的不相容原理可以简单的规定原子中电子存在的状况。

“处于完全相同状况的电子只能有一个”

而且“一个轨道只容纳两个电子”

无论任何原子，它们的电子都相同。电子自旋有正自旋（+）和反自旋（-）两种情况，简言之，自旋的方向有左、右之分。电子自旋的+、-用箭头 $\uparrow$ 与 $\downarrow$ 表示，即电子在一个轨道上有 $\uparrow$ 、 $\downarrow$ 两种自旋状态，这与Pauli的规则是一致的。

换句话说，在氢原子的圆球体状的波尔型轨道中，填充两个电子后便成为氦He原子。

原子序数为3的是锂Li原子，锂的原子核电荷为 $+3e$ ，核外有三个电子。按照Pauli不相容原理，氢原子和氦原子的轨道中所容纳的电子不能超过两个。因此，第三个电子必须进入下一个轨道。

但是，电子不可能自由地在任何空间运动，自然要有一个更适合的规则加以确定。根据量子理论（quantum theory）体系，电子在空间运动的区域是由其能量决定的。

氢和氦的电子存在于主量子数为 1 的能量状况所相应的区域, 该区域称为轨道 (orbital), 叫 1 轨道。为了表示电子在空间区域运动的真正状况, 也可以用电子层 (Shell) 这个词来代替轨道, 主量子数为 1 的电子层称 K 层。处于基态的氢和氦原子的电子, 位于主量子数为 1 的轨道, 或者位于 K 层。其形状如图 1-2 所示的边缘模糊不清的圆球体, 一般将这种形状的轨道称 s 轨道, 即 $1s$ 轨道。

$1s$ 轨道被饱和后, 余下的电子填充到主量子数为 2 的轨道, 1 轨道与 2 轨道之间不连续, 而且第 2 轨道比第 1 轨道运动区域扩展得要大些。

主量子数为 2 的轨道与 1 轨道不同, 它有两种形状。第一种与 1 轨道完全相同, 如图 1-2 所示, 运动区域呈圆球状, 即 s 轨道, 这里称为 $2s$ 轨道。

s 轨道虽说呈球形, 实际上电子并未填满中心。与 $1s$ 轨道的情况相似, $2s$ 轨道根据原子核的距离, 分高密度与低密度两处。从半径的方向看, 如图 1-4, 可以想象成双层重迭的球体 (图 1-5)。 s 轨道总呈球形, 这个 s 记号最初运用于波谱研

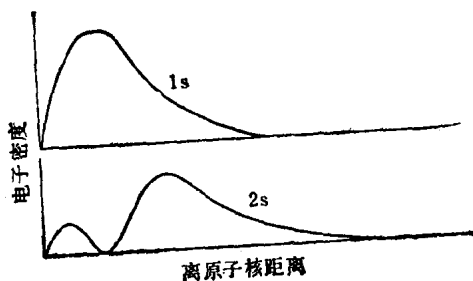


图 1-4 轨道的电子密度

究。总之，由此可以了解 $1s$ 、 $2s$ 轨道的形状。而且，该平衡半径一般认为与主量子数的自乘成正比，大约为

$$1^2:2^2=1:4$$

$1s$ 与 $2s$ 轨道即以如此大小的球体相互重叠，正中恰好为微小的原子核。

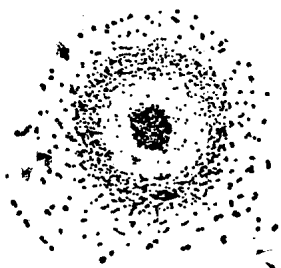


图 1-5 $2s$ 轨道

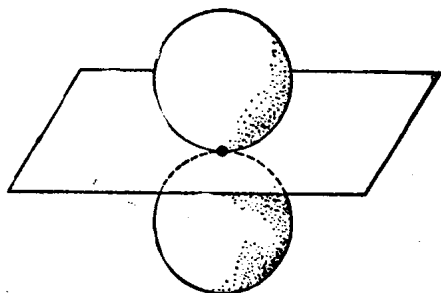


图 1-6 p 轨道模型

主量子数为2的轨道的第二种形状如同两个球体上下重叠，重叠之间为原子核。若在厚纸的上下方将两个球体叠合一起，在厚纸上、电子云完全不存在，如图1-6所示。这就是所谓 p 轨道。 p 轨道与 s 轨道很大不同之处是 s 轨道为圆球状，无方向性，而图1-6 p 轨道上下纵向有方向性。当 p 轨道的两个球体左右排列时，则变成另一个方向，前后排列又是一个方向。如图1-7那样，能够沿着 x 轴、 y 轴、 z 轴排列、即 p 轨道可以有 p_x 、 p_y 、 p_z 三个轨道。因此，主量子数为2的轨道有 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 四个轨道。 p_x 、 p_y 、 p_z 三个轨道具有相同大小的能量。 s 轨道的能量则更低，也更稳定。

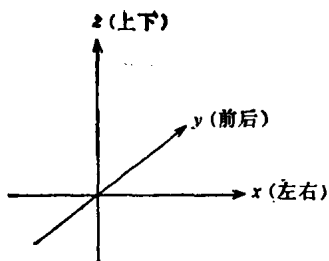


图 1-7

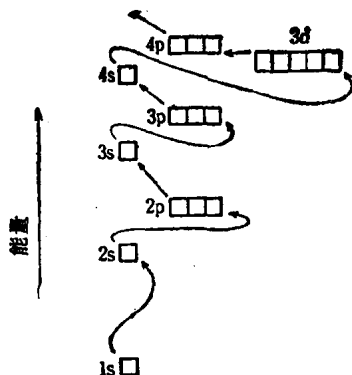


图 1-8 各轨道的能量

2s与三个2p轨道合在一起共四个轨道，都位于L层。

因此，锂原子的第三个电子进入2s轨道。图 1-8 为各个原子轨道能级图，在每个方框内可以充填自旋相反的两个电子。电子首先进入稳定的1s层，其充填次序如图中箭头所示。最高处因原子种类而有所不同，即使顺序相同，能量大小也不一样。图1-9指出相同的1s轨道中，氢原子的能量较高，而氦原子的1s轨道的能量很低，但其稳定性为氢的100倍。

由此可见，任何原子的1s轨道能量都特别低，即特别稳定。因此，电子若由1s轨道移转到2s轨道，则会遇到很大困难。如果1s轨道已进入两个电子，则不可能再从外界接受电子，就是再将电子上升到2s轨道也是困难的，所以氦原子非常稳定。

K层填满之后，成了闭层 (closed shell)，难于再进行化学反应。