

基础理论有机化学

俞凌群 编

人民教育出版社

高等学校教学参考书

基础理论有机化学

俞凌翀 编



人民教育出版社

8090·1151

内 容 简 介

本书介绍了分子轨道对称守恒原理、硬软酸碱学说、有机化学中各种活泼中间体、各种有定量理论以及有机光化学和有机电化学等。

本书可作为高等院校化学专业教学参考书,亦可供从事生产及科研工作的有关人员参

高等学校教学参考书
基础理论有机化学
俞凌琳 编

人民教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
浙江洛舍印刷厂印装

开本 787×1092 1/16 印张 32 字数 700,000

1981年12月第1版 1983年8月第1次印刷

印数 00,001—13,500

书号 13012·0703 定价 2.75 元

前 言

近二十年来,理论有机化学取得了较大进展,提出了许多新的理论和学说,例如分子轨道对称守恒原理、硬软酸碱学说、溶剂化效应、同系线性规律等。光化学与有机化学相结合是理论有机化学的一门重要分支学科——有机光化学,近年来发展非常迅速。本书在这些方面都作了介绍。

本书共分三部分,第一部分包括有机分子的理论描述、分子中原子间的相互影响、构象分析、有机化学中的活泼中间体、超酸及硬软酸碱学说以及其它一些基本概念。第二部分包括各种有机反应历程,分子轨道对称守恒原理亦在这部分介绍。第三部分包括有机化学中的定量理论、有机光化学和有机电化学。

本书在编写过程中得到陈光旭教授的鼓励,并提出很多宝贵意见。蒋明谦教授、刘有成教授审阅了全稿,胡志彬教授和刘若庄教授审阅了部分内容,提出了许多宝贵意见,特此敬致谢意。本书在数次讲授过程中,研究生和进修教师提出了很好的意见,谨致谢意。

限于编者水平,本书中缺点和错误在所难免,希望读者批评指正。

编 者

1980年12月

14.11
3

KG13/25

(KG13/26)

目 录

前言

第一章 绪论1
一 理论有机化学的研究对象.....1
1 结构与性能.....1
2 反应历程.....2
二 近年的发展.....3
1 研究手段由宏观观测向微观观测发展.....3
2 由静态向动态立体化学发展.....3
3 从头计算.....4
4 新理论的建立和充实.....4
5 向其它学科的渗透和互相促进.....4
三 理论有机化学的推广应用.....4
参考文献.....6
第二章 简单分子轨道理论及其在有机化学中的应用9
一 分子轨道理论.....11
二 休克尔分子轨道理论.....15
1 变分方程的导出.....15
2 休克尔方法.....19
3 某些简化观察.....27
三 微扰分子轨道法.....29
1 奇交替烃的分子间结合.....30
2 交替烃的分子内结合.....34
参考文献.....35
第三章 诱导效应与共轭效应37
一 概述.....37
二 诱导效应.....37
1 静态诱导效应.....37
2 诱导效应的强度及其比较次序.....39
3 关于烷基吸引电子的诱导效应问题.....43
4 动态诱导效应.....44
5 诱导效应对化学平衡的影响.....45
6 诱导效应对反应速度的影响.....46
三 共轭效应.....47
1 共轭体系的涵义.....47
2 静态共轭效应.....47
3 动态共轭效应.....50

四 超共轭效应.....51
1 超共轭效应的提出.....51
2 超共轭效应的物理方法证明.....52
3 超共轭效应的实例.....54
4 存在问题.....56
参考文献.....57
第四章 构象分析58
一 乙烷体系.....58
二 正丁烷体系.....59
三 不饱和体系.....60
四 环己烷.....62
五 取代环己烷.....64
六 不饱和六员环及六员杂环.....67
七 非六员脂肪族环状化合物.....68
八 构象的确定方法.....69
九 构象对反应活性的影响.....72
参考文献.....74
第五章 有机化学中的活泼中间体76
一 碳正离子.....76
1 概述.....76
2 碳正离子的稳定性.....79
3 碳正离子的形成.....80
4 碳正离子的反应.....80
二 碳负离子.....81
1 概述.....81
2 影响碳负离子稳定性的因素.....82
3 碳负离子的形成.....84
4 碳负离子的反应.....84
三 镧内盐.....87
1 概述.....87
2 镧内盐的形成.....87
3 镧内盐的结构.....88
4 镧内盐的反应.....88
四 游离基.....89
1 概述.....89
2 三苯甲基游离基.....89
3 游离基的结构.....91

4	含氧游离基	91
5	含氮游离基	92
6	脂肪族游离基	93
7	游离基的相对稳定性	95
8	游离基的典型反应	96
五	离子游离基(离子基)	97
1	概述	97
2	离子基的形成	97
3	离子基的性质	98
六	卡宾	99
1	卡宾的电子结构	99
2	卡宾的形成	100
3	卡宾的反应	101
七	亚氮(乃春)	103
1	亚氮的形成	103
2	亚氮的反应	104
八	苯炔(芳炔)	106
1	概述	106
2	芳炔的形成	107
3	芳炔的反应	108
	参考文献	109
第六章	酸与碱	112
一	酸碱概念	112
1	酸碱的质子论	112
2	酸碱的电子论(刘易斯理论)	112
二	硬软酸碱原理(HSAB原理)	114
1	酸碱的分类	114
2	硬软酸碱原理	116
三	超酸	116
1	几种超酸体系	117
2	在超酸体系中的反应	120
四	羧酸	121
1	羧基的结构	121
2	结构对于羧酸解离常数的影响	121
3	溶剂效应	126
五	醇类及酚类的酸性	127
1	醇类的酸性	127
2	酚类的酸性	128
六	烃类的酸碱性	130
七	胺类的碱性与结构的关系	131
1	脂肪族胺的碱性	131
2	芳香胺的碱性	132
	参考文献	133

第七章 有机反应历程的一般概念.....135

一	概述	135
二	有机反应的分类	135
1	均裂反应(游离基反应)历程	135
2	异裂反应历程(或离子历程)	136
3	分子反应历程	136
三	试剂的分类	137
四	活化络合物理论	140
五	确定有机反应历程的方法	141
1	产品的鉴定	142
2	中间产物存在的测定	142
3	催化剂的研究	143
4	同位素标记	144
5	立体化学证据	144
6	动力学证据	145
	参考文献	148

第八章 脂肪族取代反应.....149

一	取代反应的分类	149
二	亲核取代反应	149
1	影响亲核取代反应历程的因素	150
2	进攻试剂和被作用物的硬软性与亲核取代反应	156
3	瓦尔登反转	156
4	双分子亲核取代反应	156
5	单分子亲核取代反应	159
6	保持原有构型的问题	161
三	亲电取代反应	163
1	双分子亲电取代反应	163
2	单分子亲电取代反应	165
3	影响亲电取代反应历程的因素	168
4	亲电取代反应实例	168
四	游离基取代反应	171
1	概述	171
2	游离基反应的规律性及特点	172
	参考文献	174

第九章 芳香族化合物的取代反应.....176

一	概述	176
二	芳香性及休克尔规则	176
三	芳香族亲电取代反应	181
1	反应历程	181
2	取代定位法则	185
3	取代定位法则的理论解释	186
4	在苯环中有一个以上取代基时的定位效应	188
5	定位效应的相对强度	189

6	影响邻位和对位比例的因素	190
7	个别亲电取代反应	192
四	芳香族亲核取代反应	199
1	中间体络合物历程	200
2	S_N1 历程	201
3	苯炔历程	201
4	芳香族亲核取代反应的反应活性	203
五	芳香族游离基取代反应	205
1	芳基化作用	206
2	烷基化作用	207
3	羟基化作用	207
六	芳香族游离基取代反应的最新进展	208
1	亲电游离基的芳香族取代反应, 利用 N-氯代胺类进行醇羟基氨基化作用	208
2	亲核碳游离基与杂环芳香碱的取代作用	210
	参考文献	211
第十章 消除反应		215
一	概述	215
二	反应历程	216
1	双分子消除反应历程	216
2	单分子消除反应历程	221
3	E1cB 历程	222
三	消除反应的定向	223
四	影响消除反应的各种因素	227
1	发生消除作用的化合物的结构	227
2	进攻试剂的影响	227
3	离去原子团的影响	228
4	溶剂的影响	229
5	温度的影响	229
五	热解消除反应	229
1	热解消除反应历程	229
2	热解消除反应的定向	232
	参考文献	234
第十一章 碳-碳重键的加成反应		236
一	亲电加成反应	236
1	反应历程	236
2	亲电加成反应的动力学	239
3	亲电加成的立体化学	239
4	取代基的性质对烯烃加成反应的影响	242
5	卤化氢的亲电加成反应	242
6	共轭烯烃的加成反应	244
二	亲核加成反应	246
三	游离基加成反应	249

1	卤素和烯烃的游离基加成反应	250
2	溴化氢和烯烃的游离基加成反应	251
四	环加成反应	252
1	环历程	252
2	环加成反应的分类	253
	参考文献	260
第十二章 碳-氧双键的加成反应		262
一	羰基和亲核试剂加成的反应历程	262
二	和羰基相连的原子团对羰基反应性能的影响	263
三	羰基加成反应的定向问题	266
四	氧亲核反应	267
1	与水的加成	267
2	与醇的加成作用	268
五	氮亲核反应	268
1	与氮生物物的加成反应	268
2	曼尼赫反应	269
六	碳的亲核反应	270
1	与格氏试剂的反应	270
2	醇醛缩合作用	270
3	酯和醛或酮的缩合作用(克莱森缩合)	271
4	柯诺瓦诺格反应	272
5	珀金反应	272
6	安息香缩合	273
7	维蒂希反应	274
	参考文献	274
第十三章 酯化与水解		277
一	概述	277
二	酯的碱催化水解	278
1	碱催化双分子酰氧分裂($B_{AC}2$)	278
2	碱催化单分子酰氧分裂($B_{AL}1$)	281
3	碱催化双分子酰氧分裂($B_{AL}2$)	282
三	酯的酸催化水解	282
1	酸催化双分子酰氧分裂($A_{AC}2$)	283
2	酸催化单分子酰氧分裂($A_{AC}1$)	284
3	酸催化单分子酰氧分裂($A_{AL}1$)	284
四	亲核试剂及一般碱催化的酯水解	285
1	咪唑催化酯水解	287
2	金属催化酯水解	288
五	酯化作用的空间效应	288
	参考文献	290
第十四章 氧化作用与还原作用		292
一	概述	292
二	几种反应历程	292

1	电子直接转移历程	292
2	氢负离子转移历程	293
3	氢原子转移历程	294
4	形成酮的中间体历程	294
5	置换反应历程	298
6	加成-消除反应历程	298
三	氧化作用	299
1	醇类的氧化作用	299
2	烃类的氧化作用	300
3	羟基化作用和 α -二醇裂解	302
4	烯类的臭氧化作用	302
四	还原作用	304
1	催化氢化作用	304
2	用氢化物还原	308
	参考文献	312

第十五章 分子轨道对称守恒原理 315

一	前言	315
二	电环反应	317
1	前线轨道方法	317
2	朗格特-希金斯能级相关图处理方法	320
三	σ 移变重排	325
四	双分子反应	328
1	烯烃的加成反应	329
2	环加成反应	329
五	羧移变反应	331
六	简并伍德沃德-霍夫曼通则	337
七	周环反应的选择规律——分子轨道对称守恒原理的新发展	339
	参考文献	342

第十六章 分子重排 344

一	概述	344
二	重排反应历程	345
1	负离子移变重排	345
2	游高基重排反应	351
3	正离子移变重排作用	354
三	重排反应实例	354
1	1,2重排	354
2	非1,2重排	366
	参考文献	372

第十七章 互变异构与双重反应性能 379

一	概述	379
二	互变异构转变历程和类型	379
三	酮-烯醇互变异构	381

1	分子结构对烯醇式含量的影响	382
2	溶剂对烯醇式含量的影响	383
3	烯醇形成的动力学和热力学控制的比较	384
4	酮-烯醇互变异构反应历程	386
四	与酮-烯醇互变异构有关的互变异构的类型	387
1	三碳系互变异构	388
2	亚硝基-异亚硝基互变异构	388
3	酰胺-亚胺醇互变异构	389
五	负离子移变	390
1	负离子移变单分子历程	390
2	负离子移变双分子历程	391
3	分子内负离子移变	391
六	双重反应性能	392
	参考文献	394

第十八章 有机反应中的定量理论 396

一	哈梅特方程式	396
二	塔夫特方程式	398
三	诱导效应指数	398
1	计算方法	399
2	诱导效应指数的主要用途	401
四	有机化合物分子结构与物理化学性能间的定量关系——分子轨道能级与相关性能的同系线性规律	405
1	同系线性规律的提出	405
2	同系线性规律的普遍性	412
3	同系线性规律的精确性	414
4	同系线性规律的专一性	415
5	同系线性规律的主要用途	418
	参考文献	420

第十九章 有机光化学 422

一	激发作用与激发态	422
1	电磁辐射对物质的作用	422
2	激发作用	423
3	激发态	425
4	激发作用能量的转移	427
二	烯烃分子内反应	431
1	几何异构作用	431
2	共轭烯类的环化作用	433
3	σ 移变反应	438
三	羰基分子内反应	439
1	饱和非环及侧链羰基化合物	440
2	饱和环状羰基化合物	443
3	β, γ 不饱和羰基化合物	445
4	α, β 不饱和羰基化合物	446

5 环己二烯酮类.....	447	7 裂解反应.....	467
四 分子间环加成反应.....	449	8 其它反应.....	467
1 环加成反应.....	449	二 双电层学说.....	468
2 烯类的[2+2]环加成反应.....	449	三 电流密度的变化率的影响.....	469
3 [4+2]环加成反应.....	453	四 反应顺序.....	470
4 羰基化合物和烯类的[2+2]环加成反应.....	454	五 由电极表面引起的定位效应.....	472
五 氧化作用、还原作用、取代和消除作用.....	454	六 电子转移过程.....	473
1 分子氧的结合作用.....	454	七 官能团的还原反应.....	475
2 还原作用.....	456	1 羰基化合物的还原.....	475
3 取代反应.....	457	2 硝基的还原.....	476
4 伴随着消除作用和取代作用的分子重排.....	459	3 碳-卤键的还原.....	479
参考文献.....	461	4 不饱和化合物的电还原.....	483
第二十章 有机电化学	463	5 碳-氮原子团的还原.....	485
一 有机电化学反应的分类.....	463	八 官能团的氧化反应.....	486
1 纯电子转移.....	463	1 科尔贝反应.....	486
2 官能团的转变.....	464	2 不饱和化合物的氧化作用.....	488
3 取代作用.....	464	3 阳极卤化作用.....	491
4 加成作用.....	465	参考文献.....	492
5 消除作用.....	466	索引	494
6 偶联反应.....	466		

第一章 绪论^[51]

理论有机化学是由物理化学和有机化学相结合而发展起来的一门边缘学科。理论有机化学主要是由有机化合物的结构研究和反应历程的研究两方面来探讨有机化学。关于理论有机化学的研究开始于二十年代，到1940年第一本有关理论有机化学方面的专著“物理有机化学”问世^[1]，近二十多年来发展迅速^[2]。(1993)

由于世界各国科学研究的开展，新化合物合成非常迅速，每年大约增长30%多万，其中有机化合物大约占80—90%^[3]；到目前为止有机化合物的总数估计在700万以上。可以认为现在除了那些生物高分子外，凡属自然界存在的不论如何复杂的分子都能用人工方法合成^[4]。今后有机化学科学研究的方向将不是盲目的追求合成新化合物，而是合成预期有一定特殊性质的化合物。此外一些以有机化学为基础的学科，如生理化学、医药化学、农业化学和生物化学等正处在由现象描述深入到反应历程的阶段的过程中。这些都将大大促进理论有机化学的发展。

在生产实践方面，石油、天然气和煤炭等工业推动了有机化学工业的蓬勃发展，迫使有机化学进一步发展。例如五十多年前以官能团分章的有机化学教科书，虽然沿用到现在，但二十多年来已逐步出现一些教科书增加了有关反应历程的内容或按反应历程分章。生产实践推动了基础理论的研究，理论的发展反过来又促进了生产实践。我们可以预期有机化学工业将会随着有机化学基础理论的突破而有新的飞跃。

一 理论有机化学的研究对象


理论有机化学的研究对象主要是有机化合物的结构以及有机化合物在反应过程中结构的变化。理论有机化学研究有机分子的结构和反应条件对有机化合物的物理、化学性能的影响以及化学反应历程。理论有机化学的理论基础主要是量子化学和以此为依据的化学键理论和电子理论。关于有机化合物的结构的研究方法以物理化学方法为主，化学方法只起辅助作用。例如电子、中子的衍射，核磁共振和顺磁共振谱、质谱、X射线、微波、紫外、红外光谱、光电离光谱、穆斯鲍尔(Mössbauer)光谱、激光拉曼光谱等。在反应化学方面则是以动力学、热力学为主，同时经典有机化学方法如产物或中间体的分离、分析和鉴定等方法也是必需的。此外各种层析特别是气液层析，旋光谱、荧光计，以及同位素技术等都是在这些实验过程中用到的近代技术。在结构和反应的研究过程中结合运用统计力学、量子力学和电子计算机技术则是理论有机化学发展的最新趋势。

1. 结构与性能

在本世纪二十年代将物理论中的电子理论引入有机化学，当时把一个分子中的取代基对该

化合物的化学性能的影响归结为两种电子效应，即诱导效应和共轭效应。其效应的强弱即表明某一取代基吸引电子或排斥电子能力的大小。最初是用以解释芳香环上的一些取代反应，如硝化、磺化作用等的难易，到后来逐渐推广到整个有机化学领域中。这就定性地找到了具有不同取代基的有机化合物在热力学上的相对稳定性和动力学上的相对活泼性都相差极为悬殊的原因。这种在一个分子中由于结构改变而产生的影响统称为极性效应。这是早在三十年代就已系统化的理论^[62]。在四十年代又出现了关于空间效应的理论。这种理论是指分子中的取代基团其组成的原子半径大小及所处的位置不同，而通过空间能直接或间接与起作用的官能团发生分子内或分子间的相互影响。它影响着有机化合物分子的平衡态稳定性和反应速度的大小。这种影响通常分为一级空间效应(直接影响)和二级空间效应(间接影响)两类，又因取代原子团接触的程度不同分为空间阻碍和空间张力两种效应。随着构象分析的发展在五十年代形成了系统的学说^[6-8]，关于溶剂化效应从六十年代起有较多的讨论，到目前还没有形成大家一致公认的理论。但溶剂化效应对反应历程和反应速度的影响决不小于有机化合物分子中取代基的效应。例如有时改变溶剂能使一个反应的反应速度相差亿万倍。例如碘甲烷与 Cl^- 的反应， 25°C 的相对反应速度在甲醇中为 1，在 DMF 中为 12×10^6 。有人注意到超共轭效应只存在于溶液中，并且认为这种与正常诱导效应相反的顺序是由于溶剂化效应的结果。关于非极性溶剂的分子形状、大小及软硬性等都是近几年正在研究的课题^[9-11]。关于有机化合物的分子结构与性能间的定量关系，自三十年代以来虽然有许多人从事广泛研究，但一直没能发现一种简单、普遍而准确的规律。我国著名化学家蒋明谦于 1977 年提出了同系线性规律^[12]，这是一个具有普遍性、精确性和专一性的简单规律，是有机化合物的分子结构与性能间的定量关系理论方面的一个突破。

2. 反应历程

在二十年代初期到三十年代形成和发展起来的过渡状态和活化络合物理论^[13-16]，三十年代到四十年代提出和发展了离子反应历程^[5b]，在四十年代到五十年代又发展了游离基反应历程^[17, 18]，另一种反应历程是六十年代到七十年代正在发展的理论，分子反应历程，即分子轨道对称守恒原理^[19]，这个理论可以说是理论有机化学的一个重大突破。此外发现了许多价键异常和非常不稳定的中间体，例如缺少一对电子而带正电荷的碳正离子 CH_3^+ ^[20, 21]，具有一对未共享电子并带负电荷的碳负离子，例如 CH_3^- ^[22]，正负电荷处于分子内相邻的两个原子上的轡内盐 (Ylid)^[23]，例如 $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{C}^-\text{H}_2$ ，具有一对未结合电子但不带电荷的卡宾 (Carbene)，例如 $:\text{CH}_2$ ^[24, 25]，和卡宾类似的亚氮又称乃春 (Nitrene)，例如 $\text{R}-\text{N}:$ ^[26, 27]，在同一分子中同时具有游离基和离子的离子游离基 (Radical ions)^[28]，例如 $\text{R}_2\dot{\text{C}}-\text{O}^-$ ，在芳香环中具有叁键的中间体芳炔 (Aryne)^[29]，例如 ，激发态分子^[30]以及溶剂化电子^[31]等，这些中间体的发现不仅帮助我们

对反应历程有进一步的了解，并且对有机化学领域的发展亦有促进作用。由观测浓度的变化速度而计算反应级数，由反应级数来推断反应分子数和反应历程，这是目前研究反应历程的主要方法。但这种用宏观的手段(摩尔浓度以 10^{23} 个分子计)来推测微观(单个分子间)的反应历程的方法是很难令人满意的。研究反应历程的目的是为了控制反应进程，

如果能控制好反应进程,就能控制反应的产品的结构和组分。

二 近年的发展

1. 研究手段由宏观观测向微观观测发展

自从二十世纪初化学键的电子理论建立以来,化学就已进入了发展微观理论基础的阶段。但在六十年代以前,关于有机结构的电子理论,包括诱导效应和共轭效应等,主要是从化学反应性能的宏观现象推导出来的,而不是直接立足于物质的微观结构,当时微观的结构理论主要还是物理领域中的事。但在六十年代以后,量子化学特别是许多分子轨道法已渗透到化学的各个方面,当然也渗透到有机结构的研究。

研究有机化合物的结构和反应条件(温度、压力、浓度、重力、电磁场等)对反应速度和化学平衡的影响是属于宏观方法的动力学和热力学,但研究反应历程,尤其是运用统计力学和量子力学研究有机物的结构、有机反应的过程、速度和状态时则非有微观的分子性数据(如分子光谱数据)不可。过去对反应历程研究的注意力多集中于多步反应的最慢步骤,因为这步控制着整个反应的快慢。但决定反应速度的步骤常常不是决定产品和产率的步骤,这就要求对反应的过程有更全面的了解。现在人们正试图探索多步反应中每一步的中间体和过渡络合物的微观结构,各能垒的高度,各反应分子(包括催化剂和溶剂)内每一原子在反应历程中随时间推移的相对位置的变化。液相中分子碰撞到分子激烈振动发生断键和成键都在 10^{-13} 秒的数量级,跟踪液相反应的微观变化就需要有分辨力为 10^{-14} — 10^{-15} 秒的观测手段,利用红外激光分辨力仅达 10^{-12} 秒,这是还有待解决的技术问题。在近代的理论有机化学研究中,时行用由实践中抽象出来的近似理论模型,用电子计算机作计算实验,用反应物作化学实验三者相结合进行研究。利用仪器分析和同位素对过渡络合物的微观结构已能作出一定的判断。

就整个化学领域来说,由宏观的理论基础上过渡到微观的理论基础上,还处在开始阶段。预计在不久的将来,由微观理论基础来阐述宏观现象,必将成为化学领域中的一种普遍现象。

2. 由静态向动态立体化学发展

因为分子中原子排列的顺序有顺时针与反时针方向上的差别,即所谓的“手性”,这些差别显著表现在生理性质上,它不会因分子中原子转动和摆动而变更。这是经典化学中所讨论的构型问题。通常用静态的立体模型已足以表达这种关系。由于统计热力学和电子衍射的发展,三十年前发现了任何一种非刚性多原子分子都呈现一个或一个以上较稳定的构象。时常具有不同构象的同一种分子在物理化学性质上的差别远远超过构型不同的异构体所能表现的差别。因此推算和比较稳定构象形态的所谓“构象分析”就成了重要的化学课题。并且很快就应用到反应历程的研究中,它分析反应物在基态、过渡状态和激发态的构象关系对该反应物理化学性能的影响。近代物理方法应用在对有机分子的拓扑形状及其能量的观测上,使构象分析由五十年代的定性性质进入到六十年代的定量性质^[22, 23]。

3. 从头计算

由于量子规律和薛定谔(Schrödinger)方程的建立,很多化学问题如分子的大小形状,其电磁和热力学性质,在基态和过渡状态的能量以及激发态分子的性质等,都可以用计算的方法更精确地加以描述。但因多电子分子中互相作用极端复杂,运算艰巨,除简单的双原子、三原子外,一般采用价电子、 π 电子或自由电子的近似计算,得出的结果对化学实践能起一定的指导意义。例如预测某些反应是否可行,是“绝热”或“跃迁”过程,反应分子的反应位置、方向及其相对反应活泼性等。但要与实践能够定量地符合就必须进行全电子的精确计算,即目前所谓的“从头计算”^[34]。这种计算要用高速电子计算机,这仍是非常耗时费钱的工作。这项工作要根据若干微观物理数据事先定量地推演有机反应的速度、产率、产品结构及其物理化学性能等。从头计算可分为三类:

(1) 计算已知化合物电子结构的内在联系,以便对有关实验数据作出满意解答。

(2) 对未知或尚未分离的化合物的相应计算和预测。

(3) 位能表面图的计算,以说明化学反应过程的细节。

随着电子计算机的不断发展,“从头计算”法的应用日趋广泛,特别是对于激发态分子,不容易从实验测得它们的各种性能,“从头计算”方法则有特殊的意义。

4. 新理论的建立和充实

在有机化学领域中理论还落后于实践的需要,部分原因是受旧有探索手段的限制。最近新仪器、新技术不断涌现,又有广泛深入实践的有机合成化学为基础。分子射线、低温化学等最新发展对动力学的理论分析均为有利。新的碰撞理论和过渡状态理论正在孕育之中^[35,36]。其它归纳推导的新理论如电子排斥的化学键理论^[37]、静电力理论^[38]、硬软酸的反应理论^[39]等也在发展,其应用范围日益扩大。

5. 向其它学科的渗透和互相促进

由于前述各种重要活泼中间体的发现,促进了近年有机合成方法的大发展,游离基的研究对初期高分子化学的形成功绩很大,理论有机化学现在仍然是研究高分子的重要手段。新发现的镱内盐为合成化学进一步开辟了广阔天地,而离子分子、激发分子、溶剂化电子等的确立又推进了电化学、光化学和高能化学的发展。化学键理论的发展促进了络合物化学和元素有机的发展。理论有机化学已成为研究分子生物学和生物物理学的基础工具,也是生物有机化学这门新学科的重要内容。

三 理论有机化学的推广应用

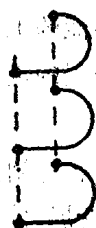
理论有机化学对一般典型有机结构的性质及典型反应历程的研究,使有机合成化学家有可能运用这些理性认识来推测未知有机物及其在反应中的内在联系,从而有利于设计具有特殊性

能的新化合物，考虑合成中的最好原料和最理想的合成路线等。理论有机化学也发现了一些合成用的特效试剂、溶剂和催化剂，并提供了对产品分离、提纯、鉴定方面既快速又精确的方法。因而使有机合成获得飞跃发展。第四版 Beilstein《有机化学手册》记载的化合物总数不过十四万，而现在每年合成的新化合物已超过三十万，现在结合理论的研究趋向于探求具有潜在特性化合物的合成。

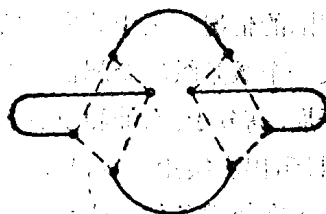
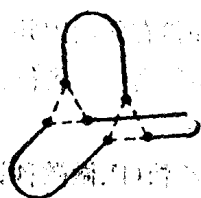
根据分子轨道理论设计了许多有待合成的立体芳环结构，例如，纵向芳环结构：



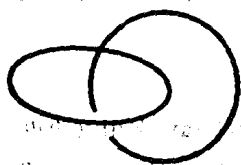
侧向芳环结构：



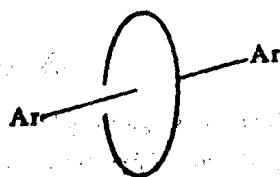
垂向芳环结构：



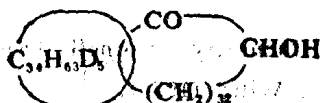
根据理论预言链环烷(Catenanes)^[40]和轮烷(Rotaxanes)^[41]的存在并成功的进行了合成。



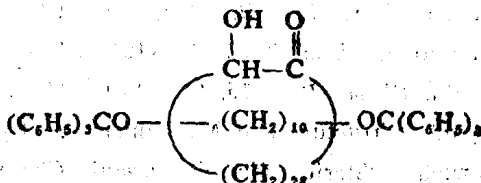
链环烷



轮烷



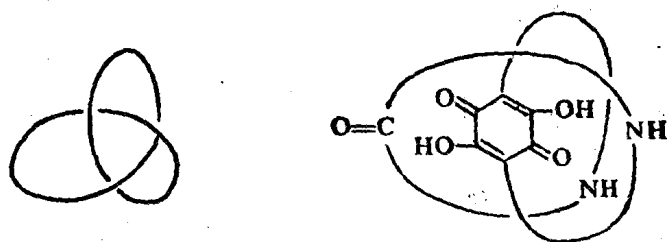
链环烷



轮烷

(在 200°C 不分解的稳定液体)

并预言结烷(Knots)的存在,关于结烷的合成仍在进行中^[42, 43]。



结烷

低温化学合成, 标记化合物合成等皆与理论有机化学的发展有密切的联系。有关植物的光合成作用的光化学合成则是涉及到人类未来生产斗争的重大理论课题^[44]。光化学和有机化学相结合是理论有机化学的一门重要分支学科, 有机光化学近年来发展非常迅速。

理论有机化学和有机工业之间的关系日益密切。由于对有机化学反应历程的了解日益深入, 开辟了有机合成方法的新途径, 为设计生产各种不同性能的工业品提供了理论指导。了解准备要生产的产品在反应过程中的反应历程将有利于工艺流程的设计、控制操作条件, 以便减小副反应的速度或增加正反应的产率。

目前研究的主攻方向为催化反应历程^[45], 几十年来非均相催化的理论进展缓慢的原因之一是由于研究手段所限, 鉴于观测技术与均相催化的最新发展, 催化历程的阐明必将有所突破。均相反应的研究远较非均相为方便, 现在一般认为催化剂的催化作用取决于其分子水平的微观活性区局部结构及其周围的情况, 至于其宏观状态(即是否均相)并无关系。均相的反应速度较非均相的反应至少大一个数量级。金属催化, 特别是在国外稀有而我国并不稀有的金属加以利用的研究值得大力开展, 高分子、石油和重有机等化学工业中都需要这类催化剂。关于三相催化处于发展初期, 但已显示出在实用上有很大的潜力^[46]。

另一个主攻方向为在极端条件下的有机化学反应历程, 极快(以微微秒计)^[47]、极慢(以万年计)^[48]、高压(以十万巴计)^[49]、高能(以千电子伏特计)、低温(5—250K)、超酸($H_0 > -12$)^[50]等极端条件下化学反应的研究, 无论在理论上或实用上都可能有突出的成就。

参 考 文 献

- [1] L. P. Hammett, "Physical Organic Chemistry", McGraw-Hill (1940, 1970).
- [2] R. W. Taft, et al., *Progr. Phys. Org. Chem.* 11, Inter-Science (1963—1973); V. Gold, *Adv. Phys. Org. Chem.* 11. Academic (1963—1973).
- [3] J. W. Barrett, *Chem. in Brit.* 8(4), 158 (1972).
- [4] G. S. Hammond, *Chem. Tech.* 24 (1971); *J. Chem. Educ.* 48 (1), 6 (1971).
- [5a] C. K. Ingold, *Chem. Rev.* 15, 225—274 (1934).
- [5b] C. K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell (1954, 1969).
- [6] M. S. Newman, "Steric Effect in Organic Chemistry", Wiley (1956).
- [7] E. L. Eliel, "Elements of Stereochemistry", Wiley (1969).
- [8] G. Chiurcloglu, "Conformational Analysis", Academic (1971).

- [9] E. S. Amis, "Solvent Effects on Reaction Rates", Academic (1964).
- [10] M. R. J. Dack, *Chem. Tech.* 108 (1971).
- [11] V. Gutman, *Chem. in Brit.* 7, 102 (1971).
- [12] 蔣明謙, *中国科学*, 1977 (6), 547—578; *中国科学*, 1978. (1), 38 — 70; *化学学报*, 36 (2), 89 — 106 (1978).
- [13] A. Marcelin, *Ann. Phys.* 3, 158 (1915).
- [14] R. C. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.* 42, 2506 (1920); 44, 75 (1922).
- [15] W. H. Rodebush, *J. Amer. Chem. Soc.* 45, 606 (1923); *J. Chem. Phys.* 1, 440 (1933); 3, 242 (1935); 4, 744 (1936).
- [16] O. K. Rice and H. Gershinowitz, *J. Chem. Phys.* 2, 853 (1934); 3, 479 (1935).
- [17] E. S. Huyser, "Free Radical Reactions", Wiley (1969).
- [18] J. K. Kochi, "Free Radicals", Wiley (1972).
- [19] R. B. Woodward and R. Hoffmann, "The Conservation of Orbital Symmetry", Academic (1970).
- [20] G. A. Olah and P. V. R. Schleyer, "Carbonium Ions", 4 Vols, Interscience (1968—).
- [21] H. C. Brown, "The Nonclassical Ion Problems", New York (1977).
- [22] J. D. Cram, "Fundamental of Carbanion Chemistry", Academic (1965).
- [23] A. W. Johnson, "Ylid Chemistry", Academic (1968).
- [24] W. Kirmse, "Carbene Chemistry", Academic (1964, 1971) .
- [25] M. Jones and R. A. Mose, "Carbenes", 2 Vols, John Wiley and Sons, New York NY (1973—1975).
- [26] W. Lwowski, "Nitrenes", Interscience New York (1970).
- [27] G. L'Abbe, *Chem. Rev.* 69, 345 (1969).
- [28] E. T. Kaiser and L. Kevan, "Radical Ion", Interscience New York (1968).
- [29] R. M. Stiles, "Arynes", Interscience (1968).
- [30] E. F. Ullman, *Accounts Chem. Res.* 1 353 (1968).
- [31] D. C. Walker, *Quart. Rev.* 21, 79 (1967).
- [32] J. P. Lowe, *Progr. Phys. Org. Chem.* 6, 1 (1968).
- [33] V. Prelog, *Pure Appl. Chem.* 25, 456 (1971).
- [34] W. B. Richards, et al., "Ab Initio Molecular Orbital Calculation for Chemists", Clarendon (1970).
- [35] J. C. Polanyi, *Accounts Chem. Res.* 5 (5), 161 (1972).
- [36] E. F. Greene and A. Kupperman, *J. Chem. Educ.* 45 (6), 361 (1968); W. F. Sheehan, *J. Chem. Educ.* 47 (4), 254 (1970); C. L. Arnot, *J. Chem. Educ.* 49 (7), 480 (1972).
- [37] R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.* 47, 18 (1970).
- [38] H. Nakatsuji, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 345, 2084 (1973).
- [39] R. G. Pearson, "Hard and Soft Acids and Bases", Dowden, Hutchison and Ross (1973)
- [40] E. Wasserman, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 4433 (1960).
- [41] L. T. Harrison and S. Harrison, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 5723 (1967).
- [42] G. Schill, "Catenanes, Rotaxanes and Knots", Academic (1971).
- [43] C. R. Cantor, et al., *Ann. Rev. Phys. Chem.* 22, 40 (1971).
- [44] R. M. Devlin, et al., "Photosynthesis", Reihold (1971).

- [45] H. Heinemann, *Chem. Tech.* 286 (1971); *Chem. in Britain.* 7 (6), 296 (1971).
[46] S. L. Regen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 421—492 (1979).
[47] C. B. Moore, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 22, 403 (1971).
[48] D. Conway, et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 1077 (1958).
[49] S. D. Homann, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 15, 349 (1964).
[50] R. J. Gillespie, *Endeavor*, 32 (116), 3 (1973).
[51] 曾广植, *化学通报*, 1975 (5), 287.