

ORGANIC CHEMISTRY - POTENTIAL

有机化学 I

〔日〕广田 穰 著
陈耀亭 刘景福 等译

朝仓化学讲座第18卷

上海教育出版社

〔日〕 广田 穰 著

朝仓化学讲座 18

有机化学 I

陈耀亭 刘景福 译
梁慧姝 郝 雷

上海教育出版社

内 容 简 介

本书共两册。有机化学 I 介绍有机化合物的结构和静态性质, 内容分为六章: 第一章碳原子的性质, 第二、三、四章共价键的生成和有机化合物的性质, 第五章立体化学, 第六章介绍以分子间作用力为中心的有关问题。有机化学 II 讲有机化学反应, 内容分为十二章, 包括烷、烯、炔、卤代烃、醇和醚、碳正离子、醛和酮、羧酸及衍生物、碳负离子、含氮化合物、芳香族化合物、杂环化合物等有关反应以及周环反应。

本书可供高等院校化学专业师生、有关科技工作者阅读参考。

店田 穰 著

朝倉化学講座 18

有 機 化 学 I

朝倉書店出版 1978 年 4 月第 4 版

〔日〕广田 穰 著

朝倉化学講座 18

有 机 化 学 I

陈耀亭 刘景福
梁慧姝 郝 雷 译

上海教育出版社出版

(上海永福路 123 号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷六厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 7.75 字数 179,000

1982 年 1 月第 1 版 1982 年 1 月第 1 次印刷

印数 1—16,500 本

统一书号: 7150·2611 定价: 0.77 元

代 序

鲍林 (Linus Pauling) 是活跃于本世纪前半期到后半期的最伟大的科学家之一。他真正开始钻研化学, 可以看做是在加利福尼亚工科大学的诺易斯 (A. A. Noyes) 指导下那段时间。这位前途有为的青年, 在这里最初的任务是解答诺易斯和薛利尔的名著《化学原理》(Noyes and Sherill. "Chemical Principles") 中的习题。该书的特点是解说少、习题多。据鲍林回忆, 他在 1922 年夏, 每晚都从事这项工作, 才解答完了所布置的全部习题。该书的习题都是经过精选的, 这些演算对他本身的提高也是很大的。

化学方法论只靠读书是学不到手的。只有动手才能获得真正深入理解。1920 年代的鲍林的情况似乎也能证实这一点。

英国著名的有机化学家鲁宾逊 (Sir Robert Robinson) 曾说, 从前的化学是叙述性的科学, 是靠记忆的学问。现在, 它已发展成为有完整体系的严密科学。所以, 化学也同物理一样, 解题是重要的。但化学应该有与物理不同形式的习题, 尤其有机化学的习题更要有独特的风格。

特别重视解题是本讲座的特点。但本讲座里的习题不是象一般习题集里见到那样, 单纯培养计算技能, 或者只为了整理教科书上的知识。化学的基本方法论, 目的是掌握最有用的方法论, 来学习迅速发展的化学科学。

II

本讲座是由活跃于日本化学界第一线的代表性的各位科学家们提出来的各专业领域里最重要的化学的见解和研究方法。用头脑记忆的东西容易遗忘，而通过亲身体验过的知识才能长期保存下去。最后，诚恳地希望各位读者利用这个讲座真正地学好化学。

编 者

1971 年 2 月

序

学习有机化学是为了了解有机化合物的性质，过去的教科书在性质中也是用大量篇幅专门介绍反应性。有机化学的最终目的虽然在于解释化学反应，但是有机化合物的结构和反应性之间有密切关系，从理论上理解有机物的反应性，无论如何也不能缺少组成分子的化学键的知识。

本讲座把有机化学分成两卷，有机化学 I (本卷) 以结构和静态性质为主，而有机化学 II (第 19 卷) 是反应部分。有机化合物的性质，决定于构成它的原子、化学键和分子中键的排列，以及分子的聚集态等，所以本书要分析、理解这些问题，为此，在第一章里先讲述构成分子的碳原子的性质，然后从第 2 章到第 4 章讲述共价键的形成和有机化合物的性质，第 5 章是从化学键间的相对关系和分子内的非键原子间的相互作用的角度来讨论立体化学，最后介绍以分子间的作用力为中心的一些问题。这个顺序，大体上是从键能大的键逐渐转向能量小的相互作用的顺序，同时也是从分子的大略的结构逐渐过渡到微细的结构的研究顺序，这样编排便于读者理解。

说明化学键的理论，我们知道有原子价键法和分子轨道法。有机化合物的结构或反应性，也是根据这两个理论来解释的，而本书主要根据其中的后者的分子轨道法来说明。分子轨道法对定量地

说明有机化合物的性质,以及理解芳香性、反应的立体化学和分子间相互作用等的一些有机化合物的性质,是比较方便的,比原子价键法更加优越。还想列举一个贯通本书的基本观点,就是在研究分子的结构时经常以能量为尺度。从而,以稳定的分子型作为能量最小的分子型,从能垒的高度来讨论分子的空间构象的可动性,关于键的形成也用键能的大小来说明。

本书在写作时,著者搜集各种资料并进行了构思,结果因为过于贪多而篇幅变得庞大,最后不得不割爱相当部分。为了尽量以包括成键的相互作用的能量观点为主线,所以几乎不能涉及用分光法等来确定有机化合物结构的具体方法,稍微感到遗憾,但是这部分内容已有许多优秀的专著,而且在本讲座的别卷里也有论述,所以只好从略了。

最后,谨向给我编写机会、并提出宝贵意见的大阪府立大学井本英二教授和东京大学理学院大木道则教授,以及出版时给予帮助的朝仓书店编辑部各位,致以衷心的感谢。

广田 穰

1973年2月

译者的话

七十年代以来,日本朝仓书店出版了一套化学讲座,内容包括化学的各个领域,其中第18卷和第19卷是《有机化学(I. II)》。《有机化学 I》主要讨论有机化合物的结构和静态性质,特别是用了大量篇幅讨论有机化合物的立体化学。《有机化学 II》按官能团顺序广泛地讨论了各类有机反应及其机理,包括周环反应。

本书主要强调从理论上去认识有机化合物的性质和解释有机反应,内容比较精炼,取材比较新颖,阐述得比较清晰,作为一本教科书基本上反映出有机化学的近貌,而且便于自学。此外,每章都有习题,并在书末附有题解,对于理解和运用书中的概念和方法很有帮助。本书对于初步学过有机化学而要进一步从理论上提高的同志,值得一读。

参加本书翻译的,《有机化学 I》有陈耀亭、刘景福、梁慧姝、郝雷、刘勤同志,《有机化学 II》有孙云鸿、张振权、高连奎同志。全书由孙云鸿同志负责校订。由于我们的水平所限,译文中不当之处在所难免,望读者指正。

目 录

第 1 章 绪论——碳原子和化学键.....1

§ 1. 有机化合物	1
§ 2. 碳原子——与原子核有关的性质	5
§ 3. 原子的电子结构	11
§ 4. 化学键和分子轨道	16
§ 5. σ 键和 π 键(键的种类)	20
§ 6. 碳化合物的化学键和原子轨道杂化	24
练习题.....	30

第 2 章 共价键和有机化合物的性质32

§ 7. sp^3 杂化碳的化合物——饱和化合物	32
§ 8. sp^2 杂化碳的化合物——具有乙烯键的化合物	37
§ 9. sp 杂化碳的化合物——具有碳碳叁键的化合物	45
§ 10. 不同原子间的共价键——键的离子性	48
§ 11. 键的极化和偶极矩	54
§ 12. 键的极化和反应性	57
§ 13. 分子的动态极化——极化率	62
练习题.....	66

第 3 章 芳香性和芳香族化合物的结构	68
§ 14. 芳香性和反芳香性	68
§ 15. 苯系芳香族化合物的结构和性质——共振	76
§ 16. 取代苯的反应性和哈默特规则	87
§ 17. 非苯系芳香族化合物和杂环芳香族化合物	93
练习题	103
第 4 章 离子、自由基、激发分子的结构和性质	106
§ 18. 自由基和离子的结构	106
§ 19. 由碳鎓离子的烷基引起的稳定化和超共轭	115
§ 20. 激发态分子的结构和光化学反应性	121
练习题	130
第 5 章 有机化合物的立体化学	132
§ 21. 纽曼投影式和以单键为轴的分子的旋转	132
§ 22. 分子间力和分子内非键原子间的相互作用	140
§ 23. 长链饱和化合物和含有杂原子的化合物的空间构象	147
§ 24. 空间构型和异构体	150
§ 25. 饱和化合物的空间构型和光学异构体	154
§ 26. 分子的对称性和分子不对称	161
§ 27. 光学异构体的结构表示法和命名法	164
§ 28. 旋光性和空间构型的关系	170
§ 29. 双键的空间构型——几何异构体	177
§ 30. 连接 π 电子体系的单键的受阻旋转	
——非转动异构体	183
§ 31. 环烷类的空间构型和空间构象	190

§ 32. 取代环己烷的立体化学	198
练习题	207
第 6 章 配价键和分子间相互作用	209
§ 33. 配位共价键	209
§ 34. 有配价键的有机化合物——磷和硫的原子价	214
§ 35. 分子键和电荷转移络合物	218
§ 36. 氢键	222
练习题	231
练习题解答	232

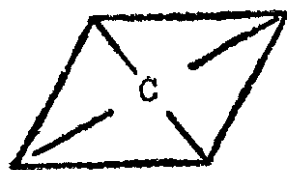
第 1 章 绪论——碳原子和化学键

§ 1. 有机化合物

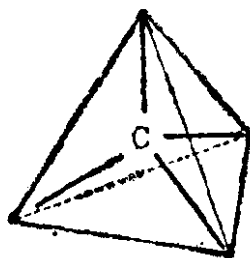
“什么是有机化合物”，对这个问题的回答是随着时代的变迁而不同的。在 1800 年代初期，有机化合物的定义是指起源于生物体的化合物。当时的主导思想是在生物体内所合成的物质，是在实验室里无法合成的。那个时候的合成，是以仅仅把元素或简单的无机物放在曲颈甑等容器里混和加热的简单操作为中心，即使把碳和水按 1:1 摩尔比例混和以后，确实也不能生成糖。这是因为，起源于生物体的有机化合物具有高度有序结构。学过热力学的人可能立刻会意识到，是因为自然界存在的糖、蛋白质等有机物有负值很大的熵。就整个体系来讲熵是增大的，所以即使向碳和水的混和物提供必要的能量，如果不从外界取得负值的熵，也是不可能合成出糖的，区别有机物和无机物的根据，是以有机化合物具有有序结构为特征的。

1828 年，维勒(Wöhler)偶然发现了从氰酸铵合成尿素，这就迫使有机化合物的定义要有个大的变动。从这时起开始破除了把有机化合物看做是与生命有关的物质的神秘观点，由于德国的拜耳(Baeyer)、英国的柏琴(Perkin)等许多化学家积极地参与了有机化合物合成的研究，迎来了成果辉煌的时代。

那时,发现了由生物体合成的物质的另一个特征,就是法国著名的细菌学家巴斯德(Pasteur)在研究酒石酸的光学活性时,推断存在不对称碳原子.以后范特荷甫(Vant Hoff)和勒贝尔(Le Bel)继续研究,进而得出碳的价键,是伸向碳原子位于中心的正四面体各顶点方向的结论.在那以前也曾有过关于碳的价键的各种说法,但根据定组成定律从组成比得出的结论较多,由于巴斯德以后的一系列研究,才明确了键臂不是平面正方形,而是伸向正四面体的.同时进一步了解到,结合在四面体各顶点上的原子或原子团是不易互换的,这就为碳原子能形成四个共价键的想法奠定了基础.



正方形
[1]



正四面体
[2]

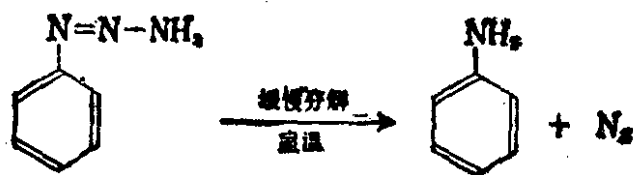
经过这样的历史洪流,在1900年代,除掉单质碳、氧化碳和氰化物等少数从来认为是无机化合物的简单化合物以外,其它的碳化合物都叫做有机化合物.从认识到碳化合物不一定是由生物体产生的时候开始,有机化合物和无机化合物之间的鸿沟就被填平了,尽管如此,经过100年后的今天,名叫有机化学的自然科学的一个分支不仅继续存在,而且日益发展,可以说是有一定道理的.在这100年里,合成或从天然物里分离出100多万种新的有机化合物,据说这个数字远远超过包含其他所有元素的无机物的总数.

有机化合物的非常之多,有机化学有作为科学的一个分支而独立存在的意义,是跟碳原子和其他碳原子形成共价键,多数能生成链状或环状化合物有关.例如,氮原子或氧原子也能由两个以上的原子相结合,但除掉氧或氮的分子外,其他的结合就不一定稳定,有下面的例子表示的N—N键或O—O键的化合物多数容易

分解。参阅表 1 时可以看到, 相同种类原子之间的键, 碳碳键的键能最大, 同时是最稳定的。另外, 碳原子的电负性(p. 50, 表 16)大致是各种元素的数值里的中间值, 所以与各种原子不是以离子键而是以共价键相结合的。

如果仅就上述性质来说, 硅也有类似的性质, 多数的硅酸盐矿石有由—Si—O—Si—…键结合而成的骨架。但是碳原子还有另一个特点, 即容易生成双键或叁键。这是共价半径小的、相互结合的原子(或原子团)之间存在空间拥挤的第二周期元素的特点。第三周期以下的元素则有强烈地断裂双键成为四共价键(例如硅)状态的倾向。这种情况不只是限于碳和硅, 比较氧和硫时也有这种现象。例如一硫代碳酸做为羰基型是决不存在的。

氮 $\text{N}=\text{N}$ 稳定



氧 $\text{O}=\text{O}$ 比较稳定

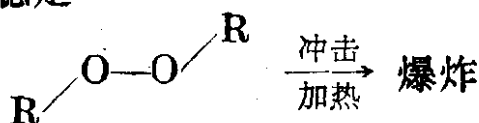
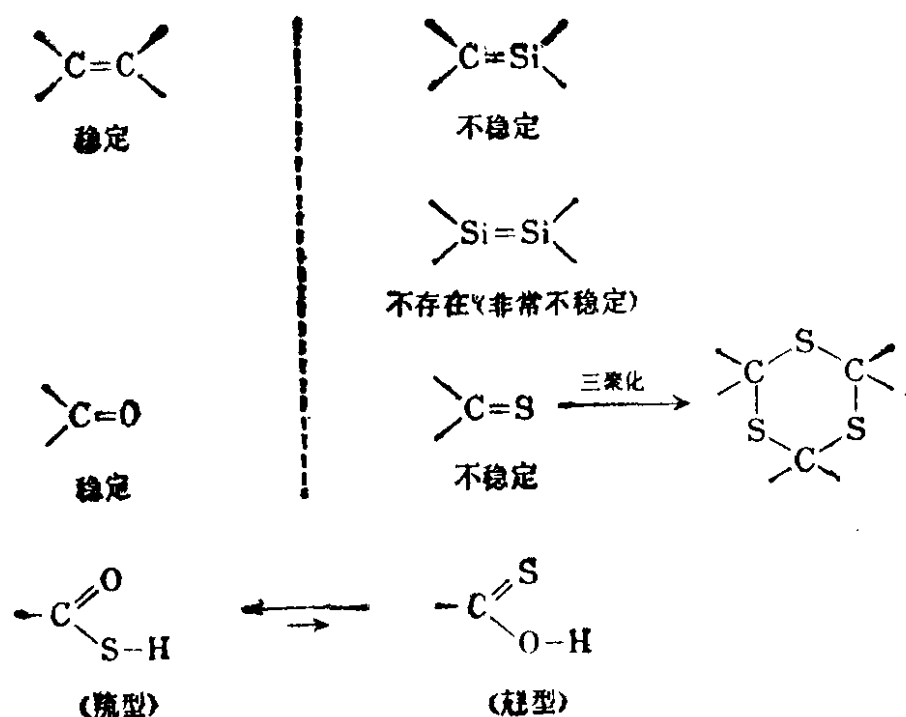


表 1 相同种类原子之间的键能(kcal/mol)

H 104						
Li 74	Be 77	B 91	C 91	N 67	O 50	P 38
Na 52	Mg 35	Al 52	Si 53	P 67	S 72	Cl 56
K 42	Ca 42	Ga 44	Ge 42	As 67	Se 55	Br 46
Rb 46	Sr 39	In 39	Sn 36	Sb 50	Te 50	I 37
Cs 38	Ba 42	Tl 29	Pb 24	Bi 33		



碳跟碳相互结合能够形成长链分子,并能生成双键或叁键,所以有机化合物的种类明显增多。观察下页表2,从己烷和己烯异构体的实例看出,只有一个双键的异构体的数目就非常多。因此,一般由离子键形成的化合物,它们的组成一经确定,化合物的种类通常就能决定,但是由共价键组成的有机化合物组成虽然相同,却存在多种结构不同的分子,也就是同分异构分子。所以不能只用组成(分子式)说明化合物,必须注意化学键的结合顺序。并且,除了构成分子的原子间的键单纯的拓扑学上的排列以外,还有构成分子的原子的三维座标的问题。从这种角度来研究分子的就是立体化学。

在本书中为了研究有机化合物的结构,是根据原子的性质、2个原子结合成的键的性质、由多数个原子形成的离域化的键的性质、以及以键的相互排列为主题的立体化学的顺序来讨论的。当然,作为有机化合物整体来观察,严格地把这些问题分开研究可能没有多大意义,但按这种顺序进行分析的结果,可能有助于理解有

表 2 链长和异构体数目的关系

n	烷 烃 C_nH_{2n+2}	烯 烃 C_nH_m	醇 和 醚 $C_{n-1}H_{2n}O$	胺 $C_{n-1}H_{2n+1}N$
1	1			
2	1	1	1	1
3	1	1	2	2
4	2	3	3	4
5	3	5	7	8
6	5	13	14	17
7	9	27	32	39
8	18	66	72	89
9	35	153	171	211
10	75	377	405	507

机化合物的结构和反应性这个重要的课题。

§ 2. 碳原子——与原子核有关的性质

如前所述,实际存在的有机化合物的数量所以如此之多,在很大的程度上跟碳原子特有的性质有关。因此,先要稍微详细地说明组成有机化合物的基本单位的碳原子。

原子序数是 6 的碳原子,原子量是 12.01,自然界存在的碳是质量数 12 和 13 的同位素的混和物,其中约 99% 是质量数 12 的同位素。原子是由原子核和围绕它的轨道上的电子组成的,这是熟知的事实,化学中研究的物质的各种性质,绝大部分取决于轨道上的电子,与原子核本身的构造没有关系,通常只要把原子核看作带有 $+Ze$ 的正电荷的粒子就够了。因此,化学家长期对原子核不感兴趣。但到最近如红外光谱、核磁共振法和质谱等物理测定方法广泛地应用到化学领域中以后,就有必要把视野转向同种元素原子核的差别上来了。种类相同仅原子核的质量不同的元素,叫做同位素或同位体。例如,氢(1H)、氘($D=^2H$)和氚(3H), ^{12}C 、 ^{13}C

和 ^{14}C 都分别是同位素, 同位素的原子核由数目相等的质子和数目不等的中子组成。 ^3H 或 ^{14}C 等能放出放射能而自然蜕变的同位素, 特别叫做放射性同位素。

原子核的主要组成单位是质子和中子, 它们占有原子核的大部分质量, 此外, 还有把质子和中子结合起来的介子等组成单位。在研究有机化学时, 必须区别相同种类元素的原子核的差异, 这是因为第一是它们的质量不同, 第二是原子核的磁矩不同, 第三是有时要利用原子核自然蜕变的性质。

原子核质量的差异能用各种方法来区分, 而应用最广泛的方法是质谱测定法。参阅图 1, 它是苯的分子离子的质谱。这里所说的分子离子, 是从苯分子去掉 1 个电子生成的阳离子, 因为电子的质量大约是质子的 1840 分之一, 它的质量可以忽略不计, 所以苯的分子离子的质量跟苯分子的质量几乎没有什么差别。从图可知, 除了相当于 $^{12}\text{C}_6^1\text{H}_6$ 的分子量 78 的峰以外, 在质量数 79 (相当于 $^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}^1\text{H}_6$ 和 $^{12}\text{C}_6^1\text{H}_5^2\text{H}$) 的地方也有峰, 如果进一步提高测定的灵敏度, 在质量数 80 的地方也有峰。质谱能够分别记录质量不同的分子离子的数量, 所以峰的强度比等于苯中含有重原子 (^{13}C 或 ^2H) 苯的存在比。这个存在比, 在理论上容易从表 3 的天然元素中的同位素存在比计算出来, 与图相比较, 跟实测的结果完全一致。同位素峰的相对强度比, 例如 N_2 、 CO 和 C_2H_4 的分子量相等的分子, 如果所含有的原子的种类不同时, 它也要有变化, 因此, 利用这种性质就能将三者区分开。

另外, 为了区分这 3 种化合物的分子离子, 通过精密地测定它们的分子质量也是能够做到的。原子核的构造不只是由质子和中子, 此外还含有介子等, 用原子量单位来表示它的质量, 也得不到精确的整数而是带有小数的, 它的大小因原子核的种类而不同。因此, 虽然它们都是分子量 28 的分子, 但是从原子量的和求出的分