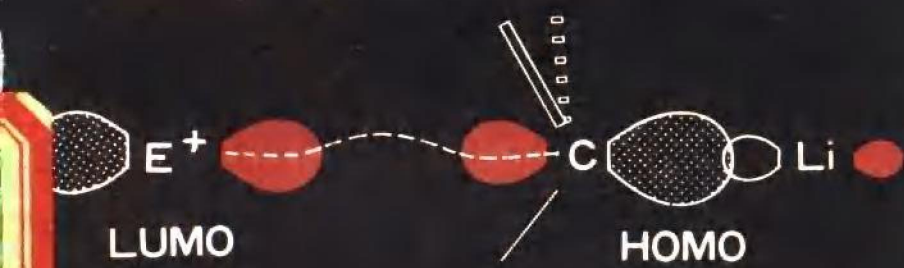


〔英〕 I. 弗莱明 著

前线轨道 与有机化学反应



科学出版社

前线轨道与有机化学反应

〔英〕I. 弗莱明 著

陈如栋 译

万惠非 校

化学工业出版社

1988

内 容 简 介

本书介绍前线轨道理论在有机化学中的应用。作者不用复杂的数学推导,而用图示方式阐述前线轨道理论,使读者便于掌握原理及其应用。

全书共七章。前三章介绍基本概念、分子轨道和前线轨道、离子反应,第四章重点介绍热周环反应,第五章介绍自由基反应,第六章介绍光化学反应,最后一章介绍了一些例外。书后附有许多参考文献,供查阅。

本书可供高等院校有机化学、物理化学、生物化学和药理学等专业的学生、研究生、教师 and 科技人员参考。

Ian Fleming

FRONTIER ORBITALS AND ORGANIC CHEMICAL REACTIONS

John Wiley, 1976

前线轨道与有机化学反应

[英] I. 弗莱明 著

陈如栋 译

万惠霖 校

责任编辑 白明珠

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1988 年 12 月 第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1988 年 12 月 第一次印刷 印张: 11

印数: 0001—4,810 字数: 249,000

ISBN 7-03-000604-6/O·153

定 价: 5.80 元

译 者 的 话

这是一本介绍前线轨道在有机化学反应中应用的书，取材新颖，说理清楚。作者不用复杂的数学推导，而只用大家易懂的轨道图来描述、解释有机化学反应过程，对于有机化学工作者，是一本适用的、有参考价值的书。

本书初稿译出后，得到张乾二教授、邢其毅教授的热情支持和鼓励，并推荐出版，杜素珍同志为初稿做了大量缮写工作，在此一并致谢。

由于译者水平所限，译文难免有错误和不当之处，望读者批评指正。

全书由万惠霖教授审校，郭奇珍副教授对部分内容进行了校阅。

JY1/42/23

致 谢

在写前线轨道理论这本书的过程中,我意识到应深深地感谢这个课题的先驱者们.是他们而不是我创立了这个理论,并证明了它的广泛应用,正因为如此,我怀着感激的心情在这里列出他们的名字,这些人为化学家提供了这种重要的新方法用来洞察化学反应的历程.按字母顺序,他们是: N. T. Anh, K. Fukui, W. C. Herndon, R. Hoffmann, K. N. Houk, R. F. Hudson, G. Klopman, L. Salem 和 R. Sustmann. 而我只不过是把他们的材料汇集在一起,再找几个例子作为例证和简化他们的若干论证罢了.它们没有任何违背理论化学规律的地方,但通过这种简化方法,我却能够用我的尝试去影响广大的读者.最后,我要感谢 W. Carruthers 博士, R. F. Hudson 教授, A. R. Katritzky 教授和 A. J. Stone 博士,他们每个人都对这本书提出了一些有益的建议.

I. 弗莱明

目 录

第一章 绪论.....	1
第二章 分子轨道和前线轨道.....	7
2.1 化学键	7
2.1.1 同核键	7
2.1.2 异核键	17
2.1.3 共轭作用——Hückel 理论	22
2.1.4 热力学和动力学稳定性	29
2.1.5 PES 和 ESR	30
2.2 前线轨道: HOMO 和 LUMO.....	33
2.2.1 过渡态	33
2.2.2 反应活性的微扰理论	34
2.2.3 估计化学反应活性的方程	38
2.2.4 影响化学反应活性的其它因素	45
第三章 离子反应.....	46
3.1 硬软酸碱 (HSAB) 原理	46
3.1.1 无机酸和碱	46
3.1.2 硬软亲核试剂和亲电试剂	48
3.1.3 无机离子对有机亲电试剂的亲核性	50
3.2 两可亲核试剂	54
3.2.1 带电亲核试剂	54
3.2.2 芳香亲电取代	63
3.3 两可亲电试剂	88
3.3.1 芳香亲电试剂	89
3.3.2 脂族亲电试剂	93

3.4 饱和碳原子上的取代	100
3.4.1 立体化学	100
3.4.2 卤甲烷的轨道	101
3.5 α 效应	103
3.6 微扰理论对有机分子结构的若干应用	105
3.6.1 正位异构效应	106
3.6.2 超共轭效应	108
第四章 热周环反应	117
4.1 Woodward-Hoffmann 规则	117
4.1.1 环加成反应	118
4.1.2 其它的周环反应	128
4.1.3 次级立体化学效应	143
4.2 环加成反应的速度	148
4.3 估计二烯和亲二烯体前线轨道的能量和系数	154
4.3.1 前线轨道的能量	155
4.3.2 前线轨道的系数	162
4.4 方位选择性的例子	172
4.4.1 Diels-Alder 反应的方位选择性	178
4.4.2 杂亲二烯体方位选择性	189
4.4.3 杂二烯的方位选择性	190
4.4.4 乙烯酮环加成反应和其它四元环形成反应的方位选择性	192
4.4.5 1,3-偶极环加成的方位选择性	199
4.5 Diels-Alder 反应的 Lewis 酸催化作用	219
4.6 环加成反应的位置选择性	224
4.7 周环反应的周边选择性	236
第五章 自由基反应	249
5.1 引言: 亲核和亲电自由基	249
5.2 氢和卤素原子的提取	253

5.2.1	自由基结构的影响	25 ³
5.2.2	氢源或卤素源结构的影响	25 ⁵
5.3	π 键的自由基加成	257
5.3.1	进攻取代烯烃	25 ⁷
5.3.2	进攻取代芳香环	260
5.4	两可自由基	266
5.4.1	中性两可自由基	266
5.4.2	带电两可自由基	271
5.5	自由基偶合	277
5.6	光化学诱导的自由基反应	280
第六章	光化学反应	286
6.1	一般光化学反应	286
6.2	光化学 Woodward-Hoffmann 规则	288
6.3	光环加成反应的方位选择性	292
6.3.1	Paterno-Büchi 反应	292
6.3.2	烯烃二聚	295
6.3.3	烯烃交替偶合	301
6.4	光化学芳香取代反应	307
6.4.1	亲核取代	307
6.4.2	亲电取代	309
6.4.3	自由基取代	312
第七章	例外	313
参考文献		316
索引		328

第一章 绪 论

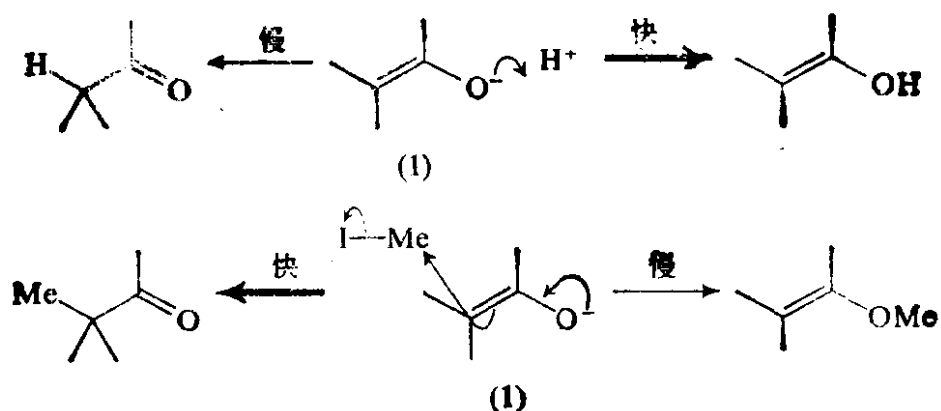
分子轨道理论是指导有机化学实践的有效和有广泛应用价值的理论。作为一种化学键理论，它几乎完全代替了价键理论，结果证明，轨道完全适合于用图形表示而不用数学表示；对于某些决定性的问题，它给出了正确的回答；它是大多数理论工作者乐于使用的理论，而且十分重要的是，有机化学家在日常使用中很少发现它失误。今天，众所周知的是，分子轨道理论不仅是作为一种化学键的理论，而且还是一种能对化学键的形成和断裂的力作出某些洞察的理论。最明显的是，它已被 Woodward 和 Hoffmann^[1] 用作说明周环反应的反应活性模型；实际上，大多数其它的说明 Woodward-Hoffmann 规则的理论也都是建立在分子轨道理论基础上的。

最近，除了解释周环反应的允许或禁阻外，分子轨道理论还为解释许多其它化学反应活性提供了根据。这项新的工作是建立在分子轨道理论微扰方法基础上的，它是由 Coulson 和 Longuet-Higgins 引入的^[2]，而且像 Fukui^[3] 的前线轨道理论一样是有机化学家非常熟悉的。较早的反应活性分子轨道理论集中于过渡态的类产物 (product-like) 特征上，芳香取代中定域能的概念便是一个熟知的例子。而微扰理论集中于反应坐标的另一侧。微扰理论着眼于起始物的分子轨道相互作用如何影响过渡态。反应坐标两侧对过渡态的影响显然都是重要的，因此对它们的两侧，而不只是一侧的了解是很重要的，如果我们想要较好地了解过渡态，并进而了解反应活性的话。

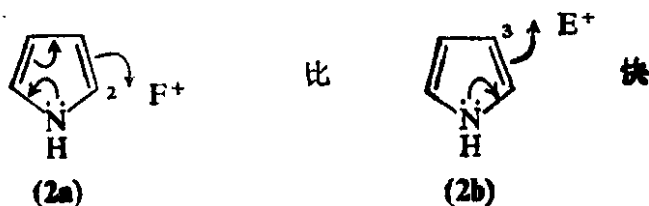
在这本书里,我用了许多简化的,尤其是用全然非数学语言的方法来描述这个理论. 我仅假定, 读者熟悉分子轨道的概念, 并懂得分子轨道可表示为原子轨道的线性组合. 为了使它便于为每一个有实践的有机化学工作者所接受(不管是学生还是研究人员, 不管是数学基础好的还是不好的), 我作了简化论述. 因此, 为了适应如此广泛的读者, 我常常采用很简单的论证和不多的知识. 我希望有经验的有机化学家能承认和跳读这些部分. 书中还有许多地方, 大学生读者可能不知道为什么要花这么多的篇幅用于个别专题的讨论. 这是由于这些专题在学科历史上有普遍意义, 而且还曾一度显得很重要. 另一种情况是, 有些专题能简明地代表化学的一个侧面, 而这又刚好是前线轨道理论出现后才解决的难题. 例如, 周环反应, 尽管涉及的面很宽, 然而, 并不像第四章的篇幅使人认为的那样重要, 对它们如此的强调, 是因为前线轨道在这一领域中的应用非常有效. 我希望经验少的读者能坚持看下去, 并领会我试图同时进行入门介绍, 以及对它进行评论的意图. 要求以完全一样的水平来把握这两个目标是很难的, 但所有的有机化学家都应当知道这个重要理论的理论基础及其广泛的和日益增长的应用.

下面我想从范围广泛的有机化学中, 提出若干熟悉的问题来很好地表明它的重要性和实用性, 而对所提出的这些问题, 以及对更多的问题, 前线轨道理论都能提供一个满意的回答.

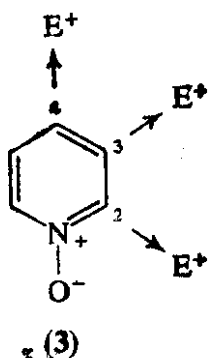
(i) 为什么烯醇离子(1)与质子在氧上发生反应快, 而与伯烷基卤化物则在碳上发生反应快?



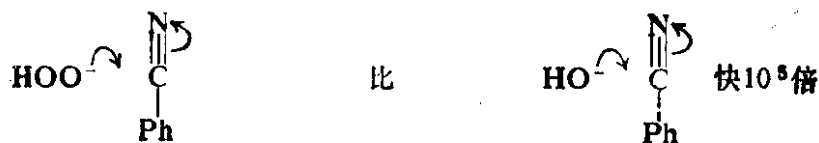
(ii) 为什么亲电试剂进攻吡咯 (2) 2-位比 3-位快?



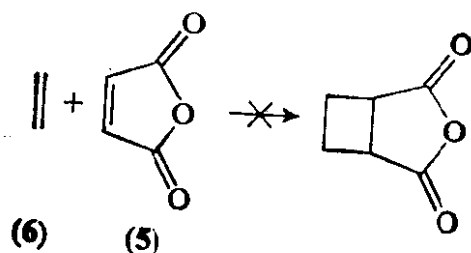
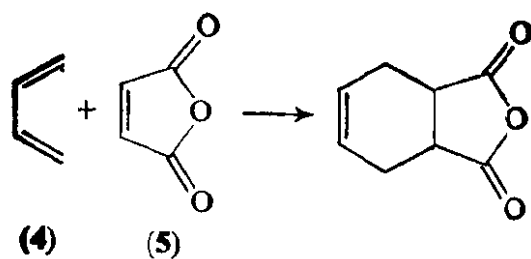
(iii) 为什么某些亲电试剂进攻 N-氧化吡啶 (3) 首先发生在 2-位上, 其次在 3-位上, 再其次在 4-位上?



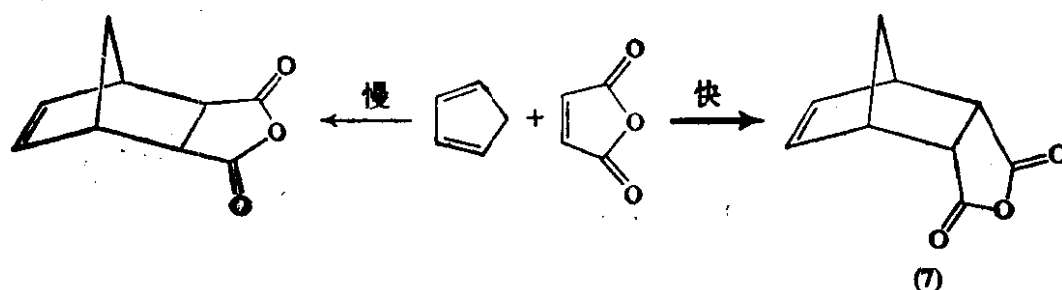
(iv) 氢氧离子的碱性比过氧化氢离子的强得多, 为什么它的亲核性反而小?



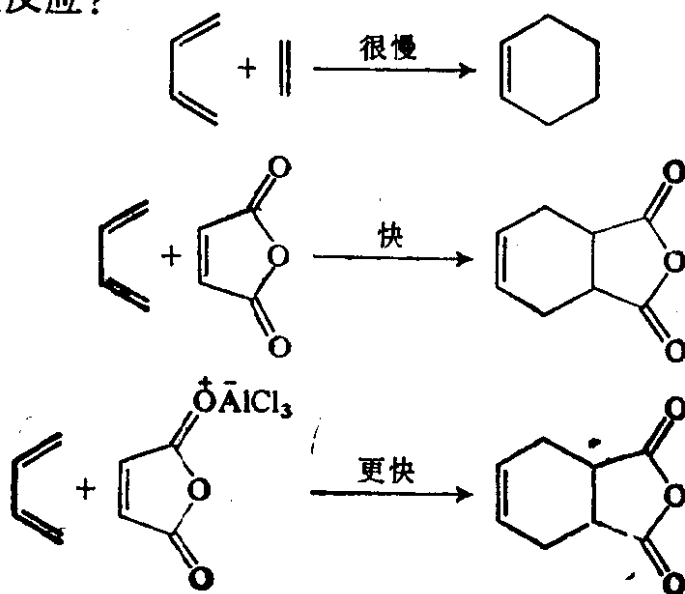
(v) 为什么丁烯二酸酐 (5) 容易与丁二烯 (4) 发生反应, 而与乙烯 (6) 并不发生反应?



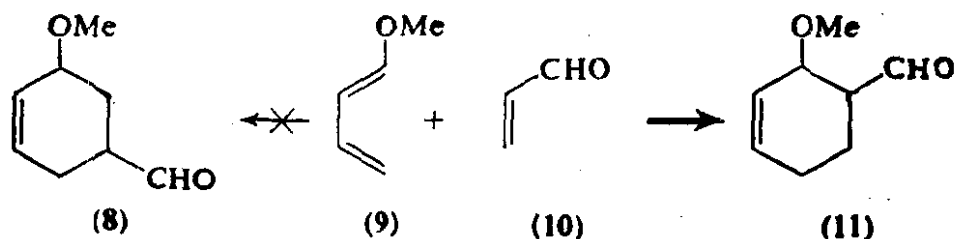
(vi) 为什么 Diels-Alder 反应主要得到如 (7) 那样的内式加成物?



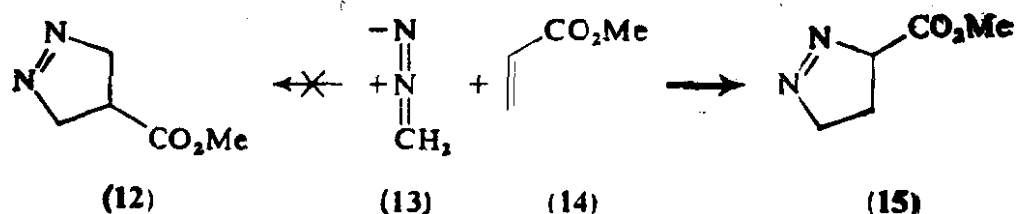
(vii) 为什么在亲二烯体上含有一个吸电子基团时 Diels-Alder 反应通常进行得比较快? 为什么 Lewis 酸催化可促进它们更快发生反应?



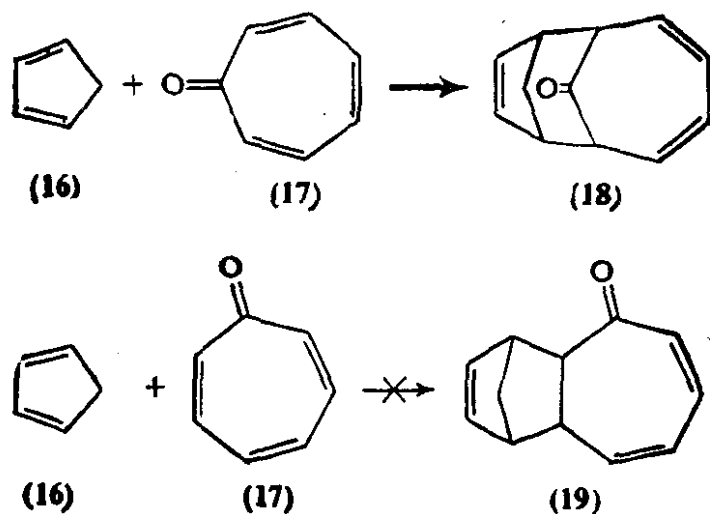
(viii) 为什么 1-甲氧基-丁二烯 (9) 与丙烯醛 (10) 反应只得到“邻位”异构体 (11), 而得不到“间位”异构体 (8)?



(ix) 为什么重氮甲烷 (13) 加到丙烯酸甲酯 (14) 上去只得到偶极子的氮端与甲氧羰基碳原子连接的异构体 (15), 而没有得到其它环状产物 (12)?

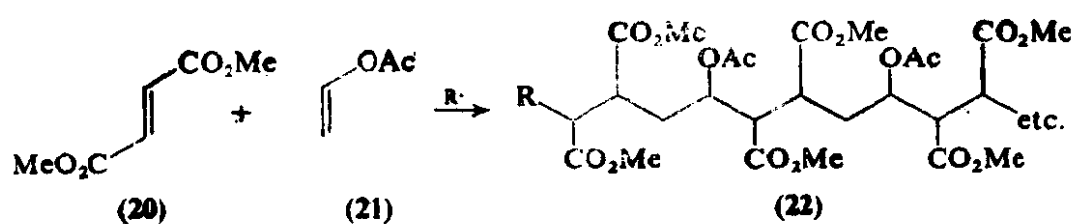


(x) 为什么环戊二烯 (16) 和 葑酮 (17) 反应只得到 [4+6] 加成物 (18), 而得不到 [2+4] 加成物 (19)?

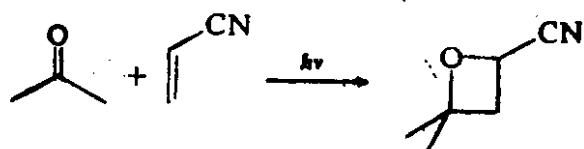


(xi) 当反-丁烯二酸二甲酯 (20) 和醋酸乙烯酯 (21) 用一自由基引发共聚时, 为什么聚合体主要由交替单元 (22) 组

成？



(xii) 为什么丙酮和丙烯腈之间的 Paterno-Büchi 反应仅得到两个“亲电”碳原子连接在一起的异构体 (23)?



解答这些问题所需要的理论是值得我們广泛了解的。

第二章 分子轨道和前线轨道

2.1 化 学 键

2.1.1 同核键

2.1.1.1 氢分子. 我们设想键是由从无限远距离变到成键距离的两个原子组成的. 如果要在两个氢原子之间形成一个键,就得用每一个原子的 $1s$ 轨道. 当这两个原子达到成键距离时,我们发现,能够用两种方式使这两个轨道结合(图 2-1). 第一种是成键方式,此时两个符号相同的轨道处于相互靠近位置;两个原子之间的电子密度增加(阴影线区域),因此这些电子所带的负电荷将吸引这两个正电荷原子核. 结果是总能量下降,并示于图 2-1 中;图中挨着这一轨道的一条线

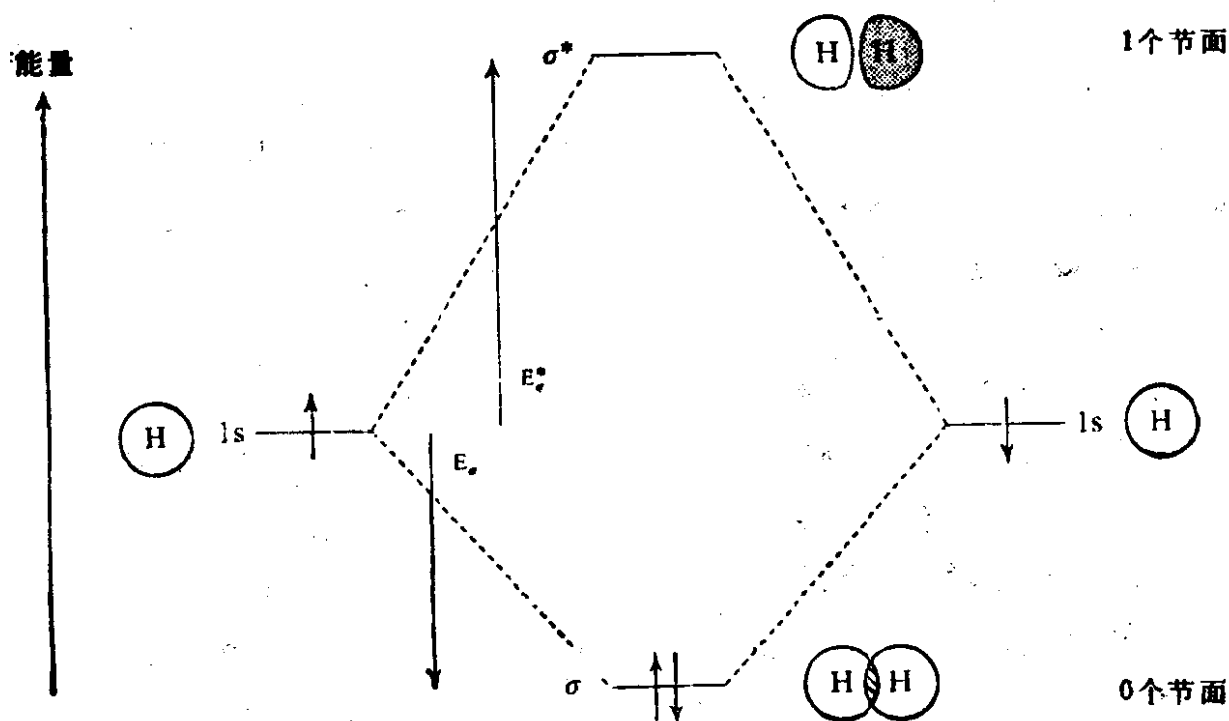


图 2-1. 氢轨道

放在图的下方。使两个轨道结合的第二种方式叫做反键。此时电子分布函数的符号在各个原子核上是相反的,并且,如果在这轨道上有任何电子的话,那么在这个空间体积中电子密度将是很低的,因为这个函数在原子核之间是变号的。我们可把其中的一个轨道填满暗点来表示符号的改变,并且将符号改变处而使函数分开的平面称为节面。低电子密度将使原子核之间产生强烈的排斥,因此,如果我们想在这个轨道上填上电子并仍使原子核适当接近的话,就必须添加能量到这个体系里去。

这种情况最简单的数学描述可用方程(2-1)表示,此时新的电子分布函数被称为 σ , 而原子轨道的电子分布函数被称为 ϕ_1 和 ϕ_2 (下标 1 和 2 指两个原子)。

$$\sigma = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \quad (2-1)$$

系数 c 是原子轨道对形成分子轨道所作贡献的量度,稍后,我们将回头来谈它们的数值。概括地说,由于两个氢原子之间能形成一个键,我们才造出两个新的轨道 σ 和 σ^* , 称为分子轨道。前者是成键的,后者是反键的(星号一般表示反键轨道)。在基态分子中,两个电子将被填在称之为 σ 的轨道中。因此,当形成一个键时,降低的能量就等于图 2-1 中 E_0 值的二倍(因为键中有两个电子,所以是这个值的二倍)。

事实上,把两个电子放入这个轨道并不等于把一个电子放入这个轨道时能量降低的二倍。如果两个电子的自旋是相反的,我们可以把这两个电子放入一个轨道中去,但它们仍相互排斥,因为它们得共用同一个空间;因此,在强制第二个电子进入 σ 轨道时,我们将失去一些本来会获得的成键。由于这个原因,图 2-1 中 E_0 的值要比 E^* 的小些。这就是为什么两个氦原子不能结合形成一个 He_2 分子的原因。两个氦原子有四个电子,其中两个将进入 σ 成键轨道,而另外两个则进入

σ^* 反键轨道。因为 $2E^*$ 比 $2E_0$ 大，所以我们将需要额外的能量才能保持这两个氢原子结合在一起。

现在我们来查看方程 (2-1) 的系数 c 。当有电子在轨道上时， c 值的平方是量度一个电子分布在该原子附近的几率。因而在每一个轨道中所有 c 值的平方和都必须等于 1，因为每个自旋状态仅有一个电子可以在这轨道上。现在氢的轨道对于 H—H 键的中点是对称的；换句话说， $|c_1|$ 必须等于 $|c_2|$ 。

于是，我们求得，在成键轨道中 c_1 和 c_2 的值必须都是 $\frac{1}{\sqrt{2}} =$

0.707。如果所有分子轨道都被填满，那么，对于每个原子的每一种自旋状态都将有一个电子，从而得到 c 值的第二个判据，即对于任一原子在所有分子轨道上所有 c 值的平方和也必须等于 1。所以，氢的反键轨道 σ^* 的 c 值将为 0.707 和 -0.707，因为这些值能使整组都符合这两个判据：

$$\begin{array}{ccccccc}
 & c_1 & & c_2 & & & \\
 \sigma^* & 0.707 & \bigcirc \bullet & -0.707 & \Sigma c^2 = 1.000 \\
 \sigma & 0.707 & \bigcirc \bigcirc & 0.707 & \Sigma c^2 = 1.000 \\
 \hline
 \Sigma c^2 = 1.000 & & & \Sigma c^2 = 1.000 & & &
 \end{array}$$

当然，我们还可以把反键轨道的 c_1 和 c_2 值反过来取值，得到 c_1 负的和 c_2 正的值。

2.1.1.2 C—H 键：甲烷。碳原子有六个电子，其中 $1s$ 是内层电子，成键时不涉及。所以，甲烷中有八个价电子，为此，我们需要四个分子轨道。这四个分子轨道很容易由氢原子的 $1s$ 轨道与碳原子的 $2s$ ， $2p_x$ ， $2p_y$ 和 $2p_z$ 轨道逐次结合得到。或许不那么明显的是在空间的什么地方放置这些氢原子。当然，它们将互相排斥，分开最远时为四面体排列。根据这种排列，在氢原子和碳原子之间的所有四个轨道中仍可能