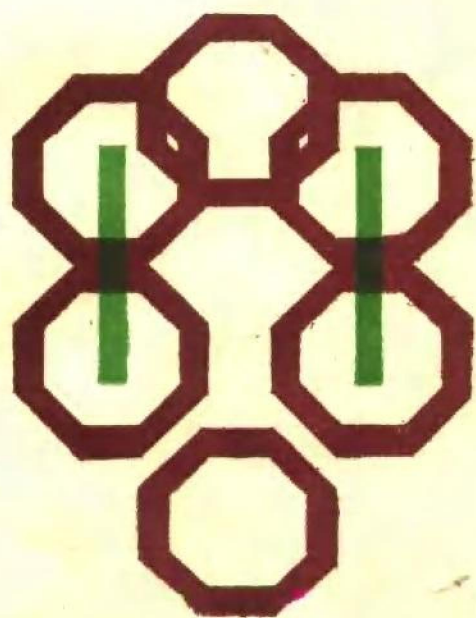


物理有机化学 问题解答

[美]约瑟夫 B. 兰伯特 著 余从煊 译 李学同 校



国防工业出版社

物理有机化学问题解答

〔美〕约瑟夫 B. 兰伯特 著

余从烜 译

李学同 校

国防工业出版社

内 容 提 要

本书是一本通过详细解答问题的方式,从理论与实践结合上,阐明物理有机化学原理的教学参考书。全书共分十一章,主要包括:构型和构象分析;有机热化学;平衡溶剂和同位素效应;平衡电子效应;离子平衡;动力学引论;动力学同位素效应;动力学溶剂效应;动力学电子效应和空间效应;均相催化;分子轨道对称性。书中的问题多取自近代物理有机化学文献资料,材料新颖实际,问题解答中注重论证分析,叙述详细。

本书是化学、化工系师生及研究生必备的参考书,对准备从事这方面研究工作的科技人员及工矿企业的技术人员也有一定的参考价值。

PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY THROUGH SOLVED PROBLEMS

Joseph B. Lambert

HOLDEN-DAY, INC. 1978

*

物理有机化学问题解答

〔美〕约瑟夫 B. 兰伯特 著

余从煊 译

李学同 校

*

国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092¹/₃₂ 印张7¹/₂ 164千字

1988年1月第一版 1988年1月第一次印刷 印数: 0,001—3,800册

ISBN 7-118-00237-2/O15 定价: 1.55元

译校者序

物理有机化学包括了整个有机化学的基础理论，它在有机化学、高分子化学和生物化学等研究领域起着重要的作用。本书着重从理论和实践的结合上阐明物理有机化学的基本原理及其研究方法，对于从事物理有机化学教学及研究的工作人员均有一定的参考价值。在翻译过程中，为了方便读者阅读和使用译本作了如下变动：

一、将原书每章中题目集中在前，解答集中在后的编排法，改为一问一答的编排方式；

二、将原书各题中分散引证的参考文献进行编号，按顺序集中在全书之后；

三、对原书中的可疑之点进行了查证或验算，对错误之处已予以更正，并加了注释；

四、翻译在忠实于原文的基础上，照顾到我国语言的习惯，根据我们的理解，有些地方作了必要的文字加工，力求通顺易懂。

五、为了减少篇幅，原书的索引被删减。

由于我们水平有限，错误和不当之处在所难免，请读者批评指正。

序

传统的大学课本中一般都编排有许多习题，但很少有作出说明性解答的。最近有的书上用辅助解答来弥补这种缺陷，即便如此，所作的解答也常常只包括一个数字、一个结构式或一个短句，而不作更多的解释。一个题目的理想解答应该比原题的叙述长。教科书和讲授课为学到新的理论架起了桥梁，但初学者要深入理解这些理论知识还必须通过解题来实际应用。

当学生阅读到已解出的习题时，不仅对答案的正确性可以信任，并且能充分鉴赏答案所涉及的论据，这样对理解所学理论是非常有益的。

本书所给的是关于物理有机化学原理方面的习题。凡是学过物理化学中化学动力学和化学热力学基本原理的学生，都可以把这本书当作有机化学的辅助教材。而物理有机化学的原理和方法又可以用来解答有机化学、无机化学和生物化学的机理问题，在某种程度上也能用来解答有机合成化学的问题。本书的内容并没有超出基础有机课程中常规的反应机理知识，即亲电芳香族取代、亲核脂肪族取代、消除反应、亲电加成、亲核加成（水解、酯化）、碳阳离子、碳阴离子、自由基、卡宾（碳烯）、酸碱平衡和周环反应。本书不是关于反应机理的全面论述，而只是阐明进行反应机理研究（用图表）所依照的原理，因而本书不注重那种直问直答式的简单的题目。由于近年来光谱学领域已有足够的题解问

世，这部分内容不再收入本书中。

当讲授内容取自不同教材时，本书既可作物理有机化学和有机反应机理的补编，也可作学生用的权威性教科书。为了加深学生对讲课内容的理解，可以把这些问题当作考查题，假如把这些问题用作考查时，每题要花一小时（包括查阅原始文献）。

绝大多数问题是从十年（1968~1978）来的物理有机化学文献中摘选出来的。参考文献按编号在全书后面给出。这类问题可作为入门的向导，以便读者不致陷入大量研究论文中而不得要领。一般来说，这类内容对研究工作者比对学生更为有用。

约瑟夫 B. 兰伯特
于伊利诺斯（州）. 爱文斯顿

1978年6月

目 录

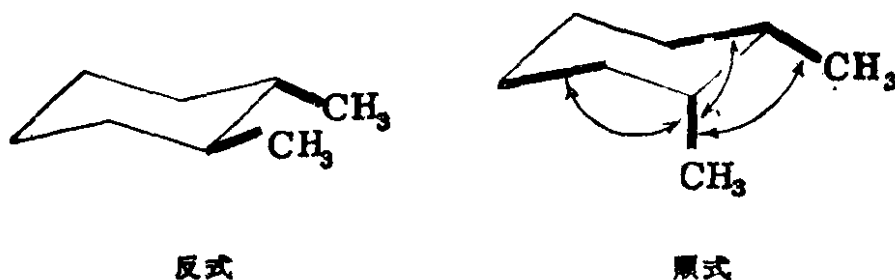
序	IV
第一章 构型和构象分析	1
第二章 有机热化学	25
第三章 平衡溶剂效应和同位素效应	36
第四章 平衡电子效应	52
第五章 离子平衡	69
第六章 动力学引论	81
第七章 动力学同位素效应	105
第八章 动力学溶剂效应	128
第九章 动力学电子效应和空间效应	146
第十章 均相催化	178
第十一章 分子轨道对称性	206
本书中使用的单位换算表	226
参考文献	227

第一章 构型和构象分析

1.^[1] 根据分子中歪扭丁烷相互作用的数目来计算顺式和反式十氢化萘的焓差。已知每个歪扭作用的 $\Delta H^\circ = 0.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解答

为讨论十氢化萘问题，先分析一个简单分子的模型，例如 1, 2-二甲基环己烷分子

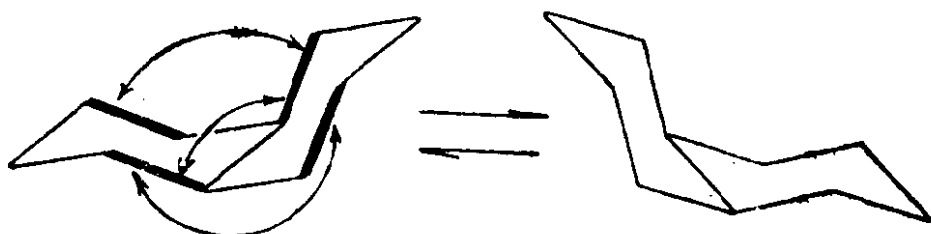


反式结构中两个甲基之间只有一个歪扭作用，而顺式构型中则有三个，在两个甲基间有一个，直立甲基与环内歪扭键（黑线）间各有一个。这两种结构中按歪扭键计算所得的焓差大约是 $1.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

现在讨论十氢化萘，在反式结构中，一个环与另一个环之间是没有歪扭作用的，就哪一个环来说都不能认为有歪扭作用的效应，因为有两种不同形式的歪扭作用存在，它们的个数相等而相互抵消，结果无能量差别。在顺式十氢化萘分子中有三个歪扭作用，如下图所示。即在右边环的直立键和左边环的每个歪扭键之间各有一个（共三个），左边环的直



反式十氢化萘



顺式十氢化萘

立键（旋转一下纸面即可看出，键的确是直立的）和右边环的歪扭键之间各有一个（共三个）；但后三个与前三个是同一作用，不应重复计算两次，所以在顺式十氢化萘中总共有三个歪扭正丁烷的作用。由此可知，顺-反十氢化萘的焓差大约是 $2.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。应该指出，反式十氢化萘是完全刚性的，而顺式十氢化萘可以进行双环转换。

2. ⁽²⁾ (1) 按纽曼 (Newman) 投影方式，画出正丁烷、2-甲基丁烷、和 2, 3-二甲基丁烷的稳定构象。求出构象体之间的歪扭作用相差多少？

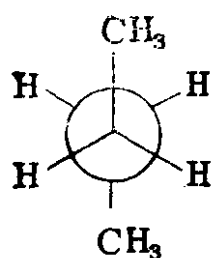
(2) 两种构象体之间的焓差是

正丁烷	$966 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$
2-甲基丁烷	$809 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$
2, 3-二甲基丁烷	$54 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$

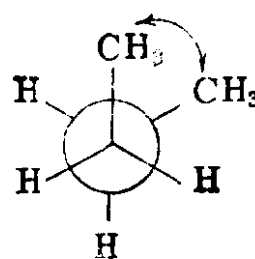
这些数据与在(1)中算出的相符，试用结构进行推理说明。

解答

(1) 正丁烷的稳定构象，



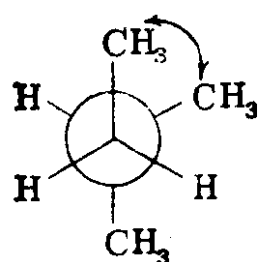
相互作用数 = 0



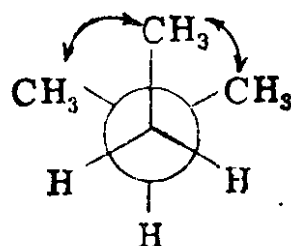
相互作用数 = 1

相互作用数之差 = 1

2-甲基丁烷的稳定构象:



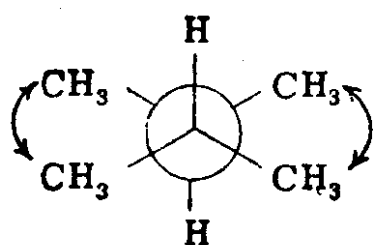
相互作用数 = 1



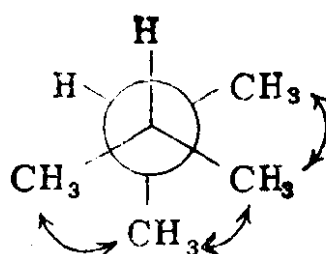
相互作用数 = 2

相互作用数之差 = 1

2,3-二甲基丁烷的稳定构象:



相互作用数 = 2



相互作用数 = 3

相互作用数之差 = 1

从上面的计算看出，每个分子的构象体之间相着一个歪扭作用。

(2) (A) 代表正丁烷

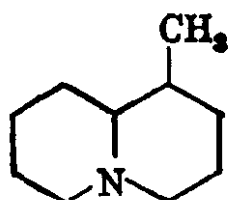
(B) 代表 2-甲基丁烷

(C) 代表 2,3-二甲基丁烷

很明显，对于高度拥挤的系统，不能简单地看歪扭丁烷相互作用的数目相差多少，因为在这三个系统中，每个歪扭丁烷的 ΔH 是不相同的，在(C)中 ΔH 特别低。这表示(C)中必定有能使张力减小的某种结构因素在改变。很可能就是扭力角(C—C—C—C)和键角(C—C—C)的改变。在正丁烷的歪扭式(右图)中，甲基和甲基的扭力角是 66° ，不是 60° ；而 $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2$ 的键角是 113.3° ，与反式中的 111.9° 相近。于是正丁烷两个歪扭甲基碳之间的距离是 $3.158 \text{ \AA}$ 。在2-甲基丁烷(B)的不对称式(左图)中也会发生类似情况。反式甲基和甲基间的歪扭角是 186.6° ，而不是 180° ，而C1—C2—C3价键角是 115° (没有把C4甲基引入C3上时，C2—C3—C4的角不能张开)，使得歪扭甲基间距离为 $3.122 \text{ \AA}$ 。在(B)的对称式(右图)中不可能存在扭力调整，因为无论向哪个方向转动，歪扭甲基都会互相排斥。C1—C2—C3价键角并不扭曲，结果使歪扭甲基间的距离为 $3.143 \text{ \AA}$ 。因为两个歪扭丁烷相互作用的抵消，使C2—C3—C4张开的角度特别大。在2,3-二甲基丁烷的 C_{2h} 群(左图)中，扭力角和价键角都不发生歪扭，若发生歪扭就会把邻位或偕位甲基推在一起(C1—C2—C3—C4是 180° ，C1—C2—C3是 112°)，结果使歪扭甲基间的距离特别短，为 $3.073 \text{ \AA}$ 。在2,3-二甲基丁烷的 C_2 群(右图)中，扭力的调整使两个歪扭作用改善，一个歪扭作用加重，由于C1—C2—C3—C4

扭力角张开到 70.6° ，所以净的结果是减轻的。虽然两个偕甲基有些靠近了，但键角张开到 113.6° 使两个歪扭丁烷相互作用减轻，结果使歪扭甲基间的距离是 3.119 和 $3.148 \text{ \AA}$ 。在 C_{2h} 群中是不存在张力解除因素的；在 C_2 群中有扭力角和价键角的调整因素，这可以抵消它多一个歪扭丁烷的作用，结果使两个群几乎有相等的能量。这个例子说明只计算歪扭丁烷相互作用而不考虑到别的歪扭作用将是错误的。虽然，这种解释利用了文献中的定量数据，但由定性的推理也同样能得出这个结论。

3.^[8](1) 写出 1-甲基喹嗪啉全部可能的构象式(略去其中的对映异构体)。

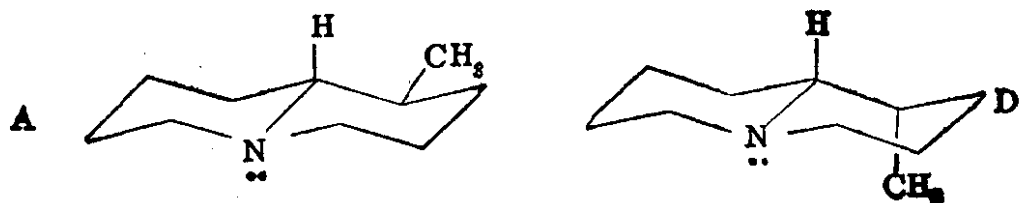


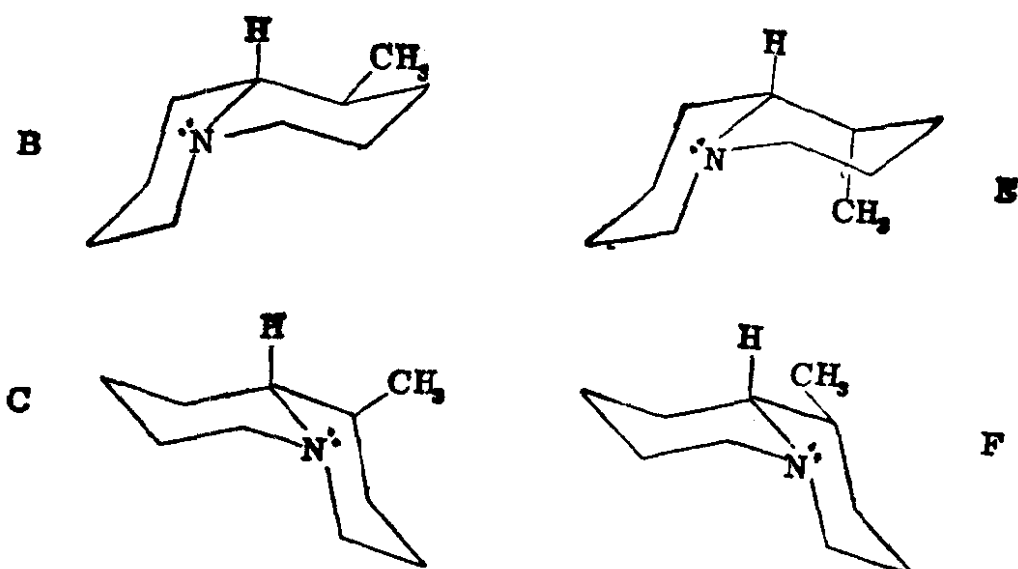
(2) 哪种构象式之间在键不破裂的情况下可以相互转变？注意，环的翻转和氮的倒置都是能够发生的(与 1-甲基十氢化萘相对照)。

(3) 计算(1)中每种结构的歪扭丁烷相互作用数，在能相互转化的一组构象式中，有利于形成哪一种(哪一些)构象式？

解答

(1) 构象式可以写出下列六种：

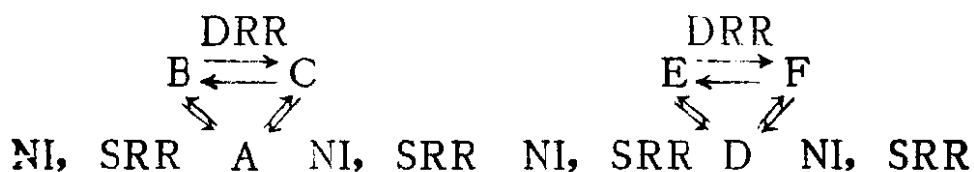




在 1-甲基喹嗉啉的全部构象式中，有两种结构关系是可以变的，一种是分子内两个环可按顺式或反式耦合而成不同的立体异构体；另一种则由于 1-甲基所处的位置不同（直立的或平伏的）而形成不同的构象体。对于反式耦合，甲基既可以是平伏的（A），也可以是直立的（D），在 A 和 D 中桥头质子都是直立的。有四种顺式耦合的结构：B、C、E 和 F。甲基是平伏的有两种构象式，其中构象式 B 的桥头质子相对被甲基取代的环是直立的（相对未被甲基取代的环是平伏的）；而另一种构象式 F 的桥头质子相对有甲基的环是平伏的（相对没有甲基的环是直立的）。甲基是直立的也有两种构象式，其中构象式 C 的桥头质子相对被甲基取代的环是平伏的（对没有甲基的环则是直立的）；而另一种构象式 E 的桥头质子相对被甲基取代的环是直立的（对未被甲基取代的环是平伏的）。假如从图中看得不太清楚，那么应该用分子模型来证实这些立体关系。

（2）通过双环翻转（DRR）可以使一种顺式构象体和另一种顺式构象互变。通过氮的倒置（NI）和单环翻转

(SRR) 可以使顺式结构与反式结构互变。这样 B 式和 C 式通过翻转可以相互转化, E 式和 F 式也是如此。氮倒置能把 A 式变为 B 式或 C 式, 或把 D 式变成 E 和 F 式。在这里不考虑手性有两个构型组 (A、B、C 和 D、E、F)。



(3) 计算结果如下:

构型式	歪扭丁烷相互作用数
A	1
B	4
C	6
D	3
E	6
F	4

为了算出歪扭丁烷的相互作用数, 下述四种考虑都是重要的, 即

① 直立的 1-甲基与所连接环的相互作用 (C、D、E 中各有两个);

② 甲基与另一个环中歪扭键的相互作用 (每一种构象各有一个);

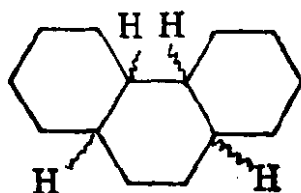
③ 对着氮的直立键与另一个环中的歪扭键的相互作用 (B、C、E、F 式各有两个);

④ 桥头碳上的直立键与另一个环中的歪扭键的相互作用 (在 B、C、E 和 F 中各有两个这种相互作用, 但其中之一在③的每种情况中算过了)。

在 $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$ 组中, 显然有利于 A。在 $D \rightleftharpoons E \rightleftharpoons F$

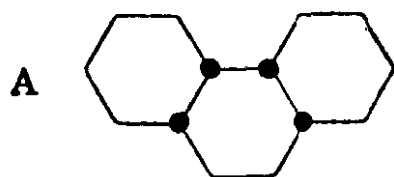
F组中，显然偏向于D，F的含量可能也相当大。

4.⁽⁴⁾画出全氢化菲（菲烷）的全部非对映（立体）异构物，并近似估计它们的相对稳定性

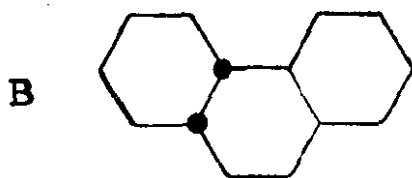


解答

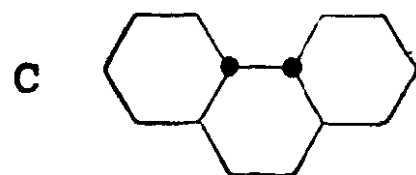
对于多环系统，我们可以先把非对映异构体展开成平面投影式，将头环连接的立体特征（顺式(cis)或反式(trans)）和底环的相对立体特征（顺式(syn)或反式(anti)）之间全部可能的组合描绘出来，这样共有六种可能性，即两头环的连接为顺式，底环呈顺或反式两种；两头环的连接为反式，底环呈顺或反式两种；一头环为顺式，另一头为反式，底环呈顺或反式两种。即：



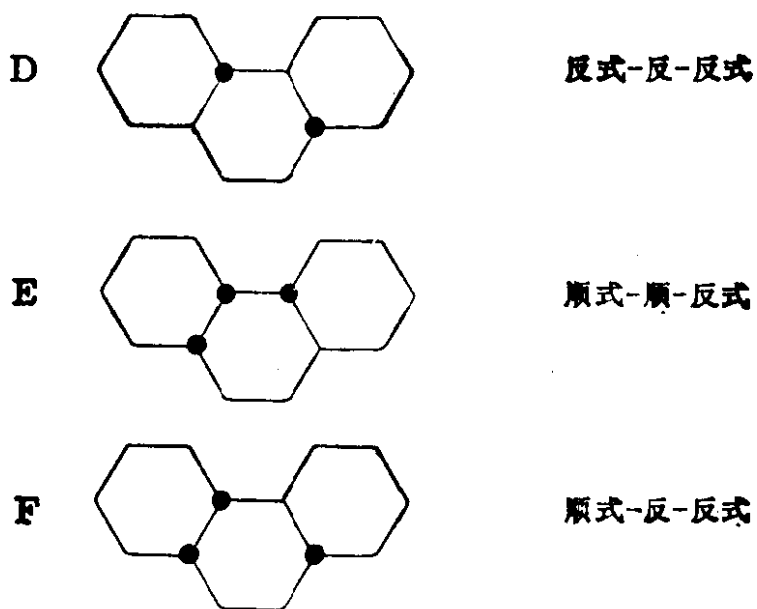
顺式-顺-顺式



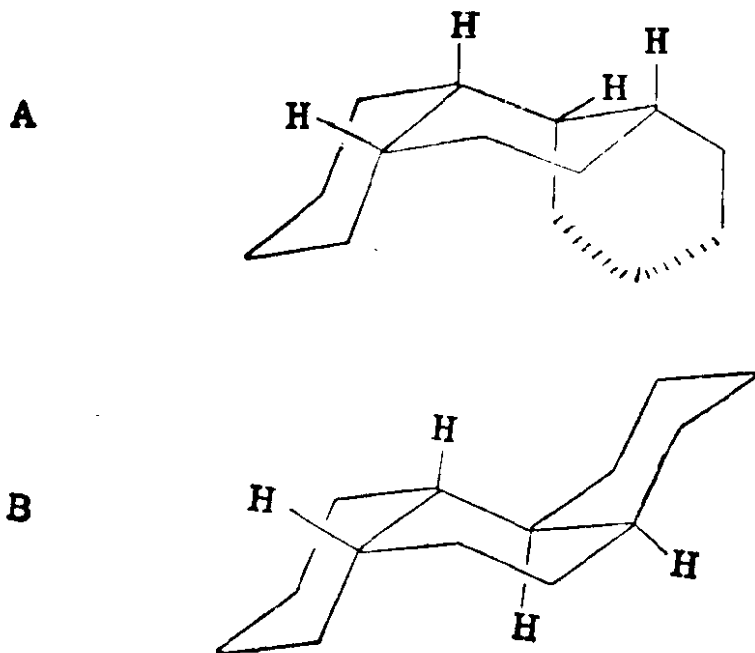
顺式-反-顺式



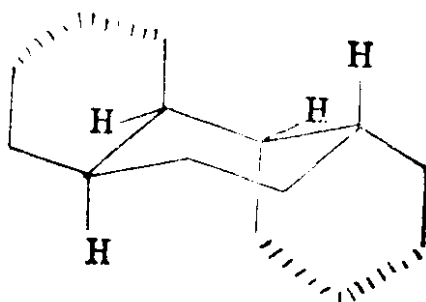
反式-顺-反式



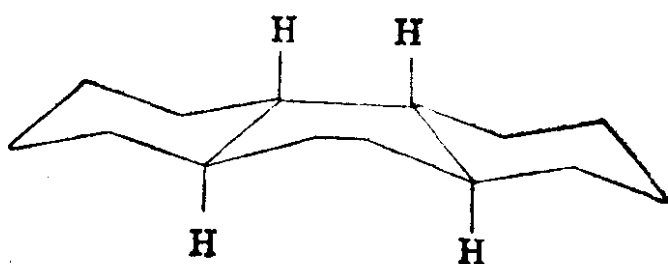
很显然 A 和 C 是内消旋的（非手性的），而 B、E 和 F 是手性的。但单用平面投影的方法可能使某些非对映立体异构体被忽略，所以现在必须把各环的平面结构图转换为三度空间的立体结构图，结果如下：



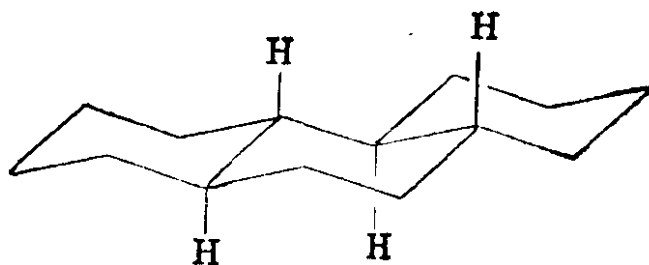
B'



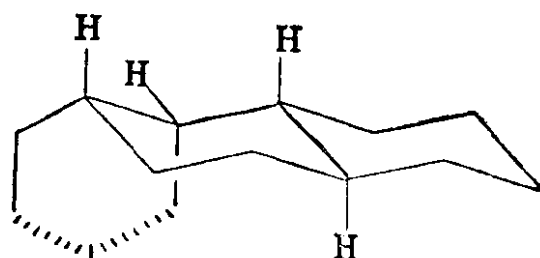
C



D



E



F

