

0 绪 论

0.1 有机化合物与有机化学

有机化合物即碳化合物或碳氢化合物及其衍生物。

有机化学是研究有机化合物来源、制备、结构、性能、应用以及有关理论和方法的科学。

现代有机化学是建立在有机结构理论基础上的—门科学。现代有机化学的分支学科主要有物理有机化学、有机合成化学、有机分析化学、天然产物化学、生物有机化学、元素及金属有机化学等。

0.1.1 物理有机化学(Physical Organic Chemistry)

物理有机化学是物理化学和有机化学相结合而发展起来的一门学科。物理有机化学利用物理学和物理化学的理论及方法,研究有机分子的内在性质和相互作用,探讨有机反应的全部过程。其研究内容贯穿于有机化学的各个分支,如金属有机化学、元素有机化学、有机光化学、有机电化学等,同时它也与其他以有机化学为基础的学科密切相关,如生物化学、药物化学、高分子化学等都离不开物理有机化学。有机化学可概括为有机合成化学和物理有机化学两大主要内容,两者相辅相成,后者为前者提供必不可少的理论指导,前者的迅速发展又对后者提出新的要求,促使其不断完善深入。

物理有机化学的基本任务是从某一有机化学反应所包含化合物的基本物理性质来解释引起这一化学变化的原因或者驱动力,以及决定这种化学变化速度的各种因素,物理有机化学以研究有机化学反应的详细历程来实现上述两个目的。

0.1.2 有机合成化学(Organic Synthesis Chemistry)

有机合成化学是研究用人工方法合成、制备有机化合物的理论和方法的科学。虽然许多有机化合物可以从天然物质中提取和分离出来,但是从天然物质中提取有机化合物是有限的。有些药物如从天然物质中分离是非常昂贵的。所以现在医药工业大都采用人工合成的方法生产药物。

有机合成化学家在了解天然产物的化学结构后,可以用人工方法复制这种结构,用以验证这种结构是否可以满足人们更多的需要,并且还可以根据人们的需要改造这种结构或是创造出全新的物质。有机合成是一种有创造力的战略过程。

0.1.3 有机分析化学(Organic Analytical Chemistry)

有机化合物的分离分析和结构测定是人们从分子水平上认识物质世界的基本手段。20世纪50年代以来化学家已不再仅仅依靠经典的萃取、结晶或分离的方法来实现分离和分析。目前各种层析技术以至近年的各种高效液相色谱、手性色谱技术、毛细管电泳技术已成为有机

化学实验室的常规手段,并进而有可能处置微量、复杂体系以及光学异构体的分析。分离分析的样品量可以少至毫克乃至微克,检出的灵敏度可达百万分之一到十亿分之一甚至更高。利用带有傅里叶变换的红外光谱仪和核磁共振仪,新的解析电离质谱技术以及各种色谱-质谱联用技术使一般有机化合物的结构问题已很少难倒有机化学家,而且即使在获得样品量极其有限的情况下,有机分析化学家也能给出确切的结构信息。

0.1.4 天然产物化学(Chemistry of Natural Products)

天然产物专指从动物、植物和海洋生物及微生物体内分离出来的生物次生代谢产物以及生物体内源性生理活性化合物。

天然产物化学是以各类生物为研究对象,以有机化学为基础,以化学和物理方法为手段,研究天然产物的提取、分离、结构、功能、化学合成、化学修饰和用途的一门科学。目的是希望从生物资源中获得防治严重危害人类健康的疾病的药物、医用及农用抗菌素,开发高效低毒农药以及植物生长激素和其他具有经济价值的物质。

0.1.5 生物有机化学(Bio-Organic Chemistry)

生物有机化学就是用化学分离、结构鉴定、反应动力学和反应机理测定以及合成等化学理论与方法来研究核酸、蛋白质、多糖及参与生命过程并维持生命机器正常运转的各种生物高分子与有机分子的学科。它是在分子水平上深入认识生命现象和生命过程的基础。

0.1.6 元素及金属有机化学(Element and Metal Organic Compounds Chemistry)

为数众多的类金属(硼、硅、磷、砷等)、主族金属、过渡金属以及镧系、锕系金属与有机基团相键合所形成的化合物称为元素及金属有机化合物。元素及金属有机化合物是无机物与有机物融合而成的第三大类物质;它们主要由人工合成而得。元素及金属有机化学是研究元素及金属有机化合物的合成、结构、性质及化学反应的科学,是一门跨越在无机化学与有机化学之间的新兴学科。

0.1.7 有机化学中的一些重要应用研究

(1) 精细化工 精细化工是精细有机合成产品和精细化学工业的统称。实际上,它包括有机化学许多重要的应用领域,如药物、农药、香料、染料、助剂等。它是在近代有机合成基础上发展起来的,包括了各种化学催化、新合成技术和高效分离提纯技术等。

① 石油化工的深度加工和副产物的综合利用:该领域是精细化工产品的原料基础,其中 C_2 、 C_3 烃是比较重要的发展领域之一。

② 药物化学:天然产物化学、有机合成和生物有机化学的发展大部分与药物化学有密切的联系,酶抑制剂与受体拮抗剂的研究成为寻找新型药物的先导。药物构效关系的研究实际上是有机化合物的生物活性与其化学结构间依赖关系的规律研究,为指导新药合成、提高新药研究成功率提供了重要基础。

③ 染料化学:染料化学特别注意化学结构和性能之间的关系与分子设计研究,重视开发有机光电材料中的染料、有机非线性光学材料中的染料、电荷转移络合染料、医学和生化用的染料等新型染料。

④农药化学:农药化学着重于建立新型高效低毒农药的创制体系以发展我国自己的新农药。新农药创制工作的启动将带动分子设计、有机合成、立体化学、构效关系等研究水平的提高。昆虫信息素化学也是其迅速发展的领域之一。

⑤香料化学:香料化学利用现代分离和分析手段加深对天然产物中香料成分的认识,利用计算机辅助技术加强分子结构和感官性能关系方面的研究以及系统深入研究香料化学的重要反应,特别是高区域选择性和高立体选择性合成反应等,以开发新的香料品种,为合成香料提供新的目标分子,并通过构效关系创造出完全新型的香料。

(2) 有机光电材料 有机光电材料包括有机导体、有机超导体、导电高聚物、有机与高分子非线性光学材料、有机铁磁体、有机半导体、光导体、液晶、纳米材料和分子器件等的合成与结构性能关系研究。

(3) 生命过程的探究及其成果应用 研究生物分子的结构、生物分子的合成与降解都需要有机化学的理论和方法,生物化学中的许多问题都可以用有机化学的语言来理解。例如,DNA 中的电子转移过程对认识 DNA 氧化性损伤的机理和 DNA 微电子器件的设计都有重要的意义,是后基因组时代的一项重要工作。又如,酶催化机理的研究、酶模拟、光合作用模拟等早已是有机化学家涉足的重要领域。化学生物学要研究的核心问题是化学小分子与生物大分子的相互作用。要进行一个好的化学生物学研究,除了分子生物学的知识,有机合成化学和物理有机化学的理论和方法是必不可少的。

0.2 物理有机化学及其研究内容

物理有机化学是用物理化学的方法研究有机化合物的结构和性质关系及有机化学反应原理的学科,是有机化学的理论基础,是有机化学新概念、新思想的源泉。它和有机合成化学一起构成有机化学的两大支柱。

有机化合物结构与性质的关系是物理有机化学的基本研究内容之一。早期根据电子理论提出的取代基的诱导效应和共轭效应概念已推广到了整个有机化学领域,成功地解释了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问题。休克尔(Hückel)提出的芳香性 $4n+2$ 规则为芳香族化合物的研究奠定了理论基础,迄今仍是物理有机化学研究中的基本定则之一。20 世纪 40 年代出现的空间效应概念,使人们对有机化学反应的认识更加深入,随之发展起来的构象分析已形成系统理论,确立了立体化学在有机反应中的地位并使之与反应过程密切关联构成了动态立体化学。布朗斯特(Brönsted)和哈密特(Hammett)提出的线性自由能关系,使有机化学理论向定量方向迈出了有意义的一步,相关分析方法已不仅仅限于处理反应活性的取代基效应,而且广泛用于研究溶剂效应、各种波谱参数及生物化学和药物化学中的结构与性能的关系问题。环境效应的概念在 20 世纪 60 年代开始引起广泛注意,其中对离子型物种的溶剂化问题的研究进展,直接促成了 20 世纪 70 年代的有机反应相转移催化技术的诞生和推广,目前对有关溶剂效应的定量研究已提出了数十种表征溶剂极性和其他性质的经验参数,以及它们对反应速率、平衡和波谱性质等方面的相互关系。近年来的主客体化学亦是环境效应研究的另一重要方面,这一研究直接与生命过程的模拟相关联,具有重要的意义。

有机反应机理是物理有机化学的另一基本研究内容,其目的在于详细了解和探讨有机反应的本质,对反应结果进行解释和预测。这一方面的工作重点集中在反应活性中间体的鉴定

考察和过渡态结构的说明上。1900年,刚伯格(Gomberg)发现三苯甲基自由基,标志着反应中间体研究的开端。1901年罗瑞斯(Norris)和克哈曼(Kehrmann)分别独立地发现了溶液中稳定的三苯甲基碳正离子。1903年布切勒(Buchner)和黑地格(Hediger)提出在苯和重氮乙酸乙酯的反应中可能涉及卡宾中间体。1907年克拉克(Clake)和莱普瑞斯(Lapworth)提出了在安息香缩合反应中可能包含碳负离子中间体。这说明在有机化学发展的早期,有机化学家已经证明或假设了几个最主要的有机中间体的存在。目前已发现的活性中间体物种有自由基、碳负离子、碳正离子、离子游离基、卡宾、芳炔、内鎓盐等以及许多非碳活性中心的有机中间体。人们根据中间体的不同,常将它们进一步划分为专一的研究内容,如自由基化学、碳负离子化学、碳正离子化学及卡宾化学等。这些活泼中间体的发展和研究对有机合成化学不仅起到了极大的推动作用,而且产生了深远的影响。自由基反应的研究促进了高分子工业的飞速发展。碳正离子和碳负离子反应的研究结果在许多重要的工业生产过程,诸如石油精炼、烯烃聚合、芳香族化合物的取代以及酸碱盐催化反应中都得到了应用。此外,有关反应活性中间体的研究使化学键理论更加充实丰富,也为新型有机化合物的合成设计提供了科学基础。可以说,这些有机反应活性中间体的发展和研究是有机化学得以从纯粹的实验科学向具有系统理论的完善科学过渡的转折点。20世纪二三十年代形成和发展起来的过渡态和活化络合物理论在有机反应机理的研究中仍然占有重要地位,尤其是在各种协同反应的研究中,过渡态理论被广泛地应用于解释反应过程。Woodward-Hoffman的轨道对称守恒原理是物理有机化学理论研究中的重大突破之一,它成功地把大量实验资料互相联系起来,并通过预测导出许多新有机反应,同时推动了激发态化学反应的研究,发展了有机光化学和化学激发两种方法,建立了能量转移、激发态络合物、猝灭等机理和概念。

对于有机化合物(包括中间态)的结构研究,物理有机化学主要以物理测试方法为主,如各种光谱(IR、UV、NMR)、质谱(MS)、X-射线衍射、电子衍射、元素分析,并伴随化学分析的方法;对于有机反应历程的研究,则主要以动力学和热力学为主,并运用各种分离、鉴定技术,如色谱、旋光、荧光、同位素等。在结构和反应的研究过程中,还结合运用统计学、量子力学及电子计算机技术等。

20世纪80年代以来,物理有机化学研究的对象开始从简单的有机分子和均相溶液中的有机化学反应扩展到包括分子聚集体、生物大分子、材料大分子的结构-性质研究和反应机理研究,以及分子间弱相互作用的研究。物理有机化学已经渗透到几乎所有与有机化学相关的领域。正如克索维(Kosower)和侯克(Houk)指出的那样,“物理有机化学属于整个化学”,“大部分有机化学和生物化学问题可以用物理有机化学的语言来理解”。布瑞思(Breslow)更进一步指出:“物理有机化学是化学中涉及最广的分支学科。它不仅有它自己的研究方法,也利用全部物理化学的研究方法来进行研究工作。它利用全部有机合成化学的方法设计和合成新的分子并研究其性质。它既考虑生物化学中的问题,也考虑与材料科学和电子学有关的固体的性质。它运用各种分析化学方法进行研究工作,也为分析化学设计新的方法和技术。它越来越多地利用计算机,采用量子化学和分子力学方法解释和预言实验结果。物理有机化学最主要的产品是理论、思想和对化学现象的阐明。这些理论和思想也可能导致新方法和实际应用,但新思想和新概念是其核心。”物理有机化学的研究涉及结构-活性定量关系、有机反应中间体、反应动力学、反应机理、理论有机化学、有机光化学、金属有机化学、生物化学和超分子化学等广泛的领域。

0.3 物理有机化学的发展

0.3.1 由宏观观测向微观观测发展

物理有机化学是用物理和物理化学的概念、理论和方法把有机化合物的物理性能、化学性能和光谱性能的变化与分子结构的变化联系起来,它能弄清由反应物变为产物的详细途径,也就是说,它能弄清有哪些瞬态物质产生,分子结构的中间态是什么,并能测定出如溶剂环境、催化剂、温度、pH 值等对反应途径的影响,它提供的理论基础可用于预言一些尚未知晓的物质的性能及可能的合成途径。反应中发生的断键和成键,大约在 10^{-13} s 的数量级,因此微观的测量技术对了解反应的中间态及变化很重要。时间分辨技术(时间分辨电子光谱、红外光谱和拉曼光谱、NMR、ESR、X 射线衍射)的发展和普及为研究化学反应的全过程提供了手段。

近 20 年来,协同-非协同反应、离子-非离子型反应、基态-激发态反应以及电子转移反应是这方面的研究热点。新反应的研究和新物理检测方法的发展推动了活性中间体的研究,其中自由基、碳正离子、碳负离子、叶立德、卡宾以及类卡宾的研究既有理论价值又有实际意义。

0.3.2 由静态立体化学向动态立体化学的发展

静态立体化学描述处于未反应状态的分子立体结构及其与物理性质的关系等。如果研究分子的立体结构对分子化学性质的影响,诸如化学键的断裂、生成以及进攻试剂的进攻方向和离去基团的取向等,则属于动态立体化学讨论的范围。立体化学可分为静态立体化学和动态立体化学两部分。静态立体化学描述处于反应状态的分子立体结构及其与物理性质的关系等。动态立体化学则研究分子的立体结构对分子化学性质的影响。诸如化学键的断裂、生成以及进攻试剂的进攻方向和离去基团的取向等。因此,研究立体结构对分子化学性质的影响,并使化学反应按照特定的立体途径进行,是研究反应机理最广泛的方法之一。研究反应过程中,分子构象形态变化的“构象分析”是重要的课题之一。立体电子效应是近年来一个新的研究热点,它涉及分子轨道相互作用的电子效应所引起的特定立体取向对分子结构与反应活性的影响,其发展前景有待开拓。

0.3.3 计算化学的方法与量子化学的应用

量子化学的发展使更多有机化学问题,诸如分子的大小、形状、电荷分布、电磁和热稳定性、基态和过渡态能量以及激发态的性质等,都可以运用计算的方法(特别是电子计算机的发展)更精确地加以描述。随着计算机技术的飞速发展和新的计算方法的产生,目前已经可以对相当复杂的生物分子进行量子化学从头计算(ab initio)及对纳米级的分子聚集体进行分子模拟。分子模拟已经在药物分子设计中发挥了重要作用。量子化学、分子力学、Monte-Carlo 方法、结构-性质定量关系(QSPR)、结构-活性定量关系(QSAR)等方法在药物化学、化学、生物学、分子聚集体化学、材料化学研究中都将得到进一步的应用。

0.3.4 研究由简单体系向复杂体系延伸

应用物理有机化学的概念和方法,在研究和模拟生命体系与过程中已取得许多可喜的成果,如酶化学、固氮、致癌和抗癌机理、遗传、免疫和生命信息传递过程等的研究正在逐步深入。

随着化学进入复杂体系,尤其是生命体系后,化学就不仅仅是研究分子的成键和断键,也即不仅是离子键和共价键那样的强作用力,而必须考虑这一复杂体系中分子间的弱相互作用力,如范德华力、库仑力、 π - π 堆集和氢键等。虽然它们的作用力较弱,但却由此组装成了分子集集体、分子互补体系和通称的超分子体系。此种体系具有全新的性质或可使通常无法进行的反应得以进行,生物体中最著名的 DNA 双螺旋结构就是由含氮的碱基配对而形成的。高效的酶催化反应和信息的传递也是通过分子聚集体进行的。这样一个分子间互补组装的过程也就是通称的分子识别过程。

生命科学的物理有机化学,包括主-客体化学中的模拟酶催化反应、主体分子提供的微环境可控制反应、主体分子对客体分子的识别作用以及疏水亲脂作用,已发展成为重要的研究领域之一。超分子体系兼有分子识别、分子催化和选择性转运功能。可以相信,关于超分子化学和仿生化学的研究必将推动高选择性合成研究的深入发展。另外,生物化学与分子生物学中的蛋白质、酶、核酸、多糖等的结构与功能研究也将受益于物理有机化学研究的深入发展。

当前,物理有机化学面临新的发展机遇。首先,时间分辨技术(时间分辨的吸收光谱、发射光谱、红外光谱和拉曼光谱,以及时间分辨的 NMR、ESR、X-射线衍射)的发展和普及,为研究有机化学反应的全过程、反应中间体、反应动态学提供了有力的手段。其次,空间分辨技术(各种显微技术)的发展和普及,使单分子化学和超分子化学的研究成为可能,大大地扩展了物理有机化学研究的空间尺度,物理有机化学的研究对象已从简单的有机分子和均相溶液中的有机化学反应扩展到包括生物大分子、材料大分子和分子聚集体中的反应。第三,计算化学在确定分子和分子聚集体的结构、阐明有机化学反应机理方面发挥着越来越重要的作用,计算化学的研究不仅是在验证和解释实验结果,而且可以预测反应的方向。第四,化学正与生命科学、材料科学、能源科学、环境科学等学科交叉融合,给物理有机化学提出了新的课题。显然,在 21 世纪,物理有机化学家们将利用现代高新技术和装备,在分子层次和分子以上层次,在相关学科的前沿交叉领域寻找新的学科生长点,运用自己的理论、方法和概念,研究新问题,发现新规律,对有机化学及相关学科的发展做出更大贡献。

1 有机化学中的价键与分子结构

1.1 键长、键能、偶极矩

(1) 键长、键角 两个原子以共价键结合时两个原子核间的距离为键长(Bond length)。键长有一定的恒定性,如: $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ 键长一般为 $0.109\text{ nm}(10^{-9}\text{ m})$,而 $\text{C}(\text{sp}^2)\text{—H}$ 键长为 0.107 nm , $\text{C}(\text{sp})\text{—H}$ 键长还要短一些,这是由于在 3 种不同的杂化状态中,s 成分所占的比例不同,由于 p 轨道在空间的伸展要比 s 轨道离核更远一些,所以杂化轨道中 p 成分越多,所形成的键的键长也越长。

a—b 或 b—b 键的键长的一半即为 a 或 b 原子的共价半径。a—b 键键长近似值则可从 a 和 b 两个原子的共价半径之和得到。

两个原子互相接近到正好接触时,电子和核间的吸引与电子-电子排斥、核-核排斥达到最佳平衡,吸引力达到最大。此时,两个原子核间的距离即为两个原子的范德华半径(Van Der Waals radius,也称范氏半径)之和。范氏半径是原子未成键时原子核和外沿间的距离,与原子半径不同(见图 1-1)。两个原子之间的距离小于范氏半径之和时就会产生范氏张力,引起排斥。

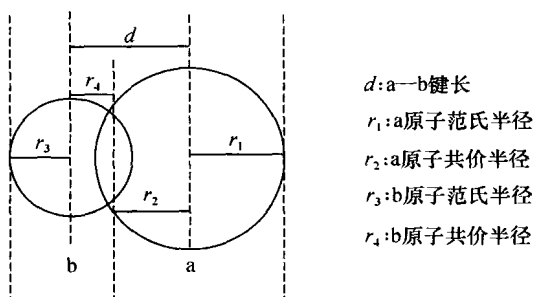


图 1-1 a—b 键中 a 原子的范氏半径 r_1 和共价半径 r_2 ,
b 原子的范氏半径 r_3 和共价半径 r_4 示意图

同一原子上的两个键之间的夹角即为键角(Bond angle)。键角的大小反映出分子的空间结构,键角的大小和原子在分子中的配位数及所连的基团大小有关。分子中的成键共享电子对之间总要尽可能相互分开而达到平衡。孤对电子产生的排斥作用要更大一些。

(2) 键能 将两个用共价键连接起来的原子拆开成原子状态时所需吸收的能量称为键的解离能(Bond dissociation energy),同类型键解离能的平均值为键能。键能反映出两个原子的结合程度,结合越牢固,强度越大,键能也越大。 σ 键的键能比 π 键的键能大得多。如 C—C 键键能约 $350\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,而 $\text{C}=\text{C}$ 键键能约 $610\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右。

化学反应的反应热与键能存在如下关系:

反应热 $\Delta H = \Sigma \text{断裂键键能} - \Sigma \text{生成键键能}$

(3) 电负性、偶极矩和极性、极化 由共价键相结合的两个不同的原子共享一对电子,它们并不均等拥有电荷,导致正负电荷中心并不重合,共价键产生极性(Polarity)。原子核成键价电子吸引能力的相对大小可以用电负性(Electronegativity)来表示,吸引能力越大,电负性也越大(见表 1-1)。原子核越小,具有的正电荷越多,对价电子的吸引也越强。同一元素在不同的氧化态和杂化轨道中的电负性值也有差异。在元素周期表中,越是位于右边的元素电负性越大,同一元素在不同的氧化态和杂化轨道中的电负性值也有差异。在元素周期表中,越是位于右边的元素电负性越大,同一族中越往下的元素吸引电子的能力越弱,因此氟的电负性值最大。一般认为,两种原子的电负性相差在 1.7 以上时可以形成离子键,相差在 0.6 以下时形成共价键,相差在 0.6 到 1.7 之间时形成极性共价键。实际上共价键到离子键的过渡是难以划分区别的。键的极性可用 $\delta+$ 和 $\delta-$ 分别表示部分正电荷和部分负电荷,如 $\text{H}_3\text{C}^{\delta+}-\text{F}^{\delta-}$ 。

表 1-1 几种常见元素的电负性值(Pauling 值)

H(2.1)						
Li(1.0)	Be(1.5)	B(2.0)	C(2.6)	N(3.0)	O(3.5)	F(4.0)
Na(0.9)	Mg(1.2)	Al(1.5)	Si(1.8)	P(2.1)	S(2.5)	Cl(3.0)
K(0.8)	Ca(1.0)					Br(2.8)
						I(2.4)

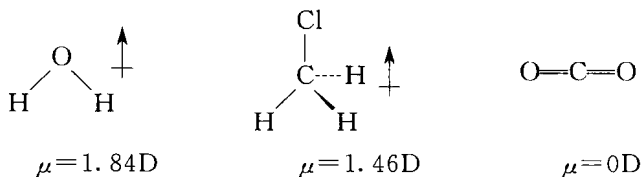
共价键的极性通常是静态下未受外来试剂或电场的作用时就能表现出来的一种属性。另一方面,不论是极性的还是非极性的共价键能在外电场影响下引起键电子云密度的重新分布,从而使极性发生变化,这种性质称为共价键的可极化性(Polarizability)。可极化性与连接键的两个原子的性质密切相关,原子半径大,电负性小,对电子的约束力也小,在外电场作用下就会引起电子云较大程度的偏移,可极化性就大,如 $\text{C}-\text{X}$ (卤素) 键的可极化性大小顺序为 $\text{C}-\text{I} > \text{C}-\text{Br} > \text{C}-\text{Cl}$ 。因为键的可极化性是在外电场存在下产生的,因此这是一种暂时性质,一旦外电场消失,可极化性也就不存在了,键恢复原来的状态。

某些分子的正电中心和负电中心不相重合,这种在空间具有两个大小相等、符号相反的电荷在分子中就构成了一个偶极。偶极可用“ $\rightarrow$ ”表示,大小用偶极矩(Dipole moment),即正(负)电荷中心的电荷值 q 与两个电荷中心的距离 d 的乘积 $\mu (\mu = q \times d)$ 表示,符号则表示偶极矩的方向, $\rightarrow$ 箭头所示是从正电荷到负电荷的方向,偶极矩的大小则反映出分子极性的强弱,其单位为 D(德拜) [$1\text{D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ (库仑·米)]。分子的极性是分子中每个偶极键的极性的向量和(见表 1-2)。有些无极性的分子,其中的化学键是可以有极性的,但它们会相互抵消,如二氧化碳、乙炔等对称的线性分子就是这种情况。因此,键的偶极矩和整个分子的偶极矩在许多情况下是不同的。另外还要注意方向问题, $\text{C}-\text{H}$ 键的偶极矩小于 $\text{C}-\text{O}$ 键,更重要的是它们的方向也相反。某一反应的进行与偶极矩的方向和大小密切相关。

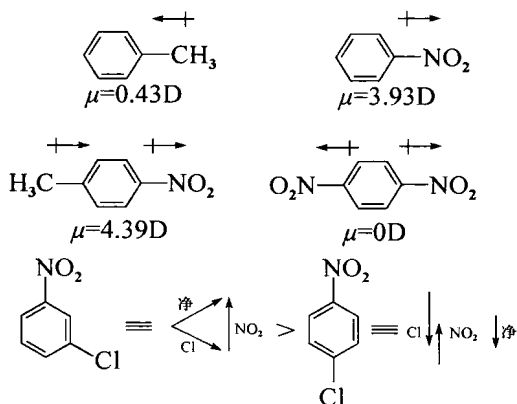
表 1-2 常见键的偶极矩数值(D)

$\text{C}-\text{N}$	$\text{C}-\text{O}$	$\text{C}-\text{F}$	$\text{C}-\text{Cl}$	$\text{C}-\text{Br}$	$\text{C}-\text{I}$	$\text{H}-\text{C}$	$\text{H}-\text{N}$	$\text{H}-\text{O}$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}\equiv\text{N}$
0.22	0.86	1.51	1.56	1.48	1.29	0.30	1.31	1.53	2.40	3.60

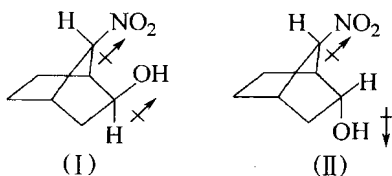
例如:分子偶极矩



例如：



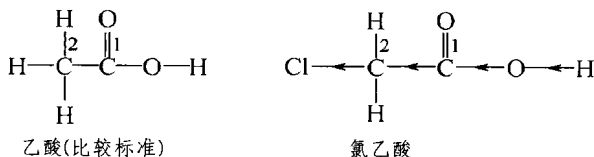
【例 1-1】 判断下列两个化合物的偶极矩大小。



答：两个化合物中主要极性共价键的偶极矩方向如图所示，因化合物(I)两个负电基团指向同一方向，故其具有较大的偶极矩。化合物(II)两个负电基团指向相反方向，故其具有较小的偶极矩。

1.2 诱导效应与场效应

在分子中引入一个原子或原子团后，可使分子中电子云密度分布发生变化，这种变化不仅发生在直接相连部分，而且沿着分子链影响整个分子的电子云密度分布。这种因某一原子或原子团的电负性，而引起分子中 σ 键电子云分布发生变化，进而引起分子性质发生变化的效应叫做诱导效应(Inductive effect, 简称 I 效应)。例如，氯乙酸(ClCH_2COOH)的酸性($\text{p}K_{\text{a}} = 2.85$)比乙酸($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$)的酸性($\text{p}K_{\text{a}} = 4.74$)强，就是由氯原子的诱导效应引起的。现以氯乙酸为例，说明氯原子的诱导效应。

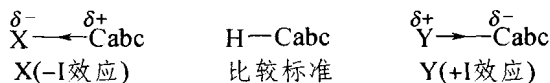


氯原子的电负性(3.0)比氢原子的电负性(2.1)大，吸电子能力比氢原子强，所以在氯乙酸

分子中, Cl—C 键上 σ 电子向 Cl 原子方向“偏移”(“偏移”用 $\leftarrow$ 表示), 使 C2 原子变得带正电性, C2 原子再通过 C1 原子影响 O 原子, 结果在氯乙酸分子中 O—H 键的 σ 电子“偏向”O 原子, 从而有利于氢原子的电离, 酸性增强, 显然, 氯原子的诱导效应是吸电子的 ($-I$ 效应)。对于卤素, 吸电子诱导效应的顺序是: $F > Cl > Br > I$ 。

甲酸 ($H-COOH$) 的酸性 ($pK_a = 3.77$) 比乙酸 (CH_3-COOH) 的酸性 ($pK_a = 4.74$) 强, 说明甲基的诱导效应与氯原子相反, 是推电子的 ($+I$ 效应)。对于烷基, 推电子诱导效应的顺序是: $(CH_3)_3C- > (CH_3)_2CH- > CH_3CH_2- > CH_3-$ 。

在讨论原子或基团的诱导效应方向时, 都以 H 原子作为比较标准。一个原子或基团 X 取代了 $H-Cabc$ 分子中的 H 原子后, 如果 $X-Cabc$ 分子中的 Cabc 部分带了部分正电荷 (常用 δ^+ 表示) 或正电荷增大, 则 X 的诱导效应就是吸电子的 ($-I$ 效应)。相反, 一个原子或基团 Y 取代了 $H-Cabc$ 分子中的 H 原子后, 如果 $Y-Cabc$ 分子的 Cabc 部分带了部分负电荷 (常用 δ^- 表示) 或负电荷增加, 则 Y 的诱导效应就是推电子的 ($+I$ 效应)。



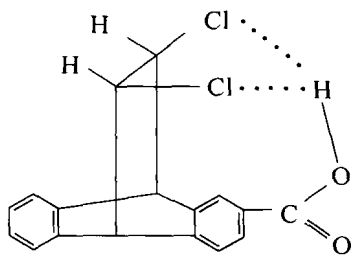
除卤素外, 其他常见的具有吸电子效应 ($-I$ 效应) 的基团有: $-NR_3^+$, $-SR_2^+$, $-NH_3^+$, $-NO_2$, $-SO_2R$, $-CN$, $-COOH$, $-OAr$, $-CO_2R$, $-COR$, $-OH$, $-C \equiv CR$, $-Ar$, $-CH=CR_2$ 等。

除烷基外, 其他常见的推电子基团 ($+I$ 效应) 有 $-O^-$, $-CO_2^-$ 等。

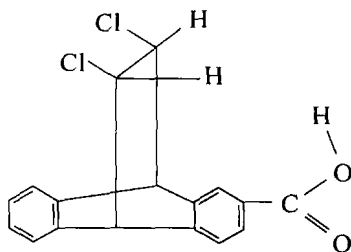
诱导效应可以静电诱导方式沿着分子链由近而远地传递下去, 在分子链上不会出现正负交替现象。而且随着距离增加, 诱导效应明显减弱。

分子中极性基团通过空间电场的相互影响, 使基团的反应性发生变化的现象, 称场效应 (Field effect, 简称 F 效应)。

例如: 下列两个化合物中, 化合物 (II) 的酸性比 (I) 强。



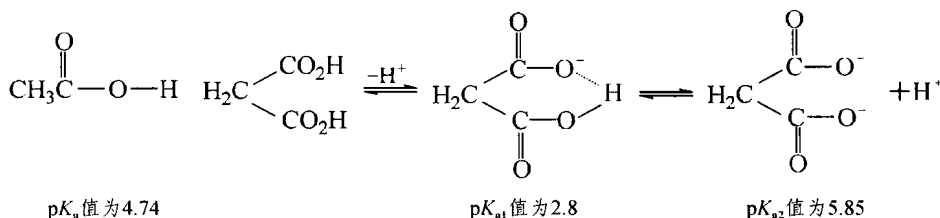
(I)
 $pK_a = 6.07$



(II)
 $pK_a = 5.67$

上述两个异构体中, 其氯原子沿 σ 碳链对 $-COOH$ 的诱导作用是一样的, 因此具有相同的化学键间隔。但由于化合物 (I) 中的两个氯原子与 $-COOH$ 的空间距离比化合物 (II) 中的近, 则降低酸性的场效应应为前者大于后者, 最终导致化合物 (I) 的酸性弱于化合物 (II)。

场效应方向与诱导效应一致时, 两者的作用很难区分, 如丙二酸的 pK_{a1} 值小于 CH_3COOH 的 pK_a 值, 即酸性大于醋酸, 这是由于 $-COOH$ 是吸电子基, 而 pK_a 值明显大于醋酸的 pK_a 值, 这可能是诱导效应和场效应综合影响的结果, 即离解一个质子后的羧基负离子对羧基氢有 $+I$ 效应和 F 效应, 使离解第二个质子较难, 故酸性较小。



1.3 分子轨道理论

分子轨道理论(Molecular orbital theory)是描述共价键形成的一种理论。其要点有以下几条。

①分子中的任何电子可看成是在所有核和其余电子所构成的势场中运动,描述分子中单个电子运动状态的波函数称为分子轨道。

②分子轨道理论以为,分子轨道是由原子轨道线性组合而成的。

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \cdots + c_n\phi_n$$

式中, $c_1, c_2, \cdots, c_n$ 为原子轨道系数; $\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_n$ 为原子轨道; ψ 为分子轨道。一个分子可以有多个分子轨道,其数目等于原子轨道数,每个分子轨道的能量可由式(1-1)计算:

$$E = \int \psi H \psi d\tau \quad (1-1)$$

对于离域 π 键, π 分子轨道是由原子 p_π 轨道线性组合而成的。

分子中含有交替排列的双键和单键(双键数不少于两个)是 π, π -共轭系统。共轭分子中的 π 键不同于介于两个原子之间的定域 π 键,而是 π 电子在多个原子范围内运动的离域 π 键。1931 年休克尔(E. Hückel)提出了处理共轭分子离域 π 键简单而有效的休克尔分子轨道法(Hückel molecular orbital method, HMO)。其基本假定包括:

a. π 电子与 σ 电子是互相独立的, π 电子是在核和 σ 键所形成的分子骨架中运动,将 σ 键和 π 键分开处理;

b. 共轭分子具有相对不变的 σ 键骨架(刚性骨架),只需考虑 π 电子。

分子轨道理论处理离域 π 键,先用组成 π 键的原子轨道线性组合构成分子轨道 ψ ,即

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0 \quad \cdots \quad \frac{\partial E}{\partial c_n} = 0$$

可得久期方程式(1-2):

$$\begin{pmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & \cdots & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \cdots \\ c_n \end{pmatrix} = 0 \quad (1-2)$$

$$\text{其中: } H_{ij} = \int \phi_i \hat{E} \phi_j d\tau, S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau$$

在线性变分法的基础上,Hückel 引入以下近似,即

设库仑积分

$$H_{11} = H_{22} = \cdots = H_{nn} = \alpha$$

交换积分

$$H_{ij} = \begin{cases} \beta (i=j\pm 1) & \text{相连接原子} \\ 0 (i \neq j\pm 1) & \text{不相连接的原子} \end{cases}$$

$$S_{ij} = \begin{cases} 1 (i=j) & \text{同一原子轨道} \\ 0 (i \neq j) & \text{不同原子轨道} \end{cases}$$

用变分法得到行列式(1-3):

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 \cdots 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 \cdots 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & 0 \cdots 0 & 0 \\ \vdots & & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 \cdots \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0 \quad (1-3)$$

令 $x = \frac{\alpha-E}{\beta}$, 代入行列式(1-3)得到久期行列式(1-4):

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 \cdots 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 \cdots 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \cdots 0 & 0 \\ \vdots & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \cdots 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (1-4)$$

分子轨道系数为:

$$\begin{aligned} c_1 x + c_2 &= 0 \\ c_1 + c_2 x + c_3 &= 0 \\ c_2 + c_3 x + c_4 &= 0 \\ &\vdots \\ c_{n-1} + c_n x &= 0 \end{aligned}$$

结合归一化条件, 对每个分子轨道积分, 即:

$$\int \psi^2 d\tau = c_1^2 + c_2^2 + \cdots + c_n^2 = 1$$

这样即可求出各个分子轨道中的原子轨道系数。

原子 r 的 p_z 原子轨道在第 i 个 π 分子轨道中的系数为:

$$c_{ri} = \left(\frac{2}{n+1} \right)^{1/2} \left(\sin \frac{r_i \pi}{n+1} \right)$$

③对应于各分子轨道有一相应的能量。分子的总能量等于被电子占据的分子轨道能量的总和。

例如: 对于符合 $C_n H_{n+2}$ 通式的线型共轭多烯, 化合物的第 i 个 π 分子轨道能级 E_i 为

$$E_i = \alpha + m_i \beta$$

$$m_i = 2 \cos \frac{i\pi}{n+1}, i = 1, 2, \cdots, n$$

式中, n 是共轭链上碳原子的数目。 α 为库仑积分, β 为交换积分, 且均为负数。

当 $n=2$ 时, 即为孤立双键; 成键 π 轨道 ($j=1$) 的能级为: $E = \alpha + m_j \beta = \alpha + 2 \cos j\pi / (n+1)$
 $\beta = \alpha + 2 \cos \pi / 3 \beta = \alpha + \beta$; 两个成键 π 电子的总能量为 $2\alpha + 2\beta$ 。

当 $n=6$ 时, 如 1,3,5-己三烯, 该分子的 6 个 π 电子占据 ψ_1, ψ_2, ψ_3 三个成键轨道, 计算出 π 电子的总能量为 $6\alpha + 6.988\beta$; 这个能量与假定这 6 个电子分别成对占据三个孤立双键的总能量 $6(\alpha + \beta)$ 低 0.988β , 由此可以看出在己三烯中电子是离域的。

④分子中的电子根据 Pauli 原理和 Hund 规则填充到分子轨道上。每个分子轨道上最多能容纳两个电子, 这两个电子自旋必须反平行。对于能量相等的分子轨道, 电子将尽可能占据

不同的轨道,且自旋平行。

以丁二烯为例,说明 HMO 方法。

丁二烯分子中,C 原子以 sp^2 杂化与 C、H 形成 σ 骨架, π 电子的分子轨道为 $\psi_1 \sim \psi_4$,是由 $c_1 \sim c_4$ 原子参与 π 轨道的 p 轨道组成,轨道系数 c_{ij} 为变分参数,能量 E 对参数偏微商可得式(1-5):

$$\begin{pmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} & H_{24} - ES_{24} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} & H_{34} - ES_{34} \\ H_{41} - ES_{41} & H_{42} - ES_{42} & H_{43} - ES_{43} & H_{44} - ES_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = 0 \quad (1-5)$$

令同一原子的库仑积分 $H_{11} = H_{22} = H_{33} = H_{44} = \alpha$

相邻原子的交换积分

$$H_{12} = H_{21} = H_{23} = H_{32} = H_{34} = H_{43} = \beta$$

非相邻原子的交换积分

$$H_{13} = H_{31} = H_{14} = H_{41} = H_{24} = H_{42} = 0$$

相邻原子的重叠积分

$$S_{11} = S_{22} = S_{33} = S_{44} = 1$$

非相邻原子的重叠积分

$$S_{12} = S_{21} = S_{31} = S_{13} = S_{14} = S_{41} = S_{23} = S_{32} = S_{24} = S_{42} = S_{34} = S_{43} = 0$$

上面行列式(1-5)化为式(1-6):

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = 0 \quad (1-6)$$

再用 β 除各项,并令

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

行列式化为式(1-7):

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (1-7)$$

行列式(1-7)可降阶为:

$$\begin{aligned} & x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ x & 1 & 0 \\ 1 & x & 0 \end{vmatrix} \\ &= x(x^3 - 2x) - (x^2 - 1) \\ &= x^4 - 3x^2 + 1 \\ &= 0 \end{aligned}$$

令 $y = x^2$,解方程得

$$y = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}, \quad y_1 = 2.618, \quad y_2 = 0.382$$

由 $x = \pm\sqrt{y}$,得

$$x_1 = -1.62 \text{ 时}, \quad E_1 = \alpha + 1.62\beta$$

$$x_2 = -0.62 \text{ 时}, \quad E_2 = \alpha + 0.62\beta$$

$$x_3 = 0.62 \text{ 时}, \quad E_3 = \alpha - 0.62\beta$$

$$x_4 = 1.62 \text{ 时}, \quad E_4 = \alpha - 1.62\beta$$

β 积分是负值, 所以 $E_1 < E_2 < E_3 < E_4$, 代入久期行列式可求得四组轨道系数 c_1, c_2, c_3, c_4 (有时还要结合分子轨道的正交归一性, 才能求得四组解)。

a. 求组合系数得分子轨道。分别将 $x_1 - x_4$ 代入简化的久期方程, 并利用归一化条件确定四个能级相应的四套组合系数, 丁二烯中 π MO 的具体波函数形式为:

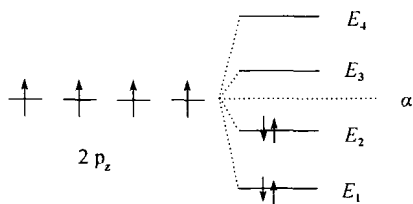
$$\psi_1 = 0.3717\phi_1 + 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 + 0.3717\phi_4$$

$$\psi_2 = 0.6015\phi_1 + 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 - 0.6015\phi_4$$

$$\psi_3 = 0.6015\phi_1 - 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 + 0.6015\phi_4$$

$$\psi_4 = 0.3717\phi_1 - 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 - 0.3717\phi_4$$

b. 能量。由计算给出的能量, 因 β 是负值, 所以 $E_1 < E_2 < E_3 < E_4$ 。四个碳原子的四个 $2p_z$ 电子转入到 ψ_1 和 ψ_2 之中, 称为成键 π 电子, 形成了运动在整个分子骨架上的离域 π 键, 使分子体系的能量降低。



形成离域 π 键的 π 电子的总能量为:

$$\begin{aligned} E_{D\pi} &= 2E_1 + 2E_2 = 2(\alpha + 1.618\beta + \alpha + 0.618\beta) \\ &= 4\alpha + 4.472\beta \end{aligned}$$

离域键键能: 4 个 p_z 电子在形成离域 π 键前后的能量差是离域 π 键的键能:

$$4\alpha - (4\alpha + 4.472\beta) = -4.472\beta$$

离域能: 丁二烯形成离域 π 键, 与形成两个大小 π 键的能量差值为:

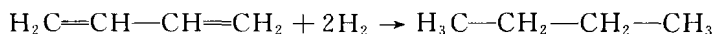
$$\begin{aligned} DE_{\pi} &= \text{大 } \pi \text{ 键键能} - 2 \text{ 个小 } \pi \text{ 键键能} \\ &= -4.472\beta - (-4\beta) = -0.472\beta \end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned} DE_{\pi} &= E_{L\pi} - E_{D\pi} \\ &= 4\alpha + 4\beta - [4\alpha + 4.472\beta] \\ &= -0.472\beta \end{aligned}$$

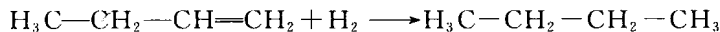
此能量称为离域能, 表明由于形成了共轭体系, 获得额外的键能, 即体系由于离域键的形成比形成两个小 π 键的能量降低了 $|0.472\beta|$, 分子更稳定了。这里需要注意的是: 不要将离域 π 电子的总能量、离域键键能及离域能三者混淆起来。下面我们举例来说明离域能的存在。

丁二烯加氢成丁烷:



$$\Delta H = -236.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

而丁烯加氢成丁烷:



$$\Delta H = -126.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由上表明丁二烯加氢放出的能量小于丁烯加氢所放出能量的两倍,差值为:

$$[-126.8 \times 2 - (-236.8)] = 16.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

当丁二烯中离域 π 键转化为 σ 键时,由于体系已降低了 $|0.732\beta|$ (相当于 $16.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),所以放出的能量必然要少于两个小 π 键转化为 σ 键的能量,差值正是离域能的值。

c. 波函数。丁二烯分子中由四个原子轨道所组成的四个分子轨道的波函数已给出,可用图 1-2 表示,图形的相对大小及位相表示各原子轨道的系数绝对值大小和正负符号 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ 的节点数分别为 0, 1, 2, 3 (未计 π 轨道包含键轴的节面), 节点愈多, 则轨道能量愈高, 根据节点的位置和图形的大小能够推知: ψ_1 的电子密度集中于各碳原子之间, 故对所有碳原子起成键作用, ψ_2 的电子度集中于 $\text{C}_1-\text{C}_2, \text{C}_3-\text{C}_4$ 之间, 故它对这两对碳原子起成键作用。 ψ_3, ψ_4 节点多, 能量高, 作为整体都是反键轨道。丁二烯分子在基态时, 四个电子占据 ψ_1, ψ_2 轨道; ψ_1 中 C_2-C_3 之间的成键作用, 被 ψ_2 中的 C_2-C_3 之间的反键效果部分抵消 (尚有部分成键作用), 因此在 C_1-C_2 和 C_3-C_4 之间成键效果比 C_2-C_3 键大。同时使得 C_2-C_3 的单键比普通单键短一些, 而 $\text{C}_1-\text{C}_2, \text{C}_3-\text{C}_4$ 之间双键要比普通双键长一些。总之由于离域 π 键的生成, 使电荷密度平均化了。也由于在 C_2-C_3 有一定的双键成分, 不能自由旋转, 丁二烯分子有顺、反异构体。

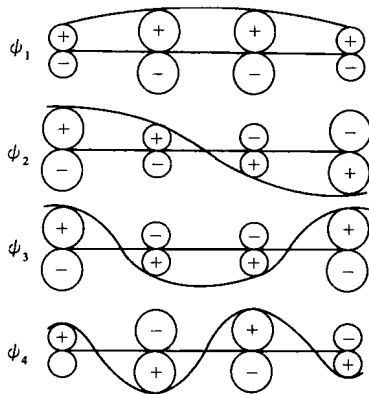


图 1-2 丁二烯 π 分子轨道图形

其他链状共轭分子和环状的共轭分子的处理方法与上述处理方法相类似。

【例 1-2】 写出烯丙体系 (正离子、自由基和负离子) 的分子轨道、能量及分子轨道图形。

解 $\psi_1 = c_{11}\phi_1 + c_{12}\phi_2 + c_{13}\phi_3$

久期方程 (引入 Hückel 假设, 简化之后) 为

$$\left. \begin{aligned} c_1 x + c_2 &= 0 \\ c_1 + c_2 x + c_3 &= 0 \\ c_2 + c_3 x &= 0 \end{aligned} \right\}$$

久期行列式:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

展开

$$x \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - 1 \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & x \end{vmatrix} + 0 = 0$$

$$x(x^2 - 1) - x = 0$$

$$x[(x^2 - 1) - 1] = 0$$

则 $x=0$ 或 $x-2=0$, 即 $x=\pm\sqrt{2}$

因 $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$, 故 $E = \alpha - x\beta$

将三个 x 值先后代入上式可求得三个离域 π 轨道的能级:

$$x_3 = \sqrt{2}, \quad E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

$$\begin{aligned}x_2 &= 0, & E_2 &= \alpha \\x_1 &= -\sqrt{2}, & E_1 &= \alpha + \sqrt{2}\beta\end{aligned}$$

现由 x 值代入久期方程并结合归一化条件:

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$$

求出 c_1, c_2, c_3 , 以 $x = -\sqrt{2}$ 代入, 得

$$\begin{cases} -\sqrt{2}c_1 + c_2 = 0 \\ c_1 - \sqrt{2}c_2 + c_3 = 0 \\ c_2 - \sqrt{2}c_3 = 0 \end{cases}$$

求出一套系数:

$$c_1 = 1/2, c_2 = 1/\sqrt{2}, c_3 = 1/2$$

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3$$

将 $x=0$ 代入, 得另一套系数:

$$c_1 = 1/\sqrt{2}, c_2 = 0, c_3 = -1/\sqrt{2}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_3$$

将 $x=\sqrt{2}$ 代入, 得第三套系数:

$$c_1 = \frac{1}{2}, c_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}, c_3 = \frac{1}{2}$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3$$

从而可以得到烯丙体系的能量及分子轨道图形(如图 1-3)。第一分子轨道无节点, 第二分子轨道有 1 个节点, 第三个分子轨道有 2 个节点。

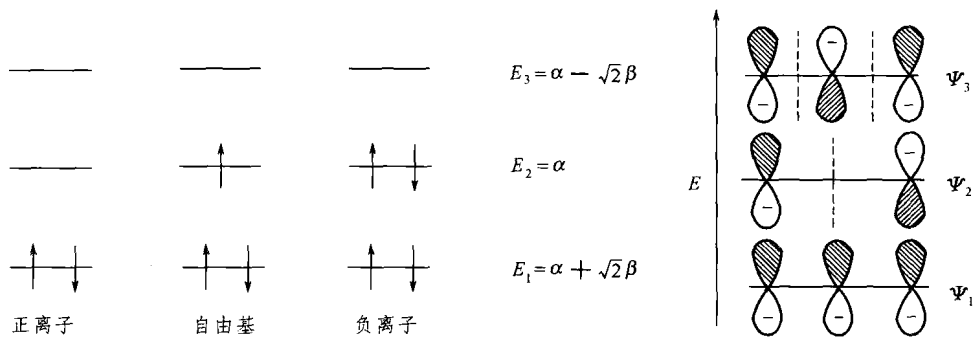


图 1-3 烯丙体系的分子轨道图形

因此烯丙自由基中 $\pi_3^{\cdot}$ 的总能量为:

$$\begin{aligned}2E_1 + E_2 &= 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + \alpha = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta \\ \text{DE 离域能} &= \text{离域 } \pi \text{ 键能量} - \text{小 } \pi \text{ 键能量} \\ &= 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta - [2(\alpha + \beta) + \alpha] \\ &= 2\sqrt{2}\beta - 2\beta\end{aligned}$$

$$= 0.828\beta$$

烯丙基负离子中 π_3^4 的总能量为:

$$2E_1 + 2E_2 = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

烯丙基正离子中 π_3^2 的总能量为:

$$2E_1 = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

π_3^4, π_3^2 的离域能与 π_3^3 相同, 因 π_3^4 比 π_3^3 多一个电子是增加在非键轨道上, 对离域能不起作用, 同样 π_3^2 比 π_3^3 少一个电子也是少在非键轨道上, 所以对离域能也无影响。

分子轨道理论还认为, 原子轨道要组合形成分子轨道, 必须具备能量相近、电子云最大重叠和对称性相同这三个条件。能量相近就是指组成分子轨道的原子轨道的能量应比较接近才能有效, 因为当两个能量相差较大的原子轨道组合成分子轨道时, 成键轨道的能量与能量较低的那个原子轨道能量非常接近, 生成的分子轨道自然也是不够稳定的。电子最大重叠则要求原子轨道在重叠时应有一定的方向, 才能使重叠最大有效, 组成较强的键。如 2 个 p 轨道要么头头重叠, 要么肩肩重叠, 其他方向重叠则是无效或很少有效的。对称性相同实际上是形成化学键最主要的条件。位相相同的原子轨道重叠时才能使核间的电子云密度变大。对称性不同, 即位相不同的原子轨道重叠时反而使核间的电子云密度变小, 自然不能成键。

两个 s 轨道或一个 s 轨道与一个 p 轨道或两个 p 轨道头头重叠形成的键是 σ 键, 此时成键轨道用 σ 表示, 反键轨道则用 σ^* 表示。当两个 p 轨道彼此平行重叠时, 两个原子核间无节面, 形成的键是 π 键, 此时成键轨道用 π 表示, 反键轨道用 π^* 表示, 在两个原子核间有一个节面(见图 1-4)。

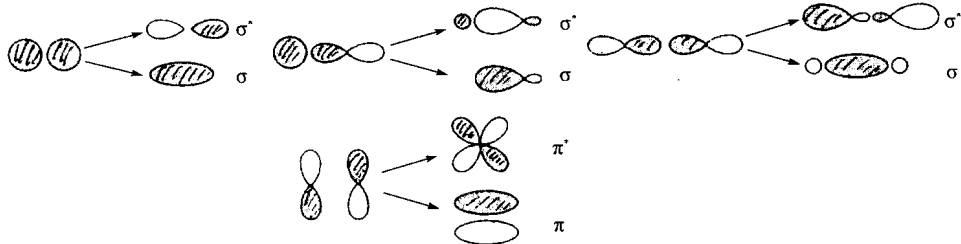


图 1-4 σ, σ^* 和 π, π^* 分子轨道的形成

原子组成分子时, 原子轨道线性组合成分子轨道, n 个原子轨道线性组合成 n 个分子轨道, 即组合前后轨道数不变。组成的分子轨道的能量若低于原子轨道的能量, 则该分子轨道叫做成键轨道; 若高于原子轨道的能量叫做反键轨道; 若等于原子轨道的能量叫做非键轨道。例如: 烯丙基正离子、自由基和负离子, 其成键轨道、反键轨道和非键轨道可表示为如图 1-5 所示。

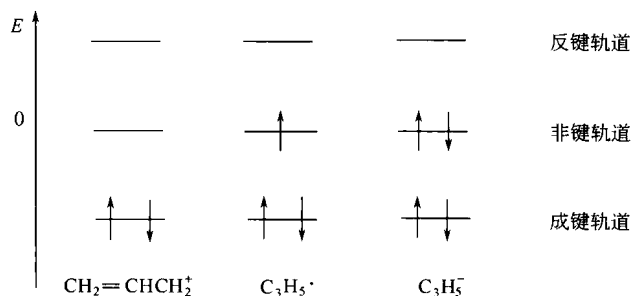


图 1-5 烯丙基正离子、自由基和负离子的分子轨道能级及电子填充情况