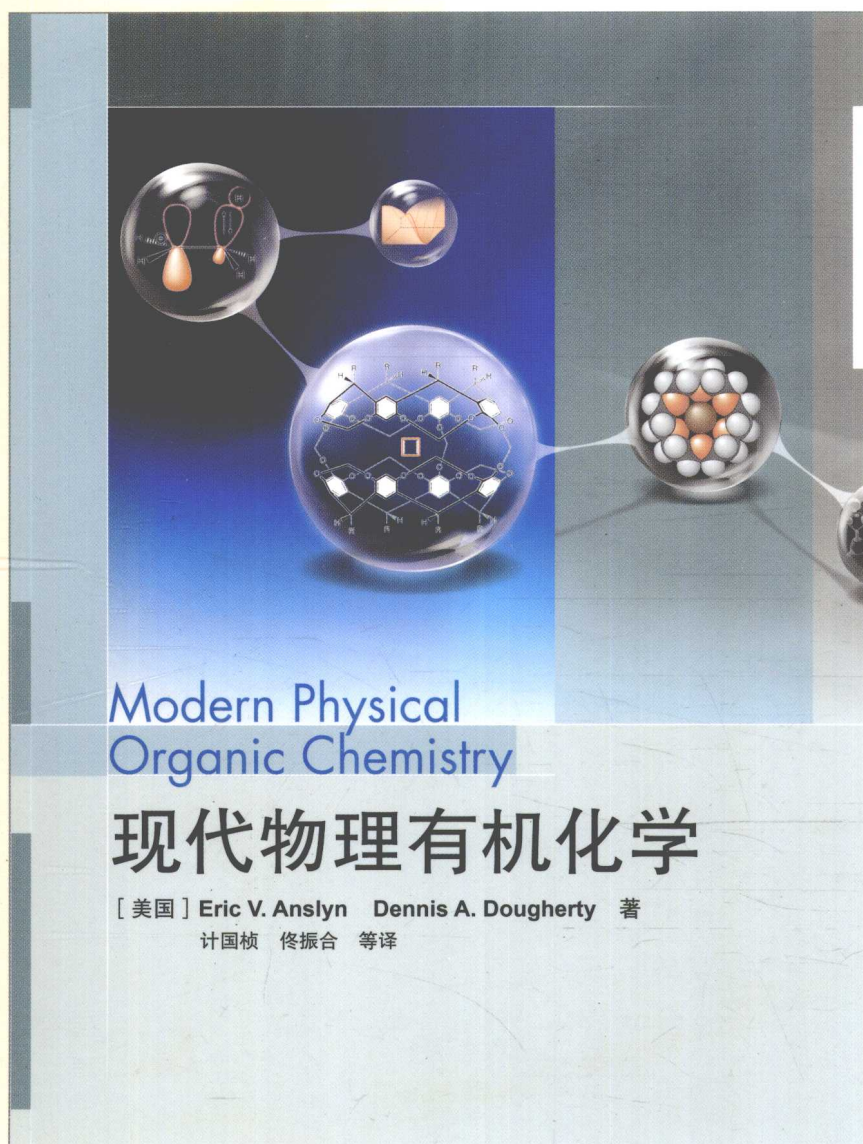


《现代物理有机化学》 习题解答指南

Student Solutions Manual to Accompany



[美国] Michael B. Sponsler Eric V. Anslyn Dennis A. Dougherty 著
计国桢 佟振合 等译



高等教育出版社
Higher Education Press

《现代物理有机化学》

《 Xiandai Wuli Youji Huaxue 》

习题解答指南

Xiti Jieda Zhinan

[美国] Michael B. Sponsler Eric V. Anslyn Dennis A. Dougherty 著

计国桢 佟振合 等译



高等教育出版社·北京

HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容简介

本书为 Anslyn 和 Dougherty 所著《现代物理有机化学》一书各章近 600 道习题的完整解答。作者通过习题的解答,进一步阐明了物理有机化学中的有关概念和方法,并指出解题的技巧,是读者学习物理有机化学的有益工具。作者通过设置“深入探讨”专题,进一步拓展了读者的知识领域,将物理有机化学在当前化学学科前沿领域中的交叉渗透展现在读者面前。

本书可作为有机化学、生物化学、医学、药学和材料科学等专业大学高年级学生和研究生 的教科书,也可供相关专业和领域的研究人员参考。

图字:01-2008-4702 号

Student Solutions Manual to Accompany Modern Physical Organic Chemistry by Michael B. Sponsler, Eric V. Anslyn and Dennis A. Dougherty is published by University Science Books.

Copyright © 2006 by University Science Books

图书在版编目(CIP)数据

《现代物理有机化学》习题解答指南 I(美)斯庞斯勒(Sponsler, M. B.), (美)安斯林(Anslyn, E. V.), (美)多尔蒂(Dougherty, D. A.) 著;计国桢等译. —北京:高等教育出版社,2010.1

书名原文: Student Solutions Manual to Accompany Modern Physical Organic Chemistry

ISBN 978-7-04-027983-2

I. 现… II. ①斯… ②安… ③多… ④计… III. 物理有机化学-解题 IV. O621.16-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 204994 号

策划编辑 柳丽丽 责任编辑 赵熙 封面设计 张楠 责任绘图 尹莉
版式设计 范晓红 责任校对 俞声佳 责任印制 陈伟光

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	咨询电话	400-810-0598
邮政编码	100120	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	http://www.landraco.com
印 刷	涿州市星河印刷有限公司		http://www.landraco.com.cn
		畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	889×1194 1/16	版 次	2010 年 1 月第 1 版
印 张	24	印 次	2010 年 1 月第 1 次印刷
字 数	730 000	定 价	40.00 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究
物料号 27983-00

译者序

在 Anslyn 和 Dougherty 所著《现代物理有机化学》教科书出版的同时, Sponsler 和教科书作者对书中近 600 道习题作了解答, 编写出版了本书。

众所周知, 作为有机化学的理论基础, 物理有机化学的概念和方法被广泛地应用于有机化学和相关学科的研究和实践中。《现代物理有机化学》教科书中所列各个习题, 不仅涉及有机化学领域中的基础问题, 而且涵盖相关学科, 如金属有机化学、材料化学和生物有机化学等前沿领域中的具有挑战性的课题。正确的使用本指南, 将会有助于你学会思维的原则和方法, 运用物理有机化学的概念和方法, 合理地解释观察到的现象, 并用你的知识预测可能发生的现象和设计实验检验你的预测。解答习题是学习阶段中重要的环节, 只有不断地实践, 你的物理有机化学知识才会更为扎实, 解决实际问题的能力才能得以提高。我们希望本书的出版将有助于读者进一步掌握物理有机化学的概念和方法, 对他们的研究及相关的工作起到有益的帮助。

关于本指南的翻译出版, 有如下几点说明:

1. 本书的翻译, 遵循《现代物理有机化学》教科书译者序中所述各原则。
2. 为便于读者使用方便, 本指南将教科书中习题(译稿)加于各题解答之前。
3. 本指南将习题及解答中涉及教科书中的图表、方程, 均插入相关之处, 可以方便读者理解和阅读。
4. 原书中明显有误之处, 我们作了相应的修改。

参加本指南翻译工作的有中国科学院上海有机化学研究所、中国科学院理化技术研究所和中国科学院化学研究所的科研人员, 名单另列。他们在繁忙的研究工作之余, 翻译了本指南各章, 对他们的辛勤努力和细致工作表示深切的敬意。在他们工作的基础上, 我们进行了审阅校改。我们也向中国科学院上海有机化学研究所研究生部, 中国科学院研究生院和高等教育出版社的领导和编辑表示衷心的感谢, 是他们的支持和帮助, 使本指南得以出版。

我们热诚欢迎广大读者对本指南译本中的错误、缺失和不确切之处提出批评和指正。

计国桢 佟振合

2009年6月

致 学 生

本习题解答指南提供了《现代物理有机化学》一书所有章后所附习题的解答(不仅仅是答案):约有 600 道题的解答,这还不包括对一题的多个解答。

如何使用本指南:

正确的:和你自己的解答作比较。这样本指南将极大地有助于你理解教科书中的概念和方法。

不正确:在你自己独自尝试解答之前使用本指南,这样它的价值不大。

学习物理有机化学与学习其它化学一样,相对于让你记住事实更多的是希望你学会思维的原则和方法,以及在各种各样的情况下运用它们,表明你能合理地解释观察到的产物、速率常数和 pK_a 值等。你也将被期望运用你的知识作出预测和设计实验检验你的预测。这一技能不可能只通过阅读别人的答案得到,你也许认为你可以做到,并且你也许会有另外一个或两个例子,但你却不会得到通过你独自解决问题的可贵经验。

与教科书一样,本习题解答指南也有 22 个“深入探讨”专题。它们提供你探索有兴趣的问题,而且这些问题超出了练习中问题的范围。当你遇到一个不是那么简单就能回答的有趣问题时,或一个问题可以导致更多的问题时,我们鼓励你养成“更深入”探讨的习惯。物理有机化学充满了这样需深入钻研的机会。

致谢

作者感谢 University Science Books 支持出版本习题解答指南,我们相信它将增强原教科书的价值。

M. B. S

E. V. A

D. A. D

目 录

第一部分 分子的结构与热力学

第 1 章	导论: 分子结构和化学键模型	3
第 2 章	张力和稳定性	21
第 3 章	溶液和非共价键结合力	52
第 4 章	分子识别和超分子化学	59
第 5 章	酸-碱化学	75
第 6 章	立体化学	84

第二部分 反应活性、动力学和机理

第 7 章	位能面和动力学分析	117
第 8 章	热力学和动力学的相关实验	133
第 9 章	催化	151
第 10 章	有机反应机理, 第一部分: 加成和消除反应	167
第 11 章	有机反应机理, 第二部分: 脂肪族中心上的取代反应和热异构化/重排	194
第 12 章	有机过渡金属反应机理和催化	224
第 13 章	有机聚合物和材料化学	236

第三部分 电子结构: 理论和应用

第 14 章	电子结构理论新概念	251
第 15 章	热周环反应	295
第 16 章	光化学	320
第 17 章	有机电子材料	342

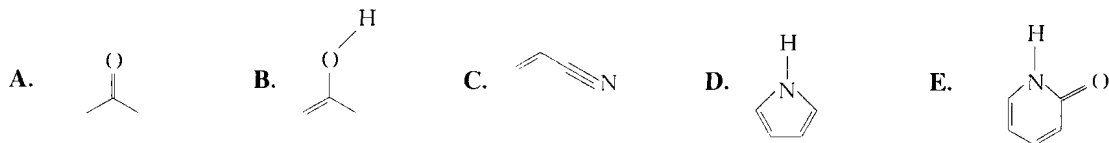
附录 5	电子推动	362
------	------	-----

第一部分

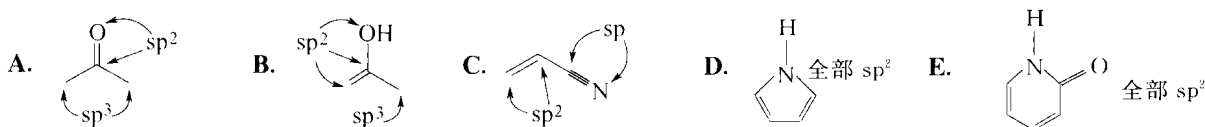
分子的结构与热力学

导论：分子结构和化学键模型

1. 指出下列结构中各个非氢原子的杂化态。

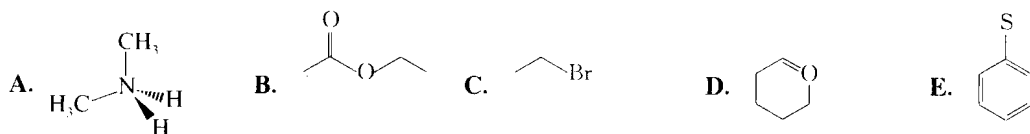


解答：



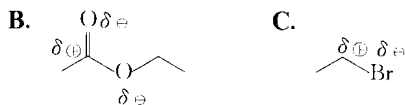
请注意 **B** 结构中的氧原子应该被认为是发生 sp^2 杂化而非 sp^3 杂化。如此一来 p 轨道上的孤对电子就可以更好地参与形成与双键之间的共振作用。

2. 假定下面的结构中每个原子都具有 8 个电子，指出其中哪一个化合物包含带有形式电荷的原子，同时请指出该电荷的类型和位置。对于不存在形式电荷的分子，指出其中明显极化的键，并在适当的原子上标明 δ^+ 和 δ^- 。



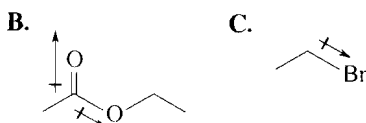
解答：

A、**D** 和 **E** 中有形式电荷存在，分别为：**A** 中氮原子带正电荷；**D** 中氧原子带正电荷；**E** 中硫原子带负电荷。**B** 与 **C** 中存在键的极化，如下图所示。

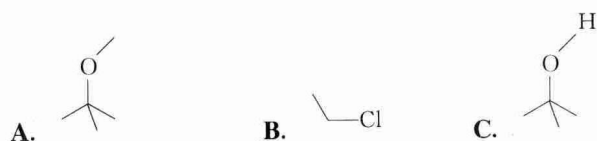


3. 在练习 2 中的极性键上画出代表偶极的箭头。

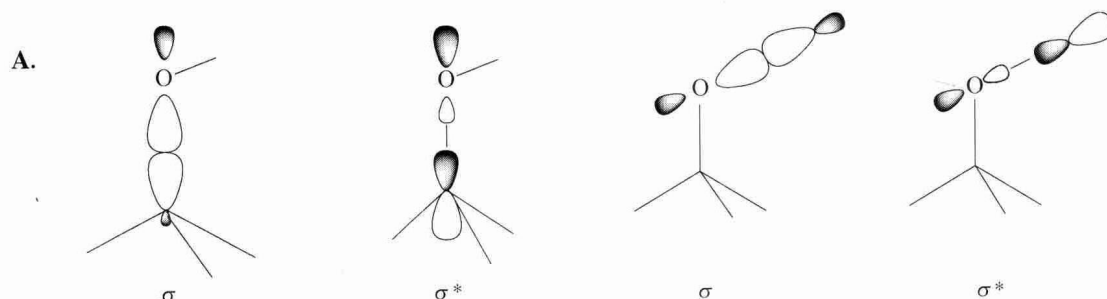
解答：



4. 在下面表示的几个结构中，杂化的碳原子和杂原子（除碳和氢之外的原子称为杂原子）或者是杂原子和氢原子之间形成离域和定域的化学键。画出这些化学键的 σ 和 σ^* 分子轨道，并以成键和反键分子轨道的形状来表示这些键的极化。



解答:



在 σ 轨道中发生偏向氧原子的极化是不明显的,这是因为氧的电负性大于碳而导致了氧的原子轨道要小于碳的原子轨道。在反键分子轨道中偏向碳原子或氢原子的极化则是很明显的(见图 1.17)。同时注意

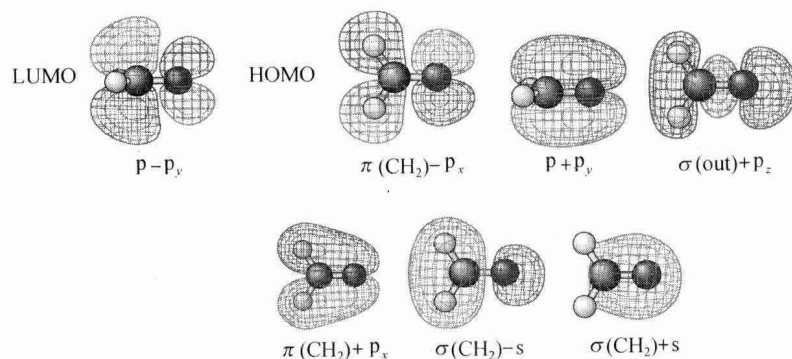
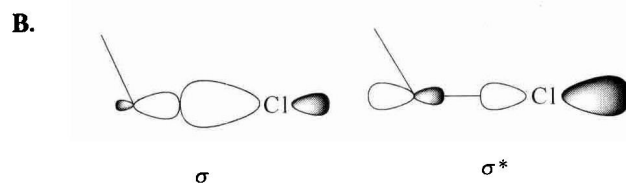
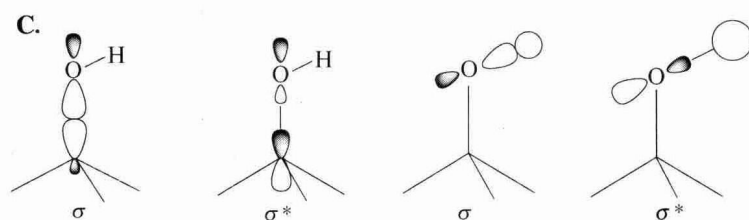


图 1.17 由计算得到的甲醛的分子轨道。请注意不同的分子轨道以不同的方向显示

在反键分子轨道中其组成轨道的取向远离键的中心,这是由于在中心区域的轨道的反相叠合和相互抵消而产生的。



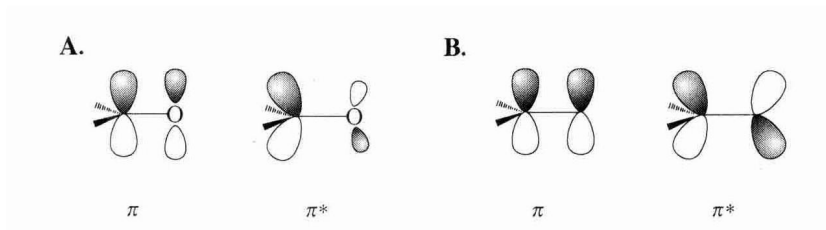
氯原子的价层轨道要比碳原子的价层轨道大,因而 C—Cl 键的 σ 轨道中的极化现象是最明显的。



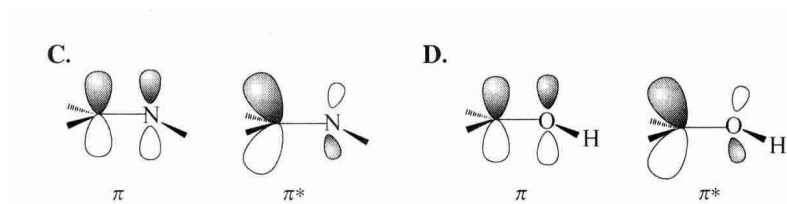
5. 画出下列结构中离散且定域的 π 键的 π 和 π^* 分子轨道。通过成键和反键分子轨道的形状来表示这些键的极化。



解答：



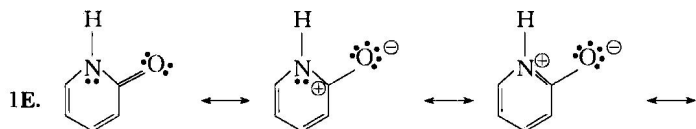
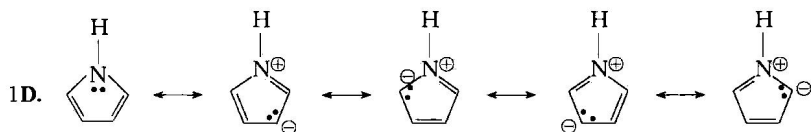
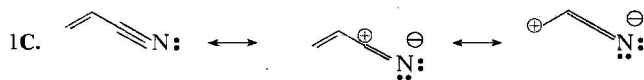
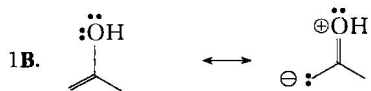
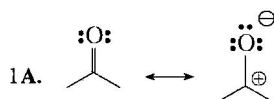
注：甲基与氢原子的电负性几乎相等，因此它们之间的 π 键是非极性的。

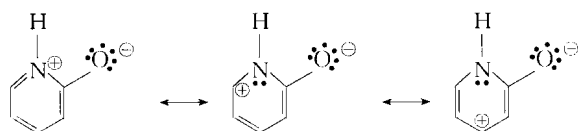


注：从氧原子带正电荷的共振结构来看，我们也许会猜测这里会发生与中性丙酮分子相反的极化情况。但是电负性的差异是决定电荷分布的最重要因素。这些电荷有效地离域到碳原子(通过共振和诱导效应)和三个氢原子上(通过诱导效应)。

6. 指出练习 1 和练习 5 中哪些分子可能存在共振结构，哪些分子不存在共振结构，对于存在共振结构的分子，画出其可能的共振结构。

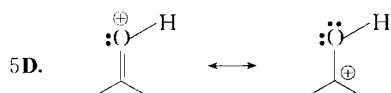
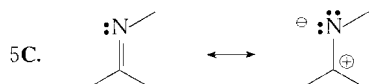
解答：





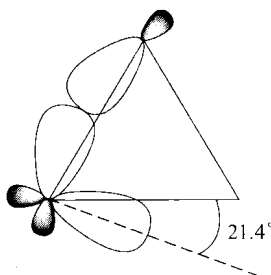
5A. 同 1A.

5B. 无

7. 环丙烷中 H—C—H 的键角为 118° , 据此讨论其 C—C 键和 C—H 键的杂化。

解答:

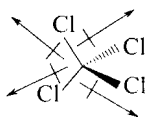
C—C—C 键具有较小的 60° 键角意味着参与形成 C—C 键的轨道具有很多 p 轨道的性质。依据式(1.1) $(1 + i \cos \theta = 0)$ 可以得到 $i = -2$, 即 sp^{-2} 杂化, 这显然是错误的结果。我们认为该方程在这里不适用, 因为 s 轨道即便与纯粹的 p 轨道所能形成的最小键角也是 90° 。因此环丙烷中形成 C—C 键的轨道不可能直接沿着 C—C 键的键轴方向, 这些键必须是弯曲的。 118° 的 H—C—H 键角已接近 120° , 这表明参与形成 C—H 键的碳原子轨道几乎是 sp^2 杂化的。由式(1.1)得出这些轨道是 $sp^{2.13}$ 杂化的。因为 $sp^{2.13}$ 杂化轨道具有 $[1/(1+2.13)] \times 100\% = 31.9\%$ 的 s 轨道性质, 两个 C—H 键的杂化轨道将使用 63.9% 的 s 轨道, 剩余 36.1% 的 s 轨道则参与形成 C—C 键的杂化轨道(每个占 18.1%)。所以由 $[1/(1+i)] \times 100\% = 18.1\%$ 得到 $i = 4.54$, 即形成 C—C 键的碳原子轨道是 $sp^{4.54}$ 杂化的。再根据式(1.1)可以求得这些杂化轨道之间的角度, 即 $\arccos(-1/4.54) = 102.7^\circ$, 这表明这些杂化轨道偏离 C—C 键的键轴方向约 $(102.7^\circ - 60^\circ)/2 = 21.4^\circ$ 。



8. 四氯化碳既没有偶极矩也没有四极矩, 但是它具有八极矩。给出对该八极矩的一个简单描述。

解答:

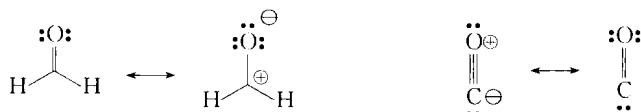
这四个键的偶极是对称排列的, 因而整个分子既没有净的偶极矩, 也没有净的四极矩。八极矩很难将其形象化, 而且通常是不予考虑的。但是这种键偶极的排列类似于一个 f 轨道, 它通常含有带正电荷的波瓣, 这些波瓣指向四面体各个顶角的方向。

9. 甲醛分子具有相当大的偶极矩 ($2.33D$ ^①), 而一氧化碳分子的偶极矩很小 ($0.11D$)。试从共振和电负性的角度来解释这一现象。

解答:

① 本书与配套教材一致, 偶极矩单位为 D, $1D = 3.33564 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$, 译者注。

在甲醛分子中,带电荷的共振结构中的偶极加强了由于氧的电负性高于碳而产生的诱导偶极作用。而在一氧化碳分子中,带电荷的共振结构中的偶极方向与诱导偶极相反,两者相互抵消。因此甲醛的偶极矩较大。另外,一氧化碳的键长较短,因此它的偶极矩减小的程度也较大。

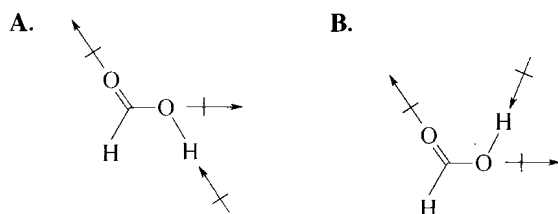


10. 指出下列甲酸分子的两中结构形式中哪一种具有更大的偶极矩。



解答:

在构象 **A** 中, $C=O$ 和 $H-O$ 的键偶极方向几乎是平行的,导致总偶极的加强,因此相对于构象 **B** 具有更高的偶极矩。构象 **A** 和 **B** 偶极矩的实验值分别为 3.79D 和 1.42D。



11. Pauling 提出化学键的离子性质百分比与该化学键中两个原子的电负性差别存在如下一种关系:

$$\text{离子性} = [1 - e^{-(\chi_A - \chi_B)^2/4}] \times 100\%$$

公式中 χ_A 表示 A 的电负性。试计算 HF、HCl、HBr 和 HI 的离子性百分比。表 1.1 中极化最强的键应该是 KF 中 K 与 F 形成的化学键,试计算该化学键的离子性。

表 1.1 Pauling 和 Mulliken 电负性尺度下各种原子的电负性值

原子	Pauling 电负性	Mulliken 电负性
H	2.1	3.01
B	2.0	1.83
C	2.5	2.67
N	3.0	3.08
O	3.5	3.22
F	4.0	4.44
Cl	3.0	3.54
Br	2.8	3.24
I	2.5	2.88
Li	1.0	1.28
Na	0.9	1.21
K	0.8	1.03
Mg	1.2	1.63
Ca	1.0	1.30
Al	1.5	1.37
Si	1.8	2.03
P	2.1	2.39
S	2.5	2.65

解答:

$$\text{HF 的离子性} = [1 - e^{-(4.0 - 2.1)^2/4}] \times 100\% = 59\%$$

$$\text{HCl 的离子性} = [1 - e^{-(4.0 - 2.1)^2/4}] \times 100\% = 18\%$$

$$\text{HBr 的离子性} = [1 - e^{-(2.8 - 2.1)^2/4}] \times 100\% = 12\%$$

$$\text{HI 的离子性} = [1 - e^{-(2.5 - 2.1)^2/4}] \times 100\% = 4\%$$

$$\text{KF 的离子性} = [1 - e^{-(4.0 - 0.8)^2/4}] \times 100\% = 92\%$$

12. 甲酸分子如果取习题 10 中偶极矩较大的构象, 则与甲酰胺相比哪一个具有更大的偶极矩?

解答:

几方面的因素都可能是重要的。在甲酰胺中, 两性离子的共振结构更为重要, 它趋向于给出更高的偶极矩。但是甲酰胺含有另外一个 H—N 键, 就像习题 10 中甲酸的 B 构象一样, 它的偶极将造成总偶极的部分削弱。实验结果显示两者的偶极矩非常接近: 甲酸, 3.79D; 甲酰胺, 3.73D。



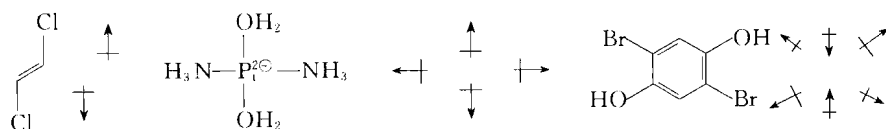
13. $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 和 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 具有相同的电负性(见表 1.1), 但是 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ 和 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ 的偶极矩分别为 0.78D 和 3.92D。解释为什么它们的偶极矩会有如此大的差别。

解答:

基团的电负性强烈依赖于所连接的原子的性质, 包括元素类型和杂化状态。而基团的其余部分也可能在决定偶极矩方面起着很重要的作用。 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 和 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 的连接原子十分相似, 导致它们具有相同的电负性。但是, $\text{C}=\text{C}$ 键本质上是非极性的, 而 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键具有很高的极性, 从而导致它们具有截然不同的偶极矩。

14. 画出一个没有偶极矩但有四极矩的分子, 并且要求该四极矩具有 d_{xy} 轨道而不是 d_z^2 轨道的拓扑形状。

解答:



这些例子中没有一个是具有形状完全类似于 d_{xy} 轨道的电荷分布, 但是每个例子中的电荷分布对称性与 d 轨道的对称性类似。

15. 预测用于形成 CH_3Cl 中 C—H 键(H—C—H 键键角为 110.5°) 和乙烯中 C—H 键(H—C—H 键键角为 117.3°) 的碳原子杂化轨道的杂化态 sp^n 。

解答:

可以利用式(1.1)来计算 CH_3Cl 中 C—H 键上碳原子的杂化类型(H—C—H 键角为 110.5°):

$$1 + i\cos(110.5^\circ) = 0$$

$$i = 2.86$$

所以氯代甲烷 C—H 键上碳原子的杂化类型为 $sp^{2.86}$ 。

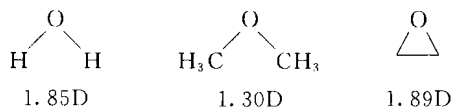
对于乙烯而言(H—C—H 键角为 117.3°):

$$1 + i\cos(117.3^\circ) = 0$$

$$i = 2.18$$

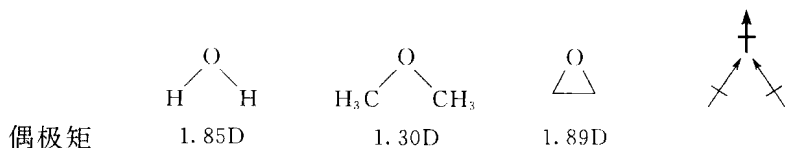
所以, 乙烯 C—H 键上碳原子的杂化类型为 $sp^{2.18}$ 。

16. 试解释水、二甲醚和环氧乙烷之间偶极矩的差别:



解答:

三个化合物的偶极矩都是两个 H—O 或 C—O 键偶极的矢量和。



首先比较两个醚类化合物。在环氧乙烷中, C—O—C 键角接近 65° (由于氧原子的共价半径小于碳原子, 所以角度稍大于 60°), 导致偶极作用的抵消程度远远小于二甲醚 (二甲醚的键角为 111°)。因此, 环氧乙醚具有较高的偶极矩。如果要更加定量化的比较, 可以用简化的三角法来表示矢量和, 因而偶极矩必须乘上 $\cos(\theta/2)$ 因子, 这里 θ 为键角。所以如果希望基于二甲醚的偶极矩值来“预测”环氧乙醚的偶极矩, 可以建立以下的比例式:

$$\frac{\text{预测偶极矩(环氧乙烷)}}{1. 30D} = \frac{\cos(65^\circ/2)}{\cos(111^\circ/2)}$$

$$\text{预测偶极矩(环氧乙烷)} = 1. 94D$$

从结果看到, 基于键角的预测值非常接近观测值。注意到三元环对偶极矩还有另外三个较小的影响。首先, C—O 键的碳原子轨道因为具有较多的 p 轨道特征 (见习题 7) 而降低了碳原子的有效电负性, 尽管对于氧原子有类似的效应而部分地阻止这种趋势, 键偶极依然增大了。另外两个影响均来源于 C—O 键弯曲的特性。碳原子与氧原子轨道重叠的减少加强了键的极化, 从而增加了键的偶极。同时键的弯曲稍许缩短了键长 (约 2%), 这直接降低了键的偶极 [$\mu = q \times r$, 式 (1. 2)]。这些影响要小于键角效应, 而且在一定程度上相互抵消。

在比较水和二甲醚时, 我们必须考虑到氢原子对甲基的取代。不过还是先来考虑键角效应。由于甲基的体积大于氢原子, 二甲醚中的 C—O—C 键角要比水分子中的 H—O—H 键角大。文中给出的二甲醚的实际键角为 111° , 水的实际键角为 $104. 5^\circ$ 。这导致二甲醚中的键偶极有更大程度的抵消, 而水分子具有更大的偶极矩:

$$\frac{\text{预测偶极矩(水)}}{1. 30D} = \frac{\cos(104. 5^\circ/2)}{\cos(111^\circ/2)}$$

$$\text{预测偶极矩(水)} = 1. 41D$$

从该结果来看, 键角效应不能近似地解释水分子的高偶极矩。氢原子和甲基的电负性分别为 2. 1 和 2. 3 (见表 1. 1 和 1. 2)。用这些数值加上氧原子的电负性 3. 5, 可以得到 H—O 和 C—O 键的离子性质 (计算方法类似习题 11) 分别为 39% 和 30%。键偶极的大小还依赖于键长 [式 (1. 2)], H—O 和 C—O 键长分别近似为 $0. 96 \text{ \AA}$ 和 $1. 43 \text{ \AA}$ 。所以将相对键长和离子性质对 H—O 和 C—O 键偶极的影响综合起来考虑可以得到: $(0. 39 \times 0. 96 \text{ \AA}) / (0. 30 \times 1. 43 \text{ \AA}) = 0. 87$ 。通过该因子修正预测值: $1. 41D \times 0. 87 = 1. 23D$ 。那么预测水的偶极矩甚至小于二甲醚! 这可能很好地解释了电负性数据只是平均值, 而且通过上述的处理方式并不能很好地模拟出这些化合物中 H—O 和 C—O 键的相对极性。实际上多种电负性数值的衡量标准具有很大的差别 (表 1. 1), 这种情形的存在突出了这种模糊性。如果用更精确的碳原子的电负性值 2. 5 而不是甲基的电负性值 2. 3, 那么预测到水分子的偶极矩非常接近 1. 68D。

深入探讨

有人可能会尝试以氢键的形成来解释水分子的偶极矩相对于二甲醚更大的原因。这种做法是不正确的,因为以上给出的这些数据是由气相中孤立的分子测得的。对于凝聚相中水分子的偶极矩,氢键显然是主要的影响因素,因为它能够更好地极化 H—O 键并将其拉长。对液体水或冰的偶极矩的实验和理论研究均表明该值接近 3D!

17. 假设 C 的电负性比 H 大很多,环己烷中的 C—H 键就可以像在苯分子中一样合并形成一个四极矩。将该四极矩与苯分子的四极矩进行比较。

解答:

如果首先考虑环己烷中平伏的 C—H 键,会发现它与苯的情况十分相似:这六个键与指向环中心的键偶极大致是在同一平面上的。但是,我们必须注意到这些键的偶极要远远弱于苯中 C—H 键的偶极,这是因为 sp^3 杂化的碳原子的电负性更低。直立的 C—H 键的偶极同样指向环中心,这意味着环己烷的整个外部带少量正电荷,而苯则是在环平面上方各有带负电的区域。尽管只带少量电荷,环己烷的四极矩被认为和任何一个扁平形的分子一样不为零。

18. 小分子如氟代甲烷的几何构型可以通过微波光谱获得,而不同形式的衍射如 X 射线、电子和中子衍射可以用来测定大分子的几何构型。下表中给出了通过不同方法测定的卤代甲烷的键长和键角,解释 C—X 键长的变化规律。利用 VSEPR 解释 H—C—H 和 H—C—X 的键角。该键角的变化规律是否可以用电负性来解释?

分子式	C—H 键键长/Å	C—X 键键长/Å	H—C—H 键角/(°)	H—C—X 键角/(°)
CH ₃ F	1.09	1.385	110.2	108.2
CH ₃ Cl	1.096	1.781	110.52	108.0
CH ₃ Br	1.11	1.939	111.12	107.14
CH ₃ I	1.096	2.139	111.5	106.58

解答:

最明显而且最容易解释的规律是 C—X 键的键长。卤素原子越大,C—X 键的键长越长。随着 C—X 键的伸长,平均而言该键上的电子更加远离碳原子。按照 VSEPR 的观点,H—C—H 键角必须稍微扩大以便减小这些键上电子的排斥作用。H—C—H 键角的增大必然导致 H—C—X 键角的减小。电负性高的卤素原子将电子吸离碳原子,造成同样的 VSEPR 效应。但是这种观点本身不能很好地解释卤代甲烷所表现出的这种规律。因为从氟原子到碘原子其电负性是递减的,根据该观点将预测 H—C—H 键角递减的趋势。应当注意这个“矛盾”并不意味着这个理由是错误的,只是其它因素占据了主导地位。

要解释 C—H 键的键长变化更加困难,因为它们没有统一的规律可循。通过多种实验方法测定的结果证明了观测到的细微差距($\leq 0.02\text{Å}$)可能是无意义的。

深入探讨

在比较由不同的方法测得的键长时必须格外小心。这不仅是实验误差的问题,还和键长的定义有关。例如,电子和中子衍射测得的是原子核之间的距离,X 射线衍射测得的是电子密度中心之间的距离。在一个分子中,原子核可能并不是恰好位于电子密度的中心。对于涉及氢原子的键,因为反映氢原子位置的成键电子很大程度上被吸向其它原子,这种偏差尤其大(0.06Å 或更大)。在微波光谱中,原子的位置是通过匹配计

算得到的和观测得到的分子的旋转变化的。这些实验方法所得出的键角的差异一般比较小。

在比较计算和实验测得的键长时会有类似的问题产生。许多分子计算并不考虑零点振动能,给出对应于势阱最低处的平衡键长。实际分子即使在基态时也是振动的,伸缩振动的非谐性导致平均键长较平衡值稍长。

19. 计算结果表明甲基自由基中 H—C—H 的键角为 120° , $\cdot\text{CH}_2\text{F}$ 自由基中 H—C—F 的键角为 115° , 而 $\cdot\text{CHF}_2$ 自由基中 F—C—F 的键角为 112° 。解释为什么随着 F 取代基数目的增加氟代甲基自由基的结构越来越趋向于角锥构型。

解答:

这些键角数据表明当甲基自由基中的氢原子被氟原子取代时,其几何构型从近似平面形变为锥形。因为氟原子具有高的电负性,它更适合与电负性比 sp^2 杂化的碳原子更低的 sp^3 杂化的碳原子成键。因此氟原子的加入使碳的杂化类型从 sp^2 转变为 sp^3 。

20. sp^3 杂化的碳原子和氢原子的 $1s$ 轨道可以组合形成 σ 键,角锥形甲基(图 1.8)中的三个基团轨道也可以通过线性组合得到类似的 σ 键。描述并用示意图表示该轨道线性组合的过程。

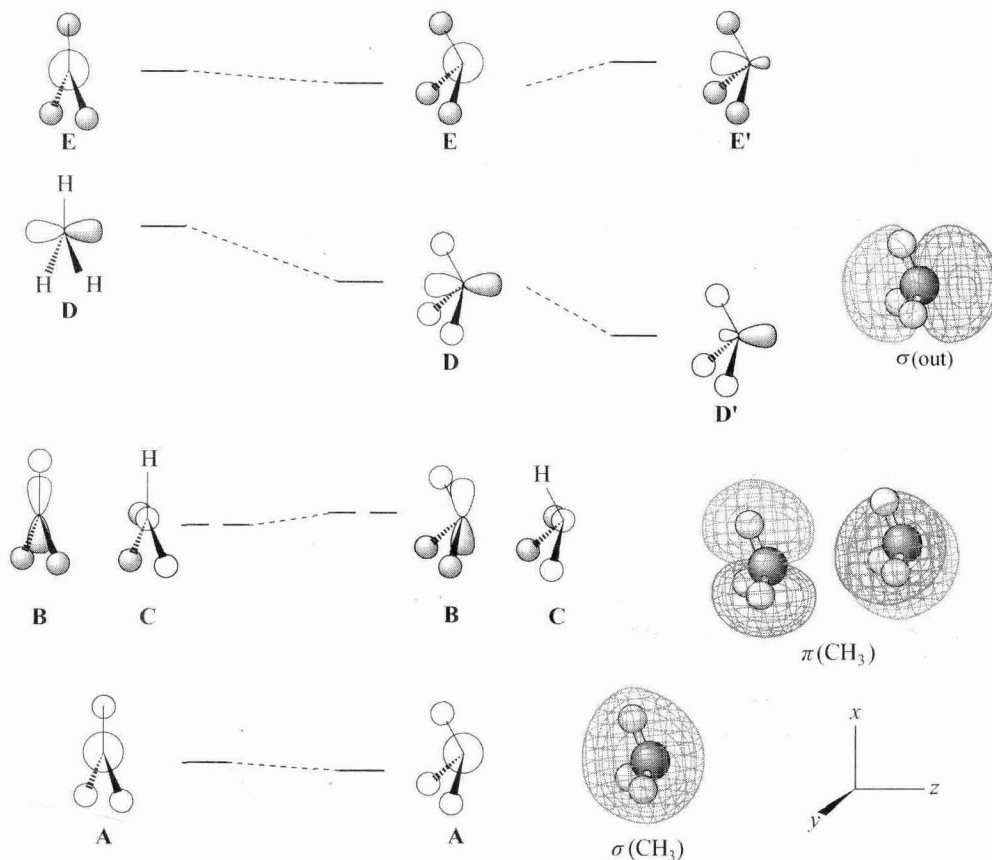


图 1.8 CH_3 的 Walsh 示意图。从左边的平面 CH_3 开始向右,角锥化使轨道 A 能量稍为降低,使轨道 B 和 C 能量明显升高,使轨道 D 能量明显降低。D 和 E 之间的二次组合产生 D' 和 E' 。图中也显示了计算得到的角锥形 CH_3 的最终分子轨道和甲基基团轨道的常用标识

解答:

价键理论中单个的 C—H 键的轨道可以通过以下甲基轨道的组合获得: