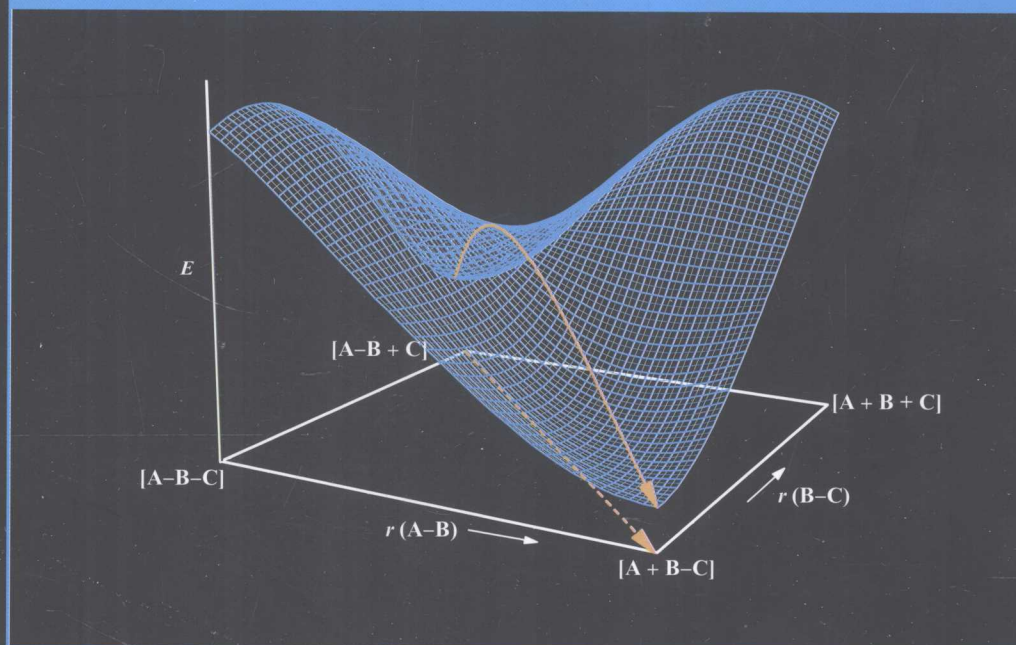


高等学校教材

物理有机化学： 结构与原理



席婵娟 邓耿 编著

高等教育出版社

高等学校教材

物理有机化学：结构与原理

席婵娟 邓耿 编著

高等教育出版社·北京

内容提要

本书由清华大学席婵娟教授和博士生邓耿编著。

本书以结构和原理为主线,首先从有机分子结构出发,按不同层次分析其电子结构(第一章)、立体结构(第二章)和超分子结构(第三章),然后引入基本的有机反应原理(第四章),继而讨论有机反应中间体(第五章)、有机反应的溶剂环境(第六章)和酸碱条件(第七章),之后再深入论述有机反应中的电子行为(第八章),最后介绍研究有机反应的实验方法(第九章)。每一章后还配有一定数量的练习题,读者可以通过练习加深对相关内容的理解。书后配有彩色插图帮助读者直观立体地理解分子轨道等内容。

本书可以作为综合性大学化学类专业本科生及研究生的教材,亦可作为其他院校相关专业教材或参考书。

图书在版编目(CIP)数据

物理有机化学:结构与原理 / 席婵娟,邓耿编著

—北京:高等教育出版社,2017.2

ISBN 978-7-04-047030-7

I. ①物… II. ①席… ②邓… III. ①物理有机化学—高等学校—教材 IV. ①O621.16

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 301951 号

Wuli Youji Huaxue: Jiegou Yu Yuanli

策划编辑	曹 瑛	责任编辑	曹 瑛	封面设计	李卫青	版式设计	王艳红
插图绘制	邓 超	责任校对	陈旭颖	责任印制	尤 静		

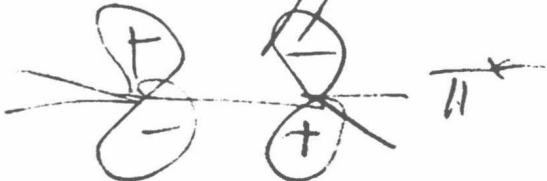
出版发行	高等教育出版社	咨询电话	400-810-0598
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	网 址	http://www.hep.edu.cn
邮政编码	100120		http://www.hep.com.cn
印 刷	三河市华润印刷有限公司	网上订购	http://www.hepmall.com.cn
开 本	787mm×1092mm 1/16		http://www.hepmall.com
印 张	21		http://www.hepmall.cn
字 数	440 千字	版 次	2017 年 2 月第 1 版
插 页	2	印 次	2017 年 2 月第 1 次印刷
购书热线	010-58581118	定 价	37.00 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 47030-00

Roald Hoffmann



The diagram below the signature consists of two crossed loops. The left loop contains a '+' sign in the upper lobe and a '-' sign in the lower lobe. The right loop contains a '-' sign in the upper lobe and a '+' sign in the lower lobe. To the right of these loops is a horizontal line with an asterisk at its right end.

1981 年 Nobel 化学奖获得者 Roald Hoffmann 为本书题签
The signature of Roald Hoffmann (Nobel Prize in
Chemistry, 1981) for this book

序

物理有机化学是利用物理和数学的方法,以定量或半定量解析的方式,来研究和描述有机化合物的结构与反应性能和机理之间的关系,从而揭示有机物转化的规律、调控因素及内在原理的有机化学分支。作为厚植有机化学理论基础的主体,物理有机化学与有机合成化学一同构成有机化学学科发展的两大支柱(即如汪猷先生所讲的“经”和“纬”),对于推动有机化学从经验感知走向理性科学,发挥着至关重要的作用。因此在学科结构的不断优化中,物理有机化学始终处于学科发展的核心地位。进入 21 世纪以来,随着有机化学与相关学科交叉融合日益深化,以及实验方法学、仪器分析和计算机处理能力的持续进步,物理有机化学发展的物质基础更加丰厚,相关领域对物理有机化学理论的需求更加迫切,从而物理有机化学也迎来了新的发展机遇。因此,在本科生和研究生化学教育中,物理有机化学课程的学习显得尤为重要。

我国物理有机化学学科渊源深厚,老一辈科学家高振衡、刘有成、蒋明谦、蒋锡夔等院士都有经典著作和研究成果传世。进入 21 世纪以来,一些从事物理有机化学教学和科研的学者也陆续出版了若干物理有机化学教学用书,包括选译国外优秀教材等,对这一学科的教学和传承起到很好的作用。但物理有机化学学科发展日新月异,在中文教科书中如何全面深入地概述物理有机化学的基本知识体系,同时也能有针对性地介绍学科发展现状和前沿,使学生形成理性思维的基本框架,是一项极富挑战性、又见仁见智的教学任务。

清华大学席婵娟教授以她从事物理有机化学教学十余年的经验积累和感悟,带领博士生邓耿同学完成了这本《物理有机化学》教材的编著。该教材具有一些鲜明特点:一是充分考虑到现代量子化学的发展对物理有机化学的推动作用,广泛运用量子化学描述物质结构和反应体系,使得教学内容深入到学科前沿;二是结合现代物理化学和统计力学表述的反应理论处理化学反应问题,对化学反应中间体、溶剂、酸碱理论等重点内容展开讨论;三是兼顾素材的广度与深度,不仅包括重要的物理有机化学基础知识,也引入了大量近年来的前沿研究成果。总的来看,这本书为中文物理有机化学教材的编写做了十分难得的探索,丰富了我国有机化学教学的优秀资源,不仅可以作为普通高等学校本科生和研究生学习现代有机化学的理论框架的教材使用,也可以供生物医药、材料、能源等其他领域人员在相关科学研究中参考。作为一名物理有机化学工作者,我郑重地向大家推荐这部教材。

程时培

2016 年 8 月 29 日

前 言

经过四年多的编写和准备之后,这本《物理有机化学:结构与原理》终于由高等教育出版社出版了。

从2002年起,席婵娟教授一直在清华大学为化学系和化工系高年级本科生教授物理有机化学课程,积累了一些教学经验和心得。而当时教学面临的一个问题便是缺少一本内容现代、篇幅合适的教材,这促使我们想编写一本物理有机化学课程教材。到了2012年夏天,邓耿同学(当时是化学系本科三年级学生)刚刚选修完物理有机化学课程,并且又在席婵娟教授实验室进行过两年的学生研究训练(SRT)工作,彼此已经较为熟悉,于是我们就商定写作这本教材。编写这本教材经过了四年的时间,初稿完成时已是2016年7月了。

物理有机化学的重要意义和课程内涵,在程津培院士的精彩序言中已经阐述得很明白了。我们写作时,参考了国内外不少经典教材的思路,形成了现在这本书以结构和原理为主线的写作思路。首先从有机分子结构出发,按不同层次分析其电子结构(第一章)、立体结构(第二章)和超分子结构(第三章);然后引入基本的有机反应原理(第四章),继而讨论有机反应中间体(第五章)、有机反应的溶剂环境(第六章)和酸碱条件(第七章);之后再深入论述有机反应中的电子行为(第八章);最后介绍研究有机反应的实验方法(第九章)。本书在每一章后还配有一定数量的练习题,读者可以通过练习加深对相关内容的理解。我们没有对有机反应机理进行传统的分类和详细讨论,主要考虑到它们更多的是基本原理的应用,同时也有课程容量上的考虑。全书目前的篇幅可供48~64学时的物理有机化学课程选用,也可作为有关科研人员学习和从事科研工作的参考书。

在新书付梓之际,我们要感谢一直关注物理有机化学教学建设、特地拨冗为本书撰写序言的清华大学程津培院士,感谢为初稿提出大量宝贵意见的北京大学周公度教授,感谢高度评价书稿并授权我们使用他题签的 Cornell 大学 Roald Hoffmann 教授,感谢关心和审阅书稿的清华大学张希院士,感谢支持和关注我们书稿编写工作的清华大学尉志武教授和帅志刚教授,感谢在书稿形成过程中提供过各种帮助的王志鹏、任佳骏、白赞昊、陈石、范瑞希等同学,感谢曾经担任过物理有机化学课程助教的清华大学陈超副教授、廖骞博士、赵鹏博士、蔡尚君同学,感谢在我们书稿撰写期间(2013—2016年)全部选修物理有机化学课程的清华大学化学系本科同学,最后还要特别感谢本书的责任编辑曹瑛博士。本教材的编写得到清华大学本科课程教学改革项目(ZY01-3)的经费支持。

写作这样一本教材,我们也没有太多经验,限于我们的水平和能力,其中一定还有不少错漏和不足,祈望读者不吝赐教,帮助我们在将来完善这本教材。我们的电子邮箱是 cjxi@tsinghua.edu.cn 和 denggl3@mails.tsinghua.edu.cn,欢迎随时来信讨论。

席婵娟 邓耿
2016年9月22日

目 录

第一章 有机分子的电子结构	1	2.7.2 环状分子的构象分析	82
1.1 概述	1	2.8 分子力学	85
1.2 有机化合物中的化学键	2	参考文献	86
1.2.1 共价键	2	习题	87
1.2.2 氢键	8	第三章 分子识别与超分子	90
1.2.3 分子间相互作用	11	3.1 概述	90
1.3 经典结构理论	16	3.2 分子识别的模式	90
1.3.1 Lewis 结构和共振论	16	3.3 结合体系的热力学	95
1.3.2 VSEPR 模型	18	3.4 超分子结构和高级功能	100
1.4 基于量子力学的结构理论	19	参考文献	104
1.4.1 价键理论和杂化轨道理论	20	习题	105
1.4.2 分子轨道理论	23	第四章 有机反应理论	106
1.4.3 Hückel 分子轨道理论	34	4.1 概述	106
1.4.4 自洽场理论和密度泛函 理论简介	41	4.2 唯象理论	107
参考文献	43	4.2.1 动力学方程	107
习题	45	4.2.2 复杂反应的唯象研究	109
第二章 分子构型与构象	47	4.2.3 温度与反应速率的关系	116
2.1 概述	47	4.3 势能面和反应坐标	117
2.2 基本概念	48	4.4 过渡态理论	122
2.3 顺反异构	51	4.4.1 基本理论	123
2.3.1 双键的顺反异构	51	4.4.2 活化参数	125
2.3.2 环状化合物的顺反异构	56	4.4.3 对过渡态理论的讨论	130
2.4 对映异构	58	4.4.4 过渡态的结构—— Hammond 假设	132
2.4.1 手性分子的结构形式	58	4.4.5 Marcus 的速率理论	135
2.4.2 手性化合物的物理性质	66	4.5 复杂反应	139
2.4.3 手性化合物的光学性质	68	4.5.1 动力学和热力学控制	139
2.4.4 前手性	72	4.5.2 Curtin-Hammett 关系	141
2.5 其他立体异构	73	4.5.3 催化	143
2.6 分子能量与稳定性	76	4.6 分子结构与反应性	145
2.7 简单分子的构象分析	78	4.6.1 取代基的电子效应	145
2.7.1 链状分子的构象分析	78	4.6.2 线性自由能关系的	

基本原理	147	6.5.2 溶剂效应对化学平衡 状态的影响	224
4.6.3 Hammett 关系	150	6.5.3 溶剂效应对反应选择性 的影响	226
4.6.4 Hammett 关系的扩展	153	6.5.4 溶剂效应对竞争反应机理 的影响	227
4.6.5 其他线性自由能关系	156	参考文献	228
参考文献	159	习题	228
习题	161	第七章 有机酸碱理论	232
第五章 有机反应中间体	164	7.1 概述	232
5.1 概述	164	7.2 Brønsted 酸碱	233
5.2 碳正离子	164	7.2.1 Brønsted 酸碱概念	233
5.2.1 经典碳正离子	165	7.2.2 酸和碱的强度	234
5.2.2 非经典碳正离子	170	7.2.3 溶剂的拉平效应	236
5.3 碳负离子及相关中间体	172	7.3 Hammett 酸度函数	237
5.3.1 碳负离子	173	7.3.1 高浓度溶液的酸度尺度	237
5.3.2 叶立德	176	7.3.2 超强酸	239
5.4 自由基	177	7.3.3 H_- 函数——弱碳氢酸 强度的测定	241
5.4.1 自由基的结构	177	7.4 碳氢酸酸度的测定方法	242
5.4.2 自由基的产生	179	7.4.1 热力学平衡法	242
5.4.3 自由基的稳定性	182	7.4.2 动力学酸度	244
5.5 卡宾及相关中间体	184	7.4.3 电化学方法	246
5.5.1 卡宾	185	7.5 Lewis 酸碱	247
5.5.2 卡宾的稳定性	187	7.6 硬软酸碱理论	249
5.5.3 乃春和卡拜	190	7.6.1 硬软酸碱理论	249
5.6 芳炔	191	7.6.2 硬软酸碱理论的理论基础	251
参考文献	196	7.6.3 硬软酸碱作用原理在有机 化学反应中的应用	254
习题	198	7.7 酸碱强度的影响因素	255
第六章 有机化学中的溶剂效应	201	7.7.1 分子结构对酸碱强度的 影响	255
6.1 概述	201	7.7.2 介质对酸碱强度的影响	258
6.2 溶剂化及溶剂效应	201	7.8 酸碱催化	259
6.3 溶剂分类及溶剂极性参数	204	7.8.1 特殊和一般的酸(碱) 催化作用	259
6.3.1 溶剂分类	204	7.8.2 Brønsted 催化方程	260
6.3.2 溶剂极性参数	205	参考文献	261
6.4 溶剂化模型	214	习题	262
6.4.1 基本原理	215		
6.4.2 连续溶剂模型	216		
6.4.3 精确溶剂化模型	219		
6.5 溶剂效应对化学反应的影响	219		
6.5.1 Hughes-Ingold 溶剂 效应理论	219		

第八章 有机反应中的电子	265	9.2.3 立体化学的研究	289
8.1 概述	265	9.2.4 化学动力学的研究	290
8.2 电子分布与电子推动	265	9.3 动力学同位素效应	291
8.2.1 分子中的电子分布	265	9.3.1 一般原理	291
8.2.2 电子推动法	268	9.3.2 一级动力学同位素效应	292
8.3 分子轨道与反应性	272	9.3.3 二级动力学同位素效应	294
8.3.1 分子能量与反应势能面	272	9.4 中间体的检测	297
8.3.2 前线轨道及其相互作用	274	9.4.1 碳正离子和碳负离子的 检测	297
8.3.3 前线轨道理论的应用	279	9.4.2 自由基的检测	300
参考文献	280	参考文献	306
习题	280	习题	306
第九章 研究反应机理的实验		主要参考文献	309
方法	283	附录	310
9.1 概述	283	附录 1 物理常数和能量换算因子	310
9.2 机理实验的一般方法	284	附录 2 部分习题答案与提示	311
9.2.1 产物和中间体的研究	284	中英文索引	316
9.2.2 同位素标记	287		

Content

Chapter 1 Electronic structure of organic

molecules 1

1.1 Introduction 1

1.2 Chemical bonds in organic compounds ... 2

1.2.1 Covalent bond 2

1.2.2 Hydrogen bond 8

1.2.3 Intermolecular interaction 11

1.3 Classical structure theories 16

1.3.1 Lewis structure and resonance theory 16

1.3.2 VSEPR model 18

1.4 Quantum structure theories 19

1.4.1 Valence bond theory and hybrid orbital theory 20

1.4.2 Molecular orbital theory 23

1.4.3 Hückel molecular orbital theory ... 34

1.4.4 Introduction of SCF and DFT 41

Chapter 2 Molecular configuration and

conformation 47

2.1 Introduction 47

2.2 Basic concepts 48

2.3 *Cis-trans* isomerism 51

2.3.1 *Cis-trans* isomerism of double bonds 51

2.3.2 *Cis-trans* isomerism of cyclic compounds 56

2.4 Enantiomerism 58

2.4.1 Structure of chirality molecules 58

2.4.2 Physical properties of chirality compounds 66

2.4.3 Optical properties of chirality compounds 68

2.4.4 Prochirality 72

2.5 Other stereoisomerism 73

2.6 Energy and stability of molecules 76

2.7 Conformational analysis of simple molecules 78

2.7.1 Conformational analysis of chain molecules 78

2.7.2 Conformational analysis of cyclic molecules 82

2.8 Molecular mechanism 85

Chapter 3 Molecular recognition and

supramolecules 90

3.1 Introduction 90

3.2 Modes of molecular recognition 90

3.3 Thermodynamics of binding systems ... 95

3.4 Structure and function of supramolecules 100

Chapter 4 Theory of organic reactions 106

4.1 Introduction 106

4.2 Phenomenological theory 107

4.2.1 Kinetic equations 107

4.2.2 Phenomenological complex reaction kinetic 109

4.2.3 Temperature and reaction rate 116

4.3 Potential energy surface and reaction coordinate 117

4.4 Transition state theory 122

4.4.1 Basic theory 123

4.4.2 Activation parameters 125

4.4.3 Discussion of TST 130

4.4.4 Structure of transition states; Hammond postulate 132

4.4.5 Marcus theory 135

4.5	Complex reaction	139	6.3.1	Category of solvents	204
4.5.1	Kinetic and thermodynamic control	139	6.3.2	Polarity parameters of solvent	205
4.5.2	Curtin–Hammett relationship	141	6.4	Solvation model	214
4.5.3	Catalysis	143	6.4.1	Basic theory	215
4.6	Molecular structure and reactivity	145	6.4.2	Continuum solvation model	216
4.6.1	Electron effect of substituted groups	145	6.4.3	Explicit solvation model	219
4.6.2	Principle of linear free energy relationship	147	6.5	Solvent effect on chemical reactions ...	219
4.6.3	Hammett relationship	150	6.5.1	Hughes–Ingold solvent effect theory	219
4.6.4	Extends of Hammett relationship	153	6.5.2	Solvent effect on chemical equilibrium	224
4.6.5	Other linear free energy relationship	156	6.5.3	Solvent effect on reaction selectivity	226
Chapter 5 Organic reaction intermediate		164	6.5.4	Solvent effect on competitive reaction mechanism	227
5.1	Introduction	164	Chapter 7 Organic acid–base theory ...		232
5.2	Carbocation	164	7.1	Introduction	232
5.2.1	Classical carbocation	165	7.2	Brønsted acid–base	233
5.2.2	Non–classical carbocation	170	7.2.1	Brønsted acid–base concept	233
5.3	Carbanion and related intermediate	172	7.2.2	Strength of acid–base	234
5.3.1	Carbanion	173	7.2.3	Leveling effect of solvent	236
5.3.2	Ylides	176	7.3	Hammett acidity function	237
5.4	Free radical	177	7.3.1	Acidity scale of high concentration solution	237
5.4.1	Structure of free radical	177	7.3.2	Superacid	239
5.4.2	Production of free radical	179	7.3.3	H_- function; acidity scale of weak carbon acid	241
5.4.3	Stability of free radical	182	7.4	Measurement of the acidity of carbon acid	242
5.5	Carbene and related intermediate	184	7.4.1	Thermodynamic method	242
5.5.1	Carbene	185	7.4.2	Kinetic method	244
5.5.2	Stability of carbene	187	7.4.3	Electrochemical method	246
5.5.3	Nitrene and carbyne	190	7.5	Lewis acid–base	247
5.6	Aryne	191	7.6	Hard–Soft Acid–Base Theory	249
Chapter 6 Solvent effect in organic chemistry		201	7.6.1	Principle of HSAB	249
6.1	Introduction	201	7.6.2	Theoretical fundamental of HSAB	251
6.2	Solvation and solvent effect	201	7.6.3	Application of HSAB in organic chemistry	254
6.3	Category and polarity of solvents	204			

7.7	Contributory factor of the acid/base strength	255	interaction	274
7.7.1	Molecular structure effect	255	8.3.3	Application of FMO
7.7.2	Solvent effect	258		279
7.8	Acid–base catalysis	259	Chapter 9	Experimental methods in
7.8.1	Special and general acid/base catalysis	259		physical organic chemistry ...
7.8.2	Brønsted catalytic equation	260	9.1	Introduction
Chapter 8	Electron in organic		9.2	General experiments on reaction mechanism
	reaction	265		284
8.1	Introduction	265	9.2.1	Study on product and intermediate ...
8.2	Electron distribution and pushing	265		284
8.2.1	Distribution of electron in molecules	265	9.2.2	Isotope label
8.2.2	Electron pushing method	268		287
8.3	Molecular orbital and reactivity	272	9.2.3	Study on stereochemistry
8.3.1	Molecule energy and reaction potential energy surface	272		289
8.3.2	Frontier orbitals and their		9.2.4	Study on chemical kinetics
				280
			9.3	Kinetic isotope effect
				291
			9.3.1	General principle
				291
			9.3.2	First order KIE
				292
			9.3.3	Second order KIE
				294
			9.4	Detection of intermediate
				297
			9.4.1	Carbocation and carbanion
				297
			9.4.2	Free radical
				300

第一章 有机分子的电子结构

1.1 概 述

物质结构决定物质性质,物质的化学结构和性质之间的定量关系是化学理论的根本问题之一。物质的化学结构,主要指原子、分子和超分子三个层面上的结构。有机化学研究的结构问题,包括分子的电子结构和原子核骨架结构。分子内和分子间通过化学键形成的电子结构,是决定分子在化学反应中性质的核心因素。建立在电子结构基础上的原子核骨架结构,与有机分子的立体化学和空间效应具有密切关系。本章主要讨论有机分子的电子结构。

在化学理论的萌芽时期,人们曾使用“亲和力”等概念描述化学元素之间的结合作用。1803年,在J. Dalton的新原子论的指导下,J. J. Berzelius提出电化二元论,将化合物中原子间的作用解释为电性作用,明确了化合价的概念,建立了第一个近代化学结构模型。随着有机化学知识和经验的积累,J. F. Liebig、J. A. Dumas和F. Wöhler等人提出基团假说,C. Gerhardt在其基础上提出类型论,将当时已知的有机化合物归为水、氯化氢、氨、氢(后来又增加甲烷型)四种类型。1858年,F. A. Kekulé等人在确立了碳原子为四价的基础上,进一步提出碳链结构和苯分子的环形结构模型,逐步发展为早期的有机结构理论。

20世纪初期,物理学对原子内部结构的认识日益深入,促使化学家进一步将化学键的本质归结到电子结构上。1916年,G. N. Lewis提出共价键的电子理论和八隅体假说。量子力学的建立为阐明电子结构提供了强有力的工具。1927年,W. H. Heitler和F. W. London首次用量子力学处理氢分子,得到氢分子体系的波函数,并建立了价键理论。1930年,L. Pauling提出杂化轨道理论。同年,R. S. Mulliken提出分子轨道理论。这些理论从量子力学的不同角度揭示了共价键和电子结构的本质。与此同时,共振论和价层电子对互斥理论等经验理论也得到了发展。福井谦一提出的前线轨道理论(1951年)和R. B. Woodward等提出的轨道对称性守恒理论(1965年)把量子力学理论应用到对化学反应性的解释中。近年来,密度泛函理论的发展、分子轨道理论的应用等更加推动了有机化学家深入认识分子的电子结构。

1.2 有机化合物中的化学键

绝大多数有机化合物都是共价化合物。碳原子间通过共价键构成了有机分子的骨架,碳原子和其他原子之间也主要通过共价键连接。有机分子之间存在氢键等次级键。有机分子内和不同分子间还存在多种高级相互作用。

1.2.1 共价键

共价键(covalent bond)是原子间通过共用电子形成的化学键。在双原子共价键中,共用电子数通常为 2(单键)、4(双键)或 6(三键)。也存在共用奇数个电子的共价键。共用电子可以由成键原子共同提供,也可以由其中部分原子单独提供形成**配位键**(coordinate bond)。共价键的基本特征是饱和性与方向性。碳原子通常可以形成四个共价键,不同重键的空间方向不同。有机分子中常见的共价键如表 1.1 所示。

表 1.1 有机分子中常见的共价键

键型	实例			
单键	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$
双键	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	
三键	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{N}$		

碳、氮、氧和氢原子分别可以代表ⅣA、ⅤA、ⅥA 和ⅦA 族非金属元素的原子同碳原子形成共价键的基本特点。硼原子也能同碳原子形成共价键,如图 1.1 所示。



图 1.1 含有碳-硼键的一些化合物

碳原子还可以与许多金属元素成键。1849 年, E. Frankland 从 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ 和 Zn 出发合成了 $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ [见图 1.2(a)], 这是第一个通过有机合成得到的碳-金属键。1890 年, L. Mond 合成了 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ [见图 1.2(b)]。1899 年, V. Grignard 发现了格氏试剂 [见图 1.2(c)]。

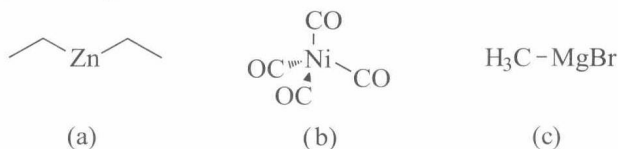


图 1.2 含有碳-金属键的一些化合物

有机分子中还可能存在多中心共价键。例如, $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ 中存在缺电子的三中心二电子键[见图 1.3(a)], $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 中存在多中心的配位键[见图 1.3(b)]。

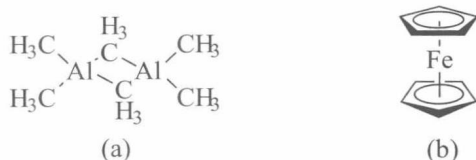


图 1.3 含有多中心键的一些化合物

典型的共价键除了饱和性和方向性之外,还具有其他一些属性。可以通过一系列参数对共价键进行描述,包括键长、键角、键能、偶极矩、极化率和力常数等。

(1) 键长(bond length)。双原子共价键的键长可形式化地定义为形成共价键的两原子几何中心间的距离。通过对有机分子的晶体进行 X 射线衍射或电子衍射,得到分子的电子密度图像,可以测定共价键的键长。测定分子振动光谱中的特征吸收峰也能计算得到平均键长。有机分子中典型共价键的键长如表 1.2 所示。

表 1.2 有机分子中典型共价键的键长*

共价键	所在环境	平均键长/pm	共价键	所在环境	平均键长/pm
C—H	甲基	105.9	C—F	氟代烷	139.9
	—C=C—H	107.7		=C—F	134.0
	Ar—H	108.3	C—Cl	氯代烷	179.0
C—C	烷烃	153.0		=C—Cl	173.4
	—C=C—	150.7	C—Br	溴代烷	196.6
	—C≡C—	146.6	C—I	碘代烷	216.2
	=C=C=	146.0	N—H	胺	100.9
C—N	脂肪胺	146.9	O—H	醇	96.7
	取代烯胺	141.6	C=C	烯	131.6
	芳胺	137.5		苯环	138.0
	四烷基铵盐	149.9	C≡N	腈	128.1
C—P	脂肪磷	185.5		氮杂六元芳环	133.7
	磷盐	180.1	C=O	醛	119.2
C—O	醇	143.2		酮	121.0
	脂肪醚	142.6		羧酸	121.4
	酚	136.2		羧酸根	125.4
	二芳醚	138.4		羧酸酯	119.6
C—S	硫醇	180.8	C≡C	炔	118.1
	硫醚	181.9	C≡N	氰基	113.6

* 数据选自 Haynes W M, et al. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 92nd edition. Internet Version, 2012.

从表 1.2 中可以看出,键长首先由原子的共价半径决定。两原子共价半径之和

越大,形成的共价键的键长越长。例如,从 C—F 键到 C—I 键键长依次增加。同时,两原子的电负性相差越大,核间吸引力越强,键长相应缩短。可以根据下式估计共价单键的键长:

$$D(\text{A—B}) = r_{\text{A}} + r_{\text{B}} - c |\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}|$$

其中, $D(\text{A—B})$ 是 A—B 共价单键的键长, r_{A} 、 r_{B} 分别为 A、B 原子的共价半径, χ_{A} 、 χ_{B} 分别为 A、B 原子的电负性值, c 为 Schomaker—Stevenson 常数,通常可取 $c = 9 \text{ pm}$ 。

一般地,相同原子间的共价键键长按单键>双键>三键的次序递减。键长还与相邻的化学键有关,如 C—C 键连接在饱和碳原子、烯基碳原子和炔基碳原子上时,键长依次递减。不同化学环境中的键长也会有所差别,如醛、酮、羧酸、羧酸根和酯中的 C=O 键键长不同。

(2) **键角**(bond angle)。相邻共价键之间的夹角称为键角,如 A—X 键和 B—X 键在 X 原子处的键角,可以根据参与形成键角的三原子记为 $\angle \text{AXB}$ 。键角可以通过晶体的 X 射线衍射或电子衍射实验测定。碳原子参与形成的键角有三种典型形式(见图 1.4):只成单键的碳原子键角接近 $109^{\circ}28'$,形成一个双键的碳原子键角接近 120° ,形成一个三键或两个双键的碳原子键角接近 180° 。其他原子参与形成的键角情况与碳原子类似。



图 1.4 碳原子参与形成的典型键角

(3) **键能**(bond energy)。化学键的断裂需要能量。气态反应中,断裂双原子分子中的共价键形成两个原子所需的能量称为该共价键的键能;多原子分子中断裂某一共价键形成原子或原子团、而不影响其他共价键成键情况时所需的能量也可称为该共价键的键能。

键能具有加和性,可以根据分子中各化学键的平均键能之和估计分子的生成焓。但重键的键能不等于相应单键键能的倍数,如 C—C 键的平均键能是 356 kJ/mol , C=C 键的平均键能是 598 kJ/mol , C≡C 键的平均键能是 813 kJ/mol 。一般而言,重键中每根键的键能小于相应单键的键能。

大多数情况下,多原子分子裂解形成的原子团会发生电子的重排和键的重构。此时得到的并不是该共价键的真实键能,而是在此分子中的**键解离能**(bond dissociation energy, D)。单个共价键的键能或键解离能可以通过量热法或光谱法测定。将多原子分子全部解离为原子的总解离能应当等于各化学键键能之和,据此可以推算一些化学键的键能。

键能决定了化学键的强弱。由于键解离能反映了具体分子中化学键的实际强弱,在有机化学中,键解离能具有更大的实际意义。标准状态(298.15 K , 10^5 Pa)下,

一些有机分子中化学键的键解离能 $D^\ominus(\text{R}-\text{X})$ 如表 1.3 所示。

表 1.3 有机分子中化学键的键解离能 $D^\ominus(\text{R}-\text{X})^*$ (单位: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

R	H	F	Cl	Br	I	OH	OCH ₃	NH ₂	CH ₃	COCH ₃	CF ₃
H	435.8	569.7	431.4	366.2	298.3	497.1	440.2	450.1	439.3	374	445.2
CH ₃	439.3	460.2	350.2	294.1	238.9	384.9	351.9	356.1	377.4	351.9	429.3
C ₂ H ₅	420.5	447.4	352.3	292.9	233.5	391.2	355.2	352.3	370.3	347.3	—
<i>i</i> -C ₃ H ₇	410.5	483.8	354	299.2	234.7	397.9	360.7	357.7	369	340.2	—
<i>t</i> -C ₄ H ₉	400.4	495.8	351.9	292.9	227.2	398.3	353.1	355.6	363.6	329.3	—
C ₆ H ₅	472.2	525.5	399.6	336.4	272	463.6	418.8	429.3	426.8	406.7	463.2
C ₆ H ₅ CH ₂	375.5	412.8	299.9	239.3	187.8	334.1	—	306.7	325.1	299.7	365.7
CF ₃	445.2	546.8	365.3	296.2	227.2	≤482.0	—	—	429.3	—	413
C ₂ F ₅	429.7	532.2	346	283.3	219.2	—	—	—	—	—	424.3
CH ₃ CO	374	511.7	354	292	223	459.4	424.3	414.6	351.9	307.1	—
CN	528.5	482.8	422.6	364.8	320.1	—	—	—	521.7	—	469
C ₆ F ₅	487.4	485	383.3	~328	<301.7	446.9	—	—	439.3	—	435.1

* 数据选自 Haynes W M, et al. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 92nd edition. Internet Version, 2012.

从微观角度分析,双原子共价键使得原子间存在势能,一般以 **Morse 势能函数** (Morse potential energy function)描述:

$$U(r) = D_e [1 - e^{-\beta(r-r_0)}]^2 - D_e$$

式中, $U(r)$ 为取无穷远处为零点的体系势能, D_e 为势阱深, r 为核间距离, r_0 为键长, β 为公式参量。上式说明,当 r 等于键长 r_0 时,体系势能最低;当 r 趋于无穷时,体系势能为零。根据键能的定义,势阱深 D_e 即为断裂共价键时所需的能量,称为平衡键解离能,如图 1.5 所示。

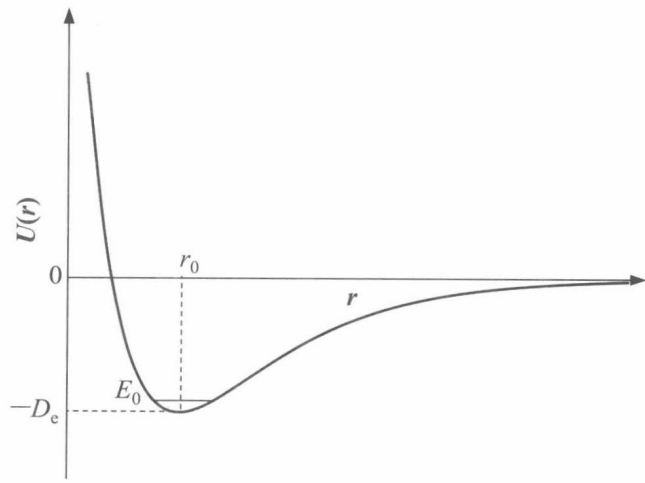


图 1.5 双原子共价键的势能曲线