

高等学校教材

# 高等有机化学

结构 反应 合成

梁世懿 成本诚 编

高等教育出版社

高等学校教材

# 高等有机化学

结构 反应 合成

梁世懿 成本诚 编

高等教育出版社

(京) 112号

## 内 容 提 要

本书是为高等学校应用化学专业编写的专业基础课教材。全书分为两篇。第一篇为结构理论共六章，主要讨论化学键、结构与化学活性之间的关系、轨道对称守恒和光化学的基本原理。第二篇为反应与合成共八章，主要按反应类型分章，讨论形成碳-碳键和各种碳-杂键的重要反应及其在有机合成，特别是在精细化学品合成中的应用。其中最后一章在有机合成中设计和选择工艺路线的基本原则以及工艺过程改革、工艺技术革新的意义。各章均附有习题。书末有物的制备索引。

本书还可供化学、化工类专业大学生、研究生、教师及有关科研人员作参考书。

高等学校教材

高等有机化学

结构·反应·合成

梁世懿 成本诚 编

\*

高等教育出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

中国科学院印刷厂印装

\*

开本787×1092 1/16 印张 27.5 字数680 000

1993年11月第1版 1993年11月第1次印刷

印数 0 001—3 355

ISBN7-04-004300-9/O·1228

定价 8.45 元

# 前 言

高等学校应用化学专业应培养学生具有较好的化学基础和较强的应用研究及技术开发能力。鉴于应用化学专业目前尚缺乏适用的专业基础课教材，原全国高等工业学校应用化学专业教材委员会经过调查研究，确定依照化学学科的分支选题，而不是按照某类产品或生产工艺组织编写专业基础课和专业课教材，以利于学生熟悉化学某些分支的应用。本书就是基于上述认识，根据1986年10月在北京清华大学召开的原全国高等工业学校应用化学专业教材委员会第二次会议上制定的应用化学专业教材基本要求，并吸收了综合性大学应用化学专业教师的有关意见而编写的。1991年3月成立了国家教委高等学校理科化学教学指导委员会，下属应用化学教材建设组。1991年8月在应用化学教材建设组第一次工作会议上把本书列入国家教委“八五”教材建设规划，作为全国高等学校应用化学专业的专业基础课教材。

为使应用化学专业大学生、研究生能进一步深入学习有机化学的基础理论、基本反应及其在有机合成上的应用，调查了解到有关院校应用化学专业开设《高等有机化学》或《有机化学结构理论》及《有机合成》等课程，迫切需要一本适用的教材。我们在多年讲授《有机化学结构理论》和《有机合成》课程的基础上，对其讲义进行了修改、整理和补充，编写成这本以结构、反应和合成为重点的《高等有机化学》。书中第一篇对有机化学结构理论作了较系统和深入的介绍，第二篇对各类反应在有机合成中的应用进行了重点介绍和讨论。第一篇是第二篇的理论基础，并对有机合成反应的应用具有指导意义。第二篇通过反应原理、规律、特点、应用范围的讨论，以及对有机合成工艺路线的设计方法和选择原则的介绍，可使学生在分析问题和解决实际问题能力方面获得提高。

各校根据课程开设的不同情况和学时的多少，对本书所包含的内容和体系，可以有不同的取舍和选择。开设《有机化学结构理论》或相似课程的学校，可以本书第一篇为主，适当参考第二篇有关内容；开设《有机合成》或相似课程的学校，可以本书第二篇为主，适当参考第一篇的内容。对于不同层次的教学，也可增删有关内容予以使用。因此本书的适应面较宽。

全书参照全国自然科学名词审定委员会1991年公布的《化学名词》，已使书内所用化学名词规范化。

本书可作为应用化学专业及其相近专业如有机化工、精细化工的教材或教学参考书，也可供化学、化工类各专业及有关科技人员参考。

本书由北京大学叶秀林教授审阅，并提出宝贵意见。在教材整个编写过程中，华南理工大学蔡干教授、杭州师范学院龚惠仁教授、大连理工大学何仁教授都参加了初稿的评议和讨论，给予了热情的鼓励和帮助，提出了许多中肯的意见。此外，我们还得到了华东化工学院和中南工业大学等院校化学系的关心与支持，在此一并致以衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中谬误之处在所难免，诚恳欢迎读者批评指正。

编者

1992年7月于北京



一、立体选择反应	61	(二) 溶剂酸度的测定	100
二、立体专一反应	62	(三) 酸碱催化	101
三、反应过程中的构型反转	62	二、路易斯理论	102
§ 3-4 构象和构象分析	63	(一) 酸碱电子理论	102
一、空间张力	63	(二) 软硬酸碱原理	103
二、链状分子的构象	65	三、超强酸	105
(一) 饱和烃及有关衍生物	65	(一) 超强酸的涵义和性质	105
(二) 含C=C和C=O的化合物	66	(二) 超强酸应用举例	106
三、环状分子的构象	68	§ 5-2 碳正离子	106
(一) 环烷烃及其衍生物	68	一、碳正离子的结构	106
(二) 环烯	72	二、碳正离子的稳定性	108
四、构象分析	73	(一) 电子效应	109
§ 3-5 空间效应	77	(二) 空间效应	110
习题	80	(三) 溶剂效应	110
第四章 分子结构与化学活性间的		三、碳正离子的生成	111
定量关系	81	(一) 直接异裂	111
§ 4-1 哈密特方程式	81	(二) 亲电试剂与重键加成	111
一、哈密特方程式的建立	81	(三) 其它方法	112
二、 $\sigma$ 和 $\rho$ 的意义	84	四、碳正离子的反应	112
(一) 取代基常数 $\sigma$	84	(一) 同亲核试剂结合	112
(二) 反应常数 $\rho$	84	(二) 消除反应	112
(三) $\sigma$ 的修正值 $\sigma^+$ 和 $\sigma^-$	86	(三) 重排反应	113
三、哈密特方程式的应用	87	(四) 加成反应	113
(一) 计算 $h$ 值和 $K$ 值	87	§ 5-3 碳负离子	113
(二) 研究反应机理	88	一、碳负离子的结构	113
四、取代基效应和线性自由能关系	89	二、碳负离子的稳定性	114
§ 4-2 其它方程式	90	(一) 特性效应	115
一、塔夫脱方程式	90	(二) 诱导效应	115
二、温斯坦-格拉瓦特方程式	92	(三) 共轭效应	116
三、赛温-斯科特方程式	94	(四) 空间效应	117
§ 4-3 诱导效应指数	95	(五) 溶剂效应	117
一、概述	95	三、碳负离子的生成	118
二、诱导效应指数与化学活性	95	(一) 直接异裂	118
(一) 反应能量与诱导效应指数间的直线	95	(二) 亲核试剂与重键加成	118
关系	95	四、碳负离子的反应	118
(二) 平衡常数与速度常数	96	(一) 对重键的加成	118
习题	97	(二) 对饱和碳原子的亲核取代	119
第五章 酸碱理论和活泼中间体	99	(三) 消除反应	119
§ 5-1 酸碱理论	99	(四) 脱羧反应	119
一、勃朗斯德理论	99	§ 5-4 自由基	119
(一) 酸碱质子理论	99	一、自由基的结构	119

二、自由基的稳定性	121
三、自由基的生成	122
(一) 热解法	122
(二) 光解法	122
(三) 氧化还原法	123
四、自由基的反应	123
(一) 失去自由基性质的反应	123
(二) 自由基性质转移的反应	123
§ 5-5 卡宾和氮宾	124
一、卡宾的结构和稳定性	124
二、卡宾的生成	125
(一) $\alpha$ -消除法	125
(二) 光解和热解法	125
三、卡宾的反应	125
(一) 加成反应	126
(二) 插入反应	126
(三) 重排反应	127
四、氮宾	128
(一) 氮宾的生成	128
(二) 氮宾的反应	129
§ 5-6 苯炔(芳炔)	129
一、概述	129
二、苯炔的生成	130
(一) 脱卤化氢	130
(二) 由邻二卤芳烃脱卤	131
(三) 光解或热解	131
三、苯炔的反应	131
(一) 亲核加成	131
(二) 亲电加成	132
(三) 环加成	132
习题	132
<b>第六章 轨道对称守恒原理和光化学原理</b>	134
§ 6-1 概论	134
一、周环反应	134
(一) 电环反应	134
(二) 环加成反应	136
(三) $\sigma$ 键迁移反应	137
二、分子轨道的对称性	137
三、热化学和光化学	139
四、轨道对称守恒原理简述	140
§ 6-2 轨道对称守恒原理的理论	

分析	140
一、前沿轨道理论	141
(一) 对电环反应的分析	141
(二) 对环加成反应的分析	145
(三) 对 $\sigma$ 键迁移反应的分析	147
二、能级相关理论	151
§ 6-3 光化学原理	152
一、光对物质的作用	152
(一) 能量的吸收	152
(二) 电子跃迁	153
(三) 单线态和三线态	154
二、分子内电子激发态的转化	154
(一) 非辐射衰退	154
(二) 辐射衰退	155
(三) 系间窜越	155
三、分子间能量传递与光敏作用	155
四、量子产率	156
五、光敏反应举例	157
习题	157

## 第二篇 反应和合成

<b>第七章 脂肪族亲核取代反应</b>	159
§ 7-1 亲核取代反应机理	159
一、双分子亲核取代	159
二、单分子亲核取代	166
三、分子内亲核取代	169
§ 7-2 亲核取代形成碳-杂键的 反应及其应用	170
一、碳-氧键的形成	170
(一) 醇或酚的制备	170
(二) 醚的制备	171
(三) 酯的制备	173
二、碳-卤键的形成	173
三、碳-氮键的形成	175
四、碳-硫键的形成	177
§ 7-3 亲核取代形成碳-碳键的 反应及其应用	178
一、氰化物的烃基化	178
二、炔化物的烃基化	179
三、活泼亚甲基化合物的烃基化	179
(一) 活泼亚甲基化合物的酸性	179

(二) 烯醇和烯醇负离子的形成及其烷基化 .....	180	(二) 酰化 .....	223
(三) 1,3-二羰基化合物的烷基化 .....	184	(三) 其它有关反应 .....	223
(四) 其他活泼亚甲基化合物的烷基化 .....	188	二、赖默尔-蒂曼反应 .....	227
四、烯胺的形成及其烷基化 .....	188	三、科尔贝-施密特反应 .....	228
习题 .....	191	四、罗森蒙德-布劳恩反应 .....	229
<b>第八章 消除反应</b> .....	193	五、冈伯格-巴赫曼反应 .....	229
§ 8-1 $\beta$ -消除反应机理 .....	193	六、桑德迈尔反应 .....	229
一、离子型消除 .....	193	七、乌尔曼反应 .....	230
(一) 双分子消除 .....	194	§ 9-3 芳香取代形成碳-杂键和碳-氢键的反应及其应用 .....	230
(二) 单分子消除 .....	194	一、碳-氮键的形成 .....	230
(三) 单分子共轭碱消除 .....	195	(一) 硝化 .....	230
(四) 消除(E)和亲核取代(S <sub>N</sub> )的竞争 .....	196	(二) 亚硝化 .....	232
(五) 消除方向 .....	198	(三) 重氮偶联 .....	233
(六) 双分子消除的立体化学 .....	201	(四) 胺化 .....	234
二、热解消除 .....	204	二、碳-卤键的形成 .....	237
§ 8-2 $\beta$ -消除形成重键的反应及其应用 .....	205	(一) 直接卤化 .....	237
一、碳-碳重键的形成 .....	205	(二) 间接卤化 .....	239
(一) 卤代烃脱卤化氢或脱卤素 .....	205	三、碳-硫键的形成 .....	240
(二) 醇脱水 .....	207	四、碳-氧键的形成 .....	241
(三) 季铵碱热解 .....	207	五、碳-氢键的形成 .....	244
(四) 羧酸酯、黄原酸酯、氧化叔铵热解 .....	208	习题 .....	245
二、碳-氮重键的形成 .....	210	<b>第十章 碳-碳重键的加成反应</b> .....	248
习题 .....	211	§ 10-1 碳-碳重键的加成反应机理 .....	248
<b>第九章 芳香取代反应</b> .....	213	一、离子型加成 .....	248
§ 9-1 芳香取代反应机理 .....	213	(一) 亲电加成 .....	248
一、亲电取代 .....	213	(二) 亲核加成 .....	253
(一) 反应机理 .....	213	二、自由基加成 .....	254
(二) 反应活性和定位效应 .....	214	三、周环环加成 .....	255
二、亲核取代 .....	218	§ 10-2 碳-碳重键加成形成碳-杂键的反应及其应用 .....	255
(一) 加成-消除机理 .....	218	一、碳-卤键的形成 .....	255
(二) 消除-加成机理 .....	219	(一) 加卤化氢 .....	255
(三) 单分子取代机理 .....	220	(二) 加卤素 .....	258
三、自由基取代 .....	220	(三) 加次卤酸 .....	259
§ 9-2 芳香取代形成碳-碳键的反应及其应用 .....	221	二、碳-氧键的形成 .....	259
一、费里德-克拉夫茨反应 .....	221	(一) 加水 .....	259
(一) 烷基化 .....	221	(二) 加醇 .....	263
		(三) 加羧酸 .....	263
		(四) 普林斯反应 .....	264



三、碳-氮键的形成 .....	265	四、碳-氢键的形成 .....	299
(一) 加氨或胺 .....	265	§ 11-3 碳-氧双键加成形成碳-碳键	
(二) 与含氮化合物的环加成 .....	266	的反应及其应用 .....	299
四、碳-硫键的形成 .....	267	一、醛、酮与氰化氢的反应 .....	299
§ 10-3 碳-碳重键加成形成碳-碳键		二、羰基化合物与有机金属化合物的	
的反应及其应用 .....	267	反应 .....	301
一、加氰化氢 .....	267	(一) 与金属炔化物的反应 .....	301
二、与活泼亚甲基化合物加成 .....	268	(二) 与格利雅试剂或烷基锂的反应 .....	301
三、环丙烷化 .....	268	(三) 列福尔马茨基反应 .....	304
四、第尔斯-阿尔德反应 .....	270	(四) 与其它有机金属化合物的反应 .....	305
五、与一氧化碳反应 .....	275	三、醛、酮的缩合反应 .....	306
(一) 羰基合成 .....	275	(一) 羟醛缩合 .....	306
(二) 科赫反应 .....	277	(二) 克诺凡纳格反应 .....	307
习题 .....	278	(三) 施托贝反应 .....	308
<b>第十一章 碳-氧双键的加成反应</b> .....	281	(四) 维蒂希反应 .....	309
§ 11-1 碳-氧双键的加成反应		(五) 曼尼希反应 .....	311
机理 .....	281	(六) 苯偶姻缩合 .....	314
一、醛、酮的加成 .....	281	四、羧酸衍生物的缩合反应 .....	316
二、羧酸及其衍生物的加成-消除 .....	284	(一) 酯的克莱森缩合 .....	316
三、 $\alpha, \beta$ -不饱和羰基化合物的共轭		(二) 酰卤、酸酐与活泼亚甲基化合物的	
加成 .....	286	反应 .....	318
§ 11-2 碳-氧双键加成形成碳-杂键和		(三) 酰卤、酸酐与烯胺的反应 .....	320
碳-氢键的反应及其应用 .....	287	五、 $\alpha, \beta$ -不饱和羰基化合物的迈克尔	
一、碳-氧键的形成 .....	287	反应 .....	321
(一) 醛、酮与水的反应 .....	287	习题 .....	323
(二) 羧酸衍生物的水解反应 .....	287	<b>第十二章 氧化反应和还原反应</b> .....	327
(三) 醛、酮与醇的反应 .....	288	§ 12-1 氧化反应 .....	327
(四) 羧酸及其衍生物与醇、酚的反应 .....	289	一、空气和氧气 .....	327
(五) 羧酸与酸酐或酰卤的反应 .....	293	二、含锰氧化剂 .....	329
(六) $\alpha, \beta$ -不饱和羰基化合物的加醇		(一) 芳环侧链的氧化 .....	330
反应 .....	293	(二) 芳环的破裂 .....	330
二、碳-硫键的形成 .....	294	(三) 醇和醛的氧化 .....	331
(一) 醛、酮与硫醇、硫化氢的反应 .....	294	(四) 烯的氧化 .....	331
(二) 醛、酮与酸式亚硫酸盐的反应 .....	294	(五) 烯丙型醇和苄型醇的氧化 .....	332
三、碳-氮键的形成 .....	295	三、含铬氧化剂 .....	332
(一) 醛、酮与氨或胺的反应 .....	295	(一) 醇和醛的氧化 .....	333
(二) 羧酸及其衍生物与氨或胺的反应 .....	297	(二) 芳环侧链和芳环的氧化 .....	334
(三) $\alpha, \beta$ -不饱和羰基化合物的加胺		(三) 烯丙位亚甲基的氧化 .....	334
反应 .....	297	(四) 酚和芳胺的氧化 .....	334
(四) 羰基化合物与氨的其它衍生物的		四、硝酸 .....	335
反应 .....	298	五、含卤氧化剂 .....	335

(一) 醇、醛、酮的氧化	336
(二) 羧酸盐的脱羧氧化	336
(三) 1,2-二醇、2-氨基醇、 $\alpha$ -羟基醛(或酮)和 $\beta$ -二酮的氧化	337
(四) 烯烃的氧化	337
(五) 氢化偶氮化合物的氧化	338
六、过氧化物	338
(一) 烯的氧化	338
(二) 酮的氧化	341
(三) 胺的氧化	342
(四) 硫醇、硫醚的氧化	343
(五) 烯丙位亚甲基的氧化	343
七、臭氧	344
八、二氧化硒	345
九、醇铝	346
十、其它化学氧化剂	347
(一) 二甲亚砷	347
(二) 四醋酸铅	348
(三) 四氧化钨	348
十一、脱氢	349
十二、电解氧化	351
十三、生物氧化	351
§ 12-2 还原反应	352
一、氢气	352
(一) 碳-碳重键的催化氢化	353
(二) 其它不饱和基团的催化氢化	356
(三) 催化氢解	356
二、氢负离子转移试剂	358
(一) 金属氢化物	358
(二) 醇铝	362
三、金属还原剂	363
(一) 含氮化合物的还原	364
(二) 醛、酮的还原	365
(三) 酯的还原	365
(四) 卤代烃和醇的还原	366
(五) 芳环的部分还原	367
(六) 碳-碳三键的还原	368
四、其它化学还原剂	369
(一) 含硫化合物	369
(二) 肼(联胺)	370

五、电解还原	371
习题	372
第十三章 分子重排反应	375
§ 13-1 离子型重排	375
一、亲核重排	375
(一) 烯丙型亲核重排	375
(二) 频哪醇重排	376
(三) 瓦格纳-米尔魏因重排	379
(四) 捷米扬诺夫重排	381
(五) 二苯乙醇酸重排	382
(六) 沃尔夫重排	383
(七) 霍夫曼重排	384
(八) 库尔梯斯重排	385
(九) 施密特重排	387
(十) 贝克曼重排	388
二、亲电重排	389
(一) 烯丙型亲电重排	389
(二) 史蒂文斯重排	391
(三) 萨姆勒特重排	392
(四) 法沃尔斯基重排	393
§ 13-2 周环机理重排	394
一、电环重排	394
二、 $\sigma$ -键迁移重排	397
(一) 考普重排	397
(二) 克莱森重排	399
§ 13-3 其它重排反应	401
一、弗利斯重排	401
二、联苯胺重排	402
习题	402
第十四章 有机合成	406
§ 14-1 合成路线的设计	406
一、设计合成路线涉及的两类反应	406
(一) 构成碳骨架的反应	406
(二) 形成官能团的反应	407
二、设计合成路线的方法	408
§ 14-2 合成路线的选择	412
§ 14-3 工艺改革和技术革新	418
习题	424
各类化合物制备索引	426

# 第一篇 结构理论

## 第一章 化学键

### § 1-1 概 论

化学键是化合物分子的结构与性能的基本决定因素。化学键理论是化学结构理论的核心，它涉及分子中原子结合的原因、本质和规律，所以首先要较深入地讨论有关化学键的问题。

化学键一般可分为离子键、共价键和金属键三类。这三类典型的化学键是化学键的三种极端形式。此外，还有一种借氢原子连接的氢键，但它不是典型的化学键。有些化合物中的化学键其状态介乎这些极端形式之间。如 $R_2Hg$ 、 $(C_2H_5)_4Pb$ 、 $(CH_3)_3SnCl$ 等化合物中的有机基团与金属之间的结合，虽然具有离子键的特征，但其共价键的特征更占优势。共价键比离子键和金属键复杂得多，并且有共价键结合的化合物占全部已知化合物的90%以上。因此，共价键理论在有机化学中显得特别重要。

共价键可分为两种类型：双原子共价键和多原子共价键。双原子共价键是由两个原子共有若干电子构成的。多原子共价键是由多个（含三个以上）原子共有若干电子构成的，如苯分子中六个 $p$ 电子在六个碳原子之间形成的大 $\pi$ 键。这种由多原子共有多个电子的 $\pi$ 键叫做共轲的多原子共价键。1,3-丁二烯、萘、蒽等分子中也都含有共轲的多原子共价键。此外，在硼氢化合物和其它缺电子原子（价电子数少于价电子轨道数的原子称为缺电子原子）的化合物中还有一种非共轲的多原子共价键，叫做多中心键。如乙硼烷（ $B_2H_6$ ）分子中的两个硼原子和四个氢原子在同一平面里，组成四个 $\sigma$ 键；同时每个硼原子与另外二个氢原子垂直于该平面组成两个二电子三中心键（ $B \cdots H \cdots B$  氢桥键）。其模型见图1-1。二聚的三甲基铝  $Al_2(CH_3)_6$  也

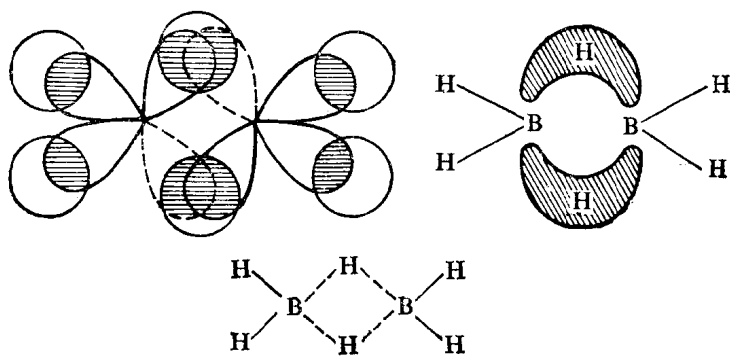


图 1-1  $B_2H_6$ 分子的桥式三中心键模型

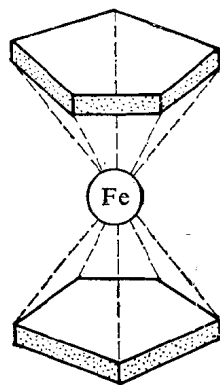


图 1-2 二茂铁的结构

有类似二电子三中心键 ( $\text{Al}\cdots\cdots\text{CH}_3\cdots\cdots\text{Al}$ 烷基桥键)。过渡金属和含有重键的化合物及芳烃(含非苯芳烃)等,可形成 $\pi$ -络合物,其中 $\text{C}-\text{M}$ ( $\text{M}$ 代表金属)键是以特殊方式结合起来的,也属多原子共价键,如图1-2所示的二茂铁[见§1-4,二]。

目前在有机化学中,主要采用价键理论(其中包括共振论)和分子轨道理论探讨共价键。

## § 1-2 价键理论和共振论

### 一、价键理论

1916年路易斯(Lewis)第一次提出了化学成键作用是由于两个原子间共享电子对的结果,共享电子是为了填满原子最外层的轨道,以形成类似惰性气体原子的稳定电子层结构。

1927年海特勒(Heitler)和伦敦(London)把量子力学应用到化学键领域中来,对氢分子的结构进行了量子力学的处理。计算得出的势能曲线在平衡核间距处有一个能量最低点,其最低能量比两个各自孤立的氢原子的总能量还要低,说明两个氢原子的结合可以形成稳定的分子。将此研究结果定性地推广到其它分子体系,就形成了现代的价键理论,又称电子配对理论(或电子配对法)。

价键理论认为自旋相反的成单电子相互接近时,就可以相互配对,形成稳定的化学键。成键电子的原子轨道重叠愈大,亦即电子云重叠愈多,形成的共价键就愈牢固。这样,共价键的形成在可能范围内总是采取电子云重叠最大的方向。

以共价键形成的分子有一定的空间构型。为说明化学键的方向性和分子构型问题,1931年鲍林(Pauling)提出了原子轨道杂化理论。以下是杂化轨道及其键合的基本概念。

#### (一) 杂化

碳原子有三种杂化状态,即 $sp^3$ 、 $sp^2$ 和 $sp$ 。有机化合物是以各种不同杂化状态的碳原子为骨架结合而成的。不仅碳原子在组成分子时发生杂化,而且氮、氧和硫等许多原子在组成分子时,也都发生杂化。原子的不同杂化状态对一个化合物的性质有重大影响。这里着重介绍杂化对化学键属性的影响和不等性杂化的概念。

化学键的键长是构成化学键的两个原子核间的距离。乙烷、乙烯和乙炔的碳-碳键长和碳-氢键长如下:

化合物	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{H}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{H}$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{H}$
键长/nm	0.154 0.110	0.134 0.109	0.120 0.106

它们各个碳原子的杂化状态分别是 $sp^3$ 、 $sp^2$ 和 $sp$ 。由此可见,随着碳原子杂化轨道 $s$ 成分的增加,其键长是逐渐缩短的。当主量子数 $n$ 相同时, $s$ 轨道离原子核近, $p$ 轨道离原子核远,所以由 $s$ 和 $p$ 原子轨道组成各种杂化轨道时,杂化轨道的伸展程度是 $sp^3 > sp^2 > sp$ 。化学键是由原子轨道重叠形成的,因此, $s$ 成分增加键长缩短。

杂化还影响键角大小。现将有关 $s-p$ 杂化轨道及其夹角的数据例举如下:

杂化轨道	$sp$	$sp^2$	$sp^3$
$s$ 成分	1/2	1/3	1/4
轨道夹角	$180^\circ$	$120^\circ$	$109.5^\circ$

13  
θ = 150°

由此看出， $s-p$ 杂化轨道的夹角随着  $s$  成分的减少而减小。显然，由杂化轨道成键所构成的键角也随  $s$  成分的减少而减小。对于含相同  $s$  成分的杂化轨道之间的夹角，可用以下公式（ $\alpha$  表示  $s$  成分的百分含量）计算：

$$\cos\theta = -\frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (1-1)$$

同一类型的杂化轨道按所含成分相同与否，可分为完全等效和不完全等效两种。如  $CH_4$  分子，其键角都是  $109.5^\circ$ ，碳原子的各杂化轨道的成分完全一样（即  $\alpha$  值均相等），这是完全等效的杂化，常称为等性杂化。然而如  $NH_3$  分子，其实测键角  $\angle HNH$  为  $107^\circ$ ，与  $CH_4$  分子中的键角接近，可以认为  $NH_3$  中的 N 原子也是  $sp^3$  杂化。但将实测键角  $107^\circ$  代入 (1-1) 式，所得  $\alpha$  值是 0.226，故可知形成 N—H 键的杂化轨道的  $s$  成分较小（小于  $1/4$ ）。由此可推得有未共用电子对的杂化轨道所含  $s$  成分较大（大于  $1/4$ ）。这种各杂化轨道所含成分不完全相等的杂化称为不等性杂化。 $NH_3$  中 N 原子的  $s-p$  杂化就是不等性  $sp^3$  杂化。这是由于 N 原子上的未共用电子对，对于成键电子对的排斥作用所引起的。

还有另外一种情况也引起原子的不等性杂化，即不同的配位原子会改变中心原子的杂化状态。如  $CHCl_3$  分子中实测键角  $\angle HCCl$  为  $108.5^\circ$ ， $\angle ClCCl$  为  $110.4^\circ$ 。 $CHCl_3$  与  $CH_4$  键参数的差异完全是氯原子对碳原子杂化的影响所致。用实测键角按式 (1-1) 计算，C—Cl 键的杂化轨道的成分是  $\alpha = 0.2585$ （大于  $1/4$ ）；而 C—H 键的杂化轨道中  $s$  成分小于  $1/4$ 。由此可见， $CHCl_3$  分子中 C 原子也是不等性杂化。事实证明，凡杂化的中心原子连有不不同的其它原子时，该中心原子导致不等性杂化。与性杂化、不等性杂化。

一个杂化轨道的  $s$  成分为  $\alpha$ ，则  $p$  成分为  $1-\alpha$ 。当  $\alpha = 1/4$ ，则  $1-\alpha = 3/4$  时， $p$  成分与  $s$  成分之比等于  $(1-\alpha) : \alpha = 3/4 : 1/4 = 3:1$ ，即该杂化轨道是  $sp^3$ 。照此处理，在  $HCCl_3$  分子中，C—Cl 键的原子轨道的杂化为  $sp^{2.7}$  杂化。于是在杂化轨道理论中引入了分数杂化这一概念。在大多数化合物中，参与杂化的轨道数都不是整数，即大多数杂化都是不等性杂化。由此可见在  $sp^n$  的杂化中， $n$  也可以是分数。如在环丙烷分子中，按键角实际值计算，当  $\angle HCH$  是  $116^\circ$  时，计算 C—H 键的杂化轨道的成分： $s$  为 31%、 $p$  为 69%，应该是  $sp^{2.23}$  杂化；而  $\angle CCC$  是  $104^\circ$  时，计算 C—C 键的杂化轨道的成分： $s$  为 19%、 $p$  为 81%，应该是  $sp^{4.20}$  杂化。例如环丙烷的 C—C 键的杂化轨道中，这种高  $p$  成分杂化，通过紫外吸收光谱得到证实。乙烯的紫外吸收光谱吸收峰波长是  $162.5nm$ ，而乙烯基环丙烷  $CH_2=CH-C_3H_5$  的吸收峰则移到  $192nm$  处。说明环丙基 C—C 键杂化轨道的  $p$  成分与乙烯基的  $\pi$  轨道发生了一定的共轭效应。这种用分数表示轨道的不等性杂化，能说明有机物的一些重要性质。如环丙烷的空间张力（见 § 3-4, 三）及碳负离子的稳定性（见 § 5-3, 二）等。

通常讲的  $sp^3$ 、 $sp^2$  或  $sp$  杂化都是理想的、典型的杂化状态。在大多数情况下，碳（或氮、氧）原子轨道杂化形成的各个杂化轨道不是完全相同的。不等性杂化的概念可以校正理想的杂化状态与实际存在的偏差。在深入细致地讨论某些问题时运用不等性杂化的概念。

根据各杂化轨道所含成分相同与否，杂化轨道被分为等性杂化与不等性杂化，这可以把轨道杂化和分子的空间构型正确地联系起来。如  $sp^3$  杂化，若是等性杂化，则杂化轨道几何构型与分子空间构型都是正四面体，实例有  $CH_4$ 、 $CCl_4$  等。若是不等性  $sp^3$  杂化，则杂化轨道几何构型是四面体。其中由不同配位原子（配位数为 4）引起的不等性杂化，分子空间构型是四面体。

例有 $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{Cl}$ 等；而未共用电子对引起的不等性 $sp^3$ 杂化（配位数为3），分子空间构型是三角锥体，实例有 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CH}_2^-$ （甲基负离子）等。

键能表示化学键的强度，即在反应过程中断裂的难易。由于 $2s$ 轨道比 $2p$ 轨道接近于原子核，对于碳原子来说，用 $2s$ 轨道形成的键将比用 $2p$ 轨道形成的键强。因此，从轨道特性来看，键能将随成键轨道的 $s$ 成分的增加而增大。如乙烷、乙烯和乙炔中 $\text{C}-\text{H}$ 键的键能分别为406、435和477 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。显然，这也与键长的变短有关。 $\Delta\pi$ 键的强度也是随着键长的变短而增大的。比较双键和三键时，在三键中的 $\pi$ 键变得比较强而稳定。从乙烯和乙炔分子的第一电离势（最容易失去的当然是 $\pi$ 电子）分别为10.5eV和11.4eV也可证明，乙炔的 $\pi$ 电子在分子中的结合要强些。因此，双键中 $\pi$ 电子比三键中的易与亲电试剂反应。例如，同一分子中有非共轭的 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的化合物和溴加成时，加成反应首先发生在 $\text{C}=\text{C}$ 上。

## （二）碳化合物中的键合

组成有机化合物的骨架碳原子都是杂化的，而杂化与成键是同时进行的。现在对常见的几种单键、双键和三键进行讨论。

碳-碳单键、碳-碳双键和碳-碳三键都是较为熟悉的共价键。要指出的是，形成这些键的碳原子都是不等性杂化，乙烷中碳原子杂化轨道的几何构型并不是正四面体（ $\angle\text{HCH}=107.9^\circ$ ）的，而乙烯中碳原子杂化轨道的几何构型也不是正三角形（ $\angle\text{HCH}=117.5^\circ$ ）的。

氧原子与碳原子键合时，也是利用杂化轨道生成可能的最强键。例如氧原子和两个甲基碳原子结合成二甲醚 $\text{CH}_3-\ddot{\text{O}}-\text{CH}_3$ 时，测出 $\angle\text{COC}$ 为 $110^\circ$ 。氧原子是以二个 $sp^3$ 杂化轨道与两个碳原子的 $sp^3$ 轨道重叠，生成两个强的 $\sigma$ 键，而另外两个 $sp^3$ 轨道则填充两对未共用电子对。 $\text{C}-\text{O}$ 键长0.142nm，键能为360 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

氧原子与碳原子生成双键时，如在丙酮 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\ddot{\text{O}}$ 中，氧原子则采取 $sp^2$ 杂化。其中一个 $sp^2$ 轨道与碳原子的 $sp^2$ 轨道重叠生成一个 $\sigma$ 键，而另二个 $sp^2$ 则填充两对未共用电子对。于是在氧和碳上都剩下一个未杂化的 $p$ 轨道，由这二个 $p$ 轨道侧面重叠而成为一个 $\pi$ 键。测得键角 $\angle\text{CCO}$ 为 $121.5^\circ$ ， $\text{C}=\text{O}$ 键长0.122nm，其键能为750 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

氮原子也是用杂化轨道和碳生成碳-氮单键、双键和三键的。例如在三甲胺中，测得键角 $\angle\text{CNC}$ 为 $108^\circ$ ，氮原子以三个 $sp^3$ 轨道与碳的 $sp^3$ 轨道重叠成键，尚有一对未共用电子对占据另一个 $sp^3$ 轨道。故三甲胺和氨一样为三角锥体结构。未共用电子对处于三角锥体顶端，在立体化学中，把它看作第四个“基团”。在 $\text{C}=\text{N}$ 双键和 $\text{C}\equiv\text{N}$ 三键中，两原子间除各含一个 $\sigma$ 键之外，还分别生成一个和两个 $\pi$ 键。而氮原子都各有一对未共用电子对占据一个杂化轨道。

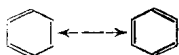
对价键理论不再作进一步介绍，只简要介绍价键理论的一个理论分支——共振论，着重介绍共振规则和共振效应。

## 二、共振论

现代化学键理论归结到一点，就是要说明电子在化学键中的作用问题。价键理论认为共价键是由两个自旋相反的电子配对而形成的，分子中的价电子被定域在两个原子之间，这对反映甲烷一类饱和烃分子中的成键情况，基本上是正确的。因此用一个价键结构式就能合理地表达一个分子，即用一个结构式能够较满意地说明该分子的一般性质。但是，在一些含不饱和键的物种中，特别是在共轭体系中，电子是离域的，用一个单独的价键结构式就难以合理地表达分

子的真实结构。

本世纪30年代初，鲍林提出了共振论来解决这一问题，它是价键理论的延伸和发展。共振的基本概念是：当一个分子、离子或自由基（即游离基）按价键规则可以写成两个以上的路易斯结构式时，则真实的结构就是这些共振结构的杂化体。例如苯的真实结构就是以下两个价键结构的共振杂化体：



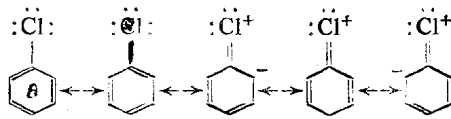
其中双向箭头“ $\longleftrightarrow$ ”是表示共振的符号，不是化学平衡符号。它的意思是把合理指定的价键结构加以综合，以表达分子的真实结构。也有将共振结构式叫做共振极限式的，意即真实结构的极限状态，在表达形式上是用经典的价键结构式。杂化体相当于经典价键结构的叠加或组合。杂化体是真实存在的物种，而用以表达真实物种的共振结构中的任何一个都是不存在的。由此看来，共振论是用多个结构式来描述一个分子的真实结构。

### (一) 共振规则

要理解和应用共振论，首先必须掌握以下共振规则：

(1) 所有的共振结构式必须符合一般的价键规则，各原子的价数不能越出常规。例如不能出现有“五价碳”的结构式。

(2) 共振结构式中各原子核的位置保持不变，只是移动 $\pi$ 电子或未共用电子对。在大多数共振式中并不涉及 $\sigma$ 电子。例如氯苯的共振结构式：



前面两个共振结构式是移动 $\pi$ 电子，后面三个是移动未共用电子对。

(3) 各共振结构式中，未配对电子数应是相等。例如 $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2 \longleftrightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 是成立的，而 $\text{CH}_2--\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$ 则不参加共振。

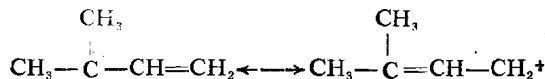
(4) 全部参加共振的原子必须处于同一平面或接近于一个平面。

以上四点主要是书写共振式必须遵循的规则。从这些规则看出，共振结构式并不是任意指定的。可能的价键结构式被指定为共振结构式时，除符合这四条规则以外，还必须得到实验事实的支持，如物理化学性能、键长、键角和偶极矩等所提供的情况。

按以上规则所写出的这些共振结构式和真实分子的结构（共振杂化体）有什么关系？这些共振结构式对杂化体是同等重要还是某一些更为重要？如果重要性有差异，那么哪些结构式对真实结构的贡献更大一些？对此又有如下的两点规则：

(5) 真实分子的能量低于所写出的任何一个共振结构式的能量。这种使分子趋于稳定的能量叫共振能（resonance energy）。它表明共振杂化体比任何一个参与共振的结构都要稳定。

(6) 各个共振结构式对真实分子结构贡献的大小与共振结构的稳定性成正比。较稳定的共振式（能量低的）对真实分子结构的贡献大。如：



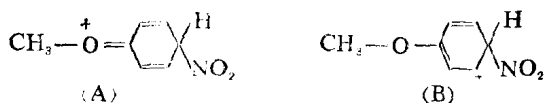
叔碳正离子的稳定性大于伯碳正离子，故前者的贡献大，真实分子的结构接近于叔碳正离子

如何判断或预测各个共振结构的稳定性呢？主要有以下一些规定：

(1) 共价键数目多的结构较稳定。如  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  (11个共价键) 比  $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CH}-\overset{-}{\text{C}}\text{H}_2$  (10个共价键) 稳定。

(2) 负电荷在电负性较大的原子上的结构较稳定，如  $\text{CH}_2=\overset{-}{\text{C}}-\text{H}$  比  $\text{CH}_2-\overset{+}{\text{C}}-\text{H}$  稳定。

但不能说电负性较大的原子上有正电荷的共振结构都不稳定。例如在苯甲醚硝化反应中形成的中间体，尽管 (A) 有一个正电荷在氧上，但它比正电荷在碳原子上的另一共振结构 (B) 要稳定，因 (A) 比 (B) 多了一个共价键：



(3) 电荷分离的共振结构其稳定性降低。如氯乙烯共振式  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl} \leftrightarrow \overset{-}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{+}{\text{C}}\text{H}=\text{Cl}$ ，后者稳定性小。但在极性更大的溶剂中，离子型结构的贡献较大。

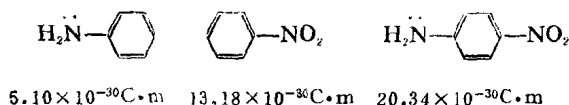
(4) 各共振结构的能量相等时 (等性共振)，其共振杂化体最稳定。

## (二) 共振论应用举例

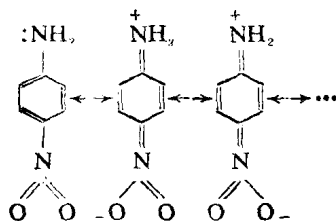
在上述氯苯的五个共振式中，有三个是离子结构形式，它们都对氯苯分子有贡献，因而氯苯的邻、对位电荷密度比间位较高，并且氯-碳之间还有双键成分。由此表现的性质是，在苯环的亲电取代反应中氯苯邻、对位较间位易于反应，以及氯-碳键较为牢固，反应活性小。这种由于共振使得分子中电荷密度在一处减少而在别处增大，从而引起其物理化学性质变化的效应，叫共振效应。在有机化学中常应用共振论来解释一些用一个价键结构式所不能说明的现象，举例如下。

### (1) 阐明共价键的有关属性

例1-1 偶极矩的变化。苯胺、硝基苯和对硝基苯胺的偶极矩如下：



对硝基苯胺的偶极矩并不等于苯胺和硝基苯的偶极矩之和，而要大些 (增大  $2.06 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ )。这用经典的价键结构式是难以理解的。如果考察其共振式：

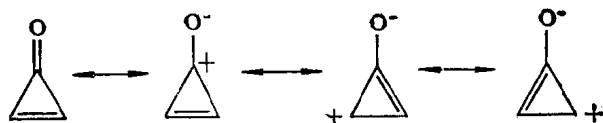


至少有两个 (还可写出一些) 离子型结构 要对对硝基苯胺作贡献，而这些离子型结构的正负极距离较大，故真实分子的偶极矩增大。

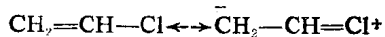
偶极矩的变化能导致有关化合物熔点和沸点的变化。如环丙烯酮的偶极矩高达  $14.64 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ ，它的熔点比丙酮高  $67^\circ\text{C}$ ，而沸点 (66.6 Pa 时) 比丙酮高  $80^\circ\text{C}$ 。这是因为环丙烯酮



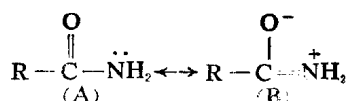
有三个离子型结构参与了共振，而丙酮则无此共振。



例1-2 键长的变化。氯乙烷的C—Cl键长0.177nm，氯乙烯的C—Cl键长0.172nm，后者较短。这是因为氯乙烯存在如下共振：

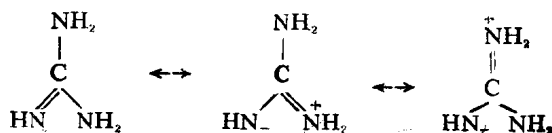


由于共振，碳-氯之间存在着双键成分（尽管很小），故其键长变短了一点。照此推论，有时可以根据键长的数据来判断真实结构接近哪个共振结构。例如已知碳-氮之间正常键长是C—N 0.1474nm，C=N 0.1340nm；在酰胺中碳-氮键长为0.1376nm，说明酰胺的结构。先写出共振式：

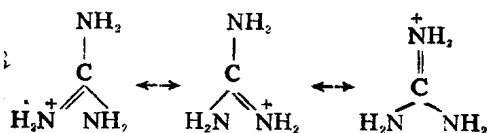


再算出碳-氮单键和双键键长的平均值 $(0.1474 + 0.1340) \div 2 = 0.1407\text{nm}$ ，由于酰胺中碳-氮键长小于其平均值，故它接近C=N双键。因此，酰胺的真实结构是接近氧上带负电荷的(B)式的。这与以下事实相吻合：当酰胺型萃取剂在酸性溶液中萃取金属离子时，酰胺是以氧配位而不是以氮配位的，这已为红外光谱所证实。

(2) 说明酸碱性及其强度。 $\text{RNH}_2$ 是个弱碱，而胍是个强碱。这用共振论可以说明。胍的共振式如下：

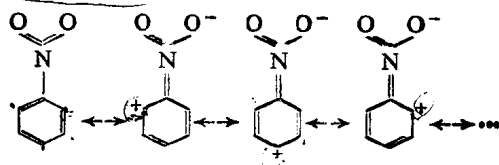


当胍结合一个质子后，其共轭酸的共振式如下：



这是三个等性的共振式，有强烈的共振效应，它大大超过胍本身的共振稳定作用，故胍表现为强碱。根据共振论还可以说明醇、酚和羧酸的酸性大小。此处从略。

(3) 估计分子的反应性能。硝基苯的亲电取代在间位，这是因为它的如下共振式反映了硝基苯的邻、对位电子云密度降低：



所以应用共振论可以方便地估计一些分子的反应性能。