

有机化学

(上册)

[美] R. T. 莫里森 R. N. 博伊德 著

科学出版社

54.5
463
1:1

有机化学

(上册)

[美] R. T. 莫里森 R. N. 博伊德 著

复旦大学化学系有机化学教研组 译

z/c610/05



内 容 简 介

全书分三部分,共 37 章。第一部分是基础部分,包括结构与性质、基本有机化合物类型、制备和性质、基本反应、立体化学等。第二部分是专题部分,包括芳香族亲核取代、正碳离子反应、共轭加成、分子重排、分子轨道、轨道对称性、杂环化学、高分子等等。第三部分是生物分子,包括脂肪、碳水化合物、氨基酸、蛋白质、生物化学、分子生物学等。中译本分上、下两册出版。上册至第十八章为止。每章末附有习题,答案均在下册。

本书是美国很流行的大学有机化学教本,内容丰富,取材新颖,写得深入浅出,是一本很有参考价值的基础读物。

R. T. Morrison, R. N. Boyd

ORGANIC CHEMISTRY

(3rd ed.)

Allyn and Bacon, 1973

有 机 化 学

(上 册)

【美】R. T. 莫里森 R. N. 博伊德 著

复旦大学化学系有机化学教研组 译

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1980 年 6 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1981 年 5 月第二次印刷 印张: 32 1/2

印数: 精 12,541—17,290 插页: 精 2
平 13,851—25,750 字数: 759,000

统一书号: 13031·1202

本社书号: 1677·13—4

定 价: 精装本 4.10 元
平装本 3.30 元

译者前言

近年来美国各大学使用的有机化学教材虽然很多,但较为突出者当推本书。它自1959年初版以来逐渐为各校所采用。至1976年,美国开设有机化学课程的大学中已有半数以上采用此书作为教材,由此可见此书使用之广。此书第二、三版均已译成日文。

本书篇幅较大,内容丰富,取材新颖。作者善于清晰而精练地概括出一定的基本事实作为开端,然后用现代理论详细加以解说,从而得出规律性的东西,并及时辅以经过精心选择的问题和习题以求深化。本书另一特点是注重必要的复习,用后面的内容复习前面的概念,并在已有的基础上逐步累积、提高。不难看出,在细致、具体地叙述,深入浅出地说理,以及便于教师讲解和学生自学等方面,作者都是作了一番努力的。此外,有机化学领域中的较新内容,如“波谱学和结构”,“分子轨道、轨道对称性”,“生物化学过程、分子生物学”等都列作专章加以讨论。

在翻译过程中,我们力求文字通顺,符合原意。人名、地名(除常见者外)仍用英文,以便于读者查阅外文资料。科技术语及化合物的命名尽量按中国科学院编译出版委员会名词室所编的《化学化工词汇》等工具书,但对其中已陈旧的译名(例如 mole 译为克分子,现改译为摩尔)以及国际上已改动的命名法[例如 butadiene-(1,3) 改为 1,3-butadiene 等]均按目前国内、外的新规定翻译。对于目前尚无典可查的新名词或术语,则在首次出现时在译文后加注原文。

参加本书翻译工作的有:徐积功、吴世晖、丁新腾、薛志元、贾韵仪、林子森、周安寰、杨楚耀、顾莎菲、李承瑞、谷珉珉、黄乃聚、孙猛、卢兴樑、胡家璠、陈国斌、姚子鹏、府寿宽、张生勇、章道道和复旦大学生化教研组等。由于同隐、徐积功、丁新腾进行校阅。

书中“醛和酮”一章的译稿曾承邢其毅教授审阅和指正,“分子轨道、轨道对称性”一章曾承黄耀曾教授审阅和指正,还承胡振元副研究员、鲁子贤副研究员分别对“波谱学和结构”以及“生物化学过程、分子生物学”两章进行审阅和修改。翻译过程中很多兄弟院校的同志曾在各方面给予鼓励和支持,并提出了不少宝贵意见,在此一并致谢。

一九七八年

序

在准备这本第三版时，我们几乎做到了修订一本教科书时所有能做的事情：即增加新材料、删去旧的、改正错的、重写和重新编排了一些。为了提高这本书作为教学工具的价值，我们做了两个相互有关的重要改革：即编排上的改革和内容上的改革。目的是使这本书赶上时代——不单单在每个题目下的化学内容上，也在题目的选择上，使得这样一本初等教科书尽最大可能反映出今天有机化学的方向。

我们把本书分成三个部分，因而就已明确地表明，我们和大多数其他教师的习惯做法是：先指定学习本书的前二十几章，然后在最后的十或十二章中挑选出三、四或五章。

第一部分的二十四章是向学生介绍有机化学的基础知识。同上一版一样，这些章节是紧密地组织在一起的。虽然有些节（或者甚至于章）可以省略，或者改变先后次序，但是，整个编排必须是一个相当严密的整体。

在第二和第三部分，学生通过在复杂体系中的应用，加强了对基础知识的理解。究竟要选择后面哪些章节，实际上是不太重要的（虽然我们可以认为这些题目或那些题目是绝对必读的），只要学习它们中间几章就可以了。可是，如果不坚持学习到底，那么课程前期所学到的东西会很快地忘掉。

新版和上一版差不多一样长；章数也一样。但是，通过材料的删节和转移，我们从书的前面部分削减了大约一百页。用这些篇幅以及通过旧有材料的重新编排，我们写了七个完全新的章：负碳离子 I、负碳离子 II、大分子、重排反应和邻近基团效应、分子轨道和轨道对称性、脂肪以及生物化学过程和分子生物学。

教师大多会指定学习第一部分的全部或大部分内容。从第二部分，他可以选择一些题目将学生进一步引向“真正的”有机化学；例如：负碳离子在有机合成中的应用、共轭加成反应、多核和杂环化合物、重排反应和邻近基团效应、分子轨道对称性概念在各种类型的协同反应中的应用。在第三部分，可以使学生学习一些生物分子的有机化学；例如，脂肪、碳水化合物、蛋白质和核酸。同以前一样，较好的或更有抱负的学生，可以学一些班上其他人所不学的化学内容。

在编排中还有另一些变化。把二醇和醇、环氧化合物和醚、二元酸和一元酸放在一起介绍。醇醛缩合和 Claisen 缩合以及 Wittig 反应和 Reformatsky 反应都放在第二十一章中，正好在醛酮和酯的后面。这些变动，我们认为不会给学生过重的负担，然而却能督促他们，使他们在课程中途，即艰难地攻读了新的概念以后，和碰到后面复杂的题目之前，不致于太空。这时，学生已经可以学多官能团化合物了。他一定会发现环氧化合物较普通的醚更有趣，邻苯二甲酸酐和丁二酸酐比醋酐能做更多的东西。第二十一章中的负碳离子化学也对他们展示了形成碳—碳键的非常重要的途径。

像上一版一样，我们利用习题作为一个最好的方法来帮助学生理解他们已经接触到的东西，并使他们扩大熟悉这本教科书范围之外的有机化学。我们将这个方法（在我们的第一版中已采用了）推广到将问题插在章节中作为学习进度的检验点。因此，在一千三百

多个问题和习题中大约有一半是作为一种程序教学而设置的。

波谱分析,主要是核磁共振和红外,仍放在第十三章中介绍。在以后各章中,对每一类化合物的光谱特性也作了一些概述,重点则放在研究光谱的本身或光谱的数据上——有九十七张核磁共振和红外光谱图是在习题中分析的。

这里有很多全新的东西:新的反应,像钝化反应、溶剂汞化反应、Corey-House 烃类合成、酸和酮的有机硼烷合成;使用烯胺、2-噁唑啉和四氢吡喃酯;当然还有电环化反应、环化加成和 σ -迁移反应。在新的一章中,重排反应和邻近基团效应是作为一种相关的、往往是不能区分的分子内亲核进攻来讨论。在另一章中,轨道对称性概念应用于协同反应。它是根据最高已占和最低未占分子轨道的规则来处理的。当应用在许多实例中时,如在课文中和一些较难的习题中,学生将体会到这个简单的 Woodward-Hoffmann 规则有巨大的力量。

在今天的教学中,我们必须认识到:许多有机化学工作者最后将在生物学方面进行工作;同时,即使是生物学工作者也一定要知道较多的有机化学。因此很清楚,我们必须更好地向所有的学生,不管他们将来做什么,教好有机化学基础知识。同时,也要使学生注意到有机化学在生物学中的作用。正因为考虑到这一点,我们进行了生物分子的学习,重点则放在它们的结构和它们在试管中的化学上——这是任何进一步研究的基础。此外,我们试图给学生一些概念,关于作为有机分子的性质是构成它们在生物体系中功能的基础,以及最后如何将这些再归结到我们的结构的基本概念。生物学,在分子水平上,是有机化学。我们也希望让学生认识到这一点。

我们没有为了改革而改革。在重写和选择新题目时,我们坚持了我们常常掌握的原则:这些是初学的学生,他要得到尽可能多的帮助。因此,邻近基团效应或者 Woodward-Hoffmann 规则,是置于像第二章中讨论甲烷氯代一样的水平上加以讨论的。新材料是以学生能够吸收的比例加以引进的。一个原理一旦提出后,就一用再用。在一门初学课程中,我们不能希望包括比这个巨大领域的一小部分更多的内容,但是我们能够希望的,是在教学时把工作做好。

R. T. 莫里森

R. N. 博伊德

目 录

第一部分 基本原理

第一章 结构和性质	1
第二章 甲烷 活化能。过渡态	32
第三章 烷烃 游离基取代反应	58
第四章 立体化学 I. 立体异构体	94
第五章 烯烃 I. 结构与制法 消除反应	116
第六章 烯烃 II. 碳—碳双键的反应 亲电加成和游离基加成	144
第七章 立体化学 II. 立体异构体的制备和反应	184
第八章 炔烃和二烯烃	202
第九章 脂环烃	232
第十章 苯 芳香性	261
第十一章 芳香族亲电取代反应	277
第十二章 芳烃	306
第十三章 波谱学和结构	334
第十四章 卤代烷 脂肪族亲核取代反应 消除反应	372
第十五章 醇 I. 制法和物理性质	405
第十六章 醇 II. 反应	427
第十七章 醚和环氧化物	457
第十八章 羧酸	481

第一部分 基本原理

第一章 结构和性质

1.1 有机化学

有机化学是**碳化合物**的化学。

“有机”这个容易引人误解的名称是从前根据来源把化合物划分为无机和有机两类的那个时代的遗物。无机物是从矿物中得到的化合物；有机物是从动植物中，亦即是从生物体所产生的物质中得到的化合物。事实上，直至 1850 年左右，许多化学家还认为有机化合物必须来源于生物体，而决不能由无机物合成。

这些来源于生物体的化合物都有一个共同点：即都含有碳元素。就是在知道这些化合物并不一定要从生物体取得而能从实验室制取以后，为了方便，仍用有机这个名称来表示这类化合物及其类似物。无机物与有机物之间的划分就这样一直保留到现在。

今天，虽然许多碳化合物仍旧是从动植物中取得最为方便，但大多数是人工合成的。有时可由无机物如碳酸盐或氰化物来合成，但经常是从其它有机化合物来合成的。有机物有两个大原料库：即石油和煤。（从旧的概念来说，这两者都是“有机”的，是植物和动物腐败的产物。）从石油和煤可以得到简单的有机化合物。这些简单化合物又是用作制造更大更复杂的化合物的原料。

大家知道石油和煤是化石燃料，要经过千万年的埋藏，而且是无法补充的。由于我们对动力日益增长的需要，它们正以惊人的速度被消耗着。幸运的是，动力有了另一种来源——核能，但是我们到哪里去寻找有机原料的其它来源呢？

是什么使碳的化合物与众不同，以致一定要把它们和周期表中所有其它一百多种元素的化合物区分开呢？至少，部分的回答似乎是：碳化合物的数量非常多，而且它们的分子可以很大和很复杂。

含碳化合物的数目比不含碳化合物的数目多许多倍。这些有机化合物已被分成好多类，而在无机化合物中一般是没有这种相应的分类的。

含有几千个原子的有机分子是已知的，而且即使在一些较小的分子中，原子的排列也可以是非常复杂的。有机化学的重要问题之一就是探明原子在分子中是如何排列的，也就是确定化合物的结构。

有许多方法可以把这些复杂的分子分解开来，或将它们的原子重新排列，形成新的分子；也有许多方法可以将原子加到这些分子中去，或用新的原子取代原来的原子。有机化学的大部分工作就是要探明这些反应的内容、它们是如何发生的以及怎样利用它们来合成我们所需要的化合物。

是什么使碳与众不同，以致能形成这样多的化合物呢？1854 年 August Kekulé 在伦敦乘坐公共马车时得到了该问题的回答。

“一个晴朗的夏夜,我正乘坐末班公共马车回去,和往常一样,我坐在‘外座’。车子经过伦敦寂静的街道,它在其他时候是充满着生气的。我沉浸在梦幻之中,看!原子在我眼前跳跃……。我不断地看到两个较小的原子如何联结起来形成一对,一个较大的如何拥抱着两个较小的;另一些较大的紧拉着三个或四个较小的;同时它们全都在一个令人晕眩的舞蹈中迴旋着。我看到这些大的原子如何形成一条链……。我当晚就花了一些时间记下了至少是这些梦景的梗概。”—— August Kekulé, 1890 年。

碳原子能够自己相互连结起来,其连结的规模是任何其它元素的原子所不能达到的。碳原子可以形成长达几千个原子的链,或形成各种大小的环;这些链和环可以带有支链和交联。在这些链和环的碳原子上接有其他的原子,主要是氢,但也可以是氟、氯、溴、碘、氧、氮、硫、磷和许多其它的原子。(观察一下,例如,34.10 节的赛璐珞、36.1 节的叶绿素和 37.8 节的催产素。)

每一种不同的原子排列就相当于一个不同的化合物,而每一个化合物有它自己特征的化学和物理性质。因此,毫不奇怪,今天已知的碳化合物的数目已接近百万了,并且每年还有几千种新的化合物制备出来。研究它们的化学成为一个专门的领域,这就不奇怪了。

有机化学对工业极其重要:它是染料和药物、纸张和油墨、涂料和塑料、汽油和橡胶轮胎的化学;也是我们吃的食品和穿的衣服的化学。

有机化学是生物学和医学的基础。除了水以外,生物主要是由有机化合物组成的;“分子生物学”的分子是有机分子。生物过程,归根结蒂,是一个有机化学的问题。

1.2 结构理论

“现在,有机化学几乎使我狂热。对我来说,它看来像是一个原始的热带森林,充满着最诱人的东西;也像是一个可怕的无穷尽的丛林,看来似乎无路可出,因而使人不敢入内。”—— Friedrich Wöhler, 1835 年。

我们如何开始研究这样一个极其复杂的课题呢?有机化学今天是否还像 Wöhler 在一个半世纪以前所看到的那样呢?这丛林仍旧在那里——大多还没有被开发——里面诱人的东西比 Wöhler 曾经梦见的还多。但是,只要我们不走得太过远和太快,我们不必担心迷路,因为我们有一张指引图:结构理论。

结构理论是把千百万个化合物的无数事实集中起来并使之系统化的根据。它是这些事实得以很好地解释和理解的基础。

结构理论是关于原子如何结合在一起形成分子的概念的构架,它和原子相互连结的次序以及将原子结合起来的电子有关系,它也和这些原子所形成的分子的形状和大小,以及电子在它们上面分布的方式有关系。

一个分子通常用一幅图或一个模型来表示——有时也用几幅图或几个模型来表示。原子核用字母或木球表示,联结它们的电子用线、点或用木棒表示。这种粗略的图或模型对我们来说,只有在理解了它们所代表的意义后才是有用的。这些图和模型,依据结构理论来解释,可以告诉我们它所代表的化合物分子的大量情况:怎样去制备它,预料它有什么样的物理性质——熔点、沸点、比重、能溶解该化合物的溶剂的种类,甚至它是否具有颜色;预料会有什么样的化学性质——哪类试剂能与之反应,将生成哪类产物,反应进行得

快或慢。我们仅仅根据化合物的结构式和对这个结构式所代表的意义的理解，就可以知道我们以前从来没有遇到过的化合物的所有这些性质。

1.3 1926 年前的化学键

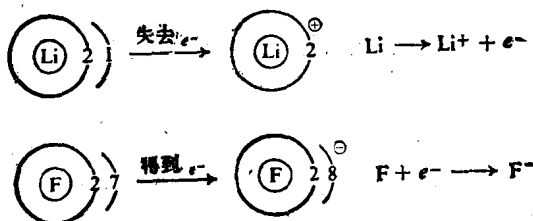
对分子结构的任何考虑都必须从化学键的讨论开始，化学键是分子中将原子结合在一起的力。

我们首先用 1926 年前已经发展起来的理论，然后再用近代理论来讨论化学键。1926 年引进的量子力学使分子如何形成的概念起了一个惊人的变化。但是为了方便起见，常常仍旧沿用比较陈旧和简单的语言及图象表示法，虽然这些文字和图象已赋予近代的解释。

在 1916 年，提出了两种化学键：Walther Kossel（在德国）的离子键和 G. N. Lewis（加利福尼亚大学）的共价键。Kossel 和 Lewis 的想法都基于如下的原子概念。

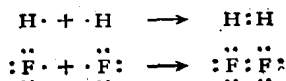
在一个带正电荷的原子核的周围，围绕着排列在各个同心壳层亦即不同能级上的电子。每一壳层中能容纳的电子数目有一个最大值：第一层两个，第二层八个，第三层八或十八个等等。当外层填满时就像惰性气体那样，原子最稳定。离子键和共价键都是由于原子要达到这个稳定电子构型而形成的。

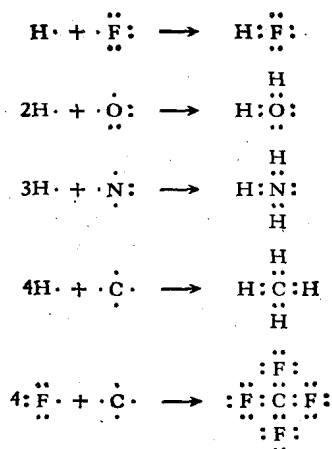
离子键是由电子转移而形成的，例如氟化锂的生成。一个锂原子在它的内层有两个电子，在它的外层或价电子层有一个电子；失去一个电子将使锂具有一个两电子的饱和



外层。一个氟原子在它的内层有两个电子，在价电子层有七个电子；取得一个电子将使氟具有一个八电子的饱和外层。氟化锂是由锂转移一个电子给氟而生成的；于是锂就带有一个正电荷，氟带有一个负电荷。带相反电荷的离子间的静电吸引力称为离子键。由周期表最左面的金属元素（电正性元素）和最右面的非金属元素（电负性元素）结合所形成的盐中的键便是这种典型的离子键。

共价键是由电子的共享而形成的，例如氢分子的生成。每个氢原子有一个电子；通过共享一对电子，两个氢都能完成它们两电子的电子层。两个氟原子，每个氟原子的价电子层各有七个电子，通过共享一对电子就可完成它们的八隅体结构。我们能够按同样方式设想 HF、H₂O、NH₃、CH₄ 和 CF₄ 的形成。这里的键合力同样也是静电吸引力：此处是指每个电子和两个核之间的吸引力。





共价键是碳化合物中典型的键；它是研究有机化学时最重要的键。

问题 1.1 下列化合物中你预料哪些是离子型的，哪些是非离子型的？只用价电子层的电子来表示，写出每个化合物的简单电子结构。

- | | | | |
|----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| (a) KBr | (c) NF ₃ | (e) CaSO ₄ | (g) PH ₃ |
| (b) H ₂ S | (d) CHCl ₃ | (f) NH ₄ Cl | (h) CH ₃ OH |

问题 1.2 试写出下列各个化合物的可能的简单电子结构，假定它们是完全共价的。假定每个原子(当然，氢除外)有一个完整的八隅体，并且两个原子可以共享一对以上的电子。

- | | | | |
|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------|------------------------------------|
| (a) H ₂ O ₂ | (c) HONO ₂ | (e) HCN | (g) H ₂ CO ₃ |
| (b) N ₂ | (d) NO ₃ ⁻ | (f) CO ₂ | (h) C ₂ H ₆ |

1.4 量子力学

1926年出现了称为量子力学的理论，Erwin Schrödinger (Zurich 大学)把它发展成为对化学工作者非常有用的形式。他作出了根据能量来描述一个电子运动的数学表示式。这些数学表示式称为波动方程式，因为它是基于电子不仅呈现粒子性而且也有波动性的概念上的。

一个波动方程式有一系列的解，称之为波函数，每个波函数对应于电子的不同的能级。除了最简单的体系以外，进行数学处理是如此费时，以致在目前——超高速计算机将在某天改变这种情况——只能得到它的近似解。虽然这样，量子力学所给出的结果与事实非常符合，因此，今天它被认为是了解原子和分子结构的最有成效的近似方法。

“波动力学已经给我们指明什么在进行着，并在可能是最深的水平上……。它吸取了实验化学家的概念——一种想像的直觉，那是由生活在实验室的人们对他们所发现的事实悉心进行创造性的思索而产生的——它也告诉我们这些概念是怎样统一起来的；它还告诉我们，假如你需要的话，这些概念为什么都有同一的基本原理；以及这一隐藏着的联系是怎样揭示出来的。”——C. A. Coulson, 伦敦, 1951年。

1.5 原子轨道

一个波动方程式不能确切地告诉我们在某一瞬间电子在哪里，或它运动得多快，就是

• • •

说我们无法绘出围绕核的精确的轨道。它只能告诉我们在某一指定的地点找到电子的几率。

一个电子在空间最可能出现的区域称为一个轨道。轨道有不同的类型，它们有不同的尺寸和不同的形状，而且它们以特定的方式围绕在核的周围。一个电子所占据的轨道的类型取决于电子的能量。我们特别感兴趣的是这些轨道的形状和它们彼此间的排列，因为这些决定着——或更确切地说，这些可以方便地认为是决定着——分子中原子的空间排列，甚至可以决定它的化学行为。

可以方便地把一个电子表示为轮廓不清的一团云。我们可以把这个云想象成快速运动电子的一张模糊不清的照片。云的形状就是轨道的形状。这团云是不均匀的，在那最浓密的区域就是找到电子的几率最大的地方，也就是说在那些区域里的平均负电荷，亦即电子密度，最大。

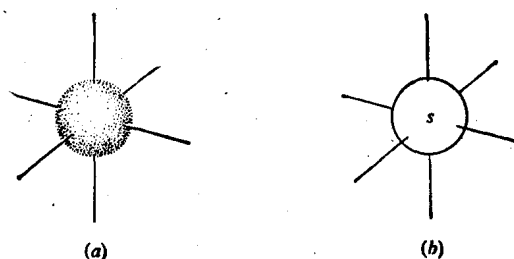


图 1.1 原子轨道：s 轨道，核在中央。

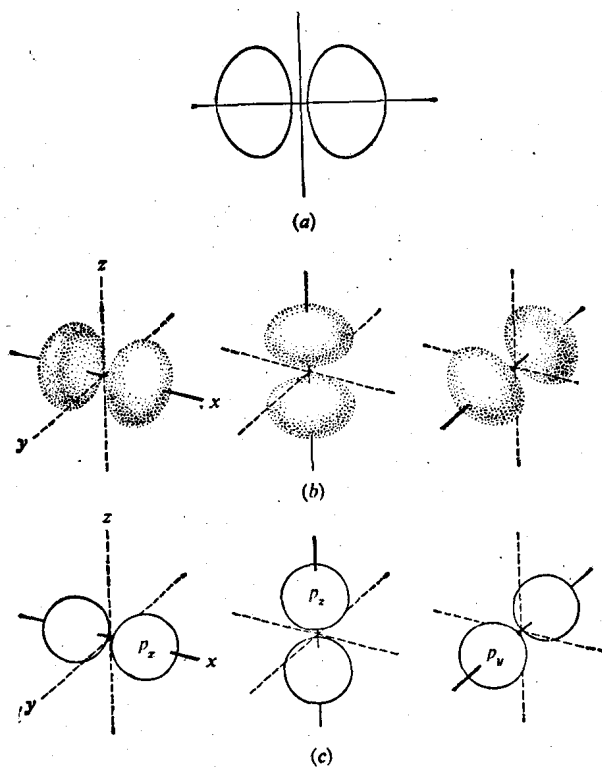


图 1.2 原子轨道：p 轨道，轴互相垂直。(a) 表示一个轨道的两瓣的截面。(b) 形状大致像一对变形的椭球体。(c) 用一对不相接触的球来表示。

让我们来看看几种原子轨道是呈什么形状的。处于最低能级的轨道称为 $1s$ 轨道。它是一个以原子核为中心的球体，如图 1.1 所示。一个轨道没有明确的界限，因为在远离原子的地方或甚至在其它原子上发现电子的几率还是存在的，虽然这种几率很小，可是在离核一定距离以外，这种几率迅速降低，因此电荷的分布可以很好地用图 1.1a 的电子云来表示。为了简便起见，我们甚至可以像图 1.1b 那样来表示一个轨道，实线所围住的区域是电子最经常出现(譬如说 95% 的时间)的地方。

下一个较高的能级是 $2s$ 轨道。这也是一个以原子核为中心的球体。它当然比 $1s$ 轨道大：具有较高的能量(较低的稳定性)，这是因为电子和核之间的平均距离较大，结果静电吸引力就降低了。(可以理解为：将一个电子从带相反电荷的核那里移开就必须做功，也就是说，在体系中加进了能量。)

其次，有三个能量相等的轨道，称为 $2p$ 轨道，如图 1.2 所示。每个 $2p$ 轨道都呈哑铃状，它由两瓣组成，原子核处在它们中间。每个 $2p$ 轨道的轴垂直于其它两个 $2p$ 轨道的轴。它们用 $2p_x$ 、 $2p_y$ 和 $2p_z$ 的名称来区别，这里的 x 、 y 和 z 是指相应的轴。

1.6 电子构型。Pauli 不相容原理

有许多“规则”来规定一个原子内电子的可能的分布方式，也就是说，规定了一个原子的电子构型。

在这些规则中最基本的是 **Pauli 不相容原理**：任何一个原子轨道只能被两个电子所占据，而这两个电子必须**自旋相反**。这些自旋相反的电子称为配对的电子。自旋相同的电子倾向于尽可能地彼此远离。这种倾向在决定分子形状和性质的诸因素中是最主要的。

由 Wolfgang Pauli, Jr. (德国汉堡的理论物理研究所)于 1925 年发展起来的不相容原理，被称为是化学的奠基石。

周期表中前十个元素的电子构型如表 1.1 所示。从表中可以看到，一个轨道只有在能量比它低的轨道被填满以后，才能被占据(如 $2s$ 在 $1s$ 以后， $2p$ 在 $2s$ 以后)。同时也可以看到，一个轨道在其它同能级轨道(如 $2p$ 轨道)尚未各被一个电子所占据之前，是不

表 1.1 电子构型

	$1s$			$2s$			$2p$		
H	⊙								
He	⊙								
Li	⊙		⊙				⊙	⊙	⊙
Be	⊙		⊙				⊙	⊙	⊙
B	⊙		⊙				⊙	⊙	⊙
C	⊙		⊙				⊙	⊙	⊙
N	⊙		⊙				⊙	⊙	⊙
O	⊙		⊙				⊙	⊙	⊙
F	⊙		⊙				⊙	⊙	⊙
Ne	⊙		⊙				⊙	⊙	⊙

会被一对电子所占据的。1s 电子组成含有两个电子的第一层，2s 和 2p 电子组成含有八个电子的第二层。第十个以后的元素有第三层，其中含有 3s 轨道、3p 轨道等等。

问题 1.3 (a) 写出周期表中第十个以后的八个元素(从钠到氩)的电子构型。(b) 电子构型与周期表的族之间有什么关系？(c) 电子构型与元素的化学性质之间有什么关系？

1.7 分子轨道

分子中的电子，像在孤立的原子中一样，也占据着轨道，而且遵循几乎同样的“规则”。这些分子轨道可以认为是聚集在许多核的周围，也许笼罩着整个分子；核与电子则按照能形成最稳定的分子的状态进行分布。

要使非常复杂的数学运算变成简单可行，通常采用两种简化的假定：(a) 每对电子基本上定域在仅仅两个核的附近，(b) 这些定域分子轨道的形状和它们彼此间的排列，与其组成原子的原子轨道的形状和排列，具有简单的相互关系。

定域分子轨道——或可称为键轨道——的想法显然很不错，因为这个数学近似方法对大多数分子(虽然不是全部)是成功的。而且这个想法很接近于化学家关于键的经典概念，即键是作用于两原子间的力，它与分子的其余部分没有多大关系；一百年来，这个概念应用得非常成功，这很难说是偶然的。值得注意的是，对那些经典结构式不能适用的例外的分子，也正是定域分子轨道所不能适用的。(即使在这些情况下，正如我们以后要看到的，也还可以通过对经典结构式的简单修改来解决，而这种修改与数学近似方法很类似。)

第二个假定，关于原子轨道和分子轨道之间关系的假定，是非常合理的，这将在下一节讨论。它已被证明是如此有用，以致在必要时，可以设想出某些类型的原子轨道，而又恰恰不违反这个假定。

1.8 共价键

现在，让我们来考虑分子的形成。为了方便起见，可以把分子的形成看作是由各别原子集拢而成的，虽然大多数分子事实上并不是如此形成的。我们可用木头的或塑料的球做分子的实体模型，这些球代表各种原子；我们根据球上的小洞或搭扣的位置把它们连接起来。同样，我们可以用想象的原子来做想象的分子模型；从原子轨道的位置——其中有些是想象出来的——可以知道它们是如何连接起来的。

为了形成一个共价键，两个原子必须处于一定位置，以便使一个原子的轨道与另一个原子的轨道互相交叠，而且每个轨道必须只有一个电子。当这些条件满足时，两个原子轨道就合并而形成由两个电子同时占据的一个键轨道。这两个占据同一键轨道的电子必须自旋相反，也就是说，必须是配对的。每个电子都有整个键轨道供其使用，因此，可以认为它是“属于”两个原子核的。

电子和核的这种排列的能量比在单独原子中的排列要低——也就是说，更为稳定。因此，键形成时要放出能量。形成一个键所放出的(或破坏一个键所加进的)能量(每摩

尔)称为键的离解能。对某一对原子来说,原子轨道交叠愈大,键愈强。

共价键的强度是什么原因造成的呢?这是由于静电吸引力的增强所造成的。在单独的原子中,每个电子只被一个带正电的核所吸引——或吸引一个带正电的核;而在分子中,每个电子被两个带正电的核所吸引。

“交叠”的概念使我们的头脑中有了联系原子轨道和键轨道之间的桥梁。原子轨道的交叠意味着键轨道占据了大体上等于原来两个原子轨道所占有的空间区域。因而,一个原子所提供的电子,对“它的”核来说,能够在很大程度上留在形成分子前原来的有利的位置上,同时,它对第二个核来说,也能占据类似的有利位置。当然,对另一个电子来说,也是如此。

最大交叠原理由 Linus Pauling (加州工学院) 于 1931 年首先提出,对理解分子结构来说,它的重要性仅次于不相容原理。

现以两个氢原子形成氢分子, H_2 , 作为第一个例子。每个氢原子有一个电子,它占有 $1s$ 轨道。已知 $1s$ 轨道是一个以原子核为中心的球体。为了形成一个键,两个核必须靠得足够近,使原子轨道发生交叠(图 1.3)。就氢分子而言,当两个核之间的距离为 0.74 埃时,体系最稳定;

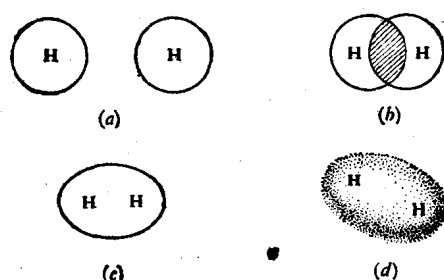


图 1.3 键的形成: H_2 分子。(a) 分开的 s 轨道。(b) s 轨道的交叠。(c) 和 (d) σ 键轨道。

该距离称为键长。达到这个距离时,交叠的稳定效应正好被带有相同电荷的核之间的排斥力所平衡。这样生成的氢分子,其能量比组成它的氢原子少 104 千卡/摩尔。我们说,氢—氢键的键长是 0.74 埃,强度为 104 千卡。

这个键轨道具有大体上是由两个 s 轨道合并而成的形状。如图 1.3 所示,它是香肠形的,长轴在核的联结线上。它对长轴呈圆筒形对称,也就是说,香肠的截面是圆形的。具有这种形状的键轨道称为 σ 轨道,而这个键则称为 σ 键。氢分子可以看作是两个核埋在一个香肠形的电子云中。在两核之间的区域里电子云密度最大,因为在那里两个带正电的核对负电荷的吸引最强。

氢分子的大小——如按 95% 几率面内的体积计算——比单个氢原子小得多。虽然初看起来很奇怪,但是电子云的收缩实际上是可以预料到的。正是靠两个核对电子的强烈吸引,才使分子比单独的氢原子有较大的稳定性;这就必然意味着电子在分子中比在原子中被核拉得更紧、更近。

第二个例子是由两个氟原子形成氟分子, F_2 。我们能从电子构型表(表 1.1)中看到,一个氟原子在 $1s$ 轨道上有两个电子,在 $2s$ 轨道上有两个电子,在两个 $2p$ 轨道上各有两个电子。在第三个 $2p$ 轨道上有一个电子,它是未成对的,可用来成键。这个 p 轨道与另

一氟原子的同样的 p 轨道交叠,从而使电子成对,并形成键(图 1.4)。

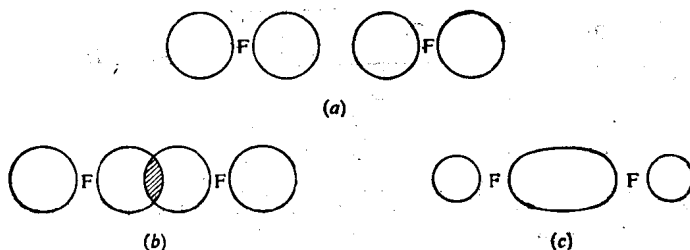


图 1.4 键的形成: F_2 分子。(a) 分开的 p 轨道。(b) p 轨道的交叠。(c) σ 键轨道。

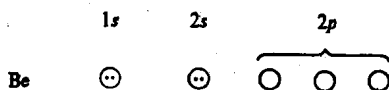
电荷被集中在两核之间,因此,每个交叠轨道的后面一瓣收缩变小。虽然氟—氟键是由不同于氢—氢键的原子轨道交叠而成的,但氟—氟键具有大体和氢—氢键一样的形状,都是圆筒形地对称于核的联结线;它亦称为 σ 键。氟—氟键的键长为 1.42 埃,键强约为 38 千卡。

这些例子表明,当两个原子轨道交叠成为有一对电子占据的键轨道时,就形成了一个共价键。每种共价键都有特征的键长与键强。

1.9 杂化轨道: sp

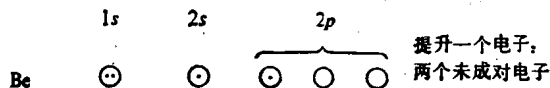
接下来考虑氯化铍分子, $BeCl_2$ 。

铍(表 1.1)没有未成对的电子。



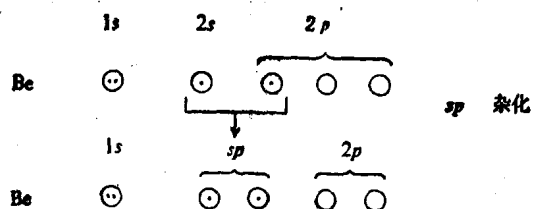
那么如何说明它能与两个氯原子结合呢? 键的形成是一个释放能量(稳定化)的过程,所以总是倾向于形成尽可能多的键,即使所形成的键轨道与我们曾经谈到过的原子轨道没有什么相似之处。假如把我们所设想的形成分子的方法用在这里,就必须对它加以修改。我们必须设想一种将要和两个氯原子成键的想像中的铍原子。

为了形成两价的铍原子,我们来考虑一下电子的收支情况。首先,“提升”一个 $2s$ 电子到一个空的 p 轨道上:



这样就出现了两个未成对电子,这正是与两个氯原子成键所需要的。于是可以预料,铍将用 p 轨道形成一种键,再用 s 轨道形成另一种键。然而这与事实不符: 已知氯化铍中的两根键是一样的。

于是,我们把轨道进行杂化。把一个 s 轨道和一个 p 轨道进行各种数学组合,可以得出一个具有最大方向性的混合(杂化)轨道(图 1.5)。一个原子轨道在键的方向上越集中,交叠就越大,所成的键就越强。从计算中得到三种非常重要的结果: (a) “最佳”杂化轨道比 s 轨道或 p 轨道有更强的方向性; (b) 这两个最佳轨道彼此完全是等值的; (c) 这些轨



道指向完全相反的方向——这种排列方式使它们彼此尽可能地远离(记住 Pauli 不相容原理)。两个轨道的夹角为 180° 。

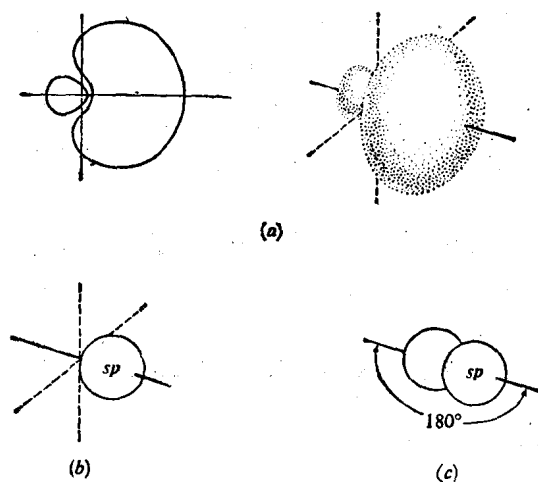


图 1.5 原子轨道: sp 杂化轨道。(a) 一个轨道的截面及近似形状, 完全沿一根轴的方向。
(b) 略去小的后瓣, 表示为一个球。(c) 两个轨道, 它们的轴在同一条直线上。

这些特殊的杂化轨道是由一个 s 轨道和一个 p 轨道混合而成的, 称为 sp 轨道。它们的形状如图 1.5 a 所示; 为了方便起见, 把后面的小瓣略去, 而把前瓣表示成球形。

现以这种 sp 杂化的铍来形成氯化铍。这里出现了一个极其重要的概念: 键角。为了使铍的 sp 轨道与氯的 p 轨道之间有最大的交叠, 两个氯原子的核必须处在 sp 轨道的轴上, 也就是必须处于铍原子相对的两侧(图 1.6)。因此, 两个铍—氯键之间的夹角必为 180° 。

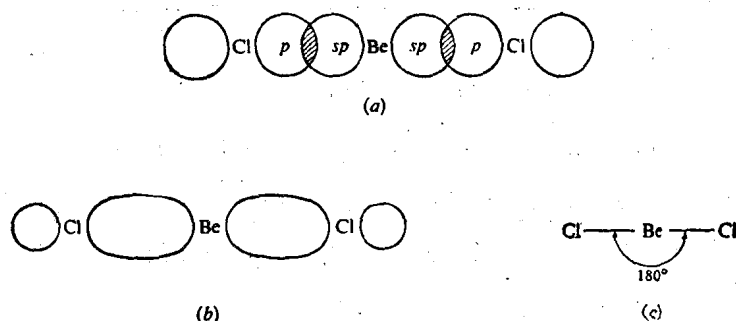


图 1.6 键的形成: BeCl_2 分子。(a) sp 轨道与 p 轨道的交叠。
(b) σ 键轨道。(c) 分子的形状。

实验已证明氯化铍是一个线型分子, 这与计算所得的结果一致。所有三个原子都在一条直线上。