

# 电子理論与化学反应

R. W. 斯托特著

高等教育出版社



# 电子理论与化学反应

R. W. 斯托特著

謝洪泉譯

高等教育出版社

本书是一本化学反应理论的入门书，内容简明，叙述浅近，可帮助初学者按照电子理论了解一些化学反应的历程。书内每章末有参考资料，可供进一步查阅。

本书对大学和师范学院化学系学生及中学化学教师有参考价值，并可作为一般化学工作者在理论方面的参考书。

## 电子理论与化学反应

R. W. 斯托特著

謝洪泉譯

高等教育出版社出版 北京宣武門內承恩寺7號

(北京市书刊出版业营业登记证出字第054号)

人民教育印刷厂印装 新华书店发行

统一书号 15010·74 开本 850×1168<sup>1</sup>/<sub>32</sub> 印张 2<sup>1</sup>/<sub>16</sub>

字数 68,000 印数 0001—3,000 定价 (8) 0.40

1960年2月第1版 1960年3月北京第1次印刷

## 序

很久以来我总感到缺少一本簡短的可以作为化学反应理論初步入門的书。目前很多人已經熟悉价的电子理論，但是对一个初学化学的人來說，还不容易看出这个理論应用到化学反应历程上的結果。近年来很多科学工作者曾根据电子理論对許多反应历程的假設进行了檢驗。本书的目的是介紹这些假設中比較簡單的一些，并使一个初学者能够明了它們，还希望这种知識可以在这个引人入胜的化学課題上激起更多更好的兴趣。

本书对大学一年級的学生或对那些沒有時間接触文献的人有最大的用处，同时对高中三年級的学生也有所帮助。

由于多数实验工作是关于有机化合物方面的，本书大部分与有机化合物有关。但是也有一节是关于无机化合物的。假定讀者已有的有机化学方面的知識只是高中毕业所需的知識。还假定讀者已熟悉价的电子理論的基本原理。如果不是属于这样情况的讀者，可以查閱无机化学的近代教本或閱讀有关这个課題的許多书籍之一。

我特別感謝我的同事 G. H. 达澤雷博士及 D. S. A. 阿达姆斯先生。前者閱讀了本书的手稿，并提出許多宝贵的建議，这些建議已被采納在本书中；后者帮助校閱工作，并且提出一些进一步改进的建議。我对本书所列的許多参考书籍及文献的作者，特别是供給数据或图式的作者表示謝意。同时还願意借这个机会对我的許多学生致謝。他們在化学这个方面的兴趣鼓舞了我本人的兴趣，他們的钻研和好学的精神使我不致过久地因循守旧。

如果本书能激起人們对一个引人入胜的課題发生兴趣，鼓励他們进一步閱讀和研究，則写作本书的目的就已經达到了。

R. W. 斯托特 1943年7月

### 第三版序言

自从本书初版以来，在化学反应历程方面已完成了大量的工作。同时量子力学已对化学键的性质及某些分子型的反应途径作了很多的阐明。结果有许多反应不依靠量子力学是不能解释的。然而鉴于不能用一种粗浅的方法来处理量子力学的事实，看来最好在这本作为初步入门的书中去这类反应。

在修订本书中已作了很多努力，以除去目前已经是错误的概念。而且某些反应历程已根据现代的概念作了修改。

最近十年来已经发表了大量有关的文献。把它们全部在参考资料中介绍出来是相当繁琐的。但是本书所列的参考资料都是迄今比较优秀的近代书籍。这些将使得读者对现代理论有个概念，并且在这些书中可以找到近代文献的参考资料。

R. W. 斯托特

1953年6月1日

# 目 录

|                           |    |
|---------------------------|----|
| 序 .....                   | i  |
| 第三版序言 .....               | ii |
| 引 論 .....                 | 1  |
| 第一章 无机化合物 .....           | 3  |
| 水 .....                   | 5  |
| 无机化合物中酸性的原因 .....         | 10 |
| 第二章 有机酸及活性氢原子 .....       | 13 |
| 酰胺 .....                  | 18 |
| 由羰基而引起的活性氢原子 .....        | 20 |
| 第三章 有机化合物的一些反应型式的历程 ..... | 28 |
| 加成反应 .....                | 28 |
| 給电子試剂 .....               | 34 |
| 亲电子試剂 .....               | 37 |
| 取代反应 .....                | 42 |
| 醌的水解, 醌化 .....            | 44 |
| 第四章 苯及其他芳香族化合物的結構 .....   | 51 |
| 第五章 苯核中的取代 .....          | 69 |
| 第六章 放射活性及其他同位素的一些用途 ..... | 83 |
| 反应历程 .....                | 83 |
| 生物研究 .....                | 85 |

## 引 論

自从 N. V. 西德韦克教授在 1927 年天才地闡明了价的电子理論后，已經出版了几本有关同样論題的初步的书籍。因此到現在这一理論已經相当著名，并且常期用作比較清楚地了解无机化学的基础。对于电价、共价及配价化合物已有很多的闡明，而且这个理論还普遍地用来解释周期表中元素間的相互关系。从这些討論出发所得的最重要的概念是元素有分成二类的趋向：金属及非金属。金属原子的最重要特性为它倾向于失去它的价电子，并成为一个正离子；而一个极端非金属的原子，其特性恰好相反，即倾向于得到額外电子，并成为負离子。在这二个极端間的元素其性质逐渐轉变。

一般了解得較少的是：虽然所有非金属与金属比較起来具有接受电子的性质，但是不同的非金属元素呈現不同的接受电子的傾向。指明这一事实的一个方面是負离子的不同稳定性（如由它們的氧化还原电位所指出的）；另一方面是当二个非金属元素的原子由其价鍵連接在一起时，鍵电子在二个原子間的分配多少是不均匀的。所形成的分子的許多性质直接与这种不均匀的电子分配有关，并且在許多場合下可能探索这些性质是如何由此而决定的。

在无机化学的範圍内还不可能用价的电子理論来解釋化合物的許多性质。酸性及硷性已用它得到了闡明，而长时期来属于奥秘的配价化合物現在已借配价鍵得到了解釋。另一方面当試圖說明不同元素的相应化合物在其性质上的逐渐轉变时遇到了很多困难。例如，虽然元素的氢化物性质能够在很大程度上联系到它們接受电子的性质，但是往往不可能得到定量的結果以闡明这个关

系。在任何其他系列的化合物如氧化物、硫化物或其他盐的情况下也遇到相同的困难。因此迄今价的电子理论只能帮助我们区分离子化合物、共价化合物及配价化合物和定性地了解元素性质逐步转变的原因。

另一方面，在有机化学的范围内，可能用价的电子理论来解释许多普通反应及化合物的性质。为形成不同长度的碳键及用其他元素的原子、原子基团取代这些键中的氢原子的可能性提供了更大的定量研究的范围。

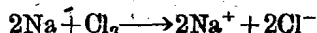
在后面的几章中有一短章介绍共价键内电子不均匀分配的概念，并说明无机化合物中电子移位的一些结果。然后接着是比较长得多的一章，其中总结了有机化合物分子中类似的移位一些最重要的结果。

读者很容易得到这样的印象，就是书中所概括的理论无疑是已证明了的。然而实际上远非如此。在许多情况下它们毕竟还未得到证明，而只能看作是运用的假设而已。

# 第一章 无机化合物

大家知道，在周期表中每一横列从左到右元素的金属性逐渐减少，每一族从上到下元素的非金属性逐渐降低。例如在第一横列中元素的金属性按下列的次序递减：锂、铍、硼、碳、氮、氧、氟。同样在第 VII 族中元素的非金属性按下面的次序递减：氟、氯、溴、碘。

按照价的电子理论，金属元素倾向于失去其价电子并成为正离子，而非金属元素，其性质适相反，倾向于得到一个或多个电子并成为负离子。于是当一个强金属性元素与一个非金属元素反应时，发生电子的转移，并生成离子化合物。例如钠与氯反应如下：



然而，当二个非金属元素反应时，这样极端的电子转移是不可能的。取而代之的是生成共价键。这种键含有二个电子，每个原子贡献一个，它们是二个原子所共有的。所以氯化氢可以写成 H—Cl 或



图 1

在这符号中圆点代表原先属于氯原子的电子，叉号代表原先属于氢原子的电子。因此在第一式中的单线代表共有电子对，相当于第二式中 H 及 Cl 间的一点及一叉。与此相似，双键含有四个共有电子。

由于几乎所有的有机分子都含有共价键，所以需要比较详细地讨论它们的性质。首先研究一下氯分子，它的结构是：

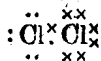


图 2

在这分子中二个原子是完全一样的，因此它們之間共有二个公共的电子是相等的。同样在一个氢分子中二个原子也是相同的，因此相等地共有二个电子。然而在氯化氢分子的場合下情况就完全不同。它的結構在紙上看来似乎是一样的。但必須記住氢的本質与氯不同，氢是弱金属性的，在适当的条件下形成正离子。而氯是典型的非金属。說明一个元素为非金属性质的另一个方法是指出它的原子为电子接受体。在极端的情况下这个意思可以指原子取得一个或多个电子的全部电荷并成为負离子，犹如在氯的場合下，当它与金属例如与鈉反应时的情况。另一方面当这样一个原子与另一元素的原子形成一个共价鍵时，它們都分享一个或多个额外电子的一部分。于是为了形成一个这样的鍵，二个原子必須在接受电子的性质上大約相等，譬如在氯化氢中氢原子同氯原子一样呈現接受电子的性质。但是这二个原子接受电子的性质是否一样呢？这个问题的答案由測量氯化氢的偶极矩而知是否定的。这里需要說的是，已經发现氯化氢分子在一端的电荷为負的，另一端为正的。說明这个現象可假定氯原子分享多于一半的电子对。于是氯原子变得稍帶負电，而氢原子相应地帶有正电。偶极矩是要把这样一个带电分子放在单位强度电場內保持直角所需的力偶。必須清楚地了解到鍵中二个电子仍为二个原子所共有，但是它們的共有程度多少是不相等的。这种不相等的共有現象可用一个箭头来表示，它指向接受电子性較强的原子：



图 3

也可以用配价鍵的正常符号来代表一种相同方向的电子移位，并且在本书后面部分将要引入和解釋另一种符号，用来表示特殊形式的电子移位(电子异构移位)(参看 31 頁)。

每当二个不相似的原子以共价鍵連接时必发生电子移位，并且能够假定二个原子中非金属性較大的一个是分享鍵电子多于一

半的一个，因此变成带负电，而且电子移位的程度依赖于有关的二个原子相对的非金属性倾向。可以把卤化氢作为例子来说明，它们的偶极矩列在下表中：

表 1

偶极矩

|                       |                                        |
|-----------------------|----------------------------------------|
| HCl.....              | $1.03 \times 10^{-18}$ e. s. u. (静电单位) |
| HBr.....              | $0.78 \times 10^{-18}$ e. s. u.        |
| HI .....              | $0.38 \times 10^{-18}$ e. s. u.        |
| H <sub>2</sub> O..... | $1.8 \times 10^{-18}$ e. s. u.         |

从这表中可以见到接受电子的倾向随着 I、Br、Cl 的次序也即非金属活性增加的次序而增加。在周期表的每一横列中元素间存在着一种类似的关系，但是由于价在改变，在这里讨论它显得太复杂了。

于是能够假定，在含有二个或二个以上不同原子并由共价键连接的化合物中，每个共价键的电子是不均匀地分配着的，而且非金属性较强的元素的原子将带负电，而非金属性较弱的将带正电。本书的目的在于解释这些事实如何能充分地说明共价化合物的反应途径以及说明一个原子或原子基团对分子其余部分的影响。由于最重要的共价化合物是那些碳的化合物，本书多半注意力将放在有机化合物上。然而在研究这些化合物之前先讨论一下少数重要的无机化合物。

## 水

虽然水是我們很熟悉的，但它也是最特殊和最重要的化合物之一。它的物理及化学性质都不正常。这些大都可以按照电子理论来解释。水的物理性质中最重要的特点是它的高熔点及高沸点、在 4°C 时密度最大的事实以及它的高介电常数[80]。它的最重要的化学性质是它能容易使酸电离，水合离子及水解许多共价化合物。



图 4

图 4 表示水的电子结构，但是用一个二向图来描写它是很不适宜的。将会看到氧原子在外电子层中有八个电子。这些电子差不多均匀地分布在空间，其结果是与氢原子结合的两键以及未配位的电子对占据了氧原子四周的位置。氧原子是正四面体排列的，如同碳原子的键一样。氧接受电子的倾向强于氢，其结果是氧原子分享多于一半的键电子。所以这个分子能用下式来表示，其中氢及氧原子上的电荷由于电子的分配不等分别用  $[+a]$  及  $[-a]$  符号来表示。从表 1 中可以看到这个结构使水具有很高的偶极矩。

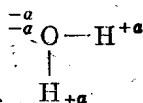


图 5

于是水分子的行动象微小的带电物体一般，聚集成群，一个分子的带正电的氢原子被其邻近一个分子的带负电的氧原子所吸引。由于这个原因，要从分子群中分离出单个分子，也即将水蒸发是困难的。因此水具有一个异常高的沸点。例如与硫化氢比较，后者的沸点为  $-62^{\circ}\text{C}$ 。由于硫化氢的分子量为 34，而水的分子量只是 18，预测水的沸点应为  $-80^{\circ}\text{C}$ 。同样水的高介电性质也是由于它的极性的缘故。当水在电场中，分子排列成正端向着负极，负端向着正极。于是电场强度减少，也就是说水的介电常数是高的。冰的高熔点及水在  $4^{\circ}\text{C}$  密度最大的事实都是由于分子聚集成群的缘故。

事实上水中分子聚集成群的力大于由于上述静电引力所形成的力。已经发现在一个分子的氢原子与另一分子的氧原子间生成一种特殊形式的价键。这样一种键通称为氢键<sup>[1]</sup>。

水的其次一个需要考虑的重要性质是它容易水合金属离子的性质。当离子在溶液中的淌度与从离子体积出发所预测的数值比较时,发现多数金属离子附带有数个水分子,而且离子体积愈小,附带的水分子数愈多。碱金属是一个很好的例子。表2中列出碱金属离子的体积及其在水溶液中的迁移数<sup>[2]</sup>。

表 2

| 离子体积    | $\frac{N}{20}$ 溶液中的迁移数 |
|---------|------------------------|
| Li..... | 0.09                   |
| Na..... | 0.386                  |
| K.....  | 0.496                  |
| Rb..... | 0.485                  |
| Cs..... | 0.492                  |

这些离子的迁移数以及淌度是按照它们离子体积的次序的。这指出, 离子愈小, 水合愈大。或许可用如下的假设来说明: 较小的离子附近有较大的电场, 吸引数目较多的带电水分子。这个概念为以下的事实所肯定: 即小的阳离子的盐结晶时附带结晶水, 而大的阳离子的盐或是无水的或是带有少量的结晶水。

水的最重要的化学性质之一是它能容易使酸电离。酸是一种能作为氢离子来源的物质。然而，没有一种酸是在纯粹状态时电离的。只有当它们遇到一种能与氢离子结合的化合物时才电离。以氯化氢作为例子。它是一个共价化合物，其结构为：



图 6

当氯化氢遇水时它很快地溶于水,同时放出大量热,并产生氢离子(水化的)和氯离子。这个过程的历程如下:

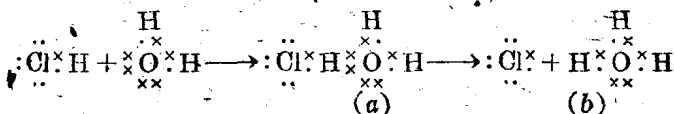


图 7

在(a)阶段一分子水将其一对未配位电子给予一分子氯化氢中的氢原子。氢原子是一个强的电子接受体，它立刻完全控制原先与氢原子共有的二个电子。这样形成的氢离子就连在水分子上成为水合氢离子。因此在溶液中有氯离子及水合氢离子的混合物。当氯化氢遇到另一个具有未配位电子对的氨分子时发生相似的反应。

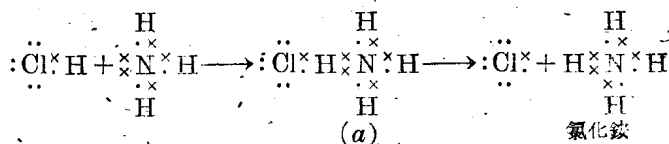


图 8

必须记得在这二个例子中最終的产物是离子，而且图 7 及图 8 中由(a)所表示的中間产物实际上并不存在。例如当水分子将未配位电子对给予氯化氢分子中氢原子时，氢原子从氢原子上取走另一对电子，同时氢的原子核附着在水分子上。氢的最大共价为一。假设在氢原子系统中任何时候有二个以上的电子来解释任何涉及氢原子的反应是不正确的。

水的另外一个重要的性质是它具有水解某些化合物例如三氯化氮、三氯化磷的能力。三氯化氮的结构为：

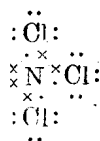


图 9

由于氮是在周期表的第一横列中，其最大共价为四。水分子不能给它一对未配位电子。反之，氮原子将其未配位电子对给予水分子的一个氢原子[氢键]，于是：

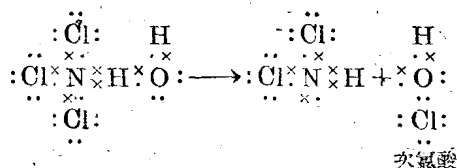


图 10

三氯化氮与水的这个中间化合物是不稳定的，它分裂成一分子次氯酸及一分子  $\text{NHCl}_2$ 。后者然后再重复这个反应二次，得出另外二个次氯酸分子及一个氨分子<sup>[3]</sup>。

上述的水解方法是罕有的。可以与三氯化磷的水解历程作个对比。磷的最大共价为六，水解是由磷原子接受水分子上一对未配位电子所引起的：

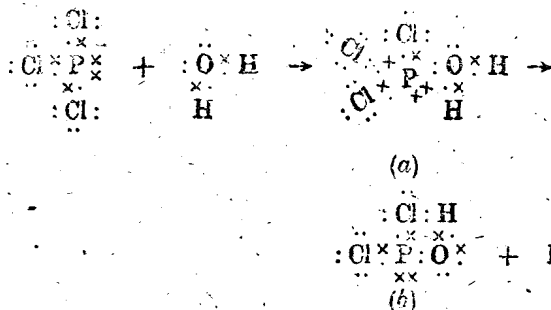


图 11

如此形成的中间化合物[a]可能分解成化合物[b]、氯离子及水合氢离子。为了简单起见，没有将后者包括在图中，而以  $\text{H}^+$  及  $\text{Cl}^-$  的正常符号表示。这个反应可能再重复二次，最后得出一分子亚磷酸、三分子盐酸。由于亚磷酸是一种二元酸，并具有以下的结构：

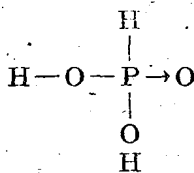


图 12

看来上面表示水解的方式似乎是正确的，只是后来分子发生了重排。

铝及硅的卤化物的水解或许在一种类似的情况下发生。有趣的是碳的卤化物并不容易水解。由于碳的最高共价键为四，因此不可能从水分子接受一对未配位电子，于是它的卤化物不能象三氯化磷那样水解。碳原子没有任何未配位电子对，不能与水分子生成氢键，所以它的卤化物不能象三氯化氮那样水解。

### 无机化合物中酸性的原因

水及氨作为电离剂的重要性已在上面关于它们与氯化氢的反应中谈到。应该注意到这些卤化物的电离原因是二重的：卤原子的强接受体性质使它与氢原子生成键时倾向于保持全部电子对的分配；同时水分子将其未配位电子对给予氢原子，使得氢原子易于给出原先与氯原子共有的电子。因此氯化氢分子分裂成一个氯离子和一个水合氢离子。按照这个简单反应去研究其他无机酸的可能反应历程是有意义的。

研究一下硫酸，它的分子具有下列结构：

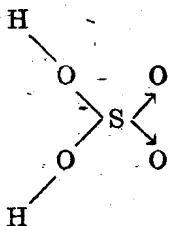


图 13

显然它是一个共价化合物，具有典型的低沸点，并且在纯粹状态时不含有氢离子。然而当遇到水或氨时，它分裂成硫酸离子及水合氢离子或铵离子。这个现象能用电子理论解释如下：氧较硫的非金属性强，因此也是较强的电子接受体，二个配价键使得电子大大

地移向有关的二个氧原子。这由配价键的箭头表示如下：

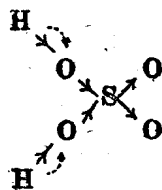


图 14

电子移位的结果使硫原子异常地缺乏电子，因此对连接它及二个羟基氧原子的键电子呈现一种异常的拉力。接着而来的是这二个氧原子将增加从氢原子向它们本身的电子移位。这由虚线弯箭头表示。于是氢原子电离的倾向将大大高于在水的情况下(水本身是弱酸)。然而如同卤化氢的场合一般，硫酸并不发生电离，直至它的分子遇到电子给予体如水或氨时才发生电离。而当这样一个分子存在时，氢离子与它结合如下：

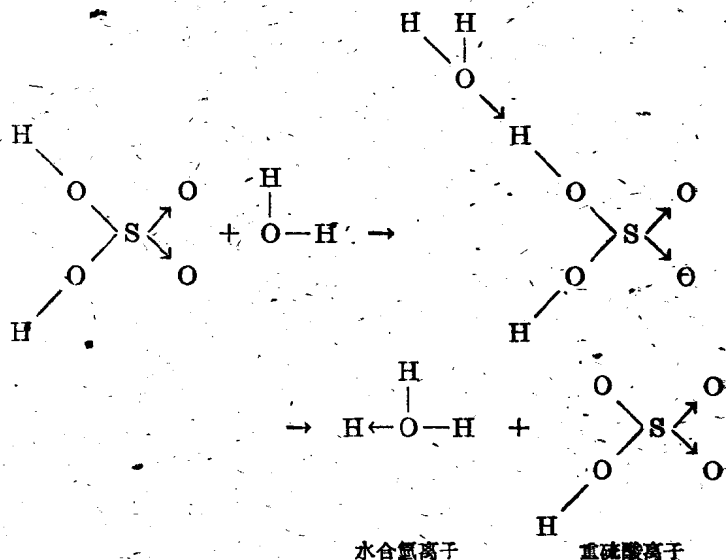


图 15

然后第二个水分子将生成第二个水合氢离子及一个硫酸根离子。硝酸、磷酸、碳酸及其他酸的酸性可以用完全相似的历程来说明。