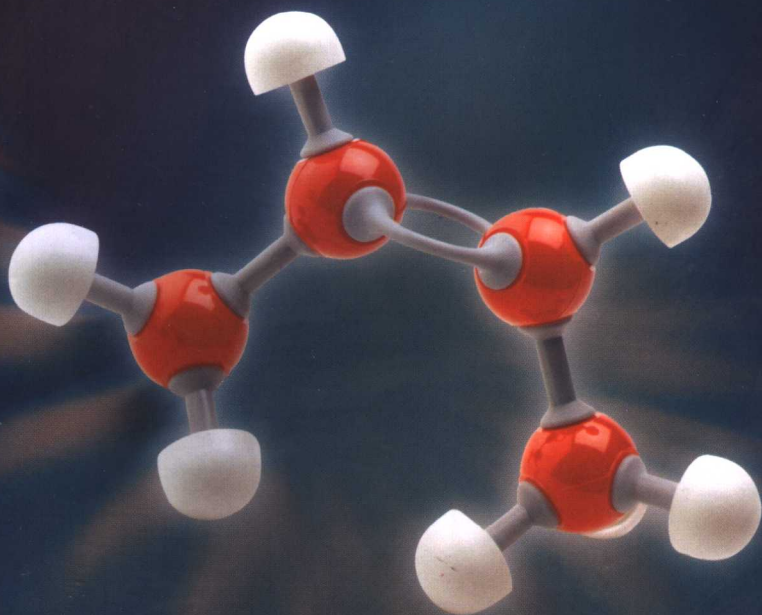


高等学校教材

Advanced Organic Chemistry

# 高等有机化学

魏荣宝 主编



高等教育出版社  
Higher Education Press

# Advanced Organic Chemistry

ISBN 978-7-04-021197-9



9 787040 211979 >

定价 41.80 元

高等学校教材

# 高等有机化学

魏荣宝 主编

高等教育出版社

## 内容提要

本书是高等学校化学与化工类专业高等有机化学课程教材。全书共分 19 章,主要有共价键和分子间作用力;有机化学中的电子效应和空间效应;反应机理;氧化还原反应;复杂有机物命名和 NMR 谱;酸碱理论;芳香性;立体化学;有机活性中间体;亲电加成反应;亲电取代反应;亲核加成反应;亲核取代反应;自由基反应;消除反应;有机光化学;周环反应;分子重排反应;超分子化学简介等。每章中有思考题,章末有习题和习题参考答案。本书特色:加强了结构、反应和反应机理的描述,注意知识的更新和规律性总结,同时注重反映学科发展前沿的最新成就。书后有附录和主要参考文献。

本书可供普通高等学校化学化工类、制药类、材料类、环境类专业本科高年级学生和研究生使用,也可供相关专业和研究人员选用。

## 图书在版编目(CIP)数据

高等有机化学 / 魏荣宝主编. —北京: 高等教育出版社, 2007. 5

ISBN 978-7-04-021197-9

I. 高… II. 魏… III. 有机化学-高等学校-教材 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 037612 号

策划编辑 鲍浩波 责任编辑 岳延陆 封面设计 张楠 责任绘图 朱静  
版式设计 余杨 责任校对 杨雪莲 责任印制 朱学忠

出版发行 高等教育出版社

社址 北京市西城区德外大街 4 号

邮政编码 100011

总机 010-58581000

经销 蓝色畅想图书发行有限公司

印刷 保定市中华美凯印刷有限公司

开本 787×1092 1/16

印张 37

字数 900 000

购书热线 010-58581118

免费咨询 800-810-0598

网址 <http://www.hep.edu.cn>

<http://www.hep.com.cn>

网上订购 <http://www.landaco.com>

<http://www.landaco.com.cn>

畅想教育 <http://www.widedu.com>

版次 2007 年 5 月第 1 版

印次 2007 年 5 月第 1 次印刷

定价 41.80 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 21197-00

# 序

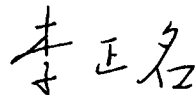
高等有机化学是化学、化工、材料、医类等研究生以及大学高年级学生的必修课程。在掌握基础有机化学的基础上,学习高等有机化学将对化学结构、反应机理、合成艺术有更深层次理解,使学生在有机化学领域里不断地提高发现问题、提出问题的能力和分析问题、解决问题的本领。

据中国化学会报道,截止到2006年11月5日,在Chemical Abstract上登录的已知结构的化合物已达30 168 385种,其中绝大多数是有机化合物。如今有机化学已发展成为包含物理有机化学、有机合成化学、天然有机化学、化学生物学、金属有机化学、药物有机化学、农药化学、新材料化学、分离分析化学等学科且内容相互交叉、相互交融的重要基础科学。

作者在出版了“少学时”的高等有机化学教材之后,又编写了“多学时”的教材。该教材在传统知识介绍的基础上,增加学生必须很好掌握的复杂有机化合物的命名,有机立体化学中确定构型的一些新规定等;介绍了新知识如树形化合物、分子棒、环糊精、环性立体异构、无溶剂合成、微波合成和Metathesis反应等;特别是结合现代技术对一些传统基础知识做了新的诠释:如烷基的电子效应,烷基苯的亲电子取代反应历程等;书中多处采用三维结构图,强化了有机物质的立体概念;书后附有一定难度的习题和参考答案,以便学生更好地掌握和巩固所学到的知识。

本书内容丰富,选材新颖,有深入浅出、简明扼要的特色,适合高等学校研究生使用和本科高年级学生学习选用,对有关专业研究人员自学、考研、进修也是一本很有价值的参考书。

中国工程院院士、南开大学教授



2006年11月2日

# 目 录

<b>第 1 章 共价键</b> ..... 1	<b>第 3 章 反应机理及研究方法</b> ..... 45
1.1 价键理论 ..... 1	3.1 简介 ..... 45
1.2 共振论 ..... 2	3.2 有机反应的类型 ..... 46
1.2.1 关于共振论的描述 ..... 2	3.2.1 取代反应 ..... 46
1.2.2 共振论在有机化学中的应用 ..... 4	3.2.2 加成反应 ..... 47
1.3 分子轨道理论 ..... 6	3.2.3 消除反应 ..... 49
1.3.1 分子轨道理论的描述 ..... 6	3.2.4 重排反应 ..... 50
1.3.2 Hückel 分子轨道理论 ..... 6	3.2.5 氧化还原反应 ..... 51
1.3.3 苯的分子轨道 ..... 9	3.3 反应机理的研究 ..... 52
1.4 杂化轨道 ..... 10	3.3.1 研究反应机理的意义 ..... 52
1.4.1 $sp^3$ 杂化与四面体构型 ..... 10	3.3.2 确定反应机理的基本原则 ..... 53
1.4.2 $sp^2$ 杂化与平面构型 ..... 12	3.3.3 研究反应机理的方法 ..... 53
1.4.3 $sp$ 杂化与线状构型 ..... 12	3.4 取代基效应 ..... 60
1.4.4 杂化轨道和分子构型 ..... 14	3.4.1 Hammett 方程 ..... 60
1.5 氢键 ..... 15	3.4.2 Hammett 方程的应用 ..... 65
1.5.1 氢键的形成 ..... 15	习题 ..... 66
1.5.2 分子内氢键 ..... 16	<b>第 4 章 氧化还原反应</b> ..... 69
1.5.3 氢键对物理性质的影响 ..... 16	4.1 几种典型的反应历程 ..... 69
1.5.4 氢键在有机化学中的应用 ..... 17	4.1.1 氢负离子转移历程 ..... 69
习题 ..... 22	4.1.2 氢原子转移历程 ..... 69
<b>第 2 章 有机化学中的电子效应和空间效应</b> ..... 24	4.1.3 电子直接转移历程 ..... 70
<b>效应</b> ..... 24	4.1.4 形成酯的中间体历程 ..... 70
2.1 有机化学中的电子效应 ..... 24	4.1.5 加成-消除反应历程 ..... 70
2.1.1 诱导效应 ..... 24	4.2 几种典型的氧化还原反应 ..... 71
2.1.2 共轭效应与超共轭效应 ..... 27	4.2.1 涉及立体化学的氧化还原反应 ..... 71
2.1.3 场效应 ..... 30	4.2.2 涉及重排的氧化还原反应 ..... 72
2.1.4 烷基的电子效应 ..... 33	4.2.3 特殊的氧化还原反应 ..... 73
2.2 有机化合物的空间效应 ..... 35	习题 ..... 82
2.2.1 空间效应对反应活性的影响 ..... 35	<b>第 5 章 复杂有机化合物的命名和 NMR 谱</b> ..... 85
2.2.2 空间效应对酸碱性的影响 ..... 37	5.1 复杂有机化合物的命名 ..... 85
2.2.3 利用堵位基团的空间效应进行选择性反应 ..... 38	5.1.1 IUPAC 命名和系统命名 ..... 85
习题 ..... 39	

5.1.2 多环烃的命名 .....	85	7.4 二茂铁类物质 .....	126
5.1.3 其他类化合物的命名 .....	89	7.5 关于芳香性的新概念 .....	126
5.2 复杂有机化合物的 NMR 谱 .....	93	7.6 在有机化学中的应用 .....	127
5.2.1 取代苯的裂分模型 .....	93	7.6.1 亲核取代反应 .....	127
5.2.2 手性因素的影响 .....	100	7.6.2 偶极矩 .....	128
5.2.3 顺反异构的影响 .....	103	7.6.3 酸碱性 .....	128
5.2.4 二维核磁共振谱 .....	104	习题 .....	129
习题 .....	107	<b>第 8 章 立体化学</b> .....	132
<b>第 6 章 酸碱理论</b> .....	110	8.1 有机分子的异构体 .....	132
6.1 无机化学的酸碱概念 .....	110	8.1.1 异构体的种类 .....	132
6.2 酸碱质子理论 .....	110	8.1.2 构型表示法 .....	132
6.3 酸碱的 Lewis 理论 .....	111	8.1.3 空间张力和分子力学 .....	134
6.4 软硬酸碱的概念 .....	112	8.2 有机分子的构象 .....	134
6.5 超强酸和超强碱 .....	113	8.2.1 绕单键旋转的构象 .....	134
6.5.1 常见的超强酸 .....	113	8.2.2 绕双键旋转的构象 .....	138
6.5.2 常见的超强碱 .....	113	8.2.3 绕三键旋转的构象 .....	139
6.6 酸碱在有机化学中的应用 .....	115	8.2.4 绕共轭双键中的特殊单键 旋转的构象 .....	139
6.6.1 有机反应的催化剂 .....	115	8.2.5 环己烷衍生物的构象 .....	139
6.6.2 亲核加成反应中的酸碱 反应 .....	115	8.2.6 螺环化合物的构象 .....	145
6.6.3 亲电加成反应中的酸碱 反应 .....	116	8.2.7 环己酮衍生物的构象 .....	145
6.6.4 亲核取代反应中的酸碱 反应 .....	116	8.2.8 环己烯的构象 .....	146
6.6.5 亲电取代反应中的酸碱 反应 .....	117	8.2.9 除六元环以外的碳环的 构象 .....	146
6.6.6 重排反应中的酸碱反应 .....	117	8.2.10 杂环的构象 .....	149
习题 .....	118	8.3 手性与手性合成 .....	151
<b>第 7 章 有机化合物的芳香性</b> .....	120	8.3.1 手性的意义 .....	151
7.1 芳香性、非芳香性、反芳香性、 同芳香性及反同芳香性的判断 .....	120	8.3.2 分子的对称性与手性 .....	152
7.1.1 芳香性的判断 .....	120	8.3.3 一些基本概念 .....	157
7.1.2 反芳香性的判断 .....	123	8.3.4 产生旋光性的原因 .....	160
7.1.3 非芳香性的判断 .....	123	8.3.5 构型标记的特殊规定 .....	161
7.1.4 同芳香性的判断 .....	124	8.3.6 用氧化数法弥补 Cahn- Ingold-Prelog 次序规则的 缺欠的建议 .....	165
7.1.5 反同芳香性的判断 .....	125	8.3.7 含有手性原子的化合物 .....	167
7.2 Y 芳香性 .....	125	8.3.8 含有手性轴的化合物 .....	168
7.3 方克酸类 .....	126	8.3.9 含有手性面的化合物 .....	175
		8.3.10 $d^2sp^3$ 杂化类型化合物 .....	177

8.3.11 环型立体异构体 .....	178	10.2.2 丙二烯类的亲电加成反应 ...	244
8.3.12 构象异构体 .....	180	10.3 共轭二烯烃的亲电加成反应 ...	245
8.3.13 有机化合物构型的确定 .....	181	10.4 亲电加成反应在有机合成中	
8.3.14 旋光与构型的关联 .....	186	的应用 .....	250
8.3.15 手性化合物获得方法 .....	187	习题 .....	252
习题 .....	195	<b>第 11 章 亲电取代反应</b> .....	255
<b>第 9 章 有机活性中间体</b> .....	197	11.1 饱和碳原子上的亲电取代	
9.1 碳负离子中间体 .....	197	反应 .....	255
9.1.1 碳负离子的构型 .....	197	11.1.1 亲电取代反应历程 .....	255
9.1.2 碳负离子的产生 .....	197	11.1.2 影响亲电取代反应的因素 ...	256
9.1.3 碳负离子的稳定性 .....	198	11.1.3 反应实例 .....	256
9.2 碳正离子中间体 .....	199	11.2 苯环上的亲电取代反应 .....	258
9.2.1 引言 .....	199	11.2.1 亲电取代反应历程 .....	258
9.2.2 碳正离子的形成 .....	200	11.2.2 亲电取代反应的特性和相对	
9.2.3 碳正离子的反应 .....	203	活性 .....	261
9.2.4 碳正离子的结构及其稳		11.2.3 取代基效应的定量关系 .....	270
定性 .....	204	11.3 稠环芳烃的亲电取代反应 .....	274
9.3 自由基中间体 .....	210	11.3.1 萘的亲电取代反应 .....	274
9.3.1 自由基的电子构型 .....	210	11.3.2 其他稠环芳烃的亲电取代	
9.3.2 自由基的产生 .....	211	反应 .....	278
9.3.3 自由基的检测 .....	212	11.4 其他芳香烃上的亲电取代	
9.4 双自由基 .....	212	反应 .....	279
9.4.1 卡宾 .....	212	11.4.1 金属茂类化合物的亲电取代	
9.4.2 乃春 .....	215	反应 .....	279
9.4.3 氧宾 .....	216	11.4.2 烯烃类芳烃的亲电取代	
9.5 苯炔 .....	216	反应 .....	279
9.5.1 苯炔的结构 .....	216	11.5 反应实例 .....	280
9.5.2 苯炔的生成 .....	218	11.5.1 氟和氟作为亲电试剂 .....	280
习题 .....	221	11.5.2 氮作为亲电试剂 .....	280
<b>第 10 章 亲电加成反应</b> .....	224	11.5.3 硫作为亲电试剂 .....	283
10.1 碳-碳双键的亲电加成反应 ...	224	11.5.4 卤素作为亲电试剂 .....	285
10.1.1 亲电加成反应的历程 .....	224	11.5.5 碳作为亲电试剂 .....	286
10.1.2 亲电加成反应的立体化学 ...	228	11.5.6 氧作为亲电试剂 .....	293
10.1.3 亲电加成反应的活性 .....	238	11.5.7 氢作为亲电试剂 .....	294
10.1.4 亲电加成反应的定向规律 ...	240	11.5.8 Stiles-Sisti 反应 .....	295
10.2 炔烃和丙二烯类的亲电加成		11.5.9 无溶剂的反应 .....	296
反应 .....	243	习题 .....	298
10.2.1 炔烃的亲电加成反应 .....	243	<b>第 12 章 亲核加成反应</b> .....	301



12.1 碳-碳双键的亲核加成反应	301	反应	363
12.1.1 氰乙基化反应	303	13.1.4 离子对机理	364
12.1.2 Michael 反应	304	13.1.5 分子内的亲核取代反应 (S <sub>N</sub> i) 历程	365
12.2 碳-碳三键的亲核加成反应	306	13.1.6 影响亲核取代反应历程的 因素	372
12.3 羰基亲核加成反应	308	13.1.7 在有机合成中的应用	379
12.3.1 影响羰基进行亲核加成反应 的因素	309	13.2 芳香环上的亲核取代反应	385
12.3.2 羰基加成反应的立体化学	313	13.2.1 反应历程	386
12.3.3 反应举例	315	13.2.2 影响芳环上亲核取代反应的 因素	389
12.4 羧酸衍生物与亲核试剂的 反应	331	习题	397
12.4.1 反应历程	331	<b>第 14 章 自由基的反应</b>	402
12.4.2 结构与活性的关系	331	14.1 概述	402
12.4.3 反应举例	333	14.1.1 自由基引发剂	402
12.4.4 Claisen 酯缩合及其有关 反应	338	14.1.2 稳定的自由基	403
12.5 金属氢化物与羰基的亲核加 成反应	341	14.1.3 自由基的检测	405
12.5.1 反应历程	341	14.2 几种重要的自由基反应	405
12.5.2 反应的立体化学	344	14.2.1 芳香胺与亚硝酸酯的反应	405
12.6 $\alpha, \beta$ -不饱和羰基化合物的 亲核加成反应	346	14.2.2 Meerwein 烯烃的芳基化 反应	406
12.6.1 反应历程	346	14.2.3 与溴化氢的加成反应	407
12.6.2 影响亲核加成方式的因素	347	14.2.4 与卤甲烷的加成反应	407
12.6.3 应用举例	349	14.2.5 过氧化物引发的芳香烃的 取代反应	408
12.7 碳-氮重键的亲核加成反应	350	14.2.6 芳香自由基的[1,5]和[1,6] 迁移反应	408
12.7.1 亚胺的亲核加成反应	350	14.2.7 硝基与 $\alpha, \beta$ -不饱和酸、酯、 酮中的双键的自由基加成 反应	409
12.7.2 腈的亲核加成反应	351	14.2.8 分子内加成反应	409
12.8 分子内的自催化亲核加成 反应	353	14.2.9 Hunsdiecker 反应	410
习题	356	14.2.10 重氮盐放氮的反应	410
<b>第 13 章 亲核取代反应</b>	361	14.3 卡宾和乃春的反应	411
13.1 脂肪族的亲核取代反应	361	14.3.1 卡宾的反应	411
13.1.1 脂肪族亲核取代反应的 分类	361	14.3.2 乃春的反应	414
13.1.2 S <sub>N</sub> 1 机理进行的亲核取代 反应	361	14.4 Metathesis 反应	415
13.1.3 S <sub>N</sub> 2 机理进行的亲核取代 反应	363	习题	416
		<b>第 15 章 消除反应</b>	421

15.1 消除反应的分类 .....	421	反应 .....	454
15.2 消除反应的历程 .....	422	16.3.4 富勒烯与甲基蒽的光加 成反应 .....	454
15.2.1 E1 历程 .....	422	16.4 酮的光化学 .....	454
15.2.2 E1cb 历程 .....	422	16.4.1 Norrish 型反应 .....	455
15.2.3 E2 历程 .....	424	16.4.2 Norrish-II 型反应 .....	456
15.3 消除反应的取向 .....	426	16.4.3 鲁米酮重排 .....	457
15.3.1 Saytzeff 规则 .....	426	16.4.4 与烯烃的加成反应 .....	457
15.3.2 Hofmann 规则 .....	426	16.4.5 无溶剂反应 .....	458
15.3.3 反 Saytzeff 规则和 Hofmann 规则 .....	426	习题 .....	461
15.4 影响消除反应的因素及消除 反应与取代反应的竞争 .....	427	<b>第 17 章 周环反应</b> .....	463
15.4.1 反应物结构的影响 .....	427	17.1 引言 .....	463
15.4.2 碱的影响 .....	428	17.1.1 周环反应的特点 .....	463
15.4.3 离去基团的影响 .....	428	17.1.2 前线轨道理论 .....	463
15.4.4 溶剂的影响 .....	429	17.2 电环化反应 .....	466
15.4.5 温度的影响 .....	429	17.3 环加成反应 .....	470
15.5 消除反应的立体化学 .....	429	17.3.1 [4+2]环加成反应 .....	470
15.5.1 E2 反应的立体化学 .....	430	17.3.2 烯炔的环加成反应 .....	475
15.5.2 E1 反应的立体化学 .....	432	17.3.3 Diels-Alder 烯加成反应 .....	476
15.6 热消除反应 .....	433	17.3.4 [2+2]环加成反应 .....	477
15.6.1 热消除反应历程 .....	433	17.3.5 其他环加成反应 .....	478
15.6.2 热消除反应举例 .....	434	17.4 $\sigma$ 键迁移 .....	480
15.7 各种消除反应 .....	436	17.4.1 [1,3] $\sigma$ -H 迁移 .....	480
15.7.1 简单的消除反应 .....	436	17.4.2 [1,5] $\sigma$ -H 迁移 .....	482
15.7.2 特殊的消除反应 .....	439	17.4.3 $\sigma$ -碳迁移 .....	483
习题 .....	445	17.4.4 [3,3] $\sigma$ -烷基迁移 .....	485
<b>第 16 章 有机光化学</b> .....	448	17.4.5 [5,5] $\sigma$ -烷基迁移 .....	485
16.1 引言 .....	448	习题 .....	489
16.2 烯炔的光化学 .....	450	<b>第 18 章 分子重排反应</b> .....	498
16.2.1 顺反异构化反应 .....	450	18.1 重排反应的分类 .....	498
16.2.2 加成反应 .....	450	18.1.1 分子内重排及分子间重排 .....	498
16.2.3 双- $\pi$ -甲烷重排反应 .....	451	18.1.2 按反应历程分类 .....	499
16.2.4 三- $\pi$ -甲烷重排反应 .....	452	18.1.3 按不同元素之间的迁移 分类 .....	500
16.3 苯类化合物的光化学 .....	452	18.1.4 按迁移的相对位置分类 .....	500
16.3.1 苯环的光化学 .....	452	18.1.5 按化合物和官能团分类 .....	500
16.3.2 芳环光取代反应 .....	453	18.2 亲核重排 .....	501
16.3.3 芳环的光激发侧链重排 反应 .....	454	18.2.1 [1,2]迁移重排 .....	501

18.2.2 碳-碳的重排 .....	502	19.3 杯芳烃 .....	541
18.2.3 碳-氮的重排 .....	511	19.3.1 简介 .....	541
18.2.4 碳-氧的重排 .....	514	19.3.2 合成 .....	542
18.3 亲电重排 .....	515	19.3.3 结构特征 .....	543
18.3.1 Favorskii 重排 .....	515	19.3.4 杯芳烃的应用 .....	543
18.3.2 Stevens 重排 .....	517	19.3.5 展望 .....	545
18.3.3 Wittig 重排 .....	518	19.4 树形化合物 .....	545
18.3.4 Meisenheimer 重排 .....	519	19.4.1 简介 .....	545
18.3.5 Neber 重排 .....	520	19.4.2 树形大分子的结构特点 .....	550
18.3.6 Lossen 重排 .....	520	19.4.3 催化活性中心在核心位置的 树形大分子 .....	550
18.4 芳环上的重排 .....	520	19.4.4 催化活性中心在外围端基的 树形大分子 .....	551
18.4.1 联苯胺重排 .....	520	19.4.5 合成方法 .....	553
18.4.2 Fires 重排 .....	521	19.5 分子棒 .....	559
18.4.3 苯醚重排 .....	522	19.5.1 几种典型的分子棒 .....	559
18.4.4 Fischer-Hepp 重排 .....	523	19.5.2 合成方法举例 .....	562
18.4.5 N-重氮基的重排 .....	523	习题 .....	563
18.4.6 Orton 重排 .....	523	附录 .....	566
18.5 自由基的重排 .....	523	1. 有机化学绘图工具	
18.5.1 换位重排反应 .....	524	ChemDraw9.0 .....	566
18.5.2 Claisen 重排反应 .....	524	2. 重要的有机化合物网址 .....	569
18.5.3 Cope 重排反应 .....	528	3. 专利网址 .....	570
习题 .....	531	4. 国内外有影响的化学类杂志 简介 .....	571
<b>第 19 章 超分子化学简介</b> .....	534	5. 有机化合物中的 H 和 C 的化学 位移值 .....	572
19.1 大环冠醚 .....	534	主要参考书 .....	573
19.1.1 命名 .....	534	索引 .....	575
19.1.2 合成方法 .....	535		
19.1.3 冠醚的性能 .....	537		
19.1.4 冠醚的应用 .....	538		
19.2 环糊精 .....	539		

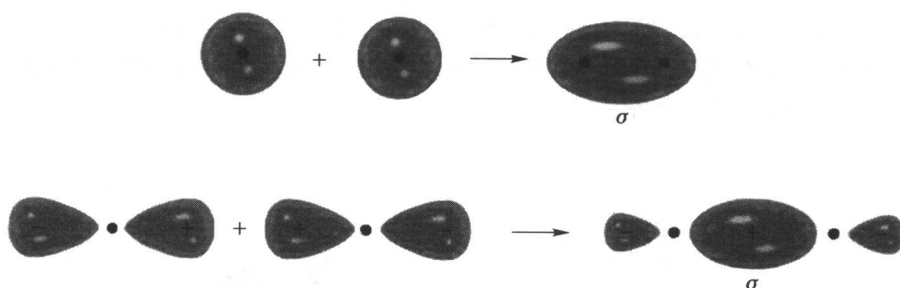
# 第1章 共价键

## 1.1 价键理论

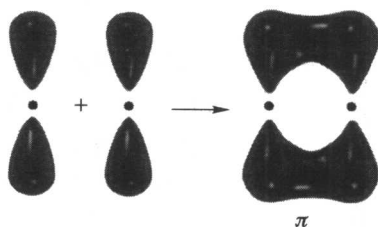
价键理论也叫电子配对理论,即化学键的形成是由于原子间电子对共用的结果,这样的化学键称为共价键。这个概念首先由 Lewis 于 1916 年提出,到现在关于化合物结构的描述还是以 Lewis 的结构式为基础。

经典的结构式以短线表示共用电子对,在成键原子的原子核间吸引两核而构成共价键,同时用电子对充满彼此的价电子层,而构成稳定的电子层结构。通常用圆点表示未共用的价电子。共价键可以是单键、双键或三键。共用电子对可以是双方各自提供的,也可以是由单方提供而形成的配位键。

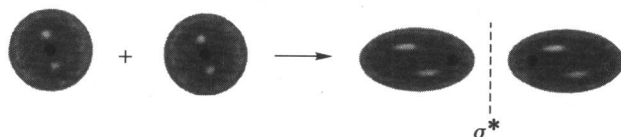
形成单键( $\sigma$ 键):



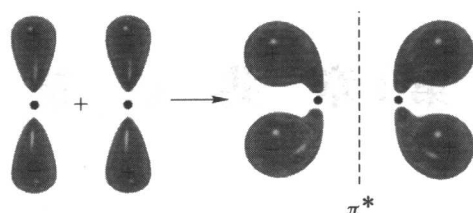
形成  $\pi$  键:



形成  $\sigma^*$  键:



形成  $\pi^*$  键:



s 电子不可能与 p 电子形成  $\pi$  键,即使形成,也和原子轨道的能量相同,因为成键部分和反键部分的能量是相等的(图 1-1)。

正确书写经典结构式必须遵守下面一些基本规则:

(1) 共用电子数和未共用电子数的总和必须等于构成分子的中性原子的价电子数总和。

(2) 每个构成原子的稳定价电子层结构的电子数,第 1 周期原子的价层电子不能超过 2,第 2 周期原子不能超过 8,其他周期原子可以有 10 或 12,但不能超过 18。

(3) 在上述的前提下,应使共用电子对即共价键尽可能多,而未共用电子对尽可能少。

(4) 如果是离子,则在原子(团)固有的电子数总和上再加上负离子或减去正离子的电荷数,其中原子拥有的电子数服从规则(2)。结构式中每个原子的形式电荷,可以根据价电子占有数( $1/2$  共用电子数加上未共用电子数)与自身核电荷数比较计算。例如,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  价电子总数为 32,可能的结构式为

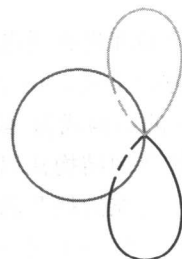
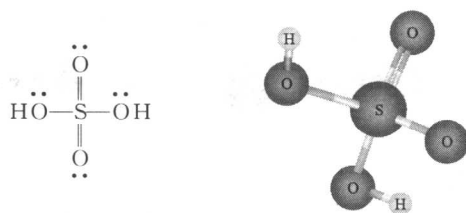


图 1-1 s 电子与 p 电子成键示意图



经典的结构式是抽象的,并没有给出电子共用的明确概念和共价键的本性。直到 1927 年 Heitler 和 London 利用 Schrödinger 方程处理氢分子,才为价键理论的发展建立了量子力学基础。价键理论和分子轨道理论都是建立在量子力学的基础上的,都是量子力学的不同的近似处理,它们相辅相成,是当前阐明共价键和分子结构应用较普遍的两种方法。

## 1.2 共振论

### 1.2.1 关于共振论的描述

苯的结构是不能用一个 Kekulé 式来表示的。因为 Kekulé 式表示的苯有三个碳-碳双键和

三个碳-碳单键,它应该有典型的双键性质和反应,而实际上苯并没有典型的双键反应。另外,如果苯的结构是 Kekulé 式的 1,3,5-环己三烯的话,由于双键与单键的键长不等,苯的各碳-碳键的键长应该也是不相等的,而实际上,苯的各碳-碳键的键长是相等的。这说明用单一的 Kekulé 式表示苯的结构不能反映苯的真实状态。图 1-2 是与苯相关物质的能量图。

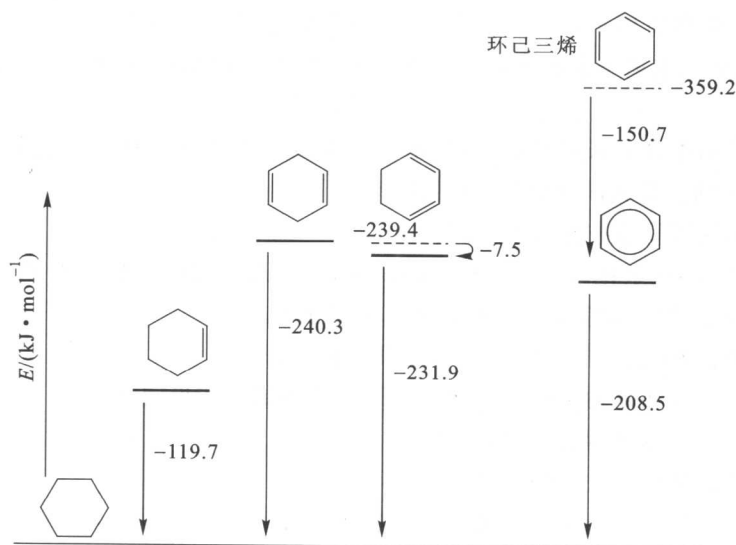
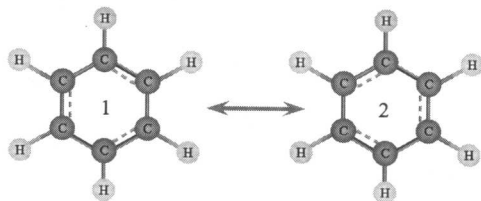


图 1-2 与苯相关物质的能量图

为了解决使用经典结构式所造成的缺陷,美国化学家 Pauling 于 1931—1933 年在美国化学会志(Journal of the American Chemical Society)及化学物理杂志(Journal of Chemical Physics)上发表的论文中提出了“共振论”(resonance theory)。

共振论的基本观点是,许多不能用一个经典价键结构式描述的分子,可以用几个经典价键结构式的组合来描述。物质的真实结构可以认为是这些价键结构式的杂化体(hybride)。每个参与描写真实物质结构的价键结构式称为共振结构(resonance structure)。Pauling 指出,这些共振结构本身可能是不存在的,共振论是用假设的价键结构去近似地描绘真实物质结构的理论。由此,共振论主张用两个 Kekulé 式的共振结构来描述苯的结构:



结构 1,2 可以说明苯的真实结构既不是 1 也不是 2,而是结构 1 与结构 2 的共振杂化体。共振的结果,使得苯中各碳-碳键的键长相等,没有典型的双键和单键,因此反映不出典型的双键性质,它也可以说明苯的二取代物只有邻位、对位和间位三种物质的事实。

画极限结构式的指导规则是：

(1) 在所有结构式中,原子的空间位置应保持不变,只允许键和电子移动,不允许原子核的位置变化。

(2) 共振结构必须符合价键的规则。在任何极限结构式中碳原子不可能为5价,氧原子不可能为3价,围绕氢的价电子数不得超过2,第2周期的元素最多只能有8个价电子。

(3) 参与共振的所有原子,即被非定域电子所涉及的原子,必须处于同一平面或近似处于同一平面。例如,丙烯基正离子采取平面的几何形状,因为平面结构能使3个p轨道取得最大的重叠。

(4) 如共振结构中含有未配对电子,写出共振结构式中应具有相同数目的未配对电子。如果两个未配对电子的自旋相同,则应为双游离基。

(5) 共振结构的能量应彼此大致相同。

必须强调一点,共振杂化体为一个单一的物质,不是几个极限式的混合物,共振结构的这种描述方法是把各个共振结构综合在一起来描述真实分子。

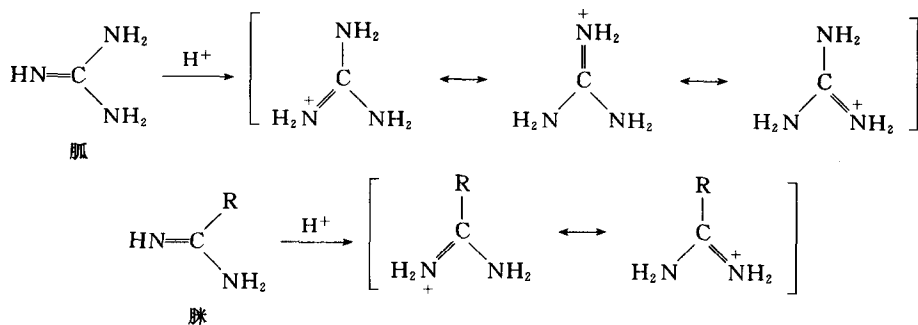
判断各个共振结构贡献的大小,可从以下几方面考虑:

- (1) 含完整电子八隅体的结构比价电子少于八隅体的结构稳定。
- (2) 共价式的数目越多,共振结构越稳定。
- (3) 结构中电荷数目越大,越不稳定。
- (4) 在电负性大的原子上带负电荷比电负性小的稳定。

## 1.2.2 共振论在有机化学中的应用

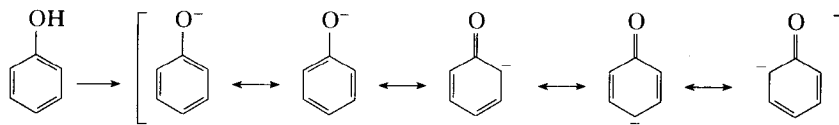
### 1. 解释碱性

$\text{RNH}_2$  是弱碱,而胍是强碱,这是由于胍与质子形成的共轭酸共振而稳定。在有机化学中除了季铵碱以外,胍是最强的碱之一。脒的碱性( $\text{p}K_{\text{b}}=1.6$ )比乙胺( $\text{p}K_{\text{b}}=3.3$ )强,也是由于共振的结果。



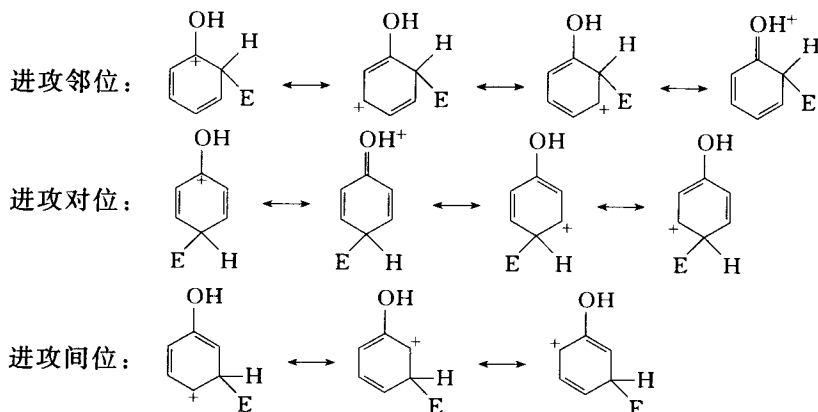
### 2. 解释酸性

苯酚的酸性比醇大,这也是因为苯酚的共轭碱由于共振作用而稳定。



### 3. 解释芳环上的亲电取代反应

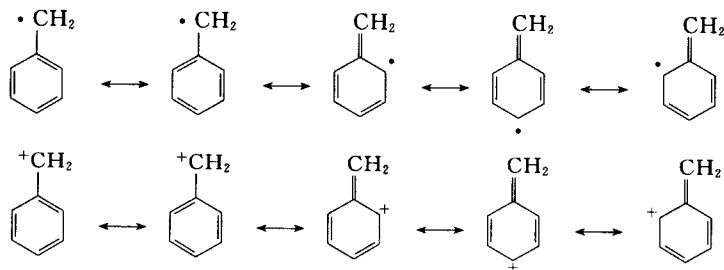
当亲电试剂进攻苯环中—OH的邻、对、间位时,得到如下的碳正离子:



其中,进攻邻、对位会产生较稳定的氧正离子,进攻间位则得不到。所以苯酚的亲电取代反应比苯更容易,且主要发生在—OH的邻、对位。

### 4. 解释活性中间体的稳定性

利用共振论可以解释活性中间体如苄基自由基、苄基正离子的稳定性。



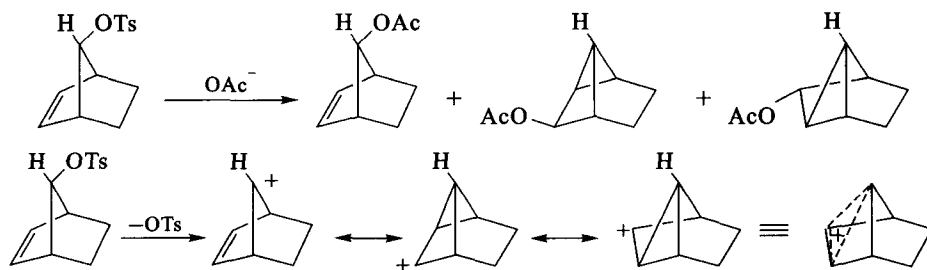
### 5. 解释物质的稳定性

共振论可以解释一些物质的稳定性,如环丙烯酮。



### 6. 解释立体化学中的问题





## 1.3 分子轨道理论

### 1.3.1 分子轨道理论的描述

分子轨道理论认为分子中成键电子不是定域在特定原子间,而是分布在能量不连续的一系列分子轨道之间。这个理论以 Schrödinger 方程为基础:

$$H\psi = E\psi$$

式中,  $\psi$  是描述轨道的波函数,  $H$  是 Hammett 算符,  $E$  是特定轨道上电子的能量。总的电子能量是各个电子能量的总和。在数学上把分子轨道处理为原子轨道的线性组合,波函数  $\psi$  可表示成各个原子轨道的线性组合:

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_n\varphi_n$$

分子轨道的数目等于产生分子轨道的原子轨道的总数,即有多少原子轨道就产生多少分子轨道。

当原子组成分子时,形成共价键的分子即运动在整个分子区域。分子中价电子的运动状态,即分子轨道,可以由波函数  $\psi$  来描述。分子轨道由原子轨道通过线性组合而成。组合前后的轨道

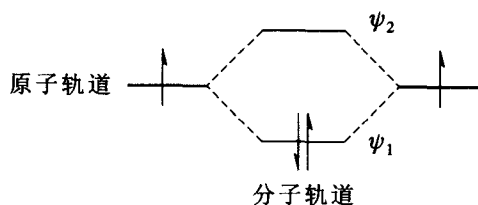


图 1-3 分子轨道的能级

数是守恒的,即形成的分子轨道数是同参与组成原子的轨道数相等。例如,两个原子轨道可以线性组合成两个分子轨道,其中一个分子轨道由符号相同(即位相相同)的两个原子轨道波函数相加而成;另一个分子轨道则由符号不同(即位相不同)的两个原子轨道波函数相减而成。

分子轨道  $\psi_1$  中两个原子核之间的波函数增大,电子云密度亦增大,这种分子轨道的能量较原来的两个原子轨道能量低,称为成键轨道,分子轨道  $\psi_2$  中两个原子核之间的波函数相减,电子云密度亦减小,这种分子轨道的能量比原来两个原子轨道的能量反而高,称为反键轨道,见图 1-3。

### 1.3.2 Hückel 分子轨道理论

Hückel 分子轨道理论主要用于共轭体系,该理论认为  $\pi$  体系能在不考虑共轭的  $\sigma$  骨架的情况下单独地进行处理,并且认为  $\pi$  体系可决定芳香化合物和多烯化合物的物理、化学和波谱性