



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

高 坤 李 瀛 主 编
王清廉 张 炜 副主编



有机化学

(上册)



科学出版社

www.sciencep.com

附表 11 羧酸的物理性质

化合物	沸点/°C	熔点/°C
甲酸	101	8.4
乙酸	118	16.6
丙酸	141	-21
丁酸	164	-5
戊酸	186	-34
己酸	205	-3
庚酸	223	-8
辛酸	249	17
壬酸	265	15
癸酸	270	32

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

有机化学

(上册)

高 坤 李 瀛 主 编

王清廉 张 炜 副主编

化合物	沸点/°C	熔点/°C
乙酸酐	141	-112
丙酸酐	180	-94
丁酸酐	200	-89
戊酸酐	220	-110
己酸酐	240	-73

科学出版社

科学出版社

北京

化合物	沸点/°C
甲酸甲酯	31.5
乙酸甲酯	54
丙酸甲酯	57.5
丁酸甲酯	77
戊酸甲酯	102
己酸甲酯	80
庚酸甲酯	99
辛酸甲酯	102.3
壬酸甲酯	121

内 容 简 介

本书是教育部“普通高等教育‘十一五’国家级规划教材”。全书分为上、下两册,共 29 章。上册为结构和基本反应,下册为专题和生物分子。本书改变了有机化学传统的编写体系,将各类物质的命名、结构和物理性质单独设章,并放在最前面讨论;后面各章重点突出各类物质的典型反应,并增加了该类物质代表性化合物的天然来源以及与人们日常生活密切相关的用途介绍;专章部分增加了介绍有机化学发展前沿的有关章节,提高了教材的时代感、应用性和趣味性,力求通俗易懂,便于自学。

本书可作为高等学校化学与应用化学类专业有机化学课程教材,也可供其他有关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学(上册)/高坤,李瀛主编. —北京:科学出版社,2007

(普通高等教育“十一五”国家级规划教材)

ISBN 978-7-03-019148-9

I. 有… II. ①高… ②李… 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 132307 号

责任编辑:丁 里 / 责任校对:桂伟利
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京市文林印务有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007 年 8 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2007 年 8 月第一次印刷 印张:36 1/4

印数:1—3 500 字数:698 000

定价:43.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈文林〉)

前 言

目前国内《有机化学》教科书有多种类型和版本,百花齐放,各具特色,特别是全国知名的几种教材已先后再版,影响广泛,颇受欢迎。兰州大学“有机化学”作为教育部的重点学科,一直在国内享有较高的知名度,有机化学教学也长期保持着自己的特色和较高的水平。本书凝结了我们多年教学的体会,体现了我们的特色和风格。

全书以官能团为主线,以官能团结构为基础,以特征反应为重点展开讨论。在材料取舍方面,删减一般性反应,加强了典型反应。此外,将各类化合物的命名(中英文)、结构和物理性质集中在一章进行讨论,不仅有利于各类化合物的比较,也使内容更加精炼。

本书力求提高教材的时代感,增加应用性和趣味性。在每章开头部分列举了一些自然界存在的有代表性的化合物在日常生活中的用途;部分章节介绍了生物体系中的相关有机反应;将“绿色有机合成”和“药物有机化学”基础知识编入下册专章部分,以便学生了解有机化学在相关学科中的应用及其发展的新成就和新动向。

本书由高坤教授和李瀛教授负责全书的策划、统稿和定稿,王清廉教授和张炜副教授协助定稿。此外,高坤编写了第1~3章、第7章、第13章和第26章;李瀛编写了各章的习题;王清廉编写了第4~6章、第17章和第18章;张炜编写了第8章、第9章、第19章、第22章和第24章。参加本书编写的其他人员有:曹小平教授(第16章、第27章和第28章);董恒山副教授(第10章、第20章和第21章);惠新平副教授(第12章、第14章、第15章和第25章);谢志翔副教授(第23章,并参与编写第3章和第4章);袁呈山副教授(第11章和第29章)。

由于编者水平有限,书中缺点和错误在所难免,敬请读者提出批评指正,以便有机会再版时得以更正。

编 者

2007年4月

目 录

88	2.3
91	2.6
99	2.7
100
101
前言			
第 1 章 绪论 1			
111	1.1	有机化学和有机化合物	1
116	1.2	有机化合物的特点及结构表示	2
123	1.3	官能团和有机化合物的分类	10
128	1.4	有机化合物的结构测定	14
130	1.5	有机化学的研究内容与研究方向	15
132	1.6	学习有机化学的意义	16
133	1.7	学习有机化学的方法	17
136		习题	19
第 2 章 有机化合物的命名、结构和物理性质 21			
139	2.1	系统命名体系	21
140	2.2	烷烃的命名	22
141	2.3	环烷烃的命名	27
143	2.4	烯烃和炔烃的命名	30
150	2.5	苯及其衍生物的命名	32
152	2.6	卤代烃、醇、醚和胺的命名	34
153	2.7	醛、酮、羧酸及其衍生物的命名	41
153	2.8	多官能团化合物的命名	47
153	2.9	有机化合物结构与性质的关系	49
150	2.10	烷烃、卤代烃、醇、醚和胺的结构及物理性质	49
153	2.11	烯烃和炔烃的结构及物理性质	59
181	2.12	苯的结构及物理性质	63
183	2.13	醛、酮、羧酸及其衍生物的结构和物理性质	65
186		习题	71
第 3 章 烷烃和环烷烃 自由基取代反应 构象 74			
187	3.1	烷烃的来源及其用途	74
188	3.2	烷烃的燃烧和稳定性	75
190	3.3	烷烃的氯化 and 溴化	77
193	3.4	烷烃的氟化和碘化	88

3.5	生物体系中的自由基反应	88
3.6	环烷烃	91
3.7	烷烃和环烷烃的构象	93
	习题	106
第4章	对映异构	107
4.1	物质的旋光性	108
4.2	对映异构现象与分子结构的关系——手性和手性分子	110
4.3	手性与对称元素	113
4.4	构型的表示和标记	116
4.5	含一个手性碳原子的化合物的对映异构	123
4.6	含两个或多个手性碳原子的化合物	126
4.7	环状化合物的立体异构	130
4.8	外消旋体的拆分	132
4.9	烷基自由基取代反应的立体化学	133
	习题	136
第5章	卤代烷与有机金属化合物	138
5.1	卤代烷的可极化性和诱导效应	139
5.2	一卤代烷的化学反应	140
5.3	有机金属化合物	144
5.4	一卤代烷的制备	149
5.5	多卤代烷	150
	习题	152
第6章	饱和碳上的亲核取代和消除反应	153
6.1	饱和碳上的亲核取代反应的机理	153
6.2	影响亲核取代反应的因素	162
6.3	分子内的亲核取代——邻基参与	170
6.4	消除反应	173
6.5	取代与消除的竞争	181
	习题	183
第7章	烯烃 亲电加成反应	186
7.1	烯烃的工业来源和用途	186
7.2	烯烃和其他有机分子的不饱和度	187
7.3	烯烃的顺反异构及 Z、E 命名	188
7.4	烯烃的相对稳定性	190
7.5	官能团的反应性判断	193

7.6	烯烃与 HX 的亲电加成反应	194
7.7	烯烃与其他亲电试剂的加成反应	200
7.8	烯烃的自由基加成反应	210
7.9	烯烃的氧化和还原	214
7.10	烯烃的实验室制备	219
7.11	生物体系中的烯烃加成反应	219
	习题	220
第 8 章	炔烃 碳链的延长	223
8.1	炔烃的工业来源和用途	223
8.2	炔烃的异构	224
8.3	炔烃的酸性	225
8.4	炔烃的亲电加成反应	228
8.5	炔烃的亲核加成反应	233
8.6	炔烃的氢化和还原反应	234
8.7	炔烃的氧化反应	235
8.8	炔烃的制备及碳链的延长	236
	习题	238
第 9 章	二烯烃 共轭体系和共轭加成反应	240
9.1	二烯烃的分类	241
9.2	二烯烃的相对稳定性	242
9.3	共轭二烯的结构及稳定性解释	243
9.4	共轭体系及共轭效应	246
9.5	共轭二烯烃的反应	255
9.6	共轭二烯烃的制备	262
9.7	累积二烯烃	263
	习题	267
第 10 章	芳烃 芳环的亲电取代和亲核取代反应	269
10.1	几种重要的单环芳烃的工业来源和用途	270
10.2	苯的特殊稳定性	272
10.3	单环芳烃的亲电取代反应	274
10.4	亲电取代反应的定位效应	283
10.5	加成反应	296
10.6	氧化反应	298
10.7	卤代芳烃及其亲核取代反应	299
	习题	307

第 11 章 波谱分析	310
11.1 电磁光谱	310
11.2 红外光谱	311
11.3 核磁共振光谱	325
11.4 紫外光谱	350
11.5 质谱	357
习题	363
第 12 章 醇、酚、醚	366
12.1 几种重要的醇、酚、醚的工业来源和用途	367
12.2 醇羟基和酚羟基的特性	371
12.3 醇的化学反应	374
12.4 醇的制备	382
12.5 二元醇	386
12.6 酚的化学反应	389
12.7 酚的制备	394
12.8 醇和酚的光谱性质	397
12.9 醚的化学反应	399
12.10 醚的制备	402
12.11 环醚	405
12.12 醚的光谱性质	410
12.13 硫醇和硫醚	411
12.14 生物体系中的脱水反应	414
习题	414
第 13 章 醛和酮 羰基的亲核加成及 α-活泼氢的反应	418
13.1 几种重要的醛和酮的工业来源和用途	419
13.2 醛和酮亲核加成的相对反应活性及机理	420
13.3 醛和酮与氧亲核试剂的加成反应	421
13.4 醛和酮与氮亲核试剂的加成反应	427
13.5 醛和酮与碳亲核试剂的加成反应	431
13.6 醛和酮亲核加成的立体化学	435
13.7 醛和酮的酮式-烯醇式平衡及 α -取代反应	438
13.8 羟醛缩合反应	446
13.9 醛和酮的氧化和还原	449
13.10 醛和酮的制备	457
13.11 醛和酮的光谱性质	459

13.12 生物体系中有关醛和酮的反应	463
习题	464
第 14 章 羧酸	468
14.1 羧酸的工业来源和用途	468
14.2 羧酸的酸性	471
14.3 羧酸的反应	476
14.4 羧酸的制备	482
14.5 羧酸的光谱性质	485
习题	486
第 15 章 羧酸衍生物 酰基的亲核取代和酯缩合反应	490
15.1 酰基亲核取代反应活性及机理	491
15.2 酰卤的反应	492
15.3 酸酐的反应	496
15.4 酯的反应	497
15.5 酰胺的反应	504
15.6 腈的反应	506
15.7 羧酸衍生物的制备	507
15.8 克莱森缩合反应	511
15.9 生物体系中的克莱森缩合反应	515
15.10 羧酸衍生物的光谱性质	515
习题	517
第 16 章 胺	522
16.1 胺的工业来源和用途	523
16.2 胺分子的四面体构型	523
16.3 胺的碱性及酸性	525
16.4 胺的反应	529
16.5 季铵盐和季铵碱	540
16.6 胺的制备	546
16.7 烯胺的生成及其应用	553
16.8 胺的光谱性质	557
习题	559
参考文献	563
附录 各类化合物的物理常数	564

第 1 章 绪 论

1.1 有机化学和有机化合物

1.1.1 定义

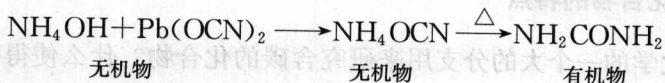
在日常生活中,人们会遇到许多与衣食住行有关而难以解释的问题。例如,为什么人们在进行了长时间的剧烈运动,如跑步、登山之后,会感到腿部肌肉酸痛?治疗头疼的药片中含有有什么化学成分?汽车行驶之后油箱中的汽油发生了什么变化?人们所穿的衣服,如棉织品或化纤织品在分子组成上有什么区别?大蒜为什么有特殊的气味?而加热之后气味为什么会消失?这些问题以及其他一些与我们日常生活密切相关却无法解释的疑问,将在你学习了“有机化学”这门课程之后得到满意的答案。

那么,究竟什么是有机化学?它与化学的其他分支,如物理化学、无机化学、核化学等有什么区别?一个简单且通用的定义可以回答问题的一部分:有机化学(organic chemistry)是碳(carbon)化合物的化学;而碳化合物即为有机化合物(organic compound)。

1.1.2 有机化学的产生和发展

“有机化合物是碳的化合物、有机化学是碳化合物的化学”这一定义可以说是在 19 世纪中叶才被确立的,而有机化合物则早在 17~18 世纪就已出现。但是,当时并未将之与碳化合物联系起来。那时,人们在生活和生产中得到的一些化合物,如尿素、乳酸、酒石酸、蔗糖和吗啡碱等,是分别从相应的动植物体,如尿液、酸牛奶、葡萄汁、甘蔗和鸦片中提取分离出来的。因此,认为这些化合物是在生物体内生命力的影响下生成的,是有生机的,称为有机化合物,它们有别于从没有生命的矿物中得到的无机化合物。并且化学家们认为来源于有生命的动植物体中的物质是不能通过来源于无生命的矿物中的物质合成的。这一生命力(vital force)学说一直持续到 19 世纪中叶。

1828 年,德国化学家韦勒(F. Wöhler)用氢氧化铵处理氰酸铅时得到了尿素:



尿素是众所周知的有机化合物,最早由卢勒(Roullé)在 1773 年从人的尿液中分离得到,而韦勒首次成功地在实验室由无机化合物将其制备出来。这说明有机化合物是在实验室由无机化合物合成,二者并无严格的界限。

虽然尿素的合成被当时的权威化学家认为是一个重要的突破,但生命力学说并没有很快消失,直到 1845 年科尔伯(H. Kolber)从无机物合成出了乙酸以及 1854 年柏塞洛(M. Berthelot)合成了油脂类化合物,证明了一些比较复杂的天然有机化合物是完全可以由简单的无机化合物通过人工方法合成,生命力学说才被彻底抛弃,从此开创了有机合成的新时代,化学家们不断合成出新的有机化合物。成千上万种合成药物、合成染料和新型材料先是以煤焦油为原料后来主要以石油为原料被合成出来。逐渐地,不仅可以合成与天然有机化合物完全相同的物质,而且可以制备出由生物体得不到的、比天然有机化合物用途更广、结构新颖的有机化合物。因此“有机化学”和“有机化合物”已不再仅仅与生命体系相关,而实际上赋予有机化学独特性的是一个简单的事实——有机化合物全部都是含碳的化合物。这一事实通过 19 世纪初期以来逐步完善的定量测定有机物组成的分析方法及分析了许多有机物的元素组成之后得以证实。这标志着有机化学作为一门学科的诞生。

然而,有机化学发展成为一门独立的、系统的学科则是在有机化学结构理论建立以后才完成的。1858 年,凯库勒(F. A. Kekulé)和库柏(A. S. Couper)分别独立地提出了一个非常重要的概念:“碳原子是四价的,并能相互联结”,这为有机化学结构理论的建立奠定了基础;1874 年,范特霍夫(J. H. van't Hoff)和勒比耳(J. A. LeBel)同时分别提出了组成有机化合物分子的碳原子为四面体构型学说,建立了有机立体化学的基础,并阐明了旋光异构现象;1885 年,拜尔(A. von Baeyer)提出了环状化合物的张力学说,至此有机化学建立了经典结构理论。进入 20 世纪 20 年代以来,随着量子力学的引入,近代分析方法和实验技术的不断发展及电子计算机的广泛应用,有机化学结构理论在经典结构理论的基础上不断发展,提出了价键理论、分子轨道理论和分子轨道对称性守恒原理,揭示了化学键的微观本质,建立了现代结构理论的基础。这些结构理论推动了有机化学学科的迅速发展。60 年代以后,波谱技术的迅速发展,将它们应用到分子结构的解析中,大大简化了结构研究工作,并且结构阐明也是从简单到复杂的化合物。此外,随着时间的推移,需要解决的问题的难度也逐步提高,这就需要不断发现新方法、新技术和新理论,而所获得的成就反过来丰富了有机化学学科的内容。

1.2 有机化合物的特点及结构表示

1.2.1 有机化合物的特点

为什么化学的一个大的分支用来研究含碳的化合物? 什么使得碳如此特殊?

为什么有如此数量庞大的含碳化合物？回答是：碳在元素周期表中的位置决定了其特殊性。碳位于周期表的中心，即第二周期Ⅳ主族。位于它左边的原子有失去电子的倾向，而位于它右边的原子有接受电子的倾向，中间的碳既不容易失去电子也不容易接受电子，但却倾向于共用电子。实际上，有机化合物并不是只含有碳，还包含元素周期表中的其他元素，但只有一少部分元素在有机化合物中占有重要地位。在表 1.1 所示的简化的周期表中，最重要的元素用黑体表示，即 **C、H、N、O、S、Cl、Br** 和 **I**，其次但仍很重要的元素用斜体字表示，它们是 *Li、Mg、B、F* 和 *P*。碳原子有能力仅仅通过与碳自身或与其他原子共用电子形成变化多端的链状和环状分子，形成成千上万个稳定的、具有广泛化学性质的有机化合物，它们有一些与无机化合物明显不同的共同特点：

(1) 分子组成复杂。虽然有机化合物所牵涉到的元素较少，但分子组成却比较复杂，典型的例子如维生素 B₁₂ (VB₁₂, C₆₃H₉₀N₁₄O₁₄PCo)。

(2) 容易燃烧。大多数有机物只含有碳、氢和氧原子，燃烧后的最终产物是 CO₂ 和 H₂O，不遗留残余物。

(3) 挥发性大。由于有机物的分子间作用力弱，因此沸点低、挥发性大，特别是相对分子质量较小的物质易挥发，如乙醇、乙醚、丙酮等。

(4) 熔点低。有机分子间是靠微弱的静电范德华引力排列在一起，其紧密堆积程度和束缚力远比无机物晶体中由离子排列而成的晶格束缚力差得多，因此有机物熔点普遍较低，大多有机物为液体或低熔点的固体。

(5) 难溶于水。有机物为共价键分子，一般来说极性弱，水溶性差(除个别能与水形成氢键的小分子的醇、胺和羧酸等)。

(6) 反应速率慢。由于共价键较稳定，反应活性差，因此有机反应速率一般较慢，常需加热、加催化剂或用光照等手段以加快反应的进行。

(7) 易发生副反应。当一个有机物和一种试剂反应时，除和分子的某一特定部位发生反应外，分子的其他部分也可能受影响而产生一些复杂的混合物，造成分离提纯比较困难。

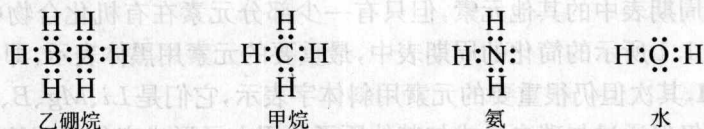
表 1.1 简化的周期表

第一周期	H								He
第二周期	<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>B</i>	C	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>		Ne
第三周期	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	Cl		Ar
							Br		
							I		

1.2.2 共价键及其表示方法

一个原子能够既不失去电子也不接受电子，而是通过与其他原子共用电子来

完成八电子外层的八隅体结构,这样形成的化学键称为共价键(covalent bond)。位于周期表中间的元素,如 B、C、N 和 O,它们要想失去或获得电子形成稳定的八隅体结构,需要相当多的能量,因此这些元素倾向于通过共用电子来达到它们的电子八隅体结构。例如:

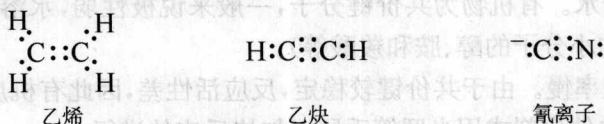


在有机化合物中,主要的、典型的化学键是共价键。以共价键结合是有机化合物基本的、共同的结构特征。

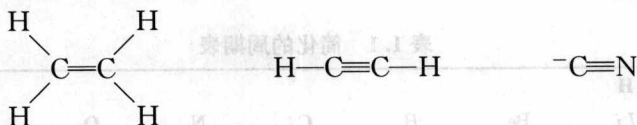
上述这种写出原子的所有价电子并以电子对的形式来表达共价键的结构称为路易斯结构(Lewis structure)。这种结构不仅提供了化合物简单、方便的表示方法,而且对于精确地计算分子中原子的外层电子数也是有价值的。通过路易斯结构计算电子数,可以预计化合物的相对稳定性,这在有机化学的学习中十分重要。当一个离子或分子不具有八隅体结构时,它通常是不稳定的或高反应活性的。例如,甲基正离子和甲基自由基是高活性的反应中间体:



对于多重键,用两对或三对电子来表达:

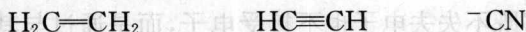


如用一根短线代替上述路易斯结构中的成键电子对,而省去孤对电子,即用一根短线表示两个原子之间的连接点或“共价键”,则得到共价键分子的简化结构式,如乙烯、乙炔和氰离子可分别表示为

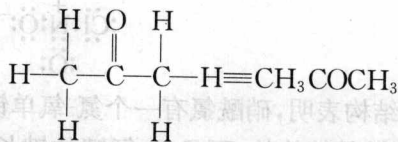
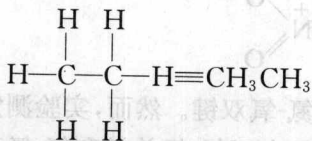
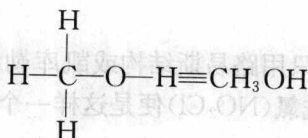
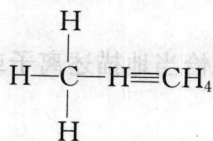


这种简化的表示方法与凯库勒和库伯在 1858 年提出的价键体系相一致,因此,这种结构被称为凯库勒结构(Kekulé structure)。

为方便起见,常常将凯库勒结构式中的短线省去,使得共价键分子的结构表示进一步简化,这就是目前常用的、更为简单的结构简式(condensed formula)。多重键可以保留,也可以省去,如以上各例可以表示为



此外,还有其他一些例子:

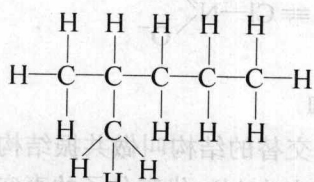


最简单的有机化合物结构的表达方式是键线式,它只保留共价键,而省去碳原子和与碳相连的氢原子,但杂原子和与其相连的氢原子一般不能省略。例如:

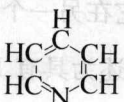
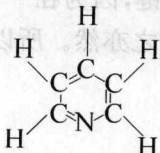
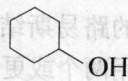
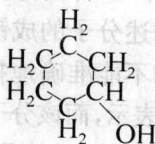
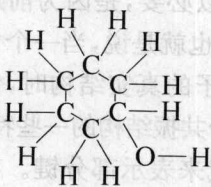
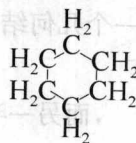
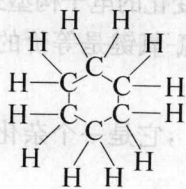
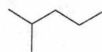
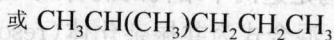
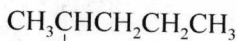
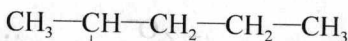
凯库勒结构式

结构简式

键线式



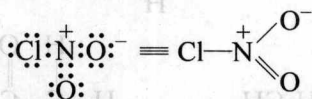
或



有机化合物的一个重要特征是碳-碳键无处不在,虽然其他一些原子也能自己相互结合形成短链或长链,但是碳在连接的长度和广度上是独一无二的。

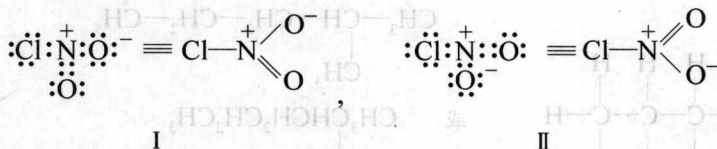
1.2.3 共振结构

在有些情况下,只用路易斯结构或凯库勒结构不能恰当地描述离子或分子的真实电子结构。硝酰氯(NO_2Cl)便是这样一个例子:



上述结构表明,硝酰氯有一个氮-氧单键和一个氮-氧双键。然而,实验测定的两个氮-氧键是等价的,而且氮-氧键的键长 1.21\AA 是介于氮-氧单键和氮-氧双键键长的中间值。

实际上,硝酰氯可以写出两种路易斯结构或两种凯库勒结构, I 和 II 的差别仅在于电子的位置不同:



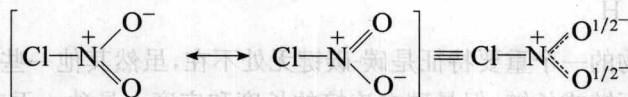
NO_2Cl 真正的电子结构是这两个结构的混合式,这两个交替的结构叫做共振结构(resonance structure),混合式为共振杂化体(resonance hybrid),代表分子的真实结构。共振结构也可以定义为一组原子核固定而电子结构交替变化的电子构型式。

但必须清楚,硝酰氯只有一个几何结构,在此结构中两个氮-氧键是等价的,它

并不是一半时间为 $\text{Cl}-\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{O}^- \\ \text{O} \end{array}$, 而另一半时间为 $\text{Cl}-\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O}^- \end{array}$, 它是一个杂化体,

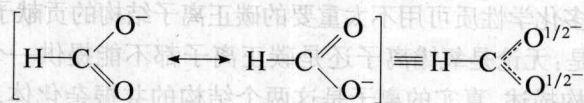
如同“骡子是马和驴的杂交体”一样的意义。共振结构之所以必要,是因为前述的简化结构体系不能恰当地描述分子的成键和电子分布状况,也就是说,当一个传统的路易斯结构或凯库勒结构不能准确地描述一个分子或离子的真实结构时,便使用两个或更多的共振结构来表示,而该分子或离子具有每一个共振结构的一些特性。

共振结构之间用双箭头相关联,其共振杂化体常用点线来表示部分键。在硝酰氯分子中,共振结构表明其氮-氧键是介于单键和双键之间的键,因为在一个共振结构中是单键的氮-氧键,它在另一个共振结构中则为双键,反之亦然。所以,在共振杂化体中的氮-氧键被描述为具有 $1\frac{1}{2}$ 键级。



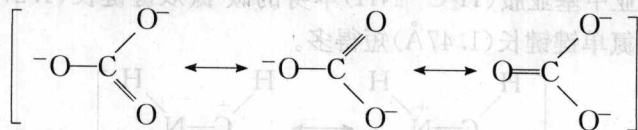
虽然共振杂化体更能代表分子的真实情况,但由于单个的共振结构能提供精确的电子数目,人们更喜欢用经典的路易斯结构或凯库勒结构,而非点线式杂化体结构。

不能恰当地由单一结构所描述的另一个例子是甲酸根离子 HCO_2^- , 与硝酸酰氯的情况一样,甲酸根离子也是两个共振结构的杂化体。

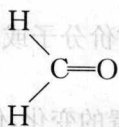


两个碳-氧键均为 $1\frac{1}{2}$ 键级,碳-氧键键长是 1.26\AA ,该值是介于 $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ 的碳-氧双键键长 1.20\AA 和 $\text{HO}-\text{CH}_3$ 的碳-氧单键键长 1.43\AA 的中间值。

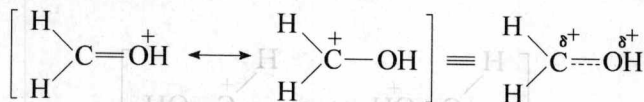
碳酸根离子(CO_3^{2-}),要比以上两个例子复杂一些,需要三个共振结构来表示,其共振杂化体有三个等价的碳-氧键,每一个的键级为 $1\frac{1}{3}$ 。由于碳酸根离子的碳-氧键比甲酸根离子的碳-氧键有更多的单键性质,所以前者稍长一些(1.28\AA)。



在如上所述的每一个例子中,共振结构都是等价的,但在有些情况下,一个分子或离子最好用两个或更多的能量不等的共振结构来描述。例如,质子化的甲醛(H_2COH^+)就是这样一个例子。甲醛本身可以用一个经典的结构表示,即有两个碳-氢单键和一个碳-氧双键:



而在质子化的甲醛中,又增加了一个氧-氢单键,所以对于 $(\text{H}_2\text{COH})^+$ 可以写出两个不等价的共振结构:



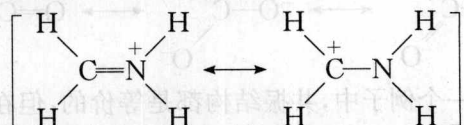
其中之一有一个碳-氧双键,正电荷落在氧上,这种阳离子称为氧鎓离子(oxonium ion),类似于水合氢离子(H_3O^+)。在另一个结构中,有一个碳-氧单键,正电荷落在碳上,称为碳正离子(carbocation)。

究竟哪一个结构能更好地代表质子化的甲醛?在 $(\text{H}_2\text{COH})^+$ 中,碳-氧键键长是 1.27\AA ,更接近于正常的碳-氧双键键长 1.20\AA (正常的碳-氧单键键长为 1.43\AA)。据此可以推断出,氧鎓离子结构比碳正离子结构能更近似地描述

$(\text{H}_2\text{COH})^+$, 因此, 两个共振结构中, 前者对共振杂化体的贡献较大, 较为重要。然而值得注意的是, 该碳-氧键键长明显地长于正常的双键键长, 而且计算表明, 有相当一部分正电荷是处于碳原子上的。因此, 碳-氧单键的共振结构式对共振杂化体的贡献虽然小一些, 但也是不可忽略的。我们在第 12 章中将会看到, $(\text{H}_2\text{COH})^+$ 的很多化学性质可用不太重要的碳正离子结构的贡献予以很好地解释。

需要强调的是: 无论是氧鎓离子还是碳正离子都不能提供一个十分准确的关于 $(\text{H}_2\text{COH})^+$ 结构描述, 真实的离子是这两个结构的共振杂化体。它看上去似乎更接近氧鎓离子结构, 但它具有每一个共振结构的一些属性。正电荷分散在两个原子上, 但氧原子上更多一些。我们知道, 氧比碳的电负性大, 理论上正电荷应该在碳上。然而, 此时的碳不满足电子八隅体。为使碳满足八隅体, 正电荷只能由电负性更强的氧来承担。在类似的例子中, 更重要的共振结构一般是所有的原子都满足八隅体的结构, 即使正电荷落在电负性更强的原子上。

另一个有趣的例子是质子化的亚甲基亚胺 $(\text{H}_2\text{CNH}_2)^+$, 它的碳-氮键键长是 1.29\AA , 几乎与亚甲基亚胺 $(\text{H}_2\text{C}=\text{NH})$ 本身的碳-氮双键键长 (1.27\AA) 是相同的, 而比正常的碳-氮单键键长 (1.47\AA) 短得多。



在这个例子中, 氮正离子或铵离子结构甚至比 $(\text{H}_2\text{COH})^+$ 中的氧鎓离子对杂化体更能起支配作用, 这是因为碳和氮之间的电负性差比碳和氧之间的电负性差要小一些。

综上所述, 在书写共振结构和估价分子或离子的共振结构的相对重要性时可以概括出以下几点经验规则:

- (1) 共振结构不包括原子核位置的变化, 仅涉及电荷分布的变化。
- (2) 所有第二周期的原子填满八隅体比未填满八隅体的结构更加重要, 即使正电荷落在电负性较大的原子上。随着原子间电负性差增加, 非八隅体结构的贡献随之增大。

