

FENZI JIEGOU
YU FANYING HUOXING

陈荣业 著

分子结构 与 反应活性

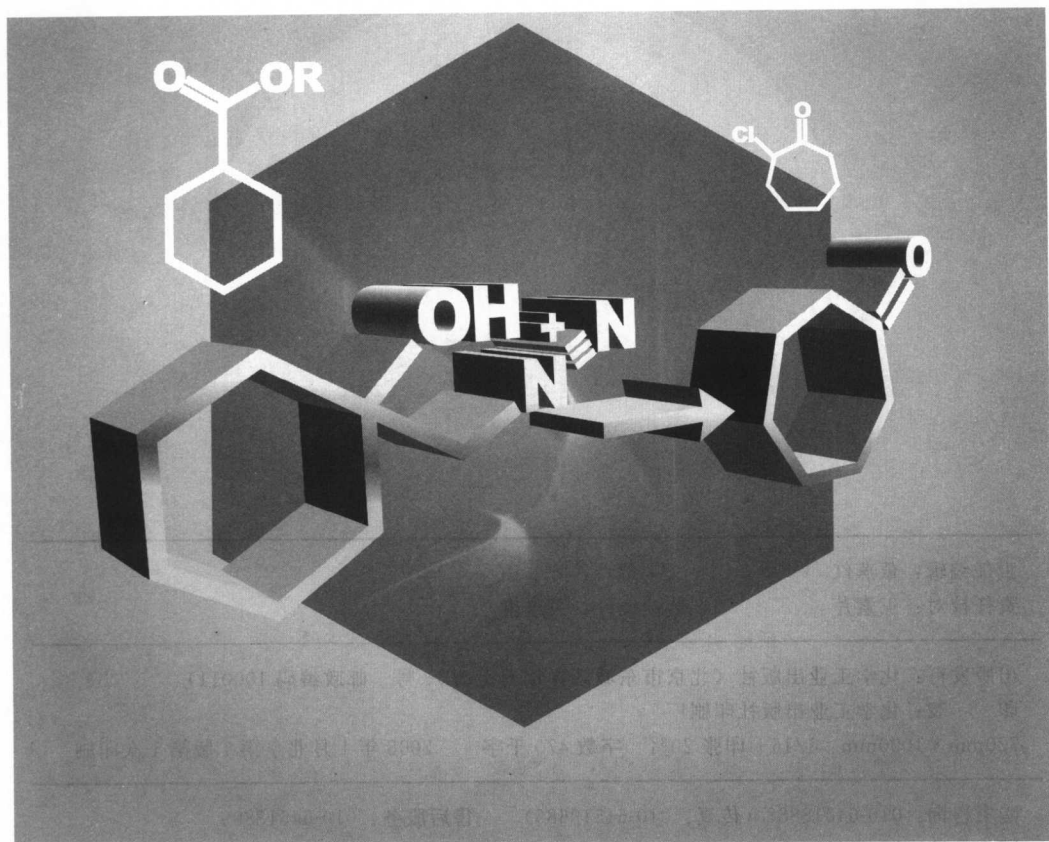


化学工业出版社

FENZI JIEGOU
YU FANYING HUOXING

陈荣业 著

分子结构 与反应活性



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

分子结构与反应活性/陈荣业著. —北京: 化学工业出版社, 2008.1

ISBN 978-7-122-01630-0

I. 分… II. 陈… III. ①分子结构-研究②反应性-研究 IV. O561.1 O643.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 186918 号

责任编辑: 戴燕红

文字编辑: 陈 雨

责任校对: 王素芹

装帧设计: 尹琳琳

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 化学工业出版社印刷厂

720mm×1000mm 1/16 印张 20 $\frac{3}{4}$ 字数 470 千字 2008 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

前 言

分子结构与反应活性的关系（简称结-活关系）历来是有机化学界关注的热点。在有机合成实践中常常遇到同样的问题：哪条合成路线是高选择性、高收率、低成本的？反应过程中会产生哪些主、副产物？怎样的反应条件会减少副产物、提高选择性？分子结构与反应活性正是揭示这些问题的。

迄今为止，有机化学界已经总结出若干结-活关系的规律，正是这些规律指导着人们的有机合成实践活动。然而随着实践活动的不断深入，随着与有机化学相关学科的不断发展，有机化学理论也理所当然地不断创新、发展和进步。

在本书作者亲身经历的有机合成实践中，常常遇到一些有违已知原理的特例，也常常有些感觉到的规律未见其一般化表述。如：

空间距离靠近的原子间，除了空间物理障碍之外，有没有电荷作用力？

卤素是吸电基，为什么又是邻对位定位基？

卤素是吸电基，为什么在某类芳烃上增加卤素时，反倒是亲核活性增强？

光谱数据标度了元素的电子云密度，其与反应活性有没有联系？

芳烃上取代基对进攻试剂有空间障碍，为什么邻位的活性往往高于对位？

二取代芳烃中，邻位的物理性质显著区别于间位和对位，有什么特殊的因素？

溶剂作用与分子间力之间有什么联系？溶剂的类别与反应机理间是否存在对应关系？

不同的分子结构是否有一定的反应活性排序？而这种排序为什么会出现某些特例？

重排反应是否有规律可循？其影响因素有哪些？

离去基、亲核试剂、亲电试剂的影响因素与变化规律是什么？如何对其催化与保护？

.....

凡此种种，人们迫切需要答案：一是某些特例需要解释其基本原理；二是从具体实例中得到的规律需要概括性表述；三是有些传统的、不准确的概念需要纠正和深化。

本书以作者亲身经历的实践经验为基础，以辩证唯物论的认识论为指南，以经典的物理学、化学的基本理论作指导，在参阅了大量有机合成文献基础上，从大量具体的实例中总结概括出一些结-活关系的一般性、普遍性规律。

作者在这些论点、规律的总结与运用过程中，解决了诸多有机合成的实际问题；同时对这些论点、规律的认识，也在不断地提高和深化；这些论点、规律的共识也越来越广泛。相信本著作能起到抛砖引玉之作用，促进人们对结-活关系认识的深化。

考虑到突出主题，本书的篇幅不宜过长，因而未过多地叙述理论，重点论证结-

活关系的解析原理与方法，重点揭示结-活关系的新论点与论据，重点研究结-活关系的影响因素，重点讨论结-活关系的应用领域、方法与效果。

受作者水平与经验所限，对结-活关系的认识仍是初步的，在本书的一系列观点论证中可能存在着表面化与片面性之问题，由衷希望并衷心感谢读者的异议与批评，以共同促进化学领域的技术进步。

在本书出版的同时，作者感谢对本书给予支持的各位朋友。

感谢中国科学院大连化学物理研究所陈慧麟教授、吉林大学吴劲昌教授对本著作的修改和审核。

感谢中国科学院大连化学物理研究所周业慎教授和作者的同仁们的大量文献支持和对本书观点的讨论与认同。

感谢梁丽君、董艳萍、王丹、孙秀红、雷春雨等同志在本书的数据收集与资料整理方面所给予的支持。

陈荣业

2007年10月于大连

目 录

第 1 章 分子的结构、振动与电荷分布	1
1.1 形成共价键原子的三个特征——杂化轨道、共价半径和电负性	1
1.1.1 原子的杂化轨道	1
1.1.2 原子的范德华半径和共价半径	2
1.1.3 电负性	2
1.2 共价键的几何特征与电子特征	4
1.2.1 共价键的几何特征——键长和键角	4
1.2.2 共价键的电子特征——键能和极性	4
1.3 有机分子结构	6
1.3.1 分子轨道理论与前线轨道	6
1.3.2 碳氢化合物的分类及特征	7
1.4 分子结构与电荷分布	9
1.4.1 分子结构与分子内的运动	9
1.4.2 分子、离子与电荷分布	10
1.4.3 分子的共振	10
1.4.4 共振对取代芳烃反应活性的影响	12
1.5 分子间的化学反应	13
1.5.1 化学反应的分类	13
1.5.2 化学反应的过程	14
1.5.3 化学反应的难易	14
1.6 运用概念解题	15
1.7 争议问题讨论	17
1.8 本章要点提示	17
参考文献	18
第 2 章 诱导效应、共轭效应的动态观察	19
2.1 诱导效应与共轭效应	19
2.1.1 诱导效应	19
2.1.2 共轭效应	19
2.1.3 诱导效应、共轭效应之间的影响	20
2.2 电子效应的标准与比较标度	22
2.2.1 静态电子效应与动态电子效应	22
2.2.2 静态诱导效应、共轭效应的标度	22

2.2.3	取代基静态电子效应的比较	23
2.3	动态下的电子效应	24
2.3.1	电子效应的动态变化趋势	24
2.3.2	动态电子效应对单卤芳烃定位规律的影响	25
2.3.3	芳烃动态电子效应分析	26
2.4	动态下的电子效应方向	29
2.4.1	动态下氯代芳烃的电子效应	29
2.4.2	氰基电子效应的动态变化	31
2.4.3	动态下氯原子电子效应的实例与点评	32
2.4.4	芳烃动态电子效应的普遍性规律	33
2.5	运用概念解题	34
2.6	争议问题讨论	35
2.7	本章要点提示	37
	参考文献	37
第3章 反应活性的光谱解析		39
3.1	有机分子的红外吸收光谱与化学反应活性	39
3.1.1	分子红外吸收光谱的基本原理	39
3.1.2	基团伸缩振动频率的影响因素	40
3.1.3	红外光谱振动频率与基团反应活性的关系	42
3.2	核磁共振谱与化学反应活性	44
3.2.1	核磁共振的基本原理	44
3.2.2	质子化学位移及其影响因素	44
3.2.3	^{13}C 化学位移的影响因素	46
3.2.4	取代芳烃 δ_{C} 值影响因素解析	48
3.2.5	NMR 化学位移与化学反应活性的关系	50
3.3	运用概念解题	54
3.4	争议问题讨论	54
3.5	本章要点提示	55
	参考文献	55
第4章 分子内的空间诱导效应与空间共振		56
4.1	空间诱导效应的起源、特点与作用	56
4.2	空间诱导效应的表现形式	57
4.2.1	超共轭效应	57
4.2.2	场效应	59
4.2.3	γ -交叉效应	60
4.2.4	取代芳烃的邻位效应	62
4.3	取代芳烃邻位的空间诱导效应与空间共振	62
4.3.1	静态下芳烃邻位的光谱特征	62

4.3.2	空间诱导效应对分子物理性质的影响	65
4.3.3	芳烃邻位的空间诱导效应与空间共振对反应活性的影响	68
4.4	运用概念解题	73
4.5	争议问题讨论	73
4.6	本章要点提示	74
	参考文献	74
第5章	溶剂对有机反应速率的影响	75
5.1	分子间力及其对物理性质的影响	75
5.1.1	万有引力与色散力	75
5.1.2	诱导力	76
5.1.3	氢键	77
5.2	溶剂作用的理论基础	78
5.2.1	质量作用定律	78
5.2.2	与溶剂选择相对应的化学反应类型	80
5.2.3	溶剂的分类与作用	80
5.3	Hughes-Ingold 规则的片面性	83
5.4	溶剂作用因果关系分析	85
5.5	本章要点概述	88
5.6	争议问题讨论	89
	参考文献	90
第6章	评估结-活关系的基本原理	91
6.1	分子的结构特征	91
6.1.1	键的极性与亲电、亲核质点	91
6.1.2	亲电、亲核质点的强弱比较	92
6.1.3	活性中间体	92
6.2	反应机理与过程	94
6.2.1	研究反应机理是研究反应活性的基础	94
6.2.2	反应活性与反应机理一一对应	96
6.3	热力学控制与动力学控制	98
6.3.1	热力学控制	98
6.3.2	动力学控制	101
6.3.3	化学反应的竞争与选择性	102
6.4	极性反应的反应阶段与控制步骤	104
6.5	影响极性反应活性的三要素	106
6.5.1	离去基团的离去能力	106
6.5.2	亲核试剂的亲核活性	108
6.5.3	亲电试剂的亲电活性	108
	参考文献	110

第7章 离去基团的离去能力	111
7.1 离去能力的一般规律	111
7.1.1 碱性越弱的基团越容易离去	111
7.1.2 质子化的基团容易离去	112
7.1.3 可极化度大的基团容易离去	113
7.2 分子结构、离去能力及其变化	114
7.2.1 离去活性与分子结构的关系	114
7.2.2 离去能力与反应机理的关系	114
7.2.3 离去基团的转换	115
7.3 离去基团的分类及离去能力比较	117
7.4 离去基团离去能力的实例证明	118
参考文献	141
第8章 亲核试剂的活性比较	142
8.1 亲核试剂的定义	142
8.2 亲核试剂中心元素的活性对比	142
8.2.1 所带电荷对亲核性的影响	142
8.2.2 同一周期元素亲核性的变化	142
8.2.3 可极化度对亲核性的影响	143
8.2.4 空间位阻对亲核性的影响	143
8.3 亲核试剂活性的结构特征	143
8.3.1 负电荷的分散程度对亲核活性的影响	144
8.3.2 电子效应对亲核活性的影响	144
8.3.3 酸碱性对亲核活性的影响	145
8.3.4 活泼氢对亲核活性的影响	146
8.4 亲核试剂的分类与活性	146
8.4.1 依据亲核试剂的中心元素分类	146
8.4.2 各种亲核试剂的活性比较	147
8.4.3 亲核活性与空间位阻的关系	147
8.4.4 亲核活性与离去能力的关系	149
8.5 亲核试剂活性的实例比较	161
8.5.1 不同亲核试剂的竞争实例	161
8.5.2 亲核试剂活性实例比较的说明	161
参考文献	161
第9章 亲电试剂的活性比较	163
9.1 亲电试剂的自定义	163
9.2 亲电质点的种类与特点	163
9.2.1 碳正离子	163
9.2.2 羰基及杂原子多键化合物	163

9.2.3	与离去基相连的烷基碳原子	165
9.2.4	路易斯酸	165
9.2.5	与强离去基相连的低电负性杂原子	166
9.3	亲电活性的影响因素	166
9.3.1	酸碱性对亲电活性的影响	166
9.3.2	诱导效应对亲电活性的影响	167
9.3.3	共轭效应对亲电活性的影响	167
9.4	羰基化合物的酸催化机理	168
9.4.1	酮式与烯醇式的互变异构	168
9.4.2	酸碱性对酮-烯醇互变异构的影响	169
9.4.3	羰基质子化提高了羰基碳的亲电活性	169
9.4.4	酸性催化下的丙酮衍生物溴化机理	169
9.5	亲电试剂活性的实例比较	171
	参考文献	188

第10章 重排反应的规律与特点 189

10.1	富电子重排	189
10.1.1	富电子重排的通式 (S_N2 机理)	189
10.1.2	富电子重排的实例	189
10.1.3	富电子重排反应的结构与活性	191
10.2	缺电子重排	192
10.2.1	缺电子重排的基本原理	192
10.2.2	缺电子重排反应的实例	192
10.2.3	缺电子重排反应的结构与活性	194
10.3	卡宾 (碳烯、氮烯) 重排	194
10.3.1	卡宾 (碳烯、氮烯) 的结构特征及重排反应机理	194
10.3.2	卡宾 (碳烯、氮烯) 重排反应实例	195
10.3.3	卡宾重排的结构-活性关系	199
10.4	极性重排	199
10.4.1	Amadori 葡糖胺重排	200
10.4.2	Baker-Venkataraman 重排	200
10.4.3	Ciamician-Dennsted 重排	200
10.4.4	Cornforth 重排	201
10.4.5	Ferrier 重排	201
10.4.6	Hayashi 重排	201
10.4.7	Morin 重排	202
10.4.8	Pummerer 重排	202
10.4.9	Still-Gennari 磷酸酯重排	203
	参考文献	203

第 11 章 用结-活关系验证反应机理	204
11.1 反应机理方程的常见问题	204
11.1.1 质子化与烯醇化的关系	204
11.1.2 羟基质子化的必要条件	204
11.1.3 极性反应的本质特征	205
11.1.4 含氢亲核试剂的协同机理	205
11.2 不同反应机理的比较与鉴别	206
11.2.1 Boyland-sims 氧化反应机理比较和鉴别	206
11.2.2 Forster 反应的机理比较和鉴别	207
11.2.3 Orton 重排反应的机理比较和鉴别	208
11.3 若干有机人名反应机理的修正	209
11.3.1 Baeyer-Drewson 靛蓝合成机理修正	209
11.3.2 Bartoli 吲哚合成机理修正	211
11.3.3 Bischler-Möhlau 2-苯基吲哚合成机理修正	212
11.3.4 Blanc 氯甲基化反应机理修正	213
11.3.5 Boulton-Katritzky 重排反应的机理修正	215
11.3.6 Corey-Winterolelin 烯炔合成机理修正	216
11.3.7 Eschenmoser 偶联反应的机理修正	217
11.3.8 Stevens 重排反应机理修正	218
11.3.9 Wharton 氧迁移反应机理修正	219
参考文献	220
第 12 章 极性反应的催化	221
12.1 极性反应催化作用与目标	221
12.2 离去基的催化离去	221
12.2.1 离去基的质子化	221
12.2.2 离去基的转化致活	222
12.3 亲核试剂的催化激活	229
12.3.1 亲核试剂的去质子化	229
12.3.2 亲核基团的转化致活	230
12.4 亲电试剂的催化激活	233
12.4.1 质子化与 Lewis 酸的络合催化	233
12.4.2 羧基的转化致活	235
参考文献	238
第 13 章 有机基团的保护	240
13.1 亲核试剂的保护	240
13.1.1 氨基的保护	240
13.1.2 羟基的保护	244
13.1.3 羧基氧的保护	247

13.1.4	巯基的保护	248
13.2	亲电试剂——羰基碳的保护	248
13.2.1	醛酮的保护	248
13.2.2	羧基的保护	250
13.3	基团保护与催化的区别和联系	251
	参考文献	253
第 14 章 芳烃上的极性反应 255		
14.1	芳烃上化学反应的活性比较	255
14.1.1	亲电取代反应的活性比较	255
14.1.2	亲核取代反应活性比较	257
14.1.3	催化作用下的亲核取代反应	260
14.2	卤代芳烃的定位规律	262
14.3	芳烃上的共振与重排	264
14.3.1	共振引起的亲电取代重排	264
14.3.2	共振引起的亲核取代重排	266
14.3.3	芳烃的取代基重排	268
	参考文献	268
第 15 章 周环反应的结构与活性 269		
15.1	周环反应的类型简介	269
15.1.1	电环化反应	269
15.1.2	环加成反应	270
15.1.3	σ 迁移反应	272
15.2	极性对周环反应的影响	273
15.2.1	极性对环加成反应方向的影响	273
15.2.2	电子云密度分布对环加成反应速率的影响	275
15.2.3	电子云密度分布对 σ 迁移反应的影响	279
15.2.4	σ 迁移反应的结构与活性	280
	参考文献	281
第 16 章 自由基反应与工艺安全 283		
16.1	自由基反应的难易程度——离解能	283
16.1.1	离解能与自由基共轭程度的关系	283
16.1.2	离解能与键长的关系	284
16.1.3	离解能与基团电负性的关系	284
16.2	自由基反应的类型与特点	285
16.2.1	烷烃卤化反应	285
16.2.2	格氏试剂的生成	286
16.2.3	重氮盐的还原反应	287

16.2.4 引发剂及光引发的自由基反应·····	289
16.2.5 其它自由基反应·····	293
16.3 自由基反应机理的判别·····	294
16.4 σ 键离解能随分子结构变化·····	295
16.5 自由基氧化物与工艺安全·····	298
参考文献·····	300
第 17 章 结-活关系的应用 ·····	301
17.1 复杂反应机理的解析·····	301
17.2 经济、合理的工艺路线构思·····	306
17.3 主副产物的解析判断·····	309
17.4 用结-活关系指导工艺优化·····	312
参考文献·····	316
编后语 ·····	318

第 1 章

分子的结构、振动与电荷分布

有机化学是研究碳的化学，碳原子处于元素周期表的第二周期第Ⅳ主族，恰在电负性强的卤素和电负性弱的碱金属之间，正适合与多种元素形成共价键有机化合物。

不同原子的外层电子构型依原子核数量的不同有不同的排布。在形成共价键的有机分子中，一原子区别于其它原子的显著标志是其分子结构（几何形状、杂化方式）、范德华半径、共价半径（体积）和电负性（电）。




1.1 形成共价键原子的三个特征——杂化轨道、共价半径和电负性

1.1.1 原子的杂化轨道

根据价键理论，不同原子外层的自旋相反的电子间相互配对使每个原子的外层均达到不含未成对电子的饱和状态时形成共价键；能量相近的原子轨道间可进行杂化、重组，形成数量相等、能量相等的杂化轨道，这样可使成键能力更强，成键后分子体系能量更低、更稳定；电子将尽可能占据数量相等的不同轨道。

碳原子的外层电子构型为 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ ，有一个 $2s$ 轨道和三个相互垂直的 $2p$ 轨道。当一个 $2s$ 电子被激发至 $2p_z$ 轨道时，碳的外层四个轨道中各有一个未成对电子，此时碳原子的外层电子构型为 $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ ，因而有三种不同的杂化方式（见表 1-1）^[1]。

表 1-1 碳原子不同杂化方式的结构参数

杂化方式	sp^3	sp^2	sp
原子构型			
空间形状	四个 sp^3 轨道成正四面体	三个 sp^2 轨道成平面正三角形， p 电子轴线垂直于这个平面	两个 p 轨道互相垂直构成平面，两个 sp 轨道成直线垂直于这个平面
键角	每两 sp^3 键间夹角为 109.5°	每两 sp^2 键间夹角为 120°	两 sp 键间夹角为 180° ， sp 键与 p 轨道轴线成夹角 90°
共价键型	单键	双键	三键
共价半径	0.770 \AA ^①	0.667 \AA	0.603 \AA

① $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ 。

2 | 分子结构与反应活性

此外，碳的正离子、负离子以及自由基均是以 sp^2 杂化轨道（即平面结构）存在着的。其它原子在形成共价键时也类似地发生杂化（见表 1-2）。

表 1-2 部分原子的不同杂化方式及相应化合物

原 子	sp^3 杂化	sp^2 杂化	sp 杂化
Si	硅烷, 硅醚类	—	—
N	氨, 脂肪胺类	芳胺, 杂环类	氰、腈类
O	醇, 醚类	酚, 芳醚, 杂环类	—
S	硫醇, 硫醚类	硫酚, 芳硫醚, 杂环类	—

研究原子的杂化状态、空间形状及变化趋势是把握化学反应客观规律的重要理论基础。

1.1.2 原子的范德华半径和共价半径

原子有它的体积，通常以范德华半径标度，它是原子核与原子外沿间的距离，是原子没成键时的半径（见表 1-3）。

表 1-3 部分原子和基团的范德华半径^[2]

范德华半径		范德华半径	
原子或基团	范德华半径	原子或基团	范德华半径
H	1.2	S	1.85
CH ₂	2.0	F	1.35
CH ₃	2.0	Cl	1.8
N	1.5	Br	1.95
O	1.4	I	2.15

而共价半径则是原子在分子中成键后的大小。既然原子间成键后是以不同的杂化方式存在的，因而原子的共价半径因不同的杂化方式而有所不同。p 轨道所占比例较大的杂化方式的原子共价半径较大，而 s 轨道所占比例较大的杂化方式的原子共价半径较小。常见的一些原子的共价半径由表 1-4 给出^[2]。

表 1-4 常见原子的共价半径

共价半径			共价半径		
原 子	单 键	双 键	原 子	共价半径	
C	0.77	0.667	H	0.28	
N	0.74	0.62	F	0.72	
O	0.74	0.62	Cl	0.99	
S	1.04	0.94	Br	1.14	

显然原子的共价半径远小于其范德华半径。原子的共价半径与原子的电子构型有关，也与原子的杂化状态有关。

运用原子的共价半径与共价键的键角，可计算出原子间静态下的最小空间距离。若两个未成键原子在静态下的距离处于它们的范德华半径之和和范围内，即存在两原子核外电子的运动空间相互重叠、电子云相互覆盖时，往往具有特殊的性质（详见第 4 章）。

1.1.3 电负性

1.1.3.1 元素的电负性

一个原子吸引电子的能力称为电负性。只有在两元素的电负性接近时，即电负性

差小于 2.0 才可能形成共价键。否则,电负性大的原子将从电负性小的原子外层得到电子而只能形成离子键。因而电负性差是共价键能否形成的先决条件和判别依据。常见元素的电负性由表 1-5 给出^[3]。

表 1-5 常见元素的电负性

H 2.20						
Li 0.98	Be 1.57	B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98
Na 0.93	Mg 1.31	Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16
K 0.80	Ca 1.00					Br 2.96
						I 2.66

1.1.3.2 电负性均衡原理

在两个不同原子(A、B)成键过程中,共用电子对会偏向电负性初始值较大的原子(B)一方。这又导致B原子核周围电子云密度增大而增加了对共用电子对的排斥力,因而减小了B原子的电负性;而电负性初始值较小的A原子又由于原子核外电子云密度的减小而增加了对共用电子对的吸引力,因而增大了该原子的电负性。此消彼长的结果使得共用电子对处于一个平衡位置,此时两原子对其吸引力相等即电负性相等,这就是 Sanderson 电负性均衡原理。

由此可见,研究元素的电负性应把握如下要点:第一,元素的电负性只能体现出不同原子成键时共价电子对的偏移方向;第二,在分子内,一元素与其它不同元素成键时,该元素的电负性会有所不同,与电负性较大的元素成键时,该元素的电负性增加,而与电负性较小的元素成键时,该元素电负性减小。元素电负性的变化趋势可从元素电负性与基团电负性的比较中得知。

1.1.3.3 基团的电负性

由于元素电负性已经难以描述复杂有机分子中原子对价电子的吸引能力了,因而有机化学家对基团电负性引起了极大的关注^[4~6]。常见的基团电负性由表 1-6 给出^[4]。

表 1-6 常见基团电负性

基团	电负性	基团	电负性	基团	电负性	基团	电负性
-CF ₃	3.64	-COOH	3.12	-OCH ₃	2.81	-C ₂ H ₅	2.64
-NO ₂	3.49	-OH	3.08	-NH ₂	2.78	-CH ₃	2.63
-NO	3.42	-CN	2.96	-SH	2.77		
-CCl ₃	3.28	-CHO	2.96	-OPh	2.75		
-NCO	3.18	-OCOCH ₃	2.91	Ph	2.67		

由表 1-6 可知,以碳元素为中心组成的不同基团,-CF₃(3.64)比-CH₃(2.63)大了 1.01;而同样以 N 元素为中心组成的不同基团,-NO₂(3.49)比-NH₂(2.78)大了 0.71;可见元素电负性变化趋势和电负性均衡原理的普遍意义。

迄今为止, 尽管对基团电负性的数值的计算结果尚未完全统一, 但各基团间电负性的相对大小基本一致, 因此对基团电负性概念的应用仍具有重要价值。

1.2 共价键的几何特征与电子特征

1.2.1 共价键的几何特征——键长和键角

1.2.1.1 键长

键长是以共价键结合的两个原子核之间的距离。因而该距离应该接近于成键两原子的共价半径之和, 因而也一定与原子轨道的杂化方式有关。表 1-7 列出了不同 C—C 键和 C—H 键的键长^[7]。

表 1-7 碳的杂化态对 C—C 键和 C—H 键的键长 (Å) 的影响

类型	分子	键长	类型	分子	键长	类型	分子	键长
sp^3-sp^3		154.0	sp^3-sp		145.6	sp^3-s		109.4
sp^3-sp^2		151.0	sp^3-sp^2		143.2	sp^2-s		106.9
sp^2-sp^2		146.6	$sp-sp$		137.4	$sp-s$		105.7

1.2.1.2 键角

键角是有机分子中原子的构型问题。它取决于中心成键原子的杂化状态和与该原子成键基团的体积、构型和电负性^[2]。

表 1-8 几个化合物的键角比较

由表 1-8 中的键角数据, 既可看出成键原子体积的影响, 又可看出氧、氮原子的杂化轨道受其孤对电子的影响。

运用键长和键角数据, 容易计算出两原子在分子中的静态距离, 这对反应活性的研究极其重要。

1.2.2 共价键的电子特征——键能和极性

1.2.2.1 键能

使共价键均裂所需要的能量叫键能。键能是对键强度的衡量, 它等价于测量自由基的生成热。键能是某类共价键离解能的平均值。更确切、更个性化地研究共价键的均裂应该应用离解能的概念。