

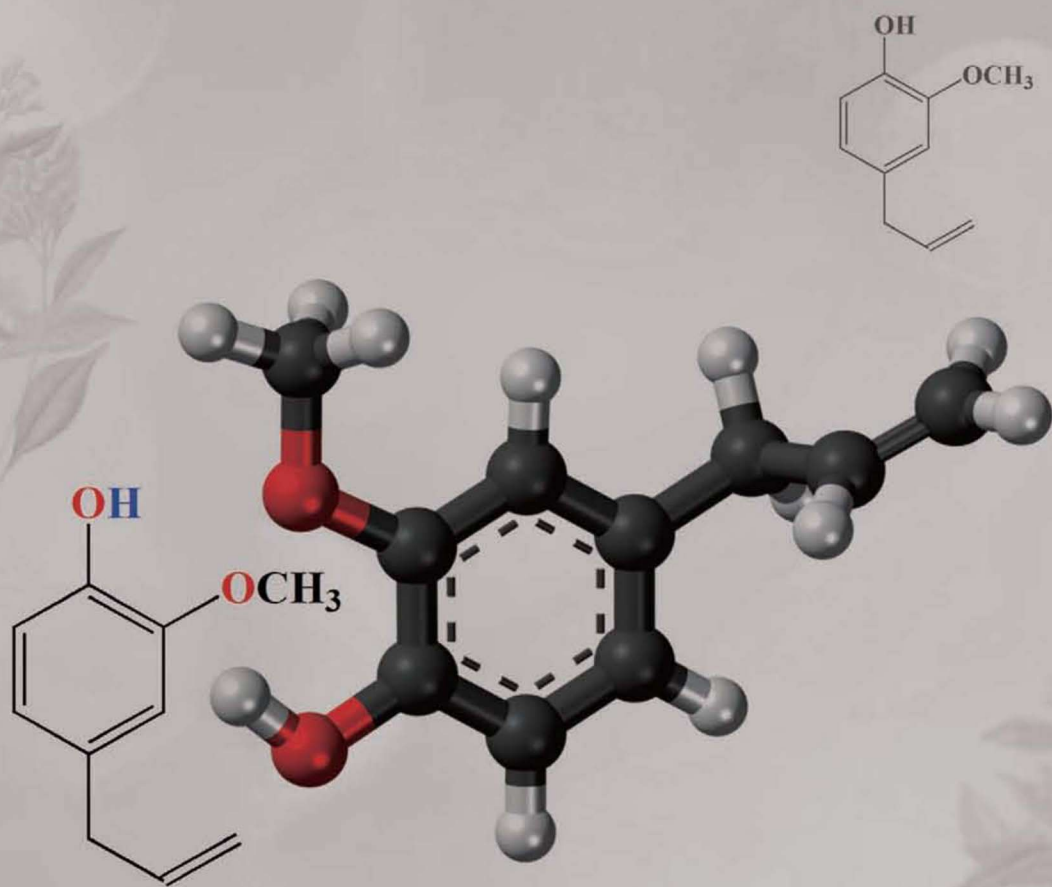
高等学校规划教材

Organic Chemistry

有机化学

上册

刘庆俭 编著



高等院校规划教材

有机化学

Organic Chemistry

(上册)

刘庆俭 编著

 同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

本书是高等学校有机化学教材,供各类相关专业使用,包括化学、应用化学、化工、制药等。

本书分上下两册,按官能团分类讨论,包括饱和烃、不饱和烃(烯与炔)、芳香烃、卤代烃、醇酚醚、醛酮醌、羧酸及其衍生物、含氮化合物、含硫化合物、元素与金属有机化合物、杂环化合物、生物分子(糖、氨基酸与蛋白质、核酸、天然产物——类脂、萜类、甾体与生物碱)。

全书分为16章(含导论),上册插入立体化学与有机化合物波谱解析2章,共8章,分别介绍:导论、饱和烃、立体化学、不饱和烃(烯与炔)、波谱解析、芳香烃、卤代烃和醇酚醚。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学.上册/刘庆俭编著. — 上海:同济大学出版社, 2018. 11

ISBN 978-7-5608-8161-4

I. ①有… II. ①刘… III. ①有机化学-高等学校-教材 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 213018 号

有机化学(上册)

刘庆俭 编著

责任编辑 张智中 责任校对 徐春莲 封面设计 钱如潺

出版发行 同济大学出版社 www.tongjipress.com.cn
(地址:上海市四平路1239号 邮编:200092 电话:021-65985622)

经 销 全国各地新华书店

排 版 南京月叶图文制作有限公司

印 刷 江苏启东市人民印刷有限公司

开 本 787 mm×1 092 mm 1/16

印 张 29

字 数 724 000

版 次 2018年11月第1版 2018年11月第1次印刷

书 号 ISBN 978-7-5608-8161-4

定 价 89.00 元

本书若有印装质量问题,请向本社发行部调换 版权所有 侵权必究

前 言

本书是高等学校有机化学教材,可供化学、应用化学、化工、制药、高分子化学以及医学、卫生、生物、食品、环境、材料等专业本、专科有机化学教学用。

全书分上下册。基本按官能团分类排列,包括烷烃(饱和烃)、不饱和烃(烯与炔)、芳香烃、卤代烃、醇酚醚、醛酮醌、羧酸及其衍生物、含氮化合物、含硫化合物、元素与金属有机化合物、杂环化合物、生物分子(糖、氨基酸与蛋白质、核酸、天然产物——类脂、萜类、甾体与生物碱),中间插入立体化学与波谱解析两章,周环反应放在最后。

本书在章节编排与行文上力求简明。如把烯与炔作为不饱和烃一章,传统的糖、氨基酸与蛋白质、核酸、天然产物——类脂、萜类、甾体与生物碱四章合而为生物分子一章,也符合现代学科的发展与分类。这样,官能团只有12章,加专题3章,共15章。本书将专题部分立体化学和波谱解析往前放,一些基本概念和理论都尽可能提前介绍,以便读者在后续各章中通过反复应用,逐渐加深理解,并掌握它们。立体化学放在不饱和烃之前讲,这样烯炔反应的立体化学可以深入讨论。波谱解析放在芳香烃之前,除增加应用外,想藉此讨论芳香性。本书尽可能多地介绍反应,尽可能反映学科的发展与研究成果。鉴于已单独开设高分子化学课程,因此本书不再专章讨论合成高分子。本书这样处理是想强调而且体现有机化学的系统性与完整性。

各章行文中插入了大量的问题,供读者有针对性地练习时使用。每章给出了一定量的习题,但大多不够全面而且量还较少,只能希望再版时补充。同时,作者将尽快编写相应的习题与解答。

本书尽量按照双语教材的目标要求编写,专业术语都给出英文,以人名命名的反应和某些专业名词如 carbene, nitrene, ylide 等不再翻译成中文。

本书是作者多年来的有机化学教学积累与总结,体现了作者的努力、探索与实践。教学是一门艺术。对内容如何取舍、如何传授,因人而异。

感谢化学学院领导的支持。

感谢我的学生,感谢每一届学生对我的帮助、支持与鼓励。

我的研究生刘燕绘制了第11~13章的结构与反应图式,谨此致谢。

限于作者水平所限,疏漏、不妥甚至错误之处在所难免,敬请读者批评指正。

刘疾俭

济南,山东师范大学

2018年10月20日

目 录

前言

导论 Introduction	1
0.1 有机化合物与有机化学	1
0.1.1 有机化合物与有机化学	1
0.1.2 有机化合物的特点	1
0.1.3 有机化合物的分类	2
0.1.4 有机化学的发展	3
0.1.5 有机化学的重要性	5
0.1.6 如何学习有机化学	5
0.2 有机化合物的结构理论	5
0.2.1 化学结构理论的历史发展	6
0.2.2 化学结构理论	6
0.2.3 结构与异构	9
0.2.4 键线式结构表达	10
0.2.5 共价键参数	10
0.2.6 共价键与分子的极性	10
0.2.7 共价键的断裂与反应	11
0.2.8 两类试剂与反应	11
0.3 有机化合物的结构测定	11
习题	13
第 1 章 烷烃 Alkanes——饱和烃 Saturated Hydrocarbons	14
1.1 开链烷烃	14
1.1.1 烷烃的命名	14
1.1.2 烷烃的结构	16
1.1.3 烷烃的物理性质	21
1.1.4 烷烃的化学反应	23
1.1.5 烷烃的来源、用途与制备	29
1.2 环烷烃	32
1.2.1 环烷烃命名	32
1.2.2 环烷烃的结构	35
1.2.3 环烷烃的物理性质	44
1.2.4 环烷烃的化学反应	44
1.2.5 环烷烃的来源、用途与制备	46

习题	47
第 2 章 立体化学 Stereochemistry	49
2.1 立体异构	49
2.1.1 顺反异构	49
2.1.2 顺反异构体的性质	50
2.2 对称性与手性	51
2.2.1 对称性	51
2.2.2 手性	54
2.3 手性与对映异构	55
2.3.1 手性与对映异构	55
2.3.2 手性因素	56
2.3.3 构型表达	58
2.3.4 手性与旋光性	63
2.4 对映异构与非对映异构	66
2.4.1 对映异构体与非对映异构体	66
2.4.2 含两个手性碳的化合物	68
2.4.3 含三个手性碳的化合物	70
2.4.4 环状化合物的立体异构	70
2.4.5 立体异构体数	71
2.4.6 外消旋体拆分	73
2.4.7 光学纯度与对映体过量	75
2.5 构象与构象分析	76
2.5.1 构象与稳定性	76
2.5.2 构象与旋光性	77
2.5.3 构象与反应性——构象分析	78
习题	79
第 3 章 不饱和烃 Unsaturated Hydrocarbons	80
3.1 烯烃 Alkenes —— 不饱和烃(1)	80
3.1.1 烯烃的结构与命名	80
3.1.2 烯烃的物理性质	84
3.1.3 烯烃的化学反应	88
3.1.4 二烯烃	126
3.1.5 烯烃的制备	138
3.1.6 烯烃的存在与用途	139
习题	140
3.2 炔烃 Alkynes —— 不饱和烃(2)	142
3.2.1 炔烃的结构与命名	143
3.2.2 炔烃的反应	145

3.2.3 炔烃的制备	154
习题	156
第4章 有机化合物波谱解析 Spectral Elucidation of Organic Compounds	157
4.1 核磁共振谱 NMR	157
4.1.1 氢谱 ^1H NMR	158
4.1.2 碳谱 ^{13}C NMR	178
4.1.3 二维核磁共振谱	181
4.2 红外光谱	182
4.2.1 分子振动与红外吸收光谱	183
4.2.2 化合物的基团特征频率与指纹区	185
4.2.3 影响红外振动吸收频率的因素	186
4.2.4 各类化合物的红外特征吸收	188
4.2.5 红外谱测定	189
4.2.6 红外谱解析	189
4.3 质谱	190
4.3.1 质谱与离子	191
4.3.2 断裂方式及其断裂规律	193
4.3.3 质谱解析	194
4.3.4 质谱离子源与质量分析器	195
4.4 紫外-可见光谱 Ultraviolet and Visible Spectroscopy (UV/Vis)	197
4.4.1 电子跃迁	197
4.4.2 紫外-可见吸收谱与分子结构	198
4.4.3 紫外-可见吸收谱实例	203
4.5 波谱综合解析	204
4.5.1 结构推导信息	204
4.5.2 结构推导方式与不饱和度	205
4.5.3 化学法推导结构	206
4.5.4 波谱法推导结构	206
习题	209
第5章 芳香烃 Aromatic Hydrocarbons	215
5.1 芳香烃的命名与结构	215
5.2 芳香烃的物理与生化性能	220
5.2.1 芳香烃的物理	220
5.2.2 芳香烃的生化性能	221
5.3 芳烃的化学反应	221
5.3.1 芳香亲电取代反应	221
5.3.2 芳环的氧化还原反应	241
5.3.3 芳环侧链的反应	243

5.4 多环芳烃	247
5.4.1 多苯代脂烃	247
5.4.2 联苯	249
5.4.3 稠环与多环芳烃	251
5.5 芳烃的来源与个别化合物	261
5.5.1 芳烃的来源	261
5.5.2 重要的个别化合物	263
5.6 芳香性与非苯芳烃	263
5.6.1 芳香性	263
5.6.2 Hückel 规则	264
5.6.3 非苯芳香体系	264
5.7 富勒烯与石墨烯	268
5.7.1 富勒烯 Fullerene	268
5.7.2 石墨烯 Graphene	268
习题	269
第 6 章 卤代烃 Halohydrocarbons	274
6.1 卤代烃的类型与命名	274
6.1.1 卤代烃的类型	274
6.1.2 卤代烃的命名	274
6.2 卤代烃的结构、物理与生化性能	277
6.2.1 卤代烃的结构	277
6.2.2 卤代烃的物理性质	277
6.2.3 卤代烃的生化性能	277
6.3 卤代烃的化学反应	277
6.3.1 亲核取代反应	277
6.3.2 消去反应	312
6.3.3 金属化反应	331
6.3.4 还原反应	341
6.4 卤代烃的制备	342
6.4.1 由醇制备	342
6.4.2 卤代烃与卤素交换	342
6.4.3 烯、炔加成卤化氢、卤素	342
6.4.4 饱和碳的自由基卤代	342
6.4.5 芳环卤代	342
6.4.6 由羰基化合物制备	342
6.4.7 卤仿反应	342
6.5 个别化合物与用途	342
6.5.1 卤代烃的用途	342
6.5.2 个别化合物	343

6.6 氟代烃	347
6.6.1 氟代烃制备	348
6.6.2 个别化合物与用途	348
习题	351
第7章 醇 酚 醚 Alcohols, Phenols and Ethers	360
7.1 醇 Alcohols	360
7.1.1 醇的分类与命名	360
7.1.2 醇的结构与物理性质	362
7.1.3 醇的化学反应	365
7.1.4 醇的制备与个别化合物	385
7.1.5 多元醇	389
7.2 酚 Phenols	400
7.2.1 酚的分类、结构与命名	400
7.2.2 酚的物理与生化性质	401
7.2.3 酚的化学反应	405
7.2.4 酚的制备与个别化合物	414
7.3 醚 Ethers	422
7.3.1 醚的命名	422
7.3.2 醚的结构与物理性质	423
7.3.3 醚的化学反应	424
7.3.4 醚的制备	429
7.3.5 环醚	435
习题	447

导 论

Introduction

0.1 有机化合物与有机化学

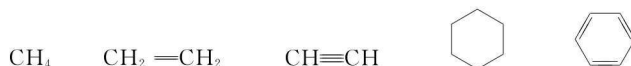
0.1.1 有机化合物与有机化学

有机化合物(organic compound): 碳、氢化合物及其衍生物,即除碳、氢元素以外,还可以有氧、氮、硫、磷、硅、卤素等元素。

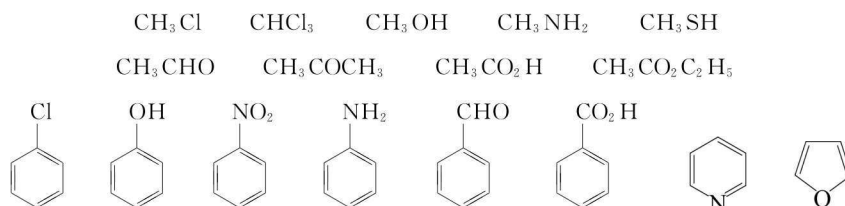
烃(hydrocarbon): 碳、氢化合物,也就是只含碳、氢两种元素的化合物。烃类化合物及其衍生物(derivative)统称为有机化合物。

有机化学(organic chemistry): 研究有机化合物即烃及其衍生物的学科即为有机化学。有机化学研究有机化合物的结构与性能、反应与机理、制备与合成、存在与应用以及相关理论与方法。

烃



烃的衍生物

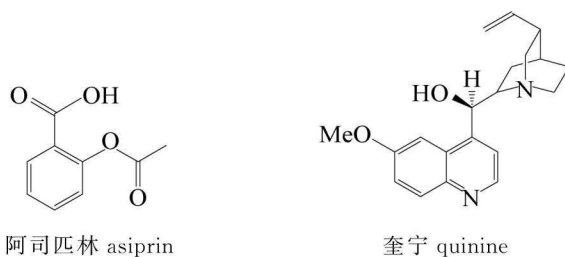


0.1.2 有机化合物的特点

0.1.2.1 结构特点

有机化合物结构(组成、构造、构型)复杂,存在同分异构现象,数量庞大。

大量的有机化合物分子具有复杂的组成与结构,如阿司匹林(aspirin, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$),奎宁(quinine, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$)等。



同分异构现象——组成元素相同但结构不同,是导致有机化合物众多的重要因素。
有机化合物数量庞大,目前已知有七千万种之多。

0.1.2.2 物理特点

熔、沸点低:一般有机化合物的熔、沸点比较低,分别多在 $300^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 。

溶解性:难溶于水。一般有机化合物难溶或不溶于水,易溶于有机溶剂。

0.1.2.3 化学特点

易燃:一般有机化合物多易燃。

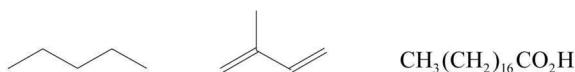
有机反应一般较慢,且较为复杂,而且往往副反应多。因此,有机反应多需要加热、使用催化剂等方法加速。选择适宜的反应条件以减少副反应、提高所需产物的转化率与产率是制备或合成的重要方法。

0.1.3 有机化合物的分类

0.1.3.1 根据碳构架分类

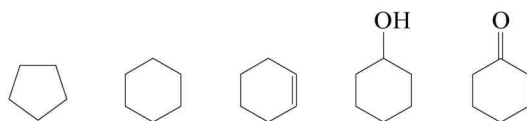
1. 链状化合物(chain compound)

脂肪烃及其衍生物

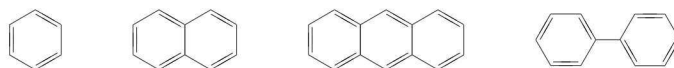


2. 环状化合物(cyclic compound)

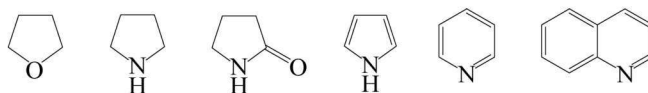
1) 脂环化合物



2) 芳香环化合物



3) 杂环化合物




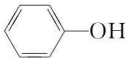
0.1.3.2 根据官能团分类

官能团(functional group)是指有机化合物分子中反映其特征的原子或原子团。官能团决定有机化合物的基本性质和特征反应。

因此,可采用按官能团分类的方法来研究有机化合物。常见的重要官能团及其特征反应如下:

烃

烷烃	CH_3CH_3	自由基取代
烯烃	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	亲电加成
	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	共轭加成
炔烃	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	加成

芳烃		芳香亲电取代
烃衍生物		
卤烃	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	亲核取代与消去;金属化
含氧衍生物		
醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	亲核取代、消去、氧化
酚		酸性、氧化、芳香亲电取代
醚	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	惰性
醛酮	CH_3CHO CH_3COCH_3	亲核加成
羧酸	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	酸性、亲核加成-消去
酯	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$	亲核加成-消去
酰卤	CH_3COCl	亲核加成-消去
酸酐	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	亲核加成-消去
酰胺	CH_3CONH_2	亲核加成-消去
腈	CH_3CN	亲核加成-消去
含氮衍生物		
硝基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	还原
胺类	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	碱性与亲核性
重氮	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$	取代
偶氮	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$	显色
含硫衍生物		
元素与金属有机化合物		

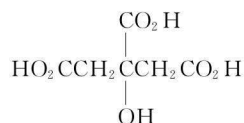
0.1.4 有机化学的发展

有机化学奠基于 18 世纪中叶。1777 年,瑞典化学家 T. D. Bergman 将从动植物有机体内得到的物质称为有机物,以区别于有关矿物质的无机物。1808 年,瑞典化学家 J. J. Berzelius 首先使用“有机化合物”一词。

有机化学发展的初期是从动植物体内提取有机物。18 世纪末,化学家已经得到了一系列纯的有机化合物。代表人物是瑞典化学家舍勒 (Carl Wilhelm Scheele, 1742—1786)。



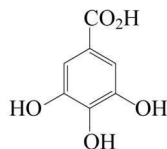
从柠檬中提取柠檬酸(1784)



从苹果中提取苹果酸(1785)



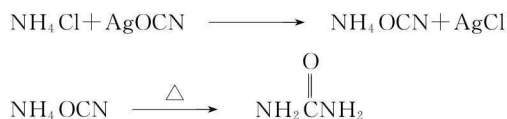
从五倍子中提取没食子酸(1786)



在这之前,人们只知道四种酸:蚁酸(甲酸)、醋酸(乙酸)、琥珀酸(丁二酸)和安息香酸(苯甲酸)。



1828年,德国化学家 F. Wöhler 从无机化合物合成了尿素(urea):



尿素是生物体的产物,这就是说,有机物也可由无机物转化而来。Wöhler 的实验推翻了生命力论,打破了无机与有机化学的界线。从此,新的观念与实践产生了,有机化合物可以在实验室中制备与合成、制造与生产。

1845年, H. Kolbe 合成了乙酸。1854年, M. Berthelot 合成了油脂。1856年, W. H. Perkin 制造了第一种合成染料苯胺紫(mauvein),开始了合成染料新时代。

有机化学的近现代时期(1849—)进入了合成时代。19世纪下半叶,有机合成发展迅速。20世纪初,开始了以煤焦油为原料制造合成染料、药物和炸药的有机化学工业。20世纪40年代,开始了以石油为基本原料的石油有机化工,其中以生产合成塑料、合成纤维与合成橡胶为主的合成材料工业的大发展,促进了现代工业和科学技术的发展,推动了社会的进步。合成塑料、合成纤维与合成橡胶三大合成高分子材料的发明是20世纪中期合成化学的重大进展,为人类的衣、食、住、行等日常生活与工农业、国防等提供了必不可少的新材料。这一领域后来发展成为一个新的二级学科——高分子化学与高分子物理。

这一时期建立了系统测定和表征有机化合物结构的方法与技术。逐步建立和完善了有机化学的理论。

进入20世纪,有机化学家发展了许多新的合成技术与方法,如电解合成、低温合成、高压合成、光化学合成、固相合成、微波合成、高通量组合合成等,创造了大量的有机反应,如 Grignard 反应、Friedel-Crafts 烷基化与酰基化、Diels-Alder 反应、Michael 加成、Hofmann 重排、Claisen 重排、Stork 烯胺反应、Robinson 环化、Corey-House 合成、Suzuki 反应等,发明了许多高选择性的合成方法,特别是立体选择性合成(不对称合成),还将这些反应巧妙地组合起来,形成了合成复杂结构有机化合物的方法学,如逆合成分析法,这在现代有机合成中称为“合

成艺术”。20世纪七八十年代,复杂分子维生素 B₁₂ (vitamin B₁₂)和海葵毒素(palytoxin)(具有64个不对称中心,7个非末端双键)的全合成是有机合成化学的两个标志性成果。今天,几乎绝大部分已知的天然有机化合物以及化学家感兴趣的其他有机化合物都能够通过合成的方法来获得。在有机合成领域,曾有10余项重大研究成果获得诺贝尔化学奖。

在人类目前已拥有的约7000万种化合物中,大多数是有机化学家合成的。正如著名有机合成化学家 R. B. Woodward 所说,“自从合成化学创始人 M. Berthelot 提出了合成的概念以后,有机化学在旧的自然界旁又建起了一个新的自然界,改变了人类社会物质及商品的面貌,使人类的饮食起居发生了巨大的革命”。

0.1.5 有机化学的重要性

著名化学家 Ronald Breslow(1931—2017)在他的《化学的今天与明天——中心、实用和创造性科学》(*Chemistry Today and Tomorrow—The Central, Useful and Creative Science*) (1996)一书中指出,化学是中心、实用和创造性的学科。化学的核心是合成。有机化学是化学学科的中心,有机合成是化学合成的核心。因此,有机化学是现代科学与技术的重要基础学科、中心学科。

有机化学作为二级学科,衍生出一系列三级学科:有机合成化学、天然有机化学、生物有机化学、元素与金属有机化学、物理有机化学、有机分离与分析化学等。

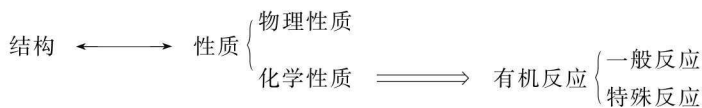
有机化学不仅是无机化学、分析化学、物理与结构化学、高分子化学与物理、材料化学、生物化学与化学生物学、药物化学与医药、环境化学的基础,也是石油化工、煤炭化工、精细化工(包括香料、化妆品、界面活性剂等精细化学品)、工业化学、农业化学与农副产品化工、农药化学等应用化学的基础。

0.1.6 如何学习有机化学

要有正确的学习态度与兴趣;积极上课、听课,记笔记;课前预习,课后复习;多看书,精读一本,泛读几本;用心做作业,多做练习、勤动手;善于总结、多交流。

学习有机化学中应注意的几个方面:

- (1) 有机化合物的分类与命名。
- (2) 有机化合物的结构与性能:



(3) 有机反应与机理: ①各类有机反应;②反应前后的结构变化及其特点、反应试剂与条件;③反应机理——反应是如何发生的,中间经历了什么。

(4) 有机反应的应用——有机合成: 由简单、小分子经过多步反应合成复杂、较大的分子。如下图所示。



0.2 有机化合物的结构理论

结构决定性能。欲了解物质的性能必先熟悉其结构,结构理论是研究结构的工具与方法。

0.2.1 化学结构理论的历史发展

美国杰出的化学家、诺贝尔奖获得者 L. Pauling 指出：“化学键理论是化学家手中的金钥匙。”

1857年, F. A. Kekule 和 A. S. Couper 独立提出了碳四价理论。

1865年, F. A. Kekule 提出了苯的结构式。

1874年, van't Hoff 和 Le Bel 分别提出了碳的四面体结构学说。

1885年, A. von Baeyer 提出张力学说。

1927年, W. Heiter 和 F. Londen 应用量子力学处理并解释了氢分子的共价键。

1931年, E. Hückel 提出芳香结构理论。

1931—1945年, L. Pauling 提出杂化轨道理论和共振论。

1952年, Kenichi Fukui(福井谦一)提出了前线轨道理论。

1965年, R. B. Woodward 与 R. Hoffmann 提出分子轨道对称守恒原理, 给出了周环反应 Woodward-Hoffmann 规则。

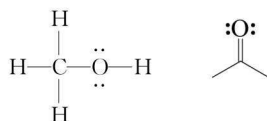
1972年, G. Olah 在超酸中生成碳正离子并用 NMR(^1H , ^{13}C)研究其结构。

1978年, Donald J. Cram、Jean-Marie Lehn 等提出了主客体化学(host-guest chemistry)和超分子化学(supramolecular chemistry)的概念。

0.2.2 化学结构理论

0.2.2.1 Lewis 电子对理论

G. N. Lewis(1916)提出了电子对理论, 即原子间通过共用电子对形成共价键。共用一对或几对电子达到八电子稳定结构——“八隅体规则”, 此即 Lewis 结构式, 例如:

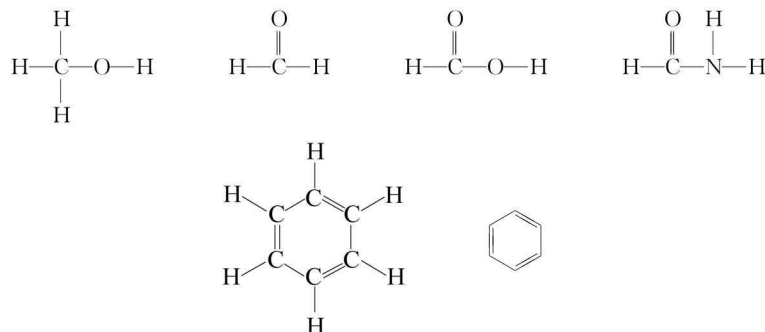


0.2.2.2 价键理论

价键理论(valence-bond theory)又称电子配对法。该理论认为, 原子间电子配对形成定域化学键。量子力学近似处理(W. Heiter, F. Londen, 1927)揭示了共价键的本质。

0.2.2.3 Kekule 结构理论

Friedrich A. Kekule(凯库勒)(1857)提出, 碳是四价的, 碳原子间可以结合成链, 并给出苯的环状结构以及芳香族化合物的结构(1865)。



0.2.2.4 杂化轨道理论

著名化学家 L. Pauling 在 1931 年提出了杂化轨道理论(hybrid orbital theory)。

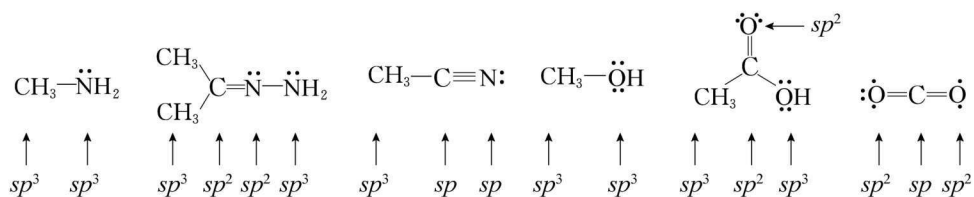
杂化轨道理论的基本要点：

- (a) 能量相近的原子轨道可以重新组合成新的杂化轨道。
- (b) 杂化轨道的数目等于参与杂化的原子轨道数目,并且杂化轨道包含原子轨道的成分。
- (c) 杂化轨道方向性更强,成键能力增大。

碳原子的杂化轨道(见本书第 1 章饱和烃和第 3 章不饱和烃)：

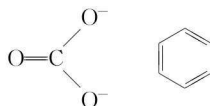
sp^3 杂化,四面体杂化; sp^2 杂化,三角平面杂化; sp 杂化,线型杂化。

例：

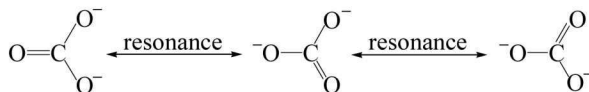


0.2.2.5 共振论

有些分子结构不能用经典的价键式充分表达,为此 Pauling 提出了共振论(resonance theory)(L. Pauling, 1945)。例如：

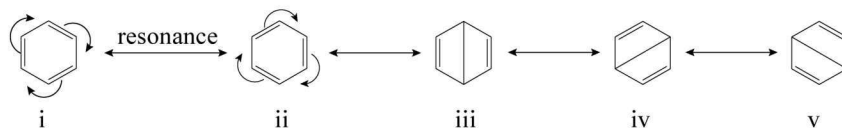


共振论认为,真实结构是所有共振式的共振杂化体(resonance hybrid)。



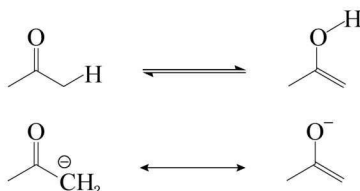
书写共振式的原则：(a) 各共振式中原子应有相同或相近的空间分布,即原子不动,只是电子的移动；(b) 各共振式中应有相同的单电子。

共振论的基本点：共振式愈稳定,对杂化体的贡献愈大；电负性大的原子荷负电较稳定,具有封闭电子构型的共振式较稳定；真实体系的能量比任何一个极限共振式的能量要低；共振杂化体如由几个等价的共振式构成,体系的能量特别低。



在苯的所有共振式中,i 和 ii 是等价的,iii, iv 和 v 是等价的(Dewar 苯)。

注意共振与平衡的区别：



共振论的应用：用共振论讨论分子、离子与活性中间体的稳定性，解释产物的分布等。

0.2.2.6 分子轨道理论

R. S. Mulliken 和 F. Hund 在 1932 年提出了分子轨道理论(molecular orbital theory), 又称 MO 法, 其基本点有:

(a) 分子中电子运动状态, 即分子轨道可用波函数表示, 分子轨道也有不同能级, 电子的填充遵守基本定理。

(b) 原子轨道的数目与形成的分子轨道数目相等(原子轨道线性组合法 LACO)。

(c) 组成分子轨道的原子轨道, 应遵从能量近似、对称性匹配、最大重叠三原则。

原子轨道顶头重叠构成 σ 轨道(单键)(图 0-1)。原子轨道平行重叠构成 π 轨道(双键)(图 0-2)。反键轨道能级高于成键轨道能级(图 0-3)。

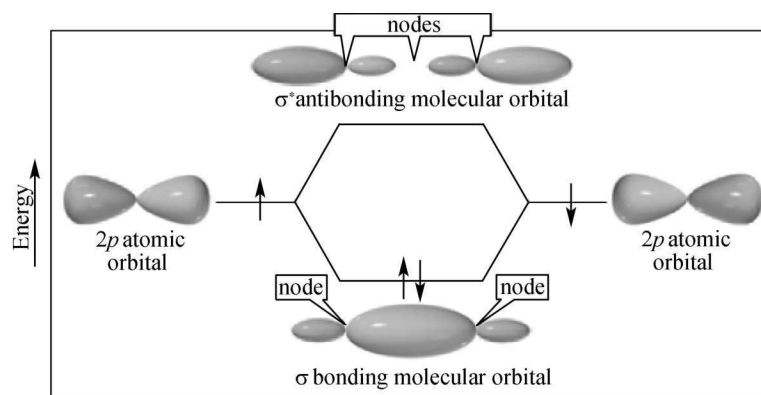


图 0-1 形成 σ 键的轨道示意图

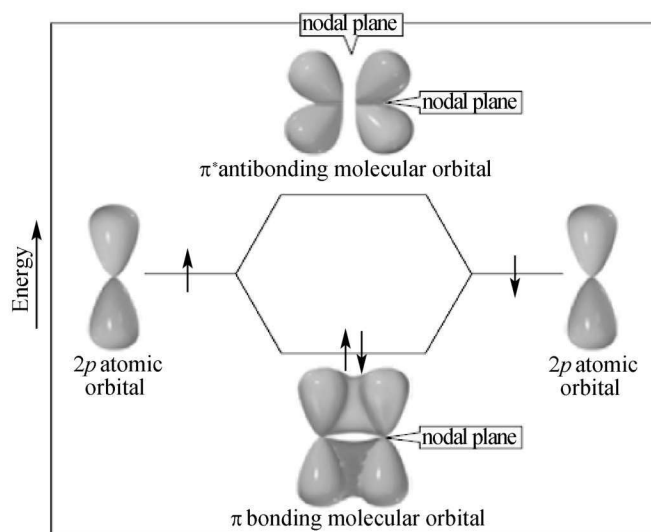


图 0-2 形成 π 键的轨道示意图