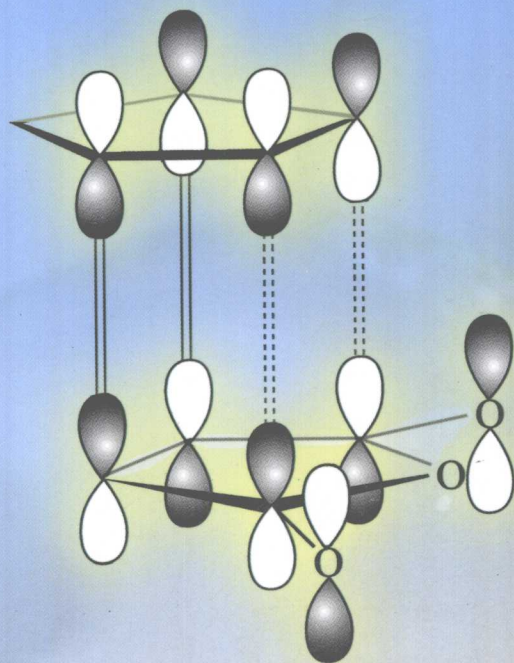


有机化学 反应类型概论

GENERALITY ON THE TYPES OF
ORGANIC CHEMISTRY REACTION

张湛赋 刘新民 郭丽华 编著



0621.25
Z240.1

有机化学反应类型概论

Generality on the Types of Organic Chemistry Reaction

张湛赋 刘新民 郭丽华 编著

海洋出版社

2005年·北京

内 容 摘 要

本书是为适应面向 21 世纪高等理科教育课程结构和教学内容体系改革的需要而编写的。本书在学生已有知识(《有机化学基础》)的基础上,将重要的有机化学反应按其反应途径进行分类(融反应键重排性质分类于其中)研究,并着重从它们的反应历程、反应规律、反应条件、反应立体化学实验以及有机化学合成方法学等方面加以探讨和提高。全书共分 6 章:第 1 章一般原理;第 2 章取代反应,第 3 章消除反应;第 4 章加成反应;第 5 章重排反应;第 6 章周环反应。全书内容丰富,取材新颖,在每一章的描述中,都首先清晰而精练地概括出基本概念和基本反应,然后用现代理论详细加以解说,并辅以精选的习题以求深化。

本书可供化学专业作为《有机化学》(二)或高年级学生选修课程的教材,也可供理工科化学化工专业高年级学生、研究生以及研究有机化学的人员阅读、参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学反应类型概论/张湛赋等编著. —北京:海洋出版社,2005.8
ISBN 7-5027-6341-4

I. 有… II. 张… III. 有机化学—化学反应—概论 IV. 0621.25

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 055741 号

责任编辑:阎 安

责任印制:刘志恒

海洋出版社 出版发行

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

(100081 北京市海淀区大慧寺路 8 号)

北京媛明印刷厂印刷 新华书店发行所经销

2005 年 8 月第 1 版 2005 年 8 月北京第 1 次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:23

字数:600 千字 印数:1~1000 册

定价:48.00 元

海洋版图书印、装错误可随时退换

记住：你在学校中学到的许多珍贵知识，都是前辈的成果，是世界各国人民呕心沥血、辛勤劳动的产物。现在这一切作为遗产传给了你，望你予以继承、珍惜和丰富，并在有朝一日又可靠地传给后人。这样，我们这些凡人就在这种共同创造的永恒业绩中获得永生。

A. 爱因斯坦

前 言

本书是为适应面向 21 世纪高等院校理科教育课程结构和教学内容体系改革的需要而编写的, 可供化学专业作为《有机化学》(二) 或高年级学生选修课程的教材, 也可供理工科化学化工专业高年级学生、研究生以及研究有机化学的人员阅读、参考。

本书内容体系的编排, 是在学生已有知识(《有机化学基础》)的基础上, 将重要的有机化学反应按其反应途径进行分类(容反应键重排性质分类于其中)研究, 并着重从它们的反应历程、反应规律、反应条件、反应立体化学实验以及有机化学合成方法学等方面加以探讨和提高。其特点是:

1. 本体系采用的教学方法是把诸多有机化学反应现象综合为功能单元的一种系统, 其性质不是来源于它的各个部分, 通俗地说, 是整体大于各部分的总和。因此, 本书需要《有机化学基础》知识作为基础, 而通过本书的学习, 又使学生对《有机化学基础》知识得到巩固, 两者相互补益。

2. 在拓宽知识面和开阔学生视野的同时, 进一步诱导和强化学生的思维定势, 发展学生的潜在智能, 以及解除学生在学习有机化学基础理论和基本反应中尚存的疑惑。

3. 在介绍各种重要的有机化学反应类型的同时, 体现了自然科学的发展规律和科学研究的思想方法, 加强了对学生以思维能力为核心的各种能力的训练和培养, 包括由微观到宏观, 由抽象到具体, 由现象到本质的推理、判断能力; 对有机化学知识之间内在联系的分析、归纳能力; 对有机化学理论、规律的运用和迁移能力等。

4. 帮助学生进一步了解有机化学反应的概貌, 并从中掌握自然科学的发展规律和科学研究的思想方法。对各种类型反应的形式、途径、形态、因素以及反应的范围和限制等都有一个全面的认识; 哪些是明确的, 哪些是模糊的, 包括新理论对旧理论的革新和继承等等都要心中有数; 对有机化学反应的发展方向也要有所了解。

5. 在介绍各种重要的有机化学反应和有机化学研究的基本方法的同时, 体现人类在认识物质世界的过程中形成的正确的世界观和方法论, 使学生的思想贴近化学家的思维方式, 并通过活生生的历史事实看到有机化学方法论的特点, 即实验、猜想、假设、直觉、对比、推理、理论模型的作用和所得结论又必须经过实践检验等, 同时帮助学生在潜移默化地建立起辩证科学的思维方法, 培养学生在探索科学的道路上自觉地运用马克思主义的世界观和方法论去观察、分析和处理问题, 使学生的素质得到全面提高。

本书的第 1、4、6 章由张湛赋撰写, 第 2 章由郭丽华撰写, 第 3、5 章由刘新民撰写。苏州大学沈琦教授在百忙中审阅了全部书稿, 并提出许多宝贵意见, 编者谨此表示诚挚的感谢!

限于编者的水平, 书中缺点和错误在所难免, 敬请读者批评指正。

编 者

2005 年 6 月

目 次

第 1 章 一般原理	1
1.1 共价键	1
1.1.1 原子轨道	1
1.1.2 原子的电子构型	5
1.1.3 分子轨道	7
1.1.4 价键理论	10
(1) 共价键的本质	10
(2) 价键理论的基本要点	11
(3) 共价键的极性、电负性和偶极矩	12
1.1.5 碳原子轨道的杂化	14
1.1.6 共价键的键长、键能、键角	16
(1) 键长	16
(2) 键能	17
(3) 键角	18
1.2 共价键的断裂方式和有机化学反应类型分类	18
1.2.1 共价键的断裂方式	18
1.2.2 有机化学反应类型的分类	19
(1) 按照反应途径分类	19
(2) 按照反应键重排的性质分类	20
(3) 按照反应速率控制阶段所涉及的分子数分类	21
1.2.3 过渡状态和中间体	21
1.3 分子间的作用力、沸点、熔点和溶解度	22
1.3.1 分子间的作用力	22
1.3.2 沸点和熔点	23
1.3.3 溶解度	24
1.4 有机化学中的酸碱概念	25
1.5 取代基的电子效应和空间效应及其对有机分子反应活性的影响	26
1.5.1 取代基的电子效应	26
(1) 诱导效应	26
(2) 共轭效应	31
(3) 超共轭效应	35
1.5.2 取代基的电子效应对有机分子反应活性的影响	37
1.5.3 取代基的空间效应	38
第 2 章 取代反应	42

2.1 饱和碳原子上的亲核取代反应	43
2.1.1 概述	43
2.1.2 亲核取代反应历程	45
(1) 双分子亲核取代反应历程	46
(2) 单分子亲核取代反应历程	49
2.1.3 影响亲核取代反应历程的因素	54
(1) 基质结构的影响	54
(2) 溶剂的影响	60
(3) 亲核试剂的影响	63
(4) 离去基团的影响	65
2.1.4 亲核取代反应的邻基参与作用	66
(1) 卤素的参与作用	68
(2) 烷氧基、羟基及烷硫基的参与作用	68
(3) 碳-碳双键和苯基的参与作用	70
2.1.5 S_N2 反应中的相转移催化技术	70
2.2 芳环上的取代反应	72
2.2.1 芳香亲电取代反应	72
(1) 亲电取代反应历程	73
(2) 具体的亲电取代反应	74
(3) 取代苯的亲电取代反应活性和芳环上取代基的定位效应	90
(4) 取代基定位效应的理论解释	91
(5) 取代基定位效应的相对强度	96
(6) 影响邻、对位异构体比例的因素	98
(7) 二元取代芳烃中的定位效应	100
2.2.2 芳香亲核取代反应	101
(1) 活化芳烃的亲核取代反应——双分子芳香亲核取代	101
(2) 重氮盐的亲核取代反应——单分子芳香亲核取代	102
(3) 非活化芳烃的亲核取代反应——苯炔历程(消除—加成过程)	103
2.3 游离基取代反应	106
2.3.1 游离基的产生、结构及其稳定性	106
(1) 游离基的产生和来源	107
(2) 游离基的结构及其稳定性	108
2.3.2 游离基反应特点	109
2.3.3 笼蔽效应	111
2.3.4 游离基取代反应的活性和选择性	112
思考题	115
第3章 消除反应	122
3.1 离子型 β -消除反应	124

3.1.1 双分子消除反应	125
(1) 双分子消除反应历程	125
(2) 双分子消除反应特征	126
(3) 双分子消除反应中的立体选择性——反式共平面消除	127
3.1.2 单分子消除反应	133
(1) 单分子消除反应历程	133
(2) 单分子消除反应特征	133
3.1.3 共轭碱单分子消除反应	135
3.1.4 消除反应的取向——Saytzeff 和 Hofmann 规则	137
3.1.5 影响消除反应的因素——消除与亲核取代竞争	140
(1) 反应基质结构的影响	141
(2) 试剂的影响	143
(3) 溶剂的影响	143
(4) 温度的影响	144
(5) 活性基团效应	145
3.2 热解消除反应	145
3.2.1 Cope 反应	145
3.2.2 羧酸酯的顺式消除	146
3.2.3 Chugaev 反应	147
3.2.4 热解消除反应取向	148
思考题	150
第 4 章 加成反应	155
4.1 碳—碳重键的加成反应	155
4.1.1 烯烃的离子型亲电加成反应	155
(1) 亲电加成反应历程总述	157
(2) 质子酸和水对烯烃的加成	158
(3) 卤素对烯烃的加成	166
(4) 次卤酸对烯烃的加成	171
(5) 影响亲电加成反应活性的因素	172
(6) 其他亲电加成反应	173
4.1.2 烯烃的游离基加成反应	186
(1) 反应历程	186
(2) 加成反应取向和热力学研究	187
(3) 加成反应的立体化学	188
4.1.3 共轭二烯烃的亲电加成反应	191
(1) 反应历程	191
(2) 影响 1,2-加成和 1,4-加成比例的因素	192
4.1.4 碳—碳重键的亲核加成反应	195

(1) 碳—碳双键的亲核加成·····	195
(2) 碳—碳叁键的亲核加成·····	201
4.2 碳—氧双键的亲核加成反应 ·····	202
4.2.1 醛、酮的亲核加成反应 ·····	205
(1) 亲核加成反应历程·····	205
(2) 影响羰基亲核加成反应活性的因素·····	206
(3) 羰基亲核加成反应的立体化学·····	209
(4) 醛、酮的亲核加成反应范围和限制·····	211
4.2.2 羧酸衍生物的亲核加成反应 ·····	237
(1) 反应历程和反应活性·····	237
(2) 酯的水解反应·····	238
(3) 酯缩合反应·····	241
4.2.3 氢负离子与羰基的亲核加成反应 ·····	245
(1) 络合金属氢化物的亲核加成·····	245
(2) Meerwein—Pondorf—Verley 反应·····	250
(3) Cannizzaro 反应·····	251
4.2.4 α, β-不饱和醛、酮的亲核加成反应 ·····	251
(1) 反应历程·····	251
(2) 影响 1,2-加成和 1,4-加成产物比例的因素(反应物结构、亲核试剂及温度)·····	252
思考题 ·····	254
第 5 章 分子重排反应 ·····	261
5.1 亲核重排反应 ·····	262
5.1.1 涉及碳正离子的重排反应 ·····	263
(1) Pinacol 重排·····	263
(2) Wagner-Meerwein 重排·····	269
(3) Demjanov 重排·····	274
5.1.2 涉及碳烯中间体的 Wolff 重排 ·····	275
5.1.3 涉及缺电子氮的重排 ·····	276
(1) Hofmann 重排(Curtius 重排, Schmidt 重排, Lossen 重排)·····	276
(2) Beckmann 重排·····	280
5.1.4 涉及缺电子氧的重排 ·····	282
(1) Baeyer-Villiger 重排·····	282
(2) 烃基氢过氧化物重排·····	283
5.2 亲电重排反应 ·····	284
5.2.1 Stevens 重排·····	285
5.2.2 Wittig 重排·····	287
5.2.3 Favorskii 重排·····	289
5.3 芳香重排反应 ·····	292

5.3.1 Fries 重排	293
5.3.2 联苯胺重排	295
5.3.3 Fischer 合成	296
5.4 游离基重排反应	297
5.4.1 1,2-芳基重排	297
5.4.2 1,2-卤重排	298
思考题	299
第 6 章 周环反应	304
6.1 周环反应和分子轨道对称守恒原理	304
6.1.1 周环反应及其分类	304
(1) 电环化反应	304
(2) 环加成反应	305
(3) σ -迁移反应	305
6.1.2 分子轨道对称守恒原理	305
6.2 π 电子体系的分子轨道对称性和前线轨道理论	306
6.2.1 π 电子体系的分子轨道和对称性	306
6.2.2 前线轨道理论	308
6.3 电环化反应	309
6.3.1 $[4n+2]$ π 电子体系的电环化反应	309
6.3.2 $[4n]$ π 电子体系的电环化反应	311
6.3.3 $[4n]$ 和 $[4n+2]$ π 电子体系的开环反应	312
6.3.4 轨道能级相关图	316
6.4 环加成反应	318
6.4.1 环加成反应选择规律	318
6.4.2 Diels-Alder 反应	320
(1) Diels-Alder 反应的立体化学	321
(2) Diels-Alder 反应的活泼性和区域选择性	325
6.4.3 1,3-偶极 $[3+2]$ 环加成	332
6.5 σ -迁移反应	336
6.5.1 $[1, j]$ -迁移	336
(1) 氢的 σ -迁移	336
(2) 烷基的 σ -迁移	340
6.5.2 $[i, j]$ -迁移	342
(1) Cope 重排	342
(2) Claisen 重排	343
思考题	347
主要参考文献	

第1章 一般原理

1.1 共价键

1.1.1 原子轨道

1926年, Erwin Schrodinger (薛定谔) 根据量子力学理论, 在物理学家Louis Victor de Broglie (德布罗意) 于1924年把光的波粒二象性引伸到电子不仅呈现粒子性而且也有波动性的基础上, 提出了一个将电子波动性与其能量联系起来的数学表示式, 即Schrodinger波动方程式来描述电子的运动行为:

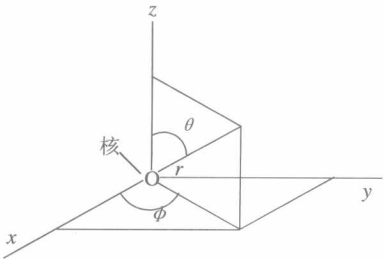
$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial Z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

Schrodinger方程是复杂难解的二阶偏微分方程。这里列出Schrodinger方程仅为了指出其重要的定性特征: ψ 称为波函数(电子波的振幅)。上式中的 m 是电子的质量, V 是电子的势能, h 是Planck常数, E 是电子处于状态 ψ 时的总能量(等于势能与动能之和), 前三项是与这个电子相关的波函数对 x, y, z 坐标的二阶偏微商。这个波动方程的解, 就是要解出其中的 E 和 ψ (具体解法是结构化学上的事, 本书用的是求解的结论)。而只有当能量 E 为一些特定的数值时, 与之相对应的波函数 ψ 才有确定的解, 因此能量 E 和波函数 ψ 具有一一对应关系。由于能量 E 跳跃式地升高或降低(即所谓能级的跃迁), 因而使电子处于各种不同的运动状态 ψ 中。波函数所代表的物理意义, 是表示原子中电子的一个运动状态, 这个波函数的平方 ψ^2 , 则表示以原子核为原点在以坐标 x, y, z 所规定的任何空间位置上出现电子的概率密度。把 ψ^2 看做概率密度的解释是M.Born(玻恩)首先提出来的。对氢原子的体系, 即原子核外只有一个电子绕原子核运动的体系, 它的势能 $V = -Ze/r$, 其中 Z 为核电荷数或质子数(氢原子为1), $-e$ 为电子所带的负电荷, r 为电子与原子核间的距离, 它呈球对称性, 其平时的坐标是球坐标 (r, θ, ϕ) , 因此通过将直角坐标变换成球坐标后可求得对应于氢原子的最低能量轨道和更高能量轨道的Schrodinger方程的解(表1-1), 它们是以原子核为原点的极坐标的波函数。

原子中任一点发现电子的概率密度正比于该点轨道波函数的平方。基态时氢的单电子在1s轨道, $|\psi_{1s}|^2$ 只是 r 的函数, s轨道是球形对称的。

氢原子的Schrodinger方程的解导致得出关于氢原子的结构的重要结论。在氢原子中, 电子的基态或最低能态($n=1$)的解 ψ_{1s} 是一种没有波节的球形对称波形, 它的电子密度立体图像显示出核外的电子密度是对称分布的。如果以 ψ_{1s}^2 对离核距离 r 作图来表示空间某一点电子在单位体积内出现的概率密度, 就可以得到如图1-1所示的图形。

表1-1 氢原子的波函数

	n	l	m	轨道	ψ
 $0 < \theta < 180^\circ$ $0 < \phi < 360^\circ$	1	0	0	1s	$\psi(1s) = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
	2	0	0	2s	$\psi(2s) = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
	2	1	± 1	$2p_x$ 或 $2p_y$	$\psi(2p_x) = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \sin \theta \cos \phi$
	2	1			$\psi(2p_y) = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \sin \theta \sin \phi$
	2	1	0	$2p_z$	$\psi(2p_z) = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \cos \theta$

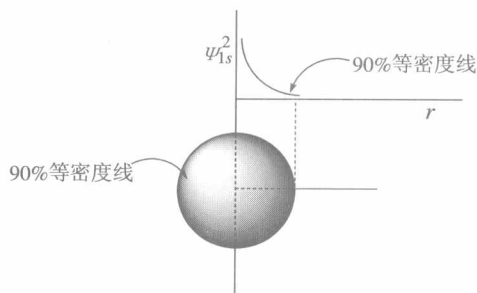


图1-1 氢原子的1s电子云的概率密度截面图

从图1-1可以看出，氢原子中1s电子经常出现在核外空间的一个球形区域，概率密度最大的区域接近于原子核，并随着 r 值的增加，电子密度以指数关系减小。因此，处于基态的电子几乎“弥散”于无穷远处（整个原子），并非局限于离核一定距离的 Bohr 轨道半径 a_0 处。原子中的一个电子可以设想为一种密度逐点改变的电子云。电子的不同能态及其相应的波函数具有不同的电子分布形状及不同的密度图像。描述原子中一个电子在空间某一位置出现的几率数学表达式，称为原子轨道。一定的波函数描述电子一定的运动状态。例如， ψ_{1s} ， ψ_{2s} ， ψ_{2p_x} ， ψ_{2p_y} ， ψ_{2p_z} ，…分别表示电子处于不同的运动状态。处于 ψ_{1s} 状态下的电子轨道称为1s轨，它是一个以原子核为中心的球体，具有最低的能量，其电子在空间出现的概率密度分布是球形对称的。1s轨道图形的界面（即等密度面，包含90%到95%的时间内电子经常出现的区域界面）为球面，平面图为圆。图1-2说明了用图形来表示氢原子1s轨道的不同方

法。

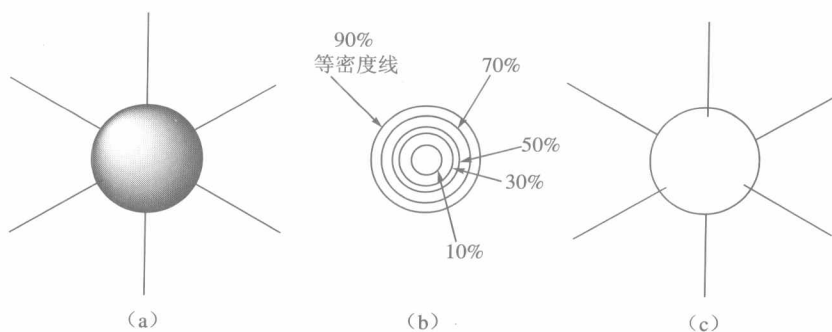


图 1-2 氢原子的基态波函数(1s轨道)的示意图

(a) 1s 态的电子密度分布图; (b) 表示不同区域等密度线, 在这些区域内电子出现概率的百分数为一定值, 概率约 32% 的虚线相当于 0.0529 nm 的 Bohr 半径 a_0 ; (c) 1s 态轨道界面图

设想把由 1s 轨道所表示的空间分成一系列均匀而薄的同心球壳, 每一层壳以 dr 的微小距离与其他壳层彼此隔开 (类似洋葱头的那种层状), 电子在半径为 r 的壳层与半径为 $r + dr$ 的壳层之间 (相当于每一层洋葱的体积) 出现的概率称为径向概率。通过在一系列很薄的球壳里氢的 1s 电子出现的概率对球壳半径 r 作图 (图 1-3), 发现电子在球壳里的概率, 即 $r + dr$ 间的概率在原子核趋于零, 而在离核某一距离 Bohr 半径 $r = a_0$ 处有最大值。它表明在 $r = a_0$ 附近的球壳里出现电子的概率比任何其他别的地方同样厚的球壳里电子出现的概率大。

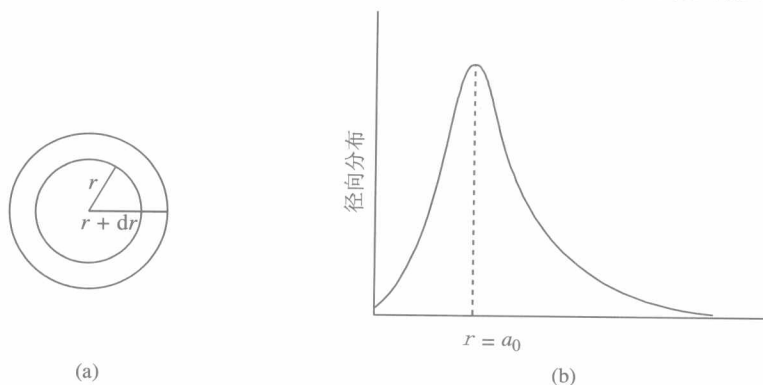


图 1-3 氢的 1s 电子出现的概率对球壳半径 r 作图

(a) 距离为 r 的薄球壳; (b) 1s 电子云的径向分布图

值得注意的是, 图 1-1 表示在原子核附近电子概率密度最大, 而图 1-3 的概率径向分布最大却是在 Bohr 半径 $r = a_0$ 处, 在原子核处接近于零, 即在原子核附近电子的概率接近于零。这是因为, 尽管概率密度 (ψ_{1s}^2) 随 r 增加而下降, 但薄壳体积却随 r 的增加而增大。这一体积的增大足以抵偿 ψ^2 以指数关系的减小, 故径向概率增加。但 r 值很大时, ψ^2 的减小更为重要, 径向几率随着 ψ^2 的趋近于零而趋近于零。

径向分布图和通常的 ψ^2 的意义不同, 它的着眼点是描述电子离核出现概率的分布情况。

对应于 ψ_{2s} 的氢原子的轨道称为 $2s$ 轨道，如图1-4所示。 $2s$ 轨道也是呈球形对称的，但它包含一个球形波节。波节就是发现电子的概率很小（几乎为零）的空间区域。 $2s$ 轨道比 $1s$ 轨道大（不应认为 $1s$ 轨道是处于 $2s$ 轨道的“内部”，因为两个轨道是两个独立的波），具有较高的能量（电子与核间平均距离增大，使静电引力降低），并且 $2s$ 电子云有两个密度集中的区域。

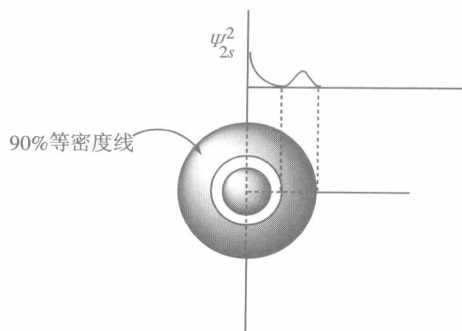


图 1-4 氢原子的 $2s$ 电子云的概率密度截面图

对应于 ψ_{2p_x} , ψ_{2p_y} , ψ_{2p_z} 的氢原子的三个轨道是能量相等（即简并）的轨道，称为 $2p$ 轨道，如图1-5所示。 $2p$ 轨道不是球对称的，而呈哑铃形状，并且每个 $2p$ 轨道都是沿着三个直角坐标轴之一取向， $2p$ 轨道由两瓣组成，并被波节分开。对 $2p$ 轨道来说，波节就是 xy 平面。而更高能量的轨道，称为 d 轨道，其形状在这里不予考虑，因为它们在有机化学中并不重要。

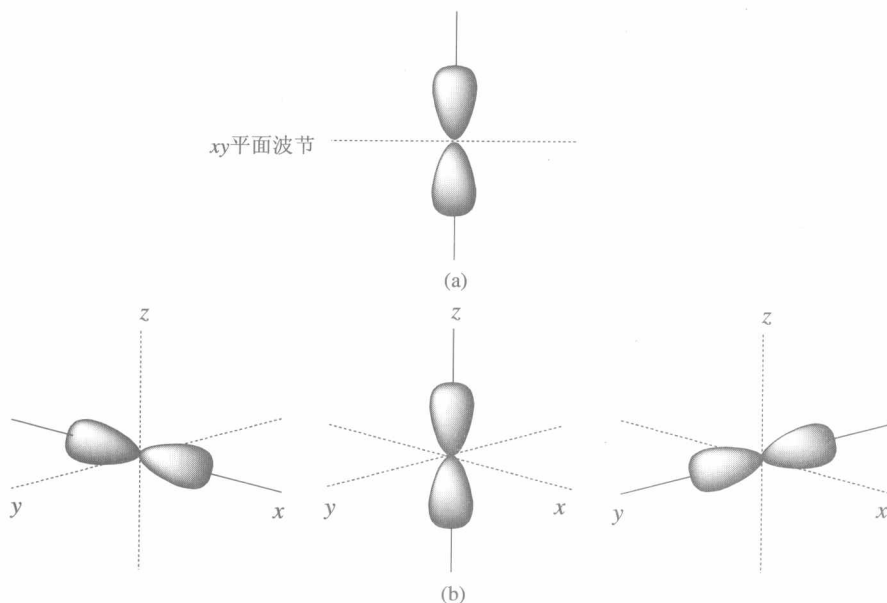


图 1-5 $2p$ 轨道示意图

(a) 一个 $2p$ 轨道形状；(b) 三个 $2p$ 轨道的在空间的取向（每一个都与另外两个垂直）

在给定的氢原子中，任一瞬间的电子只是占据上述五个轨道中的一个，其余四个轨道只作为潜态存在。但是，电子能从适合于它的最低能级的轨道跃迁（跳）到较高能级的轨道（电子必须另外获得能量），也能从较高的能级移到较低的能级（放出必要的能量），当该现象出现时，以前占据的轨道便成为潜态。例如，当电子在1s轨道上时，称氢原子处于基态，当电子跃迁到高于1s轨道任一能级的轨道上时，该状态的氢原子就称为激发态。

1.1.2 原子的电子构型

原子的电子构型就是指各个电子能级排布的表达式。具有不同 n （主量子数）、 l （角量子数）值的电子能级在原子中具有明显不同的能量，图1-6 中示意地表示了原子中电子能级高低的近似次序。

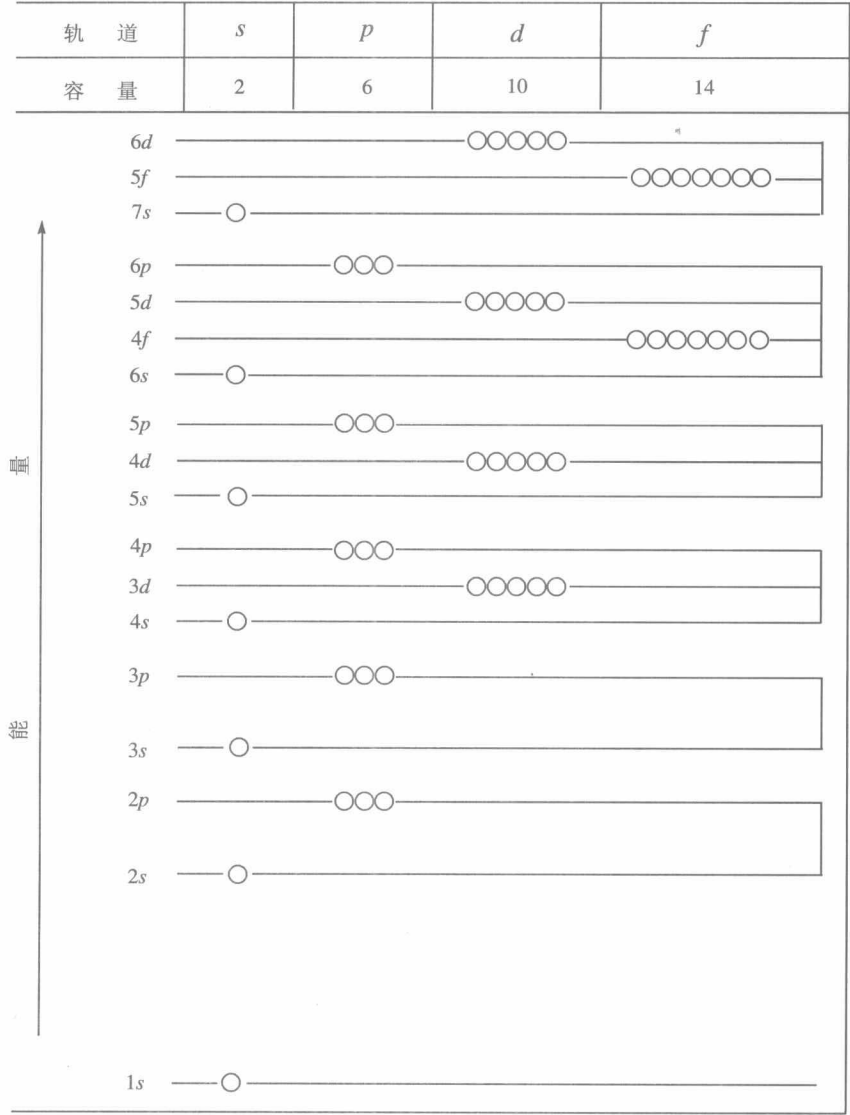


图 1-6 原子轨道相对能级示意图

一般来说,原子中的电子是依照能量递增的次序占据相继能级的原子轨道上,通常占满一个能级后,再开始占据下一个能级,并且任何一个原子轨道上最多只能容纳两个自旋相反的电子(自旋相同的电子彼此排斥,不能共存于同一轨道中),即配对的电子[W.Pauli(鲍里)不相容原理]。因此,一个原子中的电子的可能排布方式(即原子的电子构型),是尽可能地优先占据能量最低的原子轨道(能量最低原理。能量低的原子轨道更靠近原子核,其中的电子受核的静电引力大,能量也低)如 $1s$ 轨道,当 $1s$ 轨道内充满两个自旋相反的电子后,再占据 $2s$ 轨道。 $2s$ 轨道和 $2p$ 轨道同在第二电子层,由于 $2s$ 轨道更靠近原子核(能量低),故电子首先占据 $2s$ 轨道,待 $2s$ 轨道充满之后,电子再占据 $2p$ 轨道。但 $2p$ 轨道有能量相同的三个简并轨道,即 $2p_z$ 、 $2p_x$ 和 $2p_y$,对于这种情况,F.Hund(洪特)由光谱实验数据(非基于理论)总结出一个规则:在 n 和 l 相同的简并轨道上的电子排布,以自旋平行的电子数目最多的状态能量最低,亦即电子尽量地分占 m (磁量子数)不同的轨道,且自旋平行(Hund规则)。因为电子要互相排斥,因而它们彼此尽可能地远离。例如,碳原子中的两个 p 电子,按Hund规则应该分占两个不同的 p 轨道,且自旋平行,而不能同占其中的一个 p 轨道(当一个轨道中已有一个电子时,它对第二个电子的填入有库仑排斥作用,若要在该轨道中填入第二个电子,就必须供给一定的能量以克服这种排斥作用,这个能量叫做电子配对能);氮原子中的三个 p 电子应该分占三个 p 轨道,并取相同的自旋方向(见表1-2)。量子力学理论证明, p 轨道上有三个电子以半充满的状态排布,符合能量最低原理,具有最大的稳定性。当三个 p 轨道均被一个电子分占后,第二个自旋相反的电子才能占据它们当中的任一轨道配对(见表1-2中的氧、氟和氖)。

表1-2 第一、二周期元素基态的电子排布及电子构型

电 子 排 布			电 子 构 型
主 层	1	2	
亚 层		s p	
H	$\uparrow$		$1s^1$
He	$\uparrow\downarrow$		$1s^2$
Li	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$1s^2 2s^1$
Be	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$1s^2 2s^2$
B	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\circ$ $\circ$	$1s^2 2s^2 2p^1$
C	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\circ$	$1s^2 2s^2 2p^2$
N	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^3$
O	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^4$
F	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$1s^2 2s^2 2p^6$

量子力学理论也指出,原子中各电子层轨道上的电子排布全充满或全空状态的电子构型具有较低的能量和较大的稳定性。例如惰性气体 He 具有 $1s^2$ 的电子构型, Ne 具有 $1s^2 2s^2 2p^6$ 的电子构型(见表1-2),它们的各电子层轨道完全充满电子,即具有“八隅体”稳定的电子构型(He 有 2 个电子, Ne 有 8 个电子)。

1.1.3 分子轨道

在分子轨道法中,认为分子的化学键是两个原子的原子轨道相互重叠的结果。当化学键形成时,相互重叠的两个原子轨道被同样数目的新轨道——分子轨道所代替(此时原有的原子轨道消失),并且分子中的原子不再保持独自的个性,每一分子轨道相应于一特定的能量(有时几个分子轨道具有相同的能量,称为简并轨道)。在分子轨道中,价电子的分布(填入)方式类似于电子在原子中的分布方式,即每一个分子轨道最多只能容纳两个自旋反平行的电子(Pauli 原理);当能量较低的空分子轨道填满两个电子后,再填入能量较高的分子轨道(能量最低原理);当两个电子填入两个等能量的空分子轨道时,每个电子进入一个分子轨道,得到两个半充满的分子轨道(Hund 规则)。当一个分子受到电子学方法激发时,一个电子就从稳定轨道(一般是最高占据的轨道)移到一个能量更高的或半充满的轨道。分子轨道半充满电子在能量上没有全充满电子有利。

一个分子的分子轨道,类似于组成该分子的原子的原子轨道。所不同的是,在分子轨道中每一个电子在两个原子核的平均势场(核和其余电子)中运动(即围绕两个原子核运动),而不是定域在任一个原子的周边。由于分子轨道是两个原子轨道的线性组合,所以通过原子轨道的已知形状,可以近似地推测分子轨道的形状。例如两个原子的 $1s$ 轨道的线性组合(相加或相减)可以得到两个分子轨道,其中一个分子轨道来自于原子轨道重叠部分的加合(产生原子间的高电子密度),其能量比原来的原子轨道能量低,称为成键轨道;另一个分子轨道来自于原子轨道重叠部分的相减差(原子间的电子密度几乎为零),其能量比相应的原子轨道的能量高,称为反键轨道。图1-7 为由两个 $1s$ 轨道线性组合形成两个分子轨道的过程及图形。

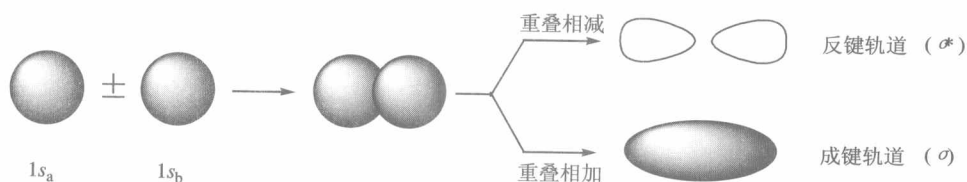


图1-7 由两个 $1s$ 轨道结合形成的分子轨道示意图

可以看出,成键轨道包括在空间两核之间的区域,它的能量比任何一个原子轨道的能量都低,因此电子处于该轨道的分子比单一的原子稳定(电子同时受两个核的吸引力)。反键轨道不包括在空间两核之间的区域,电子在核间(有一节面)出现的概率极小,而浓集在“分子”两端较多,并且两核彼此屏蔽的程度不如单独的原子,因此比原子轨道更不稳定,故不能成键。上述成键轨道的电子密度的中心在两核的公共轴上,称为 σ 轨道,这样的键称为 σ