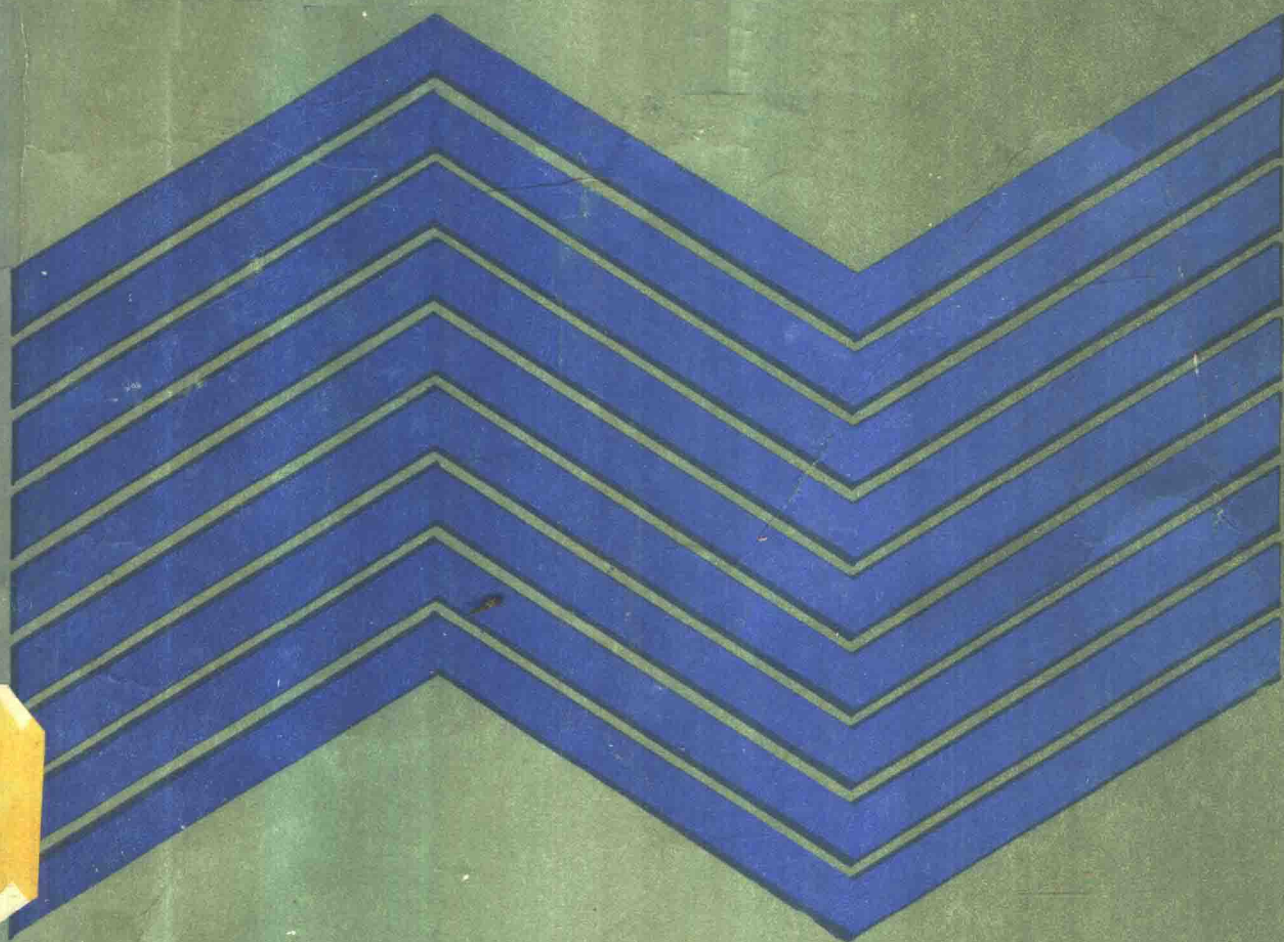


有机化学的理论和问题

[美] H. 梅斯利奇 H. 尼切姆金 J. 沙里夫金 著

胡建平 朱怡华 屠永初 译



高等教育出版社

本书主要以提出问题和解答问题的方式来深化读者的有机化学知识,训练分析和解决问题的能力,是一本纲要式有机化学补充读物。全书共有二十六章,每章的各节大都由理论的概述、问题和综合性的补充题三个部分组成。其中有完整解答的问题占全书篇幅的80%。本书可供高等学校化学、化工和其他有关专业的学生、教师 and 科技工作者阅读和参考。

Schaum's Outline of
THEORY AND PROBLEMS OF ORGANIC CHEMISTRY

Herbert Meislich, Howard Nechamkin, Jacob Sharefkin,

McGRAW-HILL BOOK COMPANY, 1977

有机化学的理论和问题

[美]H. 梅斯利奇 H. 尼切姆金 J. 沙里夫金 著

胡建平 朱怡华 屠永沂 译

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

二二〇七工厂印刷

*

开本 787×10921/16 印张 32.25 字数 736 000

1988年8月第1版 1988年8月第1次印刷

印数 00 001—8 164

ISBN7-04-000693-6/0•677

定价 6.80 元

译 者 的 话

本书按照 H. 梅斯利奇等著的《有机化学的理论和问题》(1977 年版)译出。这是一套英文的纲要式丛书(Schaum's Outline Series)中的一本。全书共二十六章,每章的各节绝大多数都由理论的概述、问题和综合性的补充题三个部分组成。其中有完整解答的问题(共 1164 个,其中补充题 432 个)占全书篇幅的 80%。本书主要以提出问题和解答问题的方式,来深化读者的有机化学知识,训练分析和解答问题的能力,是一本很好的有机化学补充读物。本书可供高等学校化学、化工和其他有关专业的学生、教师 and 科技工作者阅读和参考。参加本书翻译工作的有:武汉城市建设学院胡建平(序言, 1—3 章, 9—26 章), 武汉化工学院的屠永初(4—5 章)和朱怡华(6—8 章),全书由胡建平统一整理和校对。

序 言

有机化学的初学者常会被各种论据、概念和新术语所困扰。有机化学教科书在题材和深度方面每年都有所增加。这本 **Schaum** 纲要(最初由前辈作者 J.S. 编写)试图通过问题的解析,赋予第一年有机化学以清晰的概貌。有完整解答的问题占全书的 80% 以上,余下的是理论方面的简要叙述。读者要通过思考和解题,而不是听讲来学习。

本纲要可用来补充一般的教科书,作为一份好讲稿的补充讲义,也可作为参加职业考试的复习参考书和自学工具书。

我们感谢 Mr. Larry Alemany 从学生的观点所提出的宝贵意见和精心的校阅,感谢 Mr. David Beckwith 在编辑上的帮助,并感谢 Mrs. Joyce Gaiser 细心的打字。

H·梅斯利奇

H·尼切姆金

J·沙里夫金

目 录

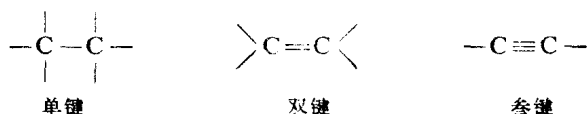
第一章 结构和性质1	6.3 烯烃的化学性质85
1.1 有机化合物1	6.4 亲电的极性加成反应87
第二章 成键和分子结构8	6.5 烯烃化学的概要97
2.1 原子轨道8	第七章 卤代烃106
2.2 共价键的形成—分子轨道(MO)法.....9	7.1 引言106
2.3 原子轨道的杂化11	7.2 RX的合成法.....107
2.4 电负性和极性13	7.3 化学性质109
2.5 氧化数14	7.4 卤代烷化学的概要118
2.6 分子间(van der Waals)力15	第八章 炔烃和二烯烃125
2.7 共振和离域 p 电子16	8.1 炔烃125
第三章 化学活性和有机反应24	8.2 炔烃的化学性质128
3.1 反应历程24	8.3 二烯烃130
3.2 含碳中间体24	8.4 二烯烃的聚合136
3.3 有机反应的类型25	8.5 炔烃化学的概要137
3.4 亲电试剂和亲核试剂26	8.6 二烯烃化学的概要138
3.5 热力学27	第九章 脂环化合物143
3.6 键离解能28	9.1 命名和结构143
3.7 化学平衡28	9.2 制备方法151
3.8 反应速度30	9.3 环烷烃的构象157
3.9 过渡态理论和焐图31	9.4 协同环加成反应的分子轨道解释: Woodward-Hoffmann 规则.....164
3.10 酸和碱33	9.5 萘烯和异戊二烯规则168
第四章 烷烃41	第十章 苯和芳香性178
4.1 定义41	10.1 引言.....178
4.2 烷烃的命名44	10.2 芳香性和Hückel 规则.....182
4.3 烷烃的制备45	10.3 反芳香性.....183
4.4 烷烃的化学性质47	10.4 命名.....184
第五章 立体化学58	第十一章 芳族取代反应 芳烃192
5.1 立体异构58	11.1 亲电试剂(Lewis 酸, E ⁺ 或 E)的 芳族取代192
5.2 旋光异构58	11.2 亲核取代和游离基取代202
5.3 相对和绝对构型61	11.3 芳烃203
5.4 具有一个以上手性中心的分子66	第十二章 光谱和结构212
5.5 合成和旋光性67	12.1 引言212
5.6 构象和立体异构68	12.2 紫外和可见光谱213
第六章 烯烃77	12.3 红外光谱215
6.1 命名和结构77	
6.2 烯烃的制备81	

12.4 核磁共振谱	218	20.3 化学性质	390
12.5 质谱	226	20.4 芳香族磺酸的衍生物	392
第十三章 醇	237	20.5 磺酸和羧酸化学的对比	392
13.1 概论	237	20.6 脂肪族含硫化合物概要	395
13.2 制备	238	第二十一章 酚	401
13.3 醇的反应	242	21.1 引言	401
第十四章 醚, 环氧化物和二醇	256	21.2 制备	402
14.1 引言和命名	256	21.3 化学性质	404
14.2 制备	256	21.4 酚的分析检定	411
14.3 化学性质	259	21.5 酚的摘要	412
14.4 二醇	261	21.6 酚的醚和酯的摘要	412
14.5 二醇化学的概要	265	第二十二章 多核芳香烃	417
第十五章 羰基化合物	273	22.1 引言	417
15.1 命名	273	22.2 隔离环系	417
15.2 制备方法	274	22.3 萘	420
15.3 醛和酮的反应	279	22.4 萘的反应摘要	432
第十六章 羧酸	314	第二十三章 杂环化合物	435
16.1 引言	314	23.1 引言和命名	435
16.2 羧酸的制备	315	23.2 五元芳杂环化合物 呋喃(含O), 噻吩 (含S), 吡咯(含N)	436
16.3 羧酸的反应	318	23.3 六元杂环化合物	442
16.4 羧酸化学的摘要	323	23.4 稠环体系	446
16.5 羧酸的分析检定	323	第二十四章 氨基酸和蛋白质	453
第十七章 羧酸衍生物	329	24.1 引言	453
17.1 引言	329	24.2 α -氨基酸的制备	454
17.2 酰基衍生物的化学	330	24.3 酸-碱(两性的)性质	456
17.3 二元羧酸衍生物	336	24.4 肽	459
17.4 Claisen 缩合; β -酮酯的反应	338	24.5 蛋白质	464
17.5 内酯, 内酰胺	342	第二十五章 碳水化合物	470
17.6 碳酸衍生物	343	25.1 引言	470
第十八章 胺	355	25.2 单糖的化学性质	472
18.1 引言和命名	355	25.3 半缩醛形成的证据(以葡萄糖为例)	475
18.2 胺的制备	356	25.4 葡萄糖的立体化学	476
18.3 胺的化学性质	362	25.5 二糖	484
18.4 光谱性质	368	25.6 多糖	488
18.5 芳基重氮盐的反应	369	第二十六章 化学计算	493
第十九章 卤代芳烃	381	26.1 化学式和分子量	493
19.1 引言	381	26.2 依数性	497
19.2 卤代芳烃的反应	381	26.3 产率	498
19.3 卤代芳烃的制备方法	382	26.4 中和当量(NE)	499
19.4 化学性质	383	26.5 化学平衡	500
第二十章 芳香族磺酸; 有机硫化合物	389	26.6 蒸馏问题	501
20.1 引言	389	26.7 溶剂萃取	503
20.2 制备	389		

第一章 结构和性质

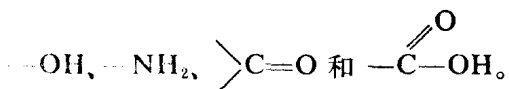
1.1 有机化合物

有机化学研究碳(C)化合物。大多数有机化合物由各个分子组成,分子中的原子是通过共价键结合在一起的,但也有些具有离子键。碳原子能互相结合形成链,如在开链(无环)化合物中的情况;或者形成环,如在环状化合物中的情况。两类化合物都能有C原子的分支。至少具有一个非碳原子(杂原子)的环状化合物,叫做杂环化合物。杂原子通常是氧(O)、氮(N)或硫(S)。C能通过



相互结合。

烃只含C和氢(H)。烃中的H能被其他原子或原子团取代。把这些原子或原子团叫做官能团,是分子中的活性位置。碳碳双键和叁键也可看作是官能团。一些常见的官能团是卤素、



具有相同官能团的化合物形成的同系列,有类似的化学性质,物理性质也常随分子量的增加而呈现有规律的逐渐变化。

有机化合物普遍存在异构体,它们是分子式相同而结构式不同,从而性质也不同的一些化合物。结构式表明分子中原子的排列。这些式子是按下列规定的键数来写的: H 和卤素为 1, O 为 2, N 为 3 和 C 为 4。这些数字就是原子的共价数。

大多数含碳分子都具有三维形状。在甲烷中,C 的键互相形成 109.5° 的相等角度,四个 H 分别位于 C 原子占据中心的正四面体的顶点。在图 1-1(a) (Newman 投影) 或图 1-1(b) (“楔形”投影) 中,指明了这种空间关系。

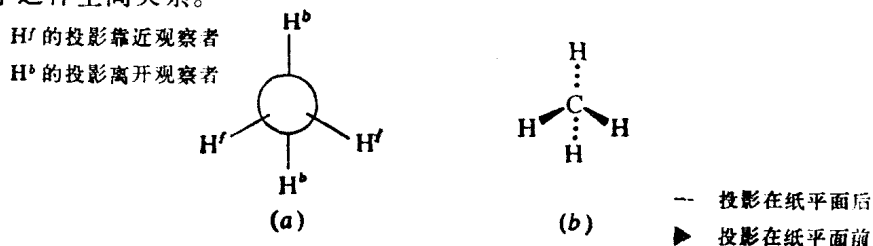
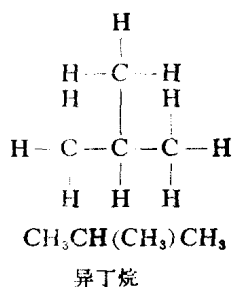
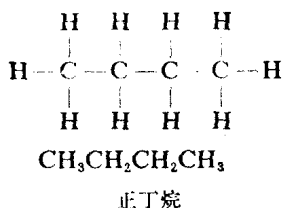
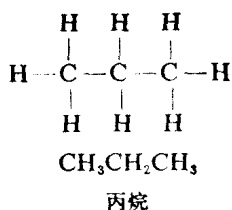
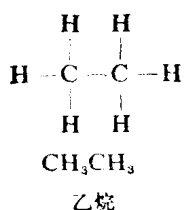
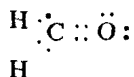


图 1-1

某些烃的结构式是:



这些式子都是三维结构的平面投影。简写结构式示于结构式①之下。Lewis(电子-点)结构式显示所有共用和未共用电子,例如:



问题 1.1 含碳化合物为什么这样多?

C 之间的键是强共价键,所以 C 能形成长链和环,在链和环上还可以有分支。C 几乎能与周期表中所有的元素成键。并且,随着有机分子变得更复杂,异构体的数目也增加。

问题 1.2 共价有机化合物的沸点、熔点和溶解度,与无机盐的这些性质有什么不同? 试解释这些区别。

因为共价有机化合物分子的相互吸引力弱,所以沸点和熔点较低。无机盐中相反电荷离子的静电吸引力则很强。然而,共价分子内原子间的吸引力也很强。因为水有助于离子的分离,所以无机盐一般能溶于水。无机盐不溶于乙醚和苯这样的有机溶剂。大多数有机化合物不溶于水,而溶于有机溶剂。

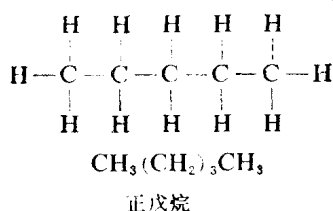
问题 1.3 举出有机化合物(例如,烃)和无机盐之间在化学活性上的四个区别。

1. 离子反应常瞬时发生。共价有机分子间的反应则进行得较慢;它们常需要较高温度和(或)催化剂。
2. 有机化合物的许多反应产生混合产物。
3. 有机化合物对热较不稳定。它们一般在 700°C 以上的温度分解,因为这时它们的许多共价键断裂了。
4. 有机化合物较易于氧化。烃在 O₂ 中燃烧产生 CO₂ 和 H₂O。无机化合物即使在强热后,一般也保持不变。

问题 1.4 写出戊烷(C₅H₁₂)的三个异构体的结构式和简写式。

① 原书为“molecular formulas”(“分子式”)应为“structural formulas”(“结构式”)——译者注。

碳形成四个共价键；氢形成一个。碳能互相键合成链：



或者它们能在线性骨架(图 1-2 中用长方形表示)上“分支”(用圆圈表示)。

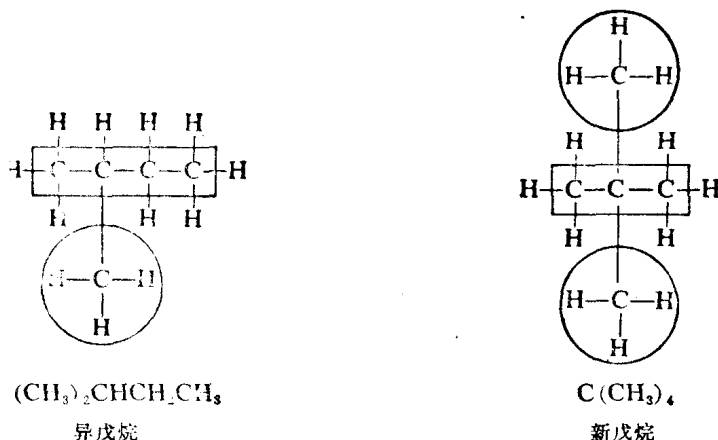
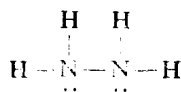


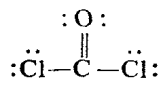
图 1-2

问题 1.5 写出 (a) 肼 (N_2H_4), (b) 碳酰氯 (COCl_2), (c) 亚硝酸 (HNO_2) 的结构式。

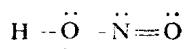
(a) N 需要三个共价键, 氢需要一个。每一个 N 都与另一个 N 和两个 H 成键:



(b) 四价 C 通过双键与两价 O 成键, 通过单键与各个氯成键:

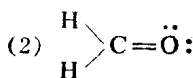
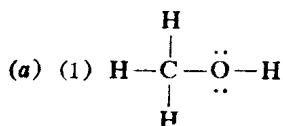


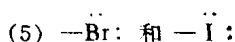
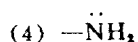
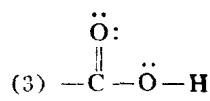
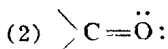
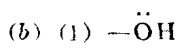
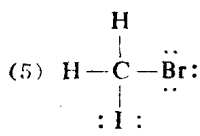
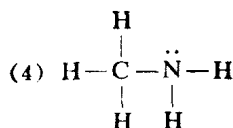
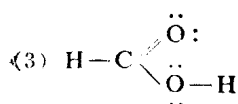
(c) H、O 和 N 的一价、二价和三价, 通过 O 对 H 的一个键和这个 O 对 N 的另一个键, 以及第二个 O 对 N 的双键结合而分别得到满足:



问题 1.6 (a) 写出 (1) CH_4O , (2) CH_2O , (3) CH_2O_2 , (4) CH_5N , (5) CH_2BrI 的可能结构式。(b) 指出每种情况的官能团。

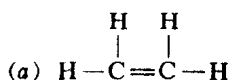
与大多数其他原子相结合的原子通常是较高价的。



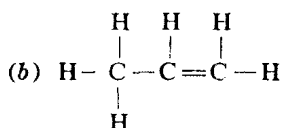


问题 1.7 写出 (a) C_2H_4 , (b) C_3H_6 , (c) C_2H_2 的结构式。

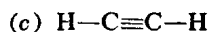
每种情况都是两个 C 原子间至少有一个键。没有足够的氢来满足 C 的四价。必须利用重键。



乙烯



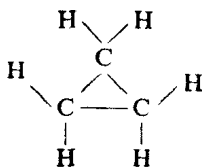
丙烯



乙炔

问题 1.8 丙烯是否分子式为 C_3H_6 的唯一化合物?

如果成键的碳不用双键而形成环, 那末 C 的四价也能满足。所以, 环丙烷



是丙烯的异构体。

问题 1.9 什么物理性质可用于确定液体和固体的纯度?

对液体来讲, 其物理性质是沸点、折射率、密度和各种光谱(例如, 紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱)。对固体常用的是熔点和光谱。

问题 1.10 应用 Lewis-Langmuir 的八隅规则, 写出 (a) HCN , (b) CO_2 , (c) CCl_4 , (d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的 Lewis 电子-点结构。

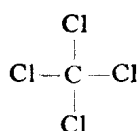
根据八隅规则, 为了获得最接近惰性气体的电子构型, 元素倾向于化合。H 和 Li 的这种电子构型是 2, 因为它们靠近 He, 而周期表第二和第三周期的元素则是 8(八隅体)。

(a) H、N 和 C 的共价数分别是一、三和四。所以结构式为 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ 。H 和 C 分别由 2 个和 8 个电子满足了它们的外层, 但 N 只有 6 个电子。这个式子只出现 8 个外层电子(每个键两个)。它应该有 10 个, 因为 H、C 和 N 是在周期表的 I、IV 和 V 族, 它们的外电子层分别有 1 个、4 个和 5 个电子。把遗漏的电子对放在 N 上而得到 $\text{H}:\text{C}:::\text{N}:$, 因此也满足了 N 的八

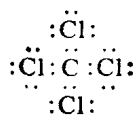
隅体。

(b) 应用 O 的 2 价和 C 的 4 价可导出结构式 $O::C::O$ 。在 O 和 C 之间的两个双键都分别有 4 个成键电子。C 为八隅体, 但每个 O 只有 4 个电子。对每个氧加上两对未共用电子对, 就可完成各个 O 的八隅体, 在完整的电子-点式: $\ddot{O}=C=\ddot{O}$: 中有 16 个电子, 与外层电子的总数 (一个 C 为 4 个, 两个 O 各为 6 个) 一致。

(c) 结构式

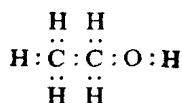


是从 Cl 的共价数 1 和 C 的共价数 4 导出的。C 为八隅体, 但每个 Cl 只共用 2 个电子。在四个 Cl 上各放三对未共用电子, 就可提供完整的电子-点结构。这个结构中的 32 个电子, 与 C 的 4 个

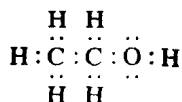


电子和 4 个 Cl 的 28 个电子 (每个 Cl 有 7 个外层电子) 的总数相符。

(d) 按问题 1.5 讲述的程序得出式子

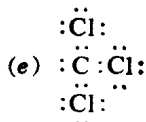
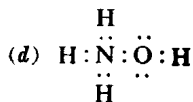
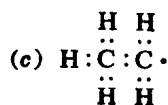
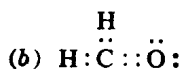
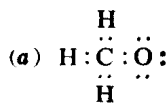


式中仅具有 4 个电子的氧不足八隅体。在氧上放入两对未共用电子, 就可以得到完整的电子-点结构式



这个式子显出 20 个外层电子, 与 C 的 8 个电子 (2×4), H 的 6 个电子 (6×1) 和 O 的 6 个电子的总数相符。

问题 1.11 下列各种质体如带有电荷的话, 确定其为正电荷或负电荷:



质体所带的电荷, 等于外层电子的总数减去式子显示的总电荷数。

(a) 外层电子 (O 为 6 个, C 为 4 个和三个 H 为 3 个) 的和是 13, 电子-点式显示 14 个电子。净电荷是 $-1(13-14)$, 因此这物质是甲醇盐负离子 $\text{CH}_3\ddot{\text{O}}:^-$ 。

(b) 甲醛分子不带电荷, 因为结构中的 12 个电子等于外层电子数(即, O 为 6 个, C 为 4 个和两个 H 为 2 个)。

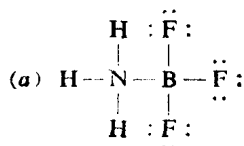
(c) 这质体是中性为, 因为式中显示有 13 个电子, 外层电子也是 13 个(两个 C 为 8 个, 五个氢为 5 个)。

(d) 外层电子有 15 个: O 为 6 个, N 为 5 个和四个 H 为 4 个。Lewis 点结构显示 14 个电子。它的电荷为 +1 (15-14), 是羟基铵正离子 $[\text{H}_3\text{NOH}]^+$ 。

(e) 外层电子有 25 个, 三个 Cl 为 21 个, C 为 4 个。Lewis 点式显示 26 个电子。它的电荷为 -1 (25-26), 是三氯甲基负离子 CCl_3^- 。

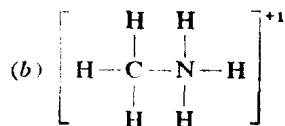
问题 1.12 确定下列质体中每种原子上的表观电荷: (a) H_3NBF_3 , (b) CH_3NH_3^+ , (c) SO_4^{2-} 。

一种原子上的表观电荷, 等于外层电子数减去对成键状态的原子所分配的电子数。分配的电子数是所有共用电子的和的一半, 再加上所有未共用电子。



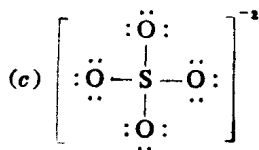
外层电子		未共用电子 + 1/2 共用电子			= 表观电荷
H 原子	1	0	+	1	= 0
F 原子	7	6	+	1	= 0
N 原子	5	0	+	4	= +1
B 原子	3	0	+	4	= -1

所有表观电荷的和等于该物质上的电荷。在这种情况下, N 上的 +1 和 B 上的 -1 互相抵消, 所以该物质是不带电荷的分子。



外层电子		未共用电子 + 1/2 共用电子			= 表观电荷
C 原子	4	0	+	4	= 0
N 原子	5	0	+	4	= +1
H 原子	1	0	+	1	= 0

物质上的净电荷 = +1



			外层电子	—		未共用电子 + 1/2 共用电子	= 表观电荷
S 原子	6		0	+	4		= +2
每个 O 原子	6		6	+	1		= -1
净电荷是 +2 + 4(-1)							= -2

在本书中,表观电荷和实际净电荷都用符号+和-来表示;有些教科书表观电荷是用⊕和⊖表示的。

第二章 成键和分子结构

2.1 原子轨道

原子轨道(atomic orbital, 简称为 AO)是原子核周围发现电子几率高的一个空间区域。当 (a) 主能级(主量子数) n , 与轨道的大小相关; (b) 副能级 s, p, d, f 或 g , 与轨道的形状相关; (c) 除 s 以外, 每个副能级都有若干空间定向不同的等能量(简并的)轨道; (d) 电子自旋(用 $\uparrow$ 或 $\downarrow$ 表示)指定时电子就具有一定的能量。表 2-1 说明轨道的分布和表示法。

表 2-1

主能级, n	1	2	3	4
最大电子数, $2n^2$	2	8	18	32
副能级	$1s$	$2s, 2p$	$3s, 3p, 3d$	$4s, 4p, 4d, 4f$
充满轨道的表示法	$1s^2$	$2s^2, 2p^6$	$3s^2, 3p^6, 3d^{10}$	$4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^{14}$
每个副能级的最大电子数	2	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10, 14
每个副能级的轨道数	1	1, 3	1, 3, 5	1, 3, 5, 7

s 轨道环绕原子核呈球形, 如图 2-1(a) 中的横断面所示。 p 轨道是接近核两侧的两个球状

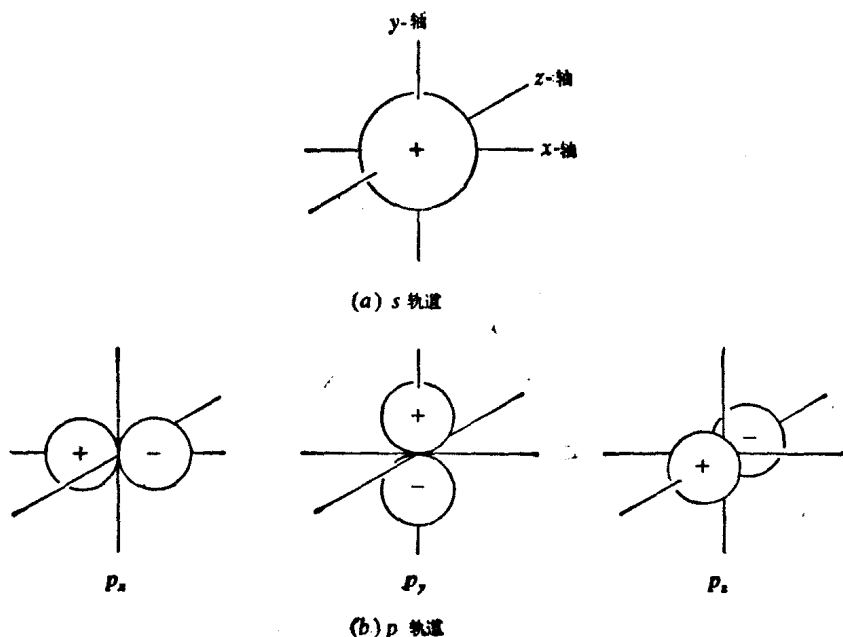


图 2-1

瓣。因为三个 p 轨道分别沿 x 、 y 和 z 轴定向, 所以称为 p_x 、 p_y 和 p_z (图 2-1(b))。 p 轨道中原子核上发现电子的几率为零, 核叫做节点。由节点分开的轨道区指定为 + 号和 - 号。这些符号与电荷或离子电荷无关。 s 轨道没有节, 一般指定为 + 号。

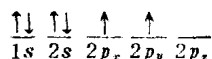
用于轨道中排布电子的三个原理是:

1. “构造”或组合原理。按能量递增的次序充填轨道: $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ 、 $3s$ 、 $3p$ 、 $4s$ 、 $3d$ 、 $4p$ 、 $5s$ 、 $4d$ 、 $5p$ 、 $6s$ 、 $4f$ 、 $5d$ 、 $6p$ 、等等。
2. Pauli 不相容原理。一个轨道最多只能充填两个自旋相反的电子。
3. Hund 规则 在成对充填之前, 各等能量轨道填入一个自旋平行的电子。(带未成对电子的物质是顺磁性的, 它们可被磁场吸引。)

问题 2.1 表示出 (a) 碳, (b) 氧的原子轨道中电子的排布。

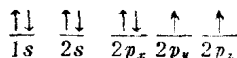
用一条短线“—”表示一个轨道; 短线间的水平距离表明能量差。能量从左到右递增。

(a) C 的原子序数是 6。



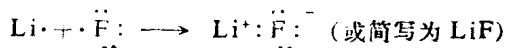
在两个 p 轨道中, 两个 $2p$ 电子都是未配对的 (Hund 规则)。

(b) O 的原子序数是 8。



问题 2.2 说明怎样由 Li 原子和 F 原子形成离子化合物 Li^+F^- 。

这些元素进行反应而获得稳定的惰性气体电子排布。Li(3) 比 He 多 1 个电子, 就要失去一个电子。F(9) 比 Ne 少 1 个电子, 所以从 Li 接受 1 个电子。在电子这样转移时, 形成带相反电荷的离子, 它们相互吸引产生离子键。



2.2 共价键的形成—分子轨道(MO)法

两个 AO (每个原子一个轨道) 重叠 (结合) 形成共价键。这种重叠产生新轨道, 叫做分子轨道 (molecular orbital, 简写为 MO), 它们包含两个原子。两个 AO 的相互作用实际上产生两个 MO。如果同号的轨道重叠, 结果形成原子间电子云密度高的, 并因而比单独的 AO 能量低 (稳定性高) 的成键 MO。如果异号的 AO 重叠, 结果形成原子间有节 (电子云密度为零) 的, 并因而比单独的 AO 能量高的反键 MO^* 。

AO 的头对头重叠产生 σMO , 这种键叫做 σ 键, 图 2-2(a)。相应的反键 MO^* 称为 σ^* , 图 2-2(b)。设想的成键原子的核间连线叫键轴, 其长度叫键长。

两个平行的 p 轨道侧面重叠形成 π 键 [图 2-3(a)] 或 π^* 键 [图 2-3(b)]。键轴位于与 π 键横断面垂直的节面 (电子云密度为零的平面) 上。

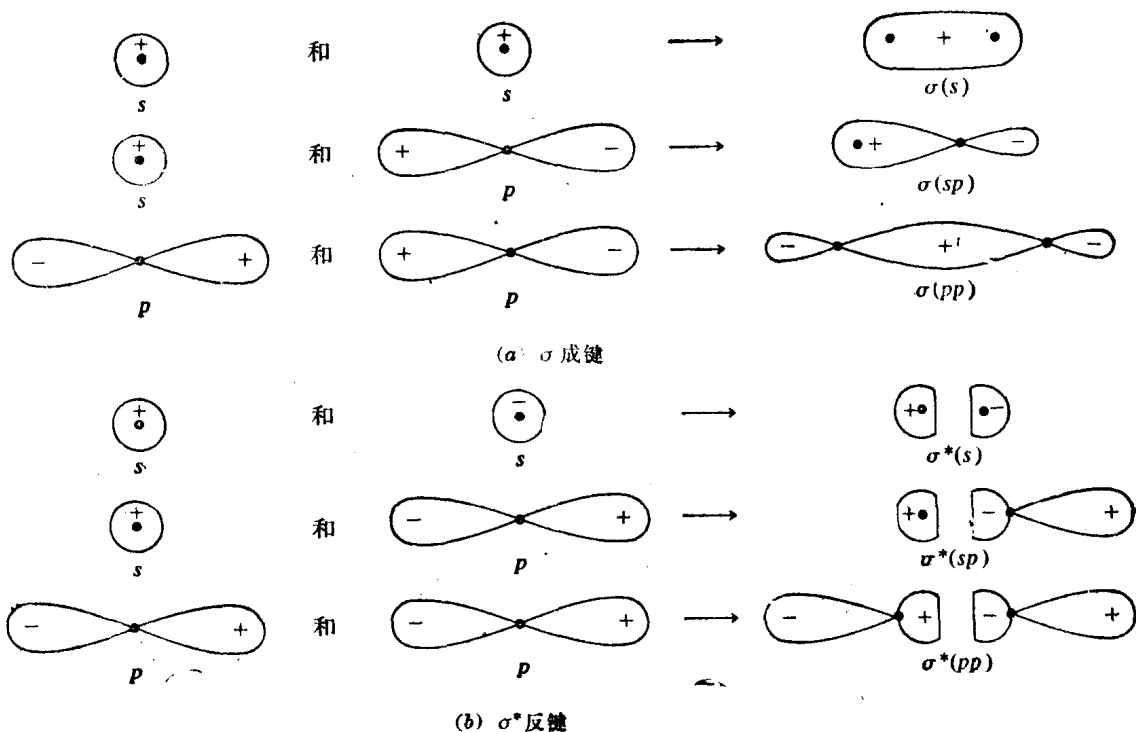


图 2-2

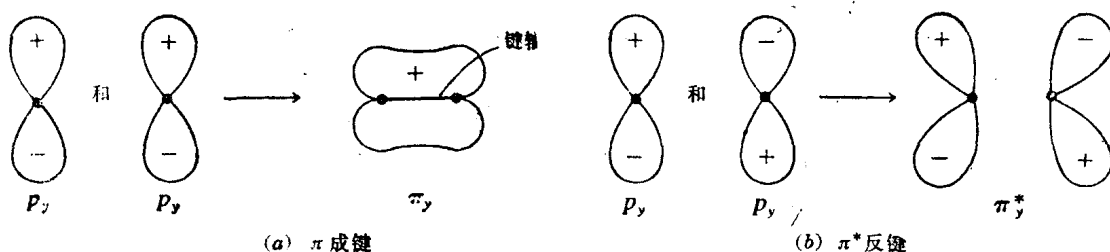


图 2-3

单键是 σ 键。双键是一个 σ 键和一个 π 键。叁键是一个 σ 键和两个 π 键(π_z 和 π_y , 如果叁键沿着 x 轴)。

尽管 MO 包含整个分子,但是最好看作大多数 MO 是定域在成键原子对间的。

问题 2.3 由 s 和 p 轨道的侧面重叠产生什么类型的 MO?

这种重叠示于图 2-4。由 $+s$ AO 和 p 轨道的 $+$ 的部分重叠而产生的成键强度, 被由 $+s$ 和

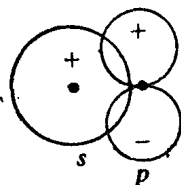


图 2-4

p 的一部分重叠产生的反键效应抵消。这个 MO 是非键的 (n)；它和两个分离的 AO 一样。

问题 2.4 列举 σ 键和 π 键之间的区别。

σ 键

1. 由 AO 头对头重叠而形成。
2. 有对称于键轴的圆柱形电荷分布。
3. 可自由旋转。
4. 能量较低。
5. 两个原子间只能存在一个键。

π 键

1. 由 p 轨道 (或 p 和 d 轨道) 侧面重叠而形成。
2. 在轨道的横断面中有最大电荷密度。
3. 不能自由旋转。
4. 能量较高。
5. 两个原子间能存在一个或两个键。

问题 2.5 表示出 (a) H_2 , (b) H_2^+ , (c) H_2^- , (d) He_2 的 MO 中的电子排布。预计哪些是不稳定的。

先用不多于 2 个电子充填能量较低的 MO。

(a) H_2 总共有 2 个电子, 所以



稳定 (2 个成键电子的余额)。

(b) H_2^+ , 由 H^+ 和 $H\cdot$ 形成, 有一个电子:



稳定 (一个成键电子的余额)。键强度比 H_2 小。

(c) H_2^- , 理论上由 $H:\cdot$ 和 $H\cdot$ 形成, 有 3 个电子:



稳定 (有一个成键电子的净键强度)。反键电子抵消成键电子之一的键强度。

(d) He_2 有 4 个电子, 每个 He 原子两个。电子排布是:



不稳定 (反键电子和成键电子抵消, 没有净的成键)。两个 He 原子比 He 分子稳定。

2.3 原子轨道的杂化

象甲烷 CH_4 中那样, 碳原子必须提供 4 个等能量的 AO, 以便形成 4 个等价的 σ 键。已假定 4 个等价的 AO 是由 $2s$ 轨道和三个 $2p$ 轨道混合而成。这种混合叫做杂化, 图 2-5。这 4 个杂化轨道叫做 sp^3 杂化 AO。 sp^3 杂化轨道的形状如图 2-6 所示。描绘杂化轨道时, 常省略小的尾部 (见图 2-10)。

除 sp^3 外, 碳还能以其他方式杂化, 如图 2-7 所示。

电子间的斥力使这些杂化轨道具有最大键角和表 2-2 总结的几何形状。 sp 和 sp^2 杂化 AO