

902909

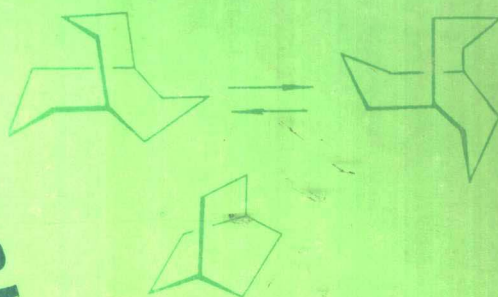
袁履冰 等 编著

物理 有机 化学 导论

MULIYANJI

HUAXUE

DAOLUN



大连理工大学出版社

3441
4073

3441
4073

物理有机化学导论

袁履冰 贺 旻 编著

大连理工大学出版社

内 容 提 要

本书是一部高等有机化学的简明教材,包括电子理论、立体化学、反应能量、稳定性原理、热化学及动力学问题、酸碱理论、溶剂效应以及各类反应中间体等,共十四章。各章均附思考与练习题,以适合教学的需要。

本书内容取材新颖,反映本学科80年代的研究水平,而且有作者自己的工作,不仅科学性强,而且有较强的实用性;文字通顺,说理清楚,可读性较好。

本书读者对象:大专院校化学化工专业师生、中学教师及化学科技工作者。

物 理 有 机 化 学 导 论 Wuli Youjihuaixue Daolun

袁履冰 贺 旻 编著

大连理工大学出版社出版
(大连市凌水河)

辽宁省新华书店经销
大连理工大学印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 17.375 字数: 397 千字
1989 年 10 月第 1 版 1989 年 10 月第 1 次印刷
印数: 0001—1000 册

责任编辑: 钱京娅

责任校对: 赵书文

封面设计: 葛长斌

ISBN 7-5611-0162-7/O·27

定价: 3.46 元

前 言

物理有机化学（高等有机化学）是国内高校化学、化工等专业高年级本科生的选修课及硕士研究生的必修课。这门课程的重要性是不言而喻的。数十年来，它一直是国外许多大学的主修课程之一。调查美国等许多国家大学的课程表可知，每个大学都至少开设一、二门物理有机化学课（或往往作为“高等有机化学”的主体），且各有特色；少数大学还另开一门理论有机化学课。历年来，大连理工大学（原大连工学院）研究生院开设了这门学位课程，我们结合教学，参考了国内外的有关书刊，发现大多是宏篇巨幅、内容庞杂，并不完全适合于作讲课教材，深感有必要出版一本较适用的教学用书。它应该具备以下特点：

（1）内容新颖，能反映本门学科的前沿水平，不但科学性强，而且有很好的实用性；

（2）限于学时数较少的情况，篇幅要少，内容要精，基础理论要充实；

（3）文字通顺，说理清楚，思考与练习题穿插配合，适合读者自学。

为此，我们将历年的讲稿，加以补充整理，并结合近年来的研究心得，编写了这本《物理有机化学导论》。由于我们的学识有限、造诣不深，错误和缺点必然难免，尚祈来自各方面的赐教指正。

本书的出版，是与学校领导的支持分不开的，更由于历届的研究生们勤学好问、教学相长，以及几年来在国内各地讲学期间得到各兄弟院校的教师们热情帮助和鼓励，才使本书得以编成，谨此致以深切的谢意。

袁 履 冰

1988年5月于大连

目 录

第一章 绪 论	(1)
一、课程名称及内容体系.....	(1)
二、近代物理有机化学的进展.....	(2)
三、物理有机化学的重要意义.....	(4)
第二章 有机化合物的电子结构理论	(5)
一、Lewis 结构——电子配对法.....	(5)
二、键参数的计算.....	(7)
三、共振结构与结构共振论.....	(15)
四、芳香性.....	(27)
第三章 有机化学中的立体化学	(33)
一、关于手性的概念.....	(33)
二、构型和构象的标记.....	(35)
三、立体异构体的数目及推算.....	(40)
四、不对称合成.....	(45)
五、构象分析.....	(55)
六、构型与构象的测定.....	(59)
第四章 有机化学反应中的能量概念	(64)
一、自由能与有机化学反应.....	(64)
二、活化自由能与有机化学反应.....	(69)
三、有机化学反应的两类控制.....	(74)
第五章 有机化学中的稳定性原理	(79)
一、基本概念.....	(79)
二、物质的结构的稳定性分析.....	(80)
三、反应活性中间体的稳定性分析.....	(82)
第六章 有机化学反应的热化学及动力学问题	(90)
一、热化学计算方法.....	(90)
二、生成热在有机化学中的应用.....	(94)
三、动力学与反应历程.....	(98)
四、动力学同位素效应.....	(105)
第七章 有机化合物的分子结构与反应性能的定量规律	(110)
一、Hammett 方程.....	(110)
二、Hammett 方程的推广应用.....	(115)
三、Taft 方程.....	(119)

四、Hammett-Brown 方程	(123)
五、Grunwald-Winstein 方程	(125)
六、Swain 方程及其它	(127)
第八章 有机化学中的酸碱理论	(132)
一、基本概念	(132)
二、酸度的测量——酸度函数	(134)
三、极强酸和极弱酸	(139)
四、影响分子酸碱强度的因素	(142)
五、软硬酸碱理论概念及其应用	(147)
六、软硬酸碱的定量标度	(152)
第九章 有机化学中的溶剂效应	(154)
一、溶剂的分类、重要属性及其量度方法	(154)
二、溶剂化作用	(158)
三、溶剂对反应平衡和反应速率的影响	(162)
第十章 碳阳离子	(169)
一、碳阳离子的形成	(169)
二、碳阳离子的反应	(175)
三、碳阳离子的重排	(178)
四、碳阳离子上反应的立体化学问题	(182)
第十一章 碳阴离子	(187)
一、碳阴离子的形成	(187)
二、碳阴离子的反应	(189)
三、碳阴离子与互变异构	(195)
第十二章 自由基	(201)
一、概述	(201)
二、自由基的形成	(203)
三、自由基的反应	(205)
四、双基及离子基	(213)
第十三章 其它反应中间体	(218)
一、碳烯(卡宾)	(218)
二、氮烯(氮宾、乃春)	(227)
三、苯炔	(233)
四、缺电子氧	(236)
第十四章 有机光化学反应	(240)
一、基本概念	(240)
二、有机光化学反应	(244)
三、有机光化学反应的测定	(250)
附录1. 常用元素的电负性	(253)
附录2. 常用元素的非极性共价半径及离子性校正系数	(253)

附录3. 某些有机化合物的键能及总能量.....	(253)
附录4. 某些有机基团的重组能.....	(254)
附录5. 碳氢基团的生成热和熵.....	(255)
附录6. 含氧基团的生成热和熵.....	(256)
附录7. 含氮基团的生成热和熵.....	(258)
附录8. 含卤基团的生成热和熵.....	(259)
附录9. 含硫基团的生成热和熵.....	(261)
附录10. Hammett 取代基常数.....	(262)
附录11. 其它取代基常数.....	(263)
附录12. 有机化合物的酸度.....	(264)
附录13. 各类常用溶剂的物理常数.....	(266)
附录14. 常用溶剂的极性量度.....	(267)
附录15. 各种光波的能量参数.....	(269)
附录16. 一些通用光敏剂的三线态能级.....	(269)
主要参考书目	(270)

第一章 绪 论

一、课程名称及内容体系

(一) 课程名称

长时期来,对“高等有机化学”(Advanced Organic Chemistry)、“物理有机化学”(Physical Organic Chemistry)与“理论有机化学”(Theoretical Organic Chemistry)三个名称是不加区别地使用着,都将其用作基础有机化学之后更进一步对有机化学的研究和学习的课程。然而,三者显然是存在差异的。“高等有机化学”可视为“物理有机化学”和“理论有机化学”的总称,而后二者在内涵、研究方法及侧重方面又是不同的。

物理有机化学是用物理和物理化学的原理和方法研究有机化学,侧重于宏观体系,是“高等有机化学”的主体部分。它的内容甚广,一般可分为结构和历程两个方面,其研究方法是需要通过实验来进行的。

理论有机化学是用数学物理的计算方法(如量子理论)研究有机化学,侧重于微观体系,可作为物理有机化学的理论基础之一,或视为“物理有机化学”的组成部分。理论有机化学主要是通过计算来进行研究工作的。

由此看来,两者有其共同之处,相互渗透,但各自又从不同角度、用不同的方法研究有机化学,相互补充,共同组成《高等有机化学》这门课程。

本课程(教材)偏重于物理有机化学的内容体系。

(二) 内容体系

物理有机化学的内容范畴,大致包括分子结构与反应历程两大部分。

1. 分子结构部分

(1) 有机化合物的价键理论、电子结构及立体结构。

(2) 分子结构与反应性能的关系。如芳香性、酸碱性、稳定性等。

(3) 活性中间体或过渡态的结构问题,包括对已知中间体的认识进一步深化和发现新的活性中间体。

2. 反应历程部分

(1) 运用反应的能量概念阐述反应的途径及控制。

(2) 运用热化学、动力学及统计力学等方法对反应过程进行定量研究,如计算热化学参数,测定动力学参数,由这些参数可以估计反应历程。对大量有机化学反应的速率常数、平衡常数用统计的相关分析方法进行归纳、分析,找出支配反应活性的各种基本因素。

(3) 环境因素(外因)对反应的影响,如溶剂效应。

(4) 根据反应中间体或过渡态将有机化学反应本质地归纳分类,这是研究反应历程的核心问题。正是由于对一系列反应中间体或过渡态的阐明,才使有机化学从本世纪初的无条理、混乱状态发展成为目前相当系统、相当成熟的一门现代科学。通过反应中间体或过渡态的研究无疑可以使数量众多的有机化学反应进一步系统化、规律化和精细化,也有利于今后的

深入研究和发展的。

不言而喻,上述二个部分,前者是基础,后者是应用,但二者又是不可分割、密切结合的,所以研究和学习时要将这二部分有机地联系起来,辩证地统一起来。

二、近代物理有机化学的进展^①

物理有机化学是在有机合成、有机分析等实践的基础上发展起来的,而在研究方法和手段上又依赖于近代新技术的发展。因此,本世纪以来,随着物理学、物理化学、数学等学科的进展,物理有机化学逐步形成,且趋于日益完善与严谨。现将本世纪以来,物理有机化学发展过程中的重大成果扼要叙述如下,虽非全面,从中或许可以发现一些线索。

本世纪 20 年代,开始将物理学中的电子理论引用到有机化学中,形成了经典的价键理论和近代结构学说(Lewis、Bohr、Schrodinger 等)。

30 年代,Robinson、Ingold 等在此基础上提出诱导效应、共轭效应的概念,以及 Pauling 等提出了共振论,形成较系统的定性理论。

40 年代,提出和发展了空间效应的概念,揭示了取代基通过空间的相互作用对有机分子反应性能的影响。至 50 年代,随着构象分析的发展,形成有系统的学说,相继引用近代物理方法,对有机分子的拓扑形态及其能量进行测定,使构象分析由定性至定量方向发展。

60 年代初期,Pearson 从研究络合物的稳定度开始,把 Lewis 酸碱分为软硬两类,提出软硬酸碱理论。

60 年代中期,在数十年大量有机合成和反应规律研究的基础上,Woodward、Hoffmann 提出分子轨道对称守恒原理,进而加速了有机结构理论和有机合成的发展。

70 年代初,我国化学家蒋明谦等,基于 40 年代 Hammett 的线性自由能规律,揭示了有机基团的诱导效应指数与化学活性形成相互连贯的直线关系;系统总结了分子结构与物理化学性能的关系,揭示了共轭多烯电子光谱的同系线性规律,以及分子轨道能级与相关性能的同系线性规律,在结构与性能关系的研究中迈进了一大步,获我国第二次国家自然科学奖二等奖(1982)。

70 年代至 80 年代初,Herndon 等将分子轨道法和价键法相结合,提出结构共振论,初步解决了 30 年代 Pauling 的共振论不能定量化的问题,使经典共振论获得新的进展。

70 年代中期开始,我国化学家唐敖庆、江元生等人经系统研究,提出了一系列新的数学技巧和模型方法,使分子轨道图形理论方法这一量子化学形式体系可表述为分子图形的推理形式,深化了对化学拓扑规律的认识,被国际上誉为“中国学派”和“J(江)T(唐)H(霍夫曼)方案”,荣获我国第三次国家自然科学奖一等奖(1989)。

综上所述,几十年来的发展趋势,可将近代有机化学的发展概括为四个方向:

1. 由经验性科学至理论性科学发展。
2. 由定性至定量方向发展。
3. 由宏观至微观方向发展。
4. 由单学科至综合性学科方向交叉发展。

当前,物理有机化学发展的两个前沿阵地是:

^①详见袁履冰文:“近代有机化学发展概况”《数理化信息(一)》,p 51~61,辽宁教育出版社,1985年。

1. 将有机化学和生物化学结合起来, 如研究生命的科学。

2. 将有机化学和物理学及数学等结合起来, 以近代物理技术解决有机化学问题, 利用物理学、数学等理论深化有机化学的研究。

物理有机化学研究的目的是掌握有机分子结构的内在本质、反应过程发生的变化、反应条件的影响等,那么,近代物理有机化学发展的核心问题就主要是详细了解和预测有机化学反应的实质。半个多世纪以来,大量的工作主要集中在活性中间体及过渡态的阐明上,诸如:

1. 自由基的研究曾在 40~50 年代对发展烯类聚合和合成橡胶方面作出过卓越贡献。近年来,通过电子自旋共振谱(esr)方法,已有可能对自由基进行直接观察,并发现了离子基这一新的中间体,它们在合成上的应用正在显著扩大。

2. 双自由基是在脂环化合物的热反应和光化学反应中发现的活性中间体, 它们和周环反应等的研究融合在一起, 可以使某些反应的化学行为和立体化学行为得到合理的解释。

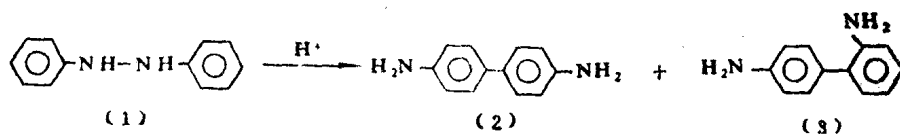
3. 碳阳离子的研究曾对一系列重要的化工生产过程提供了理论依据, 如石油精炼、烯烃聚合、芳香族化合物的亲电取代等等。近年来, 在碳阳离子的研究及应用中, 解决了不少令人瞩目的课题, 如碳阳离子在生物合成中的作用、不饱和离子的性质研究、超强酸介质中稳定离子的特性等等。

4. 碳阴离子和 Ylide (叶立德) 方面, 碳阴离子是最早得到识别的一类活性中间体, 它们在有机合成中的重要性已越来越为人们所认识。近年来, 实用碳阴离子研究中的新进展是相转移催化技术。这一新技术, 使某些高度活泼的碳阴离子反应, 能在一部分含水体系中进行。与碳阴离子密切相关的是 Ylide 中间体的研究, 包括硫、磷、氮、硒等 Ylide, 对有机化学理论来说, 这还是一块开拓不久的生荒地。如关于 Ylide 的结构与其稳定性及反应方式之间的关系, 还有许多值得研究的课题。

5. 碳烯、氮烯和苯炔的研究是 50 年代以后的事情。碳烯是一种二价碳中间体，具有极高的内能，因此有可能进行一些不寻常的反应。氮烯则是一种一价氮的中间体，对它们的了解目前更为不足。

6. 除此之外, 一些新的、更为活泼的反应中间体也在不断被发掘出来, 如一价碳的碳炔、配位不饱和的金属有机物、环氧乙烷、自由碳、自由金属、自由电子等等, 有的已包含在反应之中, 有的可能在不远的将来被制备出来; 有的反应中间体还往往有不同的电子组态, 如单线态、三线态等。这些反应中间体的阐明, 将对有机化学的理论和生产实践产生难以估量的作用。

与此同时,许多早为人们熟知的有机反应,随着研究的深入,也不断有新的发现,使一些老问题焕发新的生命力。例如,联苯胺重排反应早在 1903 年就开始研究,但是近 80 年来还是没有解决它的根本问题,虽有大量的动力学数据,但仍不能说明它的历程类型和过渡态的结构问题,即

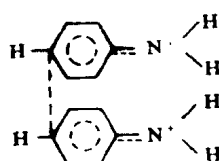


主要产物(2),究竟形成于协同反应(过渡态(4))还是分步反应(过渡态(5))?

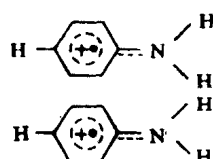
现在测出 ^{15}N 、 ^{13}C 、D 等几种同位素效应后,才知道这个重排涉及两种反应类型:

(2) 是通过协同历程生成的,而产物 (3) 则是通过分步历程形成的。

又如, Bohme 在 1981 年报导了在气相中关于 $\text{HO}^- + \text{CH}_3\text{Br}$ 的亲核取代反应的新发现^①,他观察了溶剂化分子 (H_2O) 的数目对 HO^- 的亲核性的影响:



(4)



(5)

	$k/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
HO^-	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-9}$
$\text{HO}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(6.3 \pm 2.5) \times 10^{-10}$
$\text{HO}^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	$(2 \pm 1) \times 10^{-12}$
$\text{HO}^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	$< 2 \times 10^{-13}$
$\text{HO}^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$	2.3×10^{-25}

结果表明,一个赤裸的 HO^- 的活性比它在水溶液中大 16 个数量级!即使只有一个水分子在旁,也能够使它的活性减少好几倍。

三、物理有机化学的重要意义

物理有机化学是一门涉及物理学、物理化学、结构化学、量子化学、波谱学、数理统计以及有机化学等的交叉性学科,包括各种理论计算和实际应用,解决复杂的结构问题以及反应历程等问题。通过物理有机化学的学习和研究,不仅可以深入了解有机反应的本质,而且可以把浩如烟海的有机反应综合化、条理化,压缩成简洁、清晰的图象,进而开辟和发展新反应、新学科。可以这样说:“没有物理有机化学,就没有近代的有机合成化学、分子生物学、高分子化学等等。”凡现代的第一流有机化学家(无论是搞理论有机还是搞有机合成的),无一不精通物理有机化学,甚至不少是第一流的物理有机化学家。

概括说来:

1. 物理有机化学是许多重要学科、新兴学科的主要基础之一,如分子生物学、仿生化学、高分子化学等等。

2. 物理有机化学直接支持了有关的工业本身的发展,为许多重要的化工生产过程提供了理论依据。如果没有物理有机的概念、理论的指导以及整个有机化学的发展,这些工业都将成为无源之水、无本之木。

3. 物理有机化学与下列这些领域的交盖区是前沿,是特别活跃的:物理化学,特别是各种谱学或其他新技术;理论化学;生物化学;金属有机化学等等。可以这样认为,有些领域中的某些根本问题,如生物化学和金属有机化学等领域,只有物理有机化学家们走进后才有可能得到解决。

鉴于上述意义,数十年来,物理有机化学一直是国外大学的主修课程之一。

^①参见 J. Amer. Chem. Soc. 1981.

第二章 有机化合物的电子结构理论

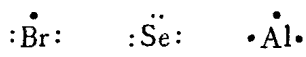
人们对物质结构的认识，在很大程度上依靠模型：电子模型、原子模型、分子模型等。为了详细描述微观化学键，需要用较为抽象的数学物理方法来建立模型。在有机化合物的结构中，其化学键主要是以共价键的形式存在，基本上用“电子配对”和“分子轨道”两种模型来描述。

一、Lewis 结构——电子配对法

Lewis 结构是有机化学中常用的、最简单的成键模型。简单地说，它基于以下的概念：离子键的成键能力来自相反电荷的静电引力；共价键的结合力则来自原子间电子对的共享。

(一) 原子及其价电子的标志

Lewis 结构的起点是原子和共价电子。用元素符号表示原子实(Atomic Core)——即核和内层电子。原子实所带的正电荷数目等于价电子数。此正电荷称为原子实电荷。第三周期以后的元素的 d 电子包括在其原子实内。价电子明确标在元素符号(原子实)外，例如：



增加或减少电子，则形成离子。离子的电荷由下式算得：

离子电荷 = 原子实电荷 - 元素符号外明确写出的电子数

例如 $\cdot\ddot{\text{Br}}\cdot$ 离子电荷 = $7 - 8 = -1$

Al^{3+} 离子电荷 = $3 - 0 = +3$

如果一个离子含有两个或两个以上相互连结的共价键，则总电荷数必须等于总的原子实电荷减去共享和未共享的电子总数。例如

HO^- 总电荷数 = $(1 + 6) - 8 = -1$

CH_3^+ 总电荷数 = $(3 + 4) - 6 = +1$

(二) 价层占有度与形式电荷

为了正确写出 Lewis 结构式，还要明确以下两个概念。

1. 价层占有度 (Valence Shell Occupancy)

与每个原子紧相邻的总电子数为其价层占有度，它等于该原子外层未共享电子总数及该原子各键上成键电子总数之和。氢原子的价层占有度 ≤ 2 ，第二周期原子的价层占有度 ≤ 8 ，第三周期原子的价层占有度 $\leq 10, 12$ 。

2. 形式电荷 (Formal Charge)

形式电荷 = 原子实电荷 - 电子主权数

所有未共享电子数和成键电子的半数之和称为该原子的电子主权数 (Electron Ownership)。

例如, 在 HO^- 中:

H 的形式电荷 $= 1 - 1 = 0$

O 的形式电荷 $= 6 - 7 = -1$

在 $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{BH}_3$ 中:

H 的形式电荷 $= 1 - 1 = 0$

N 的形式电荷 $= 5 - 4 = +1$

B 的形式电荷 $= 3 - 4 = -1$

形式电荷如同一本电子“账册”那样有用, 可以粗略地指示出分子(或离子)中电荷分布的情况。在一个结构式中, 形式电荷的代数和必等于该结构的总电荷。

(三) Lewis 结构式的书写程序

1. 计算出各原子所贡献的价电子总数, 若处理的对象是正负离子, 则分别加减相应的数值;

2. 写出各原子实符号, 并填入由上步计算所得的电子数。填入时应符合各原子的价层占有度;

3. 在不违反上述步骤的原则下, 尽量使结构式中的价键数目最多, 未共享电子数为最少;

4. 计算出每一原子的形式电荷, 并标明其电荷分布情况。

例 写出 NO_2 的 Lewis 结构式。

1) 价电子数 $= 5 + 6 \times 2 = 17$

2) $:\ddot{\text{O}} = \overset{+}{\text{N}} - \ddot{\text{O}}:$ (如写成: $\ddot{\text{O}} = \overset{+}{\text{N}} = \ddot{\text{O}}:$, 将使 N 的价层占有度为 9)

3) 形式电荷:

左侧的 O $= 6 - 6 = 0$

右侧的 O $= 6 - 7 = -1$

N $= 5 - 4 = +1$

所以 NO_2 的 Lewis 结构式为 $:\ddot{\text{O}} = \overset{+}{\text{N}} - \ddot{\text{O}}:^-$

(四) 结构的几何形状

通过写出正确的 Lewis 结构式, 不仅可以粗略地知道其电子分布情况, 而且能够大致了解该结构的几何形状。

若将每对未共享电子算作一个组 (group), 每个键 (不论是单键或重键) 也都算作一个组, 则分子(或离子)中的电子组数就等于原子的未共享电子对数目加上键接在这一原子上的其它原子数目。根据电子互斥原理, 可以得出以下推论:

电子组数为 2, 几何形状呈直线型;

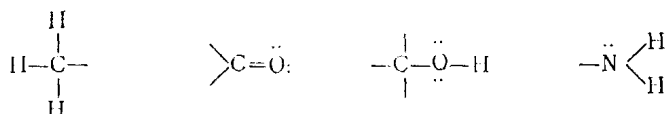
电子组数为 3, 几何形状呈平面三角形;

电子组数为 4, 几何形状呈四面体型。

但是, 对于共轭体系的有机化合物, 情况比较复杂, 如苯酚, 因氧上有一对 p 电子与苯环共轭, 所以实际上氧的电子组数为 3, 故呈平面三角形。

因为 Lewis 结构式表达了其性质的某些必要信息, 因此被普遍地使用着。例如, 组成

有机分子的各种基团:



熟练后往往可以省写未共享电子对。

不同分子的主要特征作为初步的近似来说往往是不变的,故从一个化合物的 Lewis 结构式就可以了解其大致的化学性质的概貌。当然,对一些复杂的结构,如共轭体系分子等, Lewis 结构模型就嫌粗糙而简单了,因此,出现了价键法的延伸——共振结构的模型。

思考与练习

1. 写出下列化合物的可能的 Lewis 结构式:

- (1) CH_3N (2) CH_3N_3
 (3) CH_3NO_2 (4) $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$
 (5) $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}$

2. 写出下列基团的完整的结构式:

- (1) $-\text{NO}$ (2) $>\text{C}=\text{N}-$
 (3) $>\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ (4) $>\text{NO}$
 (5) $>\text{N}-\text{OH}$

3. 说明下列基团或化合物的几何形状:

- (1) $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$ (2) $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{OR} \\ || \\ \text{O} \end{array}$
 (3) $-\text{NO}_2$ (4) $>\text{C}=\text{N}-\text{H}$
 (5) CH_3CN

二、键参数的计算

有机化合物分子中的共价键有一些重要的属性,如键长、键角、键能等等,根据这些属性,可以进一步了解化合物的结构和性质。

(一) 杂化指数

在形成分子过程中,原子中能级相近的几个原子轨道可以相互混合,从而形成新的成键原子轨道,即杂化轨道。用线性组合进行数学处理,其数学表达式为:

$$\phi_k = \sum_{i=1}^n C_{ki} \phi_i$$

式中, ϕ_k 为杂化轨道, ϕ_i 为参与杂化的原子轨道, C_{ki} 为参与杂化的原子轨道的组合系数。

现将碳原子的 s 、 p 轨道杂化,写出四个 sp 杂化轨道,每一个杂化轨道 ψ 可以写成是 s 、 p_x 、 p_y 、 p_z 诸原子轨道的贡献总和:

$$\psi_1 = C_{11}s + C_{12}p_x + C_{13}p_y + C_{14}p_z$$

$$\psi_2 = C_{21}s + C_{22}p_x + C_{23}p_y + C_{24}p_z$$

$$\psi_3 = C_{31}s + C_{32}p_x + C_{33}p_y + C_{34}p_z$$

$$\psi_4 = C_{41}s + C_{42}p_x + C_{43}p_y + C_{44}p_z$$

根据正交、归一化原则:

$$\int \phi_i^2 d\tau = 1, \quad \int \phi_i \phi_j d\tau = 0 \quad (i \neq j)$$

$$\sum_{k=1}^m C_{ki}^2 = C_{1i}^2 + C_{2i}^2 + \cdots + C_{mi}^2 = 1$$

亦可用简单的图示方法表示上述杂化轨道方程组。因为 s 轨道是球形对称的, 故杂化轨道的方向完全是由 p_x 、 p_y 、 p_z 的相对贡献 (即其向量和) 所决定, 如图 2-1。

η 为新轨道 (杂化轨道) 函数。

$$\eta = \sin\theta\cos\phi p_x + \sin\theta\sin\phi p_y + \cos\theta p_z$$

假设某一 s - p 杂化轨道的形式为 sp^m , 即 s 轨道和 p 轨道组成比为 $1:m$, 则 m 称为轨道的杂化指数。于是得归一化的 sp^m 杂化轨道一般表示式:

$$\begin{aligned} \psi &= \sqrt{\frac{1}{1+m}}s + \sqrt{\frac{m}{1+m}}\eta \\ &= \sqrt{\frac{1}{1+m}}s + \sqrt{\frac{m}{1+m}}(\sin\theta\cos\phi p_x \\ &\quad + \sin\theta\sin\phi p_y + \cos\theta p_z) \end{aligned}$$

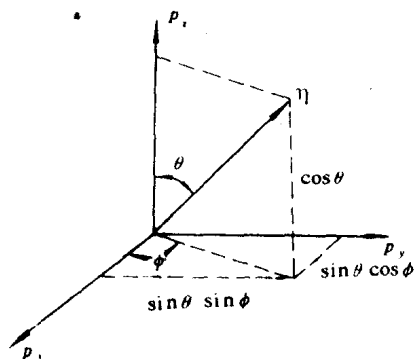


图 2-1

用简单的因子 $\sqrt{1/(1+m)}$ 和 $\sqrt{m/(1+m)}$ 表示 s 和 p 原子轨道对杂化轨道的贡献, 例如, sp^3 杂化 ($m=3$), 具有以下轨道函数:

$$\sqrt{\frac{1}{4}}s + \sqrt{\frac{3}{4}}(\sin\theta\cos\phi p_x + \sin\theta\sin\phi p_y + \cos\theta p_z)$$

又因 $\sum_{k=1}^m C_{ki}^2 = C_{1i}^2 + C_{2i}^2 + \cdots + C_{mi}^2 = 1$, 所以

若 $C_{1i}^2 = C_{2i}^2 = \cdots = C_{mi}^2 = 1/m$, 则为等性杂化;

若 $C_{ki}^2 \neq 1/m$, 则为不等性杂化。

根据 s - p 杂化轨道表示式, 可推算杂化轨道指数 m 和两杂化轨道间夹角 α 之间的关系。

因为

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{1}{1+m_1}}s + \sqrt{\frac{m_1}{1+m_1}}(\sin\theta_1\cos\phi_1 p_x + \sin\theta_1\sin\phi_1 p_y + \cos\theta_1 p_z)$$

$$\psi_2 = \sqrt{\frac{1}{1+m_2}}s + \sqrt{\frac{m_2}{1+m_2}}(\sin\theta_2\cos\phi_2 p_x + \sin\theta_2\sin\phi_2 p_y + \cos\theta_2 p_z)$$

$$\cos\alpha = \sin\theta_1 \cos\phi_1 \sin\theta_2 \cos\phi_2 + \sin\theta_1 \sin\phi_1 \sin\theta_2 \sin\phi_2 + \cos\theta_1 \cos\theta_2$$

所以
$$\psi_1 \psi_2 = \sqrt{\frac{1}{1+m_1}} \sqrt{\frac{1}{1+m_2}} + \sqrt{\frac{m_1}{1+m_1}} \sqrt{\frac{m_2}{1+m_2}} (\cos\alpha) = 0$$

简化之
$$\cos\alpha = -\frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}}$$

若 $m_1 = m_2 = m$, 则
$$\cos\alpha = -\frac{1}{m}$$

例 已知: 键角 $\alpha = 105^\circ$, 求 m 及 s 、 p 在杂化轨道中所占的百分数。

解: 因为
$$\cos\alpha = -\frac{1}{m}$$

所以
$$\frac{1}{m} = -\cos 105^\circ = 0.259$$

即
$$m = 3.86$$

因此, 杂化轨道为 $sp^{3.86}$

$$s \text{ 成分} = \frac{1}{1+3.86} \times 100\% = 20.6\%$$

$$p \text{ 成分} = \frac{3.86}{1+3.86} \times 100\% = 79.4\%$$

(二) 弯曲键的概念和键长的计算

重键在有机化合物中较为普遍, 可以发生多种重要的反应。早在 30 年代, Pauling 就提出过弯曲键的概念 (又称“香蕉键”)。他认为乙烯中的双键是由两个弯曲的单键所构成。50 年代, Pauling 又重申这个观点, 并在环丙烷类化合物中所体现。基于这一概念, Prentice、Hall 提出了烯类、炔类化合物分子中的重键, 可用简单的弯曲键模型, 由碳碳单键直接计算的方法。

在计算重键键长时, 假定重键中的每一个参与键均可表示为一个恒定的弧, 在长度上它等于单键, 如 C—C 单键为 154pm。

例 已知乙烯的 $\angle HCH = 116.2^\circ$, $r_1 = 154\text{pm}$, 求 m 及碳碳双键的键长 (r_2)。

解 乙烯的弯曲模型如图 2-2。

设 C—H 的杂化轨道为 sp^{m_1} , C=C 的杂化轨道为 sp^{m_2} , 已知 $\angle HCH = 116.2^\circ$, 则

$$\cos 116.2^\circ = -\frac{1}{m_1}, m_1 = 2.26$$

$$s_1\% = \frac{1}{1+2.26} \times 100\% = 30.6\%$$

$$p_1\% = \frac{2.26}{1+2.26} \times 100\% = 69.4\%$$

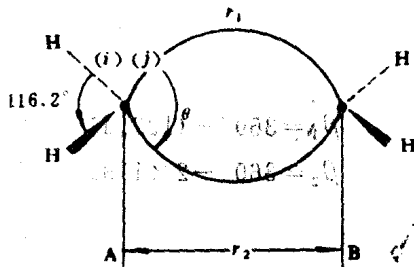


图 2-2

因为四个键的所有 s 成分是 100%，这里是二个 C—H 键，因此，各个弯曲键贡献给双键的 s 成分必为：

$$s_j\% = \frac{100 - 2 \times 30.6}{2} \times 100\% = 19.8\%$$

相应的 $m_j = 4.15$ 。弯曲键间的夹角 θ 为：

$$\cos\theta = -\frac{1}{4.15} = -0.2402$$

所以

$$\theta = 103.9^\circ$$

根据几何图形计算：

$$\frac{2\pi a}{360^\circ} = \frac{r_1}{103.9^\circ}$$

$$r_2 = AB = \frac{360^\circ}{\pi} \times \frac{r_1}{103.9^\circ} \times \sin \frac{103.9^\circ}{2} = 133.7 \text{ pm (实测值 } 133.7 \pm 0.2 \text{ pm)}$$

同理，可以算出 $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ ($\angle\text{FCF}=112.4^\circ$) 的双键键长为 132.7pm，乙炔的参键键长为 118.1pm，均与实测值符合。

以上的原理，不仅适用于普通的碳碳重键，根据编者的推论①，也可用于累积双键、共轭双键及羰基等其它重键。

例 根据 1, 3-丁二烯的某些键参数，见图 2-3(a)：

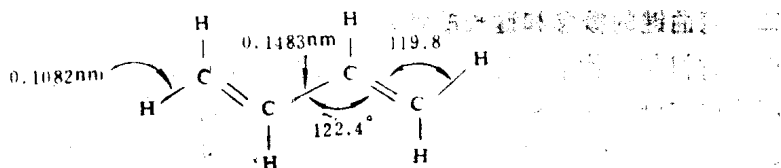


图 2-3(a)

计算有关的杂化指数及碳碳重键的键长。

根据弯曲键模型如图 2-3(b)：

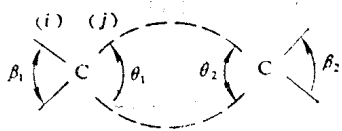


图 2-3(b)

$$\beta_1 = 360^\circ - (122.4^\circ + 119.8^\circ) = 117.8^\circ$$

$$\beta_2 = 360^\circ - 2 \times 119.8^\circ = 120.4^\circ$$

$$\cos\beta_1 = -\frac{1}{m_i}, \quad \cos\theta_1 = -\frac{1}{m_j}$$

①参见袁履冰文，《辽宁师大学报》自然科学版，1984 年第 2 期。