

# 高等有机化学

王冰 主编  
宋伟新 副主编

哈尔滨地图出版社

# 高等有机化学

GAODENG YOUJI HUAXUE

主 编 王 冰

副主编 宋伟新

哈尔滨地图出版社

· 哈尔滨 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

高等有机化学/王冰主编.—哈尔滨: 哈尔滨地图出版社, 2006.9

ISBN 7-80717-461-7

I. 高... II. 王... III. 有机化学—高等学校—教材 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 111579 号

哈尔滨地图出版社出版发行

(地址: 哈尔滨市南岗区测绘路 2 号 邮政编码: 150086)

黑龙江省地质测绘印制中心印刷厂印刷

开本: 787 mm×1 092mm 1/16 印张: 9.5 字数: 225 千字

2006 年 9 月第 1 版 2006 年 9 月第 1 次印刷

印数: 1~1 000 定价: 18.00 元

# 前 言

21 世纪, 是世界科技更加迅猛发展和激烈竞争的世纪。在科学技术高速发展的今天, 有机化学仍是一门十分重要的学科, 因为它将越来越渗入生物、材料、环保、卫生、农业、交通等领域, 得到了广泛的应用。

邓小平同志关于“教育要三个面向”的指示是指导教育改革的重要方针, 也是编写教材的指南。编者在深入研究近年来国内外的有机化学教材和总结教学实践经验的基础上, 编写了这本书。

编写指导思想, 总的说来, 与过去教材相比, 篇幅要减少, 内容则要有所创新。具体说来, 应体现以下四点:

- (1) 起点提高, 注重基础;
- (2) 强化官能团构效规律;
- (3) 突出教材的应用性和实践性;
- (4) 适当介绍学科前沿技术。

尽管我们力图贯彻上述得到国内外有关专家教授及同行们认可的编写指导思想, 但是由于我们水平所限, 在编写过程中深感力不从心。希望本书出版问世以后, 能得到来自各方面的批评指正, 我们将在今后的教学实践中不断修改, 争取形成一套能反映当代国内外科学先进水平、具有中国特色的高质量教材。

编 者

2006 年 8 月

# 目 录

1 结构和性质.....	1
1.1 结构的概念和经典结构理论.....	1
1.2 碳价键的四面体结构.....	3
1.3 电子结构——八隅学说.....	4
1.4 原子轨道.....	6
1.5 价键理论——电子配对原理.....	9
1.6 分子轨道理论.....	11
1.7 共价键的极性、电负性和电子位移.....	15
1.8 分子的极性、偶极矩.....	17
1.9 键长、键角、键能.....	18
1.10 分子间作用力.....	21
1.11 电子效应和空间效应.....	25
1.12 酸碱理论.....	27
2 芳香性.....	32
2.1 苯的性质和结构问题.....	32
2.2 芳香性的概念、休克尔规则.....	37
2.3 非苯单环芳香体系.....	40
2.4 稠环和多环芳香化合物.....	45
2.5 杂环芳香系.....	46
2.6 非芳香结构、同芳香结构和反芳香结构.....	48
3 化学反应总论.....	51
3.1 有机反应的分类.....	51
3.2 热力学对化学反应的研究.....	53
3.3 化学动力学.....	54
3.4 反应速度理论.....	56
3.5 活化中间体.....	58
3.6 催化剂和溶剂.....	60
3.7 动力学控制的反应和热力学控制的反应.....	62
3.8 确定有机反应历程的方法.....	63
4 饱和碳原子上的亲核取代反应.....	67

4.1	亲核取代反应 .....	67
4.2	亲核取代反应的历程 .....	67
4.3	影响亲核取代反应速度的因素 .....	69
4.4	亲核取代反应的立体化学 .....	75
4.5	亲核取代反应的“离子对—溶剂化”学说 .....	82
4.6	亲核取代反应在合成上的应用 .....	83
<b>5</b>	<b>碳碳重键的加成反应 .....</b>	<b>86</b>
5.1	烯烃和无机酸及水的加成反应 .....	86
5.2	烯烃和卤素的加成 .....	89
5.3	共轭烯烃的加成反应 .....	94
5.4	烯烃的自由基加成反应 .....	96
5.5	碳碳重键上的亲核加成 .....	98
5.6	其他加成反应 .....	100
<b>6</b>	<b>碳氧双键的加成反应 .....</b>	<b>106</b>
6.1	羰基和亲核试剂加成的反应历程 .....	106
6.2	和羰基相连的原子团对羰基反应性能的影响 .....	107
6.3	羰基加成反应的定向问题 .....	109
6.4	和含氧亲核试剂加成 .....	111
6.5	和含氮亲核试剂的加成 .....	112
6.6	和含碳的亲核试剂反应 .....	114
6.7	酯的水解的有关反应 .....	120
<b>7</b>	<b>自由基反应 .....</b>	<b>126</b>
7.1	自由基的产生和活性 .....	126
7.2	自由基的取代反应 .....	128
7.3	自由基加成反应 .....	135
7.4	分子内的自由基反应 .....	139
7.5	自由基碎裂反应 .....	142
7.6	电子转移反应 .....	143

# 1 结构和性质

有机化学是碳化合物的化学。碳化合物的数量非常多，而且它们的分子可以很大、很复杂。含有几千个原子的有机物是已知的，而且即使在一些较小的分子中，原子的排列也可以是非常复杂的。有机化学的重要问题之一就是探明原子在分子中是如何排列的和电子在分子中是如何分布的，也就是确定碳化合物的分子结构。

## 1.1 结构的观念和经典结构理论

19世纪50年代，人们积累了相当数量的有机化合物实验事实和数据。这些有机物有从自然界分离得到的，也有经过化学反应从其他有机物转化得到的。李比息（Liebig）和杜马（Dumas）等人创造了元素分析方法，阿弗加德罗（Avogadro）、杜马等人的测定分子量的方法，使许多有机物的分子式确定下来。但和无机物不同，确定分子式和分子量后，对于一个有机分子的认识并没有完全解决。因为，往往好几个有机物都具有相同的分子式，而它们的物理、化学性质却很不相同。著名的例子有：符合分子式  $C_2H_6O$  的化合物有两个，一个是“酒精”，另一个是合成的“二甲醚”，它们具有不同的物理特征和化学行为；从葡萄酒残渣酒石分离的酒石酸使平面偏振光右旋，而另一分子式相同的葡萄糖却不显旋光性，它们的晶形和熔点也不相同。这种现象称为同分异构现象。后来发现同分异构体的不同是由于分子中各个原子结合的不同而产生的。这种不同的结合叫做“结构”。自从发现同分异构现象后，有机化学即面临一个重要而困难的问题——如何测定有机物的结构。

有机化学的结构问题得不到解决，那它就只不过是一些支离破碎的、彼此无关的材料积累，就不称其为科学。人们经过不断的探索和思考，从19世纪中叶到现在，总算对有机物的结构有了较为明确的认识。

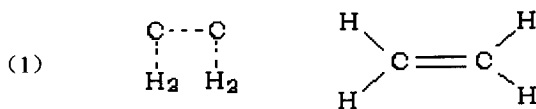
### 1.1.1 凯库勒（A. Kekule）和古柏（A. Couper）的两个重要基本原则

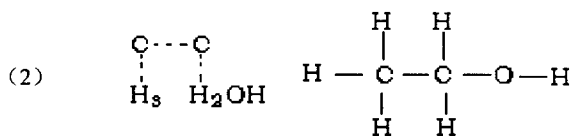
1857年凯库勒和古柏收集了丰富的资料，同时还研究了多种碳化合物后，得出下面两个极为重要的结论，也就是有机分子两个基本原则。

- (1) 碳原子是四价的。碳的四个价键是相等的。
- (2) 碳原子能够相互结合组成键或环。

这一概括构成了有机物的经典结构理论的核心。

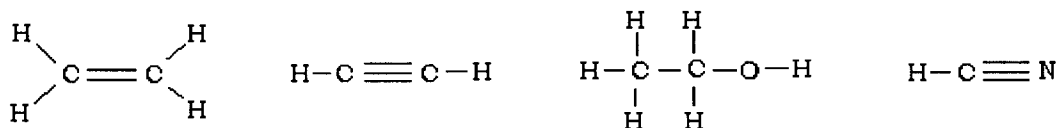
下图为凯库勒和古柏给出的乙烯（1）和乙烯（2）的结构式和沿用至今的线结构式。



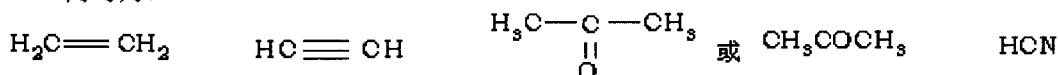


在线结构中，短线意味着原子间的结合。一根短线相当于一个价，它被称为“键”或“价键”。

在经典结构中，原子间的结合不仅可以是单价的，而且可以是多价的，即以双键或三键相结合。例如：



简写为：



显然，根据这两个原则，已经可以解决多年来认为不能解决的分子中各原子的结合问题，也阐明了当时“令人生畏”的异构现象，从而为数目繁多的有机化合物建立起一个合理的概念。

### 1.1.2 布特列洛夫的化学结构概念

凯库勒等人把分子看成是由对于多个原子结合起来的“建筑物”。原子好像是木架和砖石，不仅它们彼此联结有一定的次序，而且由它们建立的建筑物也具有一定的式样和形象。这样一个统一的总体代表着分子结构，无疑是正确的，但在当时是难以测定的。而且他们认为：当一个分子发生反应，变成另外一个化合物时，化合物的整个结构也就改变了。可以写在纸面上的那些式子只不过表示一个分子自身和其他化合物的关系（即哪一个原子或原子团因最容易和某一试剂反应，哪一个最不容易反应），因此这些式子只不过是代表该化合物的某一反应而已。一个化合物可以发生不同的反应，也应有不同的反应式，而化合物的结构（建筑物式的结构）是无法用化学反应测定的。

布特列洛夫也认为若不借助于物理方法，只靠化学反应是无法解决分子中各原子的机械位置的。但他认为可以完全不计较那些物理的原子概念，而只从一个化合物的化学性质出发解决化合物的结构。他认为（有机物）的化学性质取决于组成分子的各种元素之间的关系（即各种原子的数目和它们的结构方式）。这种关系就代表着该化合物的化学结构。

布特列洛夫的结构和凯库勒等的概念是不同的。在布氏理论中，化学结构既不是仅仅表示某一化合物反应的一种工具，也不是表示分子中各个原子的机械位置的一种图案，而是说明每一个化合物分子中各个原子的一定的化学关系。这些关系可以从化合物的化学性能推断出来。分子的性能取决于组成它的原子的性质、数量和彼此的关系。这些方面有所不同，性质上也就有所差异。可以从分子结构去了解预测它的许多化学性质；反过来，也可以从化学性质去确定分子的化学结构。由化学结构抽象出来的结构式是表示



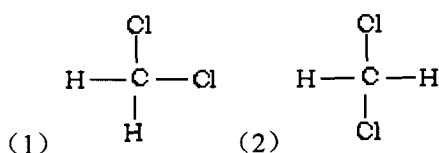
化学结构的真正理性式子。由于一个化合物只有一种结构，所以结构式也是单一的。它不仅是一个反应式，而且抽象地表示分子结构。在很长一段时间里，有机化学家即运用化学反应测定有机物的化学结构。从 20 世纪三四十年代开始，物理方法如：偶极矩、紫外、红外和核磁共振波谱图二色光谱和质谱等已成为测定结构的有力工具，使我们对结构的认识日益加深。无论化学结构，还是分子建筑物的形象，都逐渐为我们所了解。

碳为四价这一概念构成了有机结构理论的核心。今天看来“碳为四价”在化学中几乎成了常识。可是在当时从错综复杂的有机化合物中理出这个头绪，从而奠定化学结构的基础，推动有机化学进入科学的阶段，是难能可贵的。事实表明，只有在有机结构得到阐明以后，才能深刻地认识它们，并从而合成它们。有机化学的发展一再证实这一概括的正确性，诸如碳价键的四面体构型，化学键的电子结构以及分子轨道理论都只是进一步验证和丰富了这一理论而并未改变它的内容。

## 1.2 碳价键的四面体结构

原始的结构理论仅仅提出了分子中各原子的化合价，各种原子的数目和它们之间的关系。根据当时积累的材料，可以把绝大多数有机化合物纳入到一个体系内。凯库勒虽曾意识到所谓结构不仅涉及原子的种类、数目、关系等问题，而且涉及整个分子的形象问题。但是限于当时的认识和科学水平，觉得一个微小分子的立体形象是不容易解决的，也就未对分子的立体形象问题给予更多的注意。随着有机化学资料的积累，认识的逐步深入，无法用原来结构理论解释的事实逐渐增多，就必须考虑和研究分子的形象问题。这是结构理论的重要补充，也是当前各门化学研究的核心问题之一。

按照原始的结构理论，不考虑分子的立体形象，假设分子在一个平面上，那么像二氯甲烷这样的分子就应当有两个异构体。



但是实践证明，二氯甲烷只有一种，并无异构体。此外，当时还发现为数不多的有机分子（像酒石酸和葡萄糖等），它们的结构完全相同，即分子各原子的数目和彼此的关系都是相同的，但是它们是不同的化合物。面临这些问题，就不得不追问：是结构理论本身存在着问题，还是不够完备、不能概括这些新发现呢？

为了解释上述问题，1874 年范霍夫（J. h. Van't Hoff）和勒贝尔（J. A. Lebel）分别独立地指出：碳的四价在空间等同地伸向以碳为中心的正四面体的顶角，价键之间的夹角为  $109^{\circ} 28'$ 。特别是范霍夫，很具体地为碳原子做了一个正四面体的模型，如图 1.1 所示。

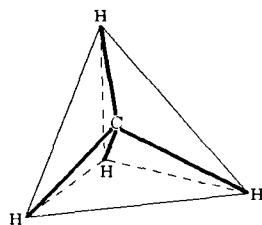


图 1.1 碳原子正四面体模型

为了易于了解分子的立体形象，现已做出了各种模型，以适应不同的要求。其中最普遍使用的是一种球棒模型。用不同颜色的小球代表不同的原子，碳原子就按正四面体  $109^{\circ} 28'$  角度打四个孔，氢氯原子就打一个孔，然后在碳原子上插入一根等长的小棒作为价键，棒的另一端与其他原子相连，这样二氯甲烷的模型如图 1.2 所示。

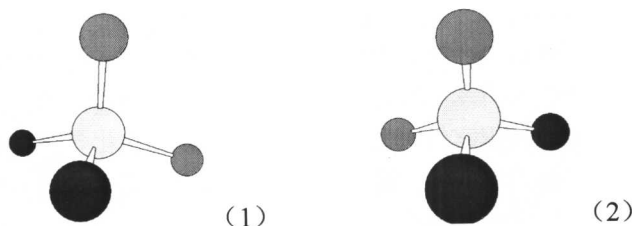


图 1.2 二氯甲烷的球棒模型

从图 1.2 不难看出，二氯甲烷只能有一种空间排列形式，我们只要把 (2) 转一转，就变成与式 (1) 相同的模型了。由于立体模型的提出，不仅说明了有机分子必须具有一定的立体形象，而且还预言了许多的新型异构体，这些异构体在几十年后才被发现。

碳原子的四面体模型完全是由有机化学的实践及推理得出的结论。它的建立成功地解释了以前不理解的现象。许多年以后，由于 X 光衍射方法的进步，准确地测定了碳原子的立体结构，完全证实了模型的正确性。

### 1.3 电子结构——八隅学说

19 世纪末，电子的发现推动了对化学键的认识的深化。原子中的电子，尤其是外层电子，是认识化学键的基础。

路易斯 (Lewis) 和柯塞尔 (Kossel) 在 1916 年分别独立地指出：

(1) 元素之间的化合过程是由未饱和的外层电子参与的，这些电子成为价电子。而内部已具备了惰性气体电子构型的各电子层加上它的原子核成为原子实。例如，氟的原子实是  $Z=9$  的氖，价电子层是由七个电子组成的 L 层。钠的原子实是  $Z=11$  的氩，价电子层是由一个电子组成的 M 层。如图 1.3 所示。

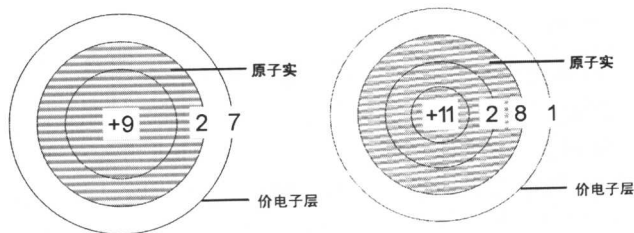


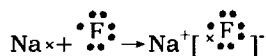
图 1.3 氟和钠的原子结构简图

表示元素的电子构型的方式之一是以元素符号代表它的原子实和在符号的周围以“·”或“×”表示一个的电子。这样 F 和 Na 的电子构型分别为：



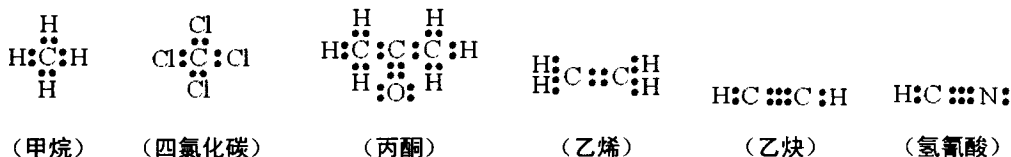
(2) 进一步的推论是：元素之间相互化合的动力来自原子具有取得惰性气体电子构型的倾向。由于惰性气体的价电子层经常是被 8 个电子充满的，因此 Lewis-Kossel 电子结构学说常被称为八隅学说。

多数的无机化合物的形成是通过原子间价电子的转移取得惰性气体的电子构型而实现的。例如：



通过价电子的转移而形成的化学键称为电价键或离子键。由电价键结合的化合物都是离子型的，它们在熔融状态有高度的导电性，具有结晶性，高熔点和往往是水溶性的。

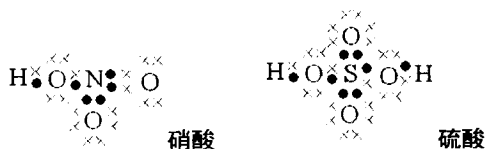
碳原子位于周期表中第二周期的中部，价电子数目为 4，它的迪埃构型不利于形成电价键，原因是过多地给出电子或过多地接受电子均将造成高度的极性而出现不稳定状态。因此，碳倾向于与其他碳原子或别种元素的原子通过价电子的共享而相互结合。这种通过电子对的共享而形成的化学键，称为共价键。如：



在共价化合物中，由于价电子的共享，各个组成原子都取得了惰性气体元素的电子构型，而且除氢以外，其他原子的价电子层都满足了 8 个电子。就整个分子来讲，由共价键组成的化合物不带电荷的，因此是非离子性的。在分子内和分子间都不存在着得以组成为巨大的有机物分子，分子量最高可达百万以上。在物理特征上，共价化合物表现为气体，低沸点液体或低沸点固体，有较高的挥发性，难溶于水，没有导电性；共价化合物往往对热不够稳定，由于碳和氢是能够燃烧的，因此有机物容易受热分解，而且在空气中是可燃的。

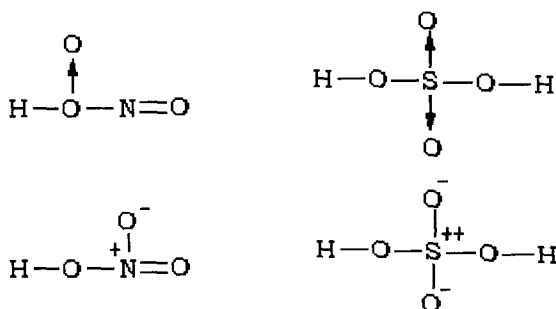
也应当指出：在共价化合物中，价电子层中未参与成键的电子对是不同于成键电子对的，它们称为未共享电子对，在共价化合物的电子效应和反应行为上起着重要作用。

另一种属于共价化合物的成键方式是由一个原子单方面提供一对电子为两个原子共享，这种键称为配位键。例如：



在结构中，配位键由两种不同的标记方式。其一是以一个短箭头表示，提供电子的一方称为给（予）体；接受电子的一方称为（接）受体，箭头由给体指向受体。另

一种仍可以以短线表示，但在“给体”上标“+”，“受体”上标“-”。如：



配位键比一般的共价键显示较高的极性，但不是离子。

八隅学说认为共价键是由共用一对的电子而形成的，反映了共价键和离子键的区别，这是一个重大的进展。但它还存在着明显的不足，不能说明电子是如何以共价形式把原子结合起来，也未能对共价键的特征（如：键长、键角以及立体构型）提供理论的解释。虽然如此，在有机反应中表示价电子的成键和数量关系时不仅需要使用它，而且在使用它的时候也有着特殊的方便。

八隅学说的不足，推动着价键理论的发展。20世纪以来，使用物理方法测定化学结构的工作有了很大的进展，使得有可能深入研究分子的构型和分子中电子的运动状态，为发展近代结构理论和价键理论铺平了道路。为了学习价键理论和分子轨道理论的方便，我们需要回忆一下原子轨道理论。

## 1.4 原子轨道

量子力学的原子轨道的概念是非常有用的概念，它是一切原子结构和分子结构量子力学的基础。掌握正确的原子轨道概念是必要的，但应强调，在轨道近似的范围内，采用不同程度的近似，我们便能得到不同的原子轨道。因此掌握原子轨道的关键，就是既弄清楚什么是客观事实，又要弄清楚采取了什么近似及所做的近似有何物理意义。

电子作为微观世界的一个基本粒子，有自己特殊的运动规律。德布罗意(L. de Broglie)提出：电子等实物微粒也和光子一样，具有微粒性和波动性。德布罗意的家丁后来为电子衍射试验所证实。1925年，薛定谔(Schrodinger)用波动方程来描述电子的运动行为。

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V)\psi$$

以拉普拉斯算符  $\nabla^2 \psi$  表示  $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$

则方程简化为  $\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E-V)\psi = 0$

应用哈密顿算符  $H \equiv -\frac{h^2}{8\pi^2m}\nabla^2 + V$

把薛定谔方程简化为  $H\psi = E\psi$

薛定谔方程是电子、原子、分子等实物微粒运动所服从的方程。方程中  $E$  代表微粒的能量，算符  $H$  则代表能量与势能两者加起来的算符。这个方程的含义是运动着的微粒是波动性与微粒性矛盾的统一体；在左边有微粒的动能与势能的算符，右边则为微粒的能量， $\psi$  则为微粒运动状态的函数——波函数，俗称轨道。电子在一定的区域被核吸引着的运动状态可用波函数  $\psi$  来描述。单个电子的波函数也就称为这个电子的轨道。

量子力学的一个重要原则，就是不可能一个电子的位置和能量同时准确地测量出来（测不准原理），这是一个由于电子同时具有质量和波性的双重性质所决定的。因此我们只能知道电子在核外某一位置出现或具有某种速度的几率。波恩（M. Born）首

先提出：波函数的绝对平方值  $|\psi|^2$  表示在原子核小体

积内电子出现的几率。 $|\psi|^2$  越大，在小体积内出现的几率也越大。由于在核外空间发现电子的几率是 100%，

$|\psi|^2$  对空间坐标的积分应为 1，即  $\int |\psi|^2 d\tau = 1$ 。通常

我们将电子出现的几率（即  $|\psi|^2 d\tau$ ）比作电子云。如

果我们用点子的密度表示电子云的密度使单位体积内点子的多少与  $|\psi|^2$  成正比，画在纸面上就得到电子云密度分布图。

电子云的另一个方便的表示方法是界面线。即用界面画出一个区域，电子在这个区域内出现的几率很大（如占 90% 或 95% 等）在这个区域以外则很小。如 1s 轨道是以原子核为中心的球面，2s、3s 电子轨道三界面图也都球形，界面的大小为：1s < 2s < 3s。这一规律也使用于 p 轨道。

2p 轨道有三个能量相同的  $p_x$ 、 $p_y$ 、 $p_z$  轨道彼此相互垂直，分别在 x、y、z 轴上，呈哑铃形的立体形状，由两瓣组成，原子核在两瓣中间，一般能量比 2s 轨道高。

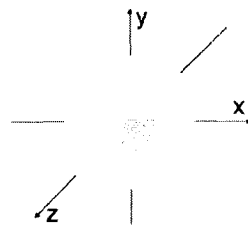


图 1.4 1s 电子云密度分布图

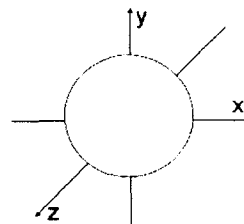


图 1.5 1s 轨道的界面图

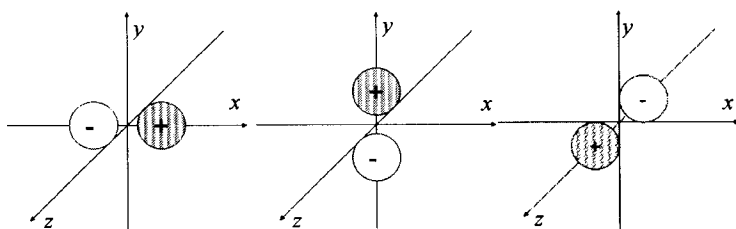
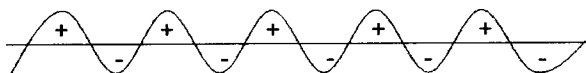


图 1.6 2p 轨道界面图

图中，正、负号表示波函数 $\psi$ 的符号，波函数的符号不同表示它们的位相不同。正如琴弦波动产生的驻波有不同的位相一样。驻波上下振动，振幅为零处即为结点。 $2p_x$ ， $2p_y$ ， $2p_z$ 均有一个界面。在界面上电子云密度为零。



想象化的电子云有助于形象化了解电子在原子和分子中的状况，但不等于说电子已扩散成为云状物。

有许多的“规则”来规定一个原子内电子的可能分布方式，也就是说，规定一个原子的电子构型。鲍里 (W. Pauli) 不相容原理指出：每个轨道上不能容纳两个完全相同的电子。换句话说，任何一个轨道只能被两个电子占据，而这两个电子必须自旋相反。这些自旋相反的电子称为配对的电子。

能量最低原理指出：原子中的电子，即可能占据能量最低的轨道。原子轨道离核愈近，受核的静电吸引力愈大，能量也愈低。如  $E_{1s} < E_{2s}$ ， $E_{2s} < E_{2p}$  等，因此电子先进入  $1s$  轨道，待  $1s$  轨道充满后，再进入  $2s$  轨道，然后才是  $2p$  轨道等。

电子占据轨道的另一个规则是洪德 (F. Hund) 规则：电子在填充同一能级的几个原子轨道（例如被称为简并轨道的  $2p_x$ ， $2p_y$ ， $2p_z$ ）时，倾向于保持平行自旋。换句话说，同一能级的几个原子轨道只有在各充有一个电子之后，才会出现由一对电子占据的轨道。洪德规则的根据是：平行自旋的电子不能接近，相互排斥力较小，处于较低的能量关系，与反平行自旋的电子比较处于较稳定的状态。

在有机物中常见的元素 (H, C, O, N) 的电子排布及电子构型如表 1.1 所示。

表 1.1 常见的元素电子排布及电子构型

元素	电子排布					电子构型
	1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>	
H	↑					1s <sup>1</sup>
C	↑↓	↑↓	↑	↑		1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>

箭头表示电子及其自旋方向，一对相反的箭头相当于成对电子，即未共享的电子对。波动理论不同于经典的原子结构理论。原子轨道的特征是有方向性和每个轨道至多

由一个自旋相的电子所占据。以氢原子的情况来讲，经典原子结构理论导出氢原子半径为  $0.529\text{Å}$ ，而又由原子轨道导出的电子云密度最大的区间和原子核之间的距离也是  $0.529\text{Å}$ ，经典理论和波动理论达到相同的结果，然而它们在内容上是根本不同的。

## 1.5 价键理论——电子配对原理

价键理论是海特勒（Heitler）和伦敦（London）处理  $\text{H}_2$  问题的推广，它假定分子是由原子组成，原子在未化合前含有未成对电子，这些未成对的电子，如果自旋方向相反，就可以耦合成对，把两个原子结合成分子。每一个电子的耦合就发生一个共价键，所以价键理论也称电子配对理论。

氢分子是包含两个氢原子核和两个电子的体系。海特勒和伦敦对氢分子中的四个质点（两个核和两个电子）的波动方程作了如下的假定：氢分子由两个氢原子组成，它的状态函数是两个独立的氢原子状态函数的乘积。即：

$$\psi_I = \psi_a(1)\psi_b(2)$$

式中： $\psi_a(1)$  和  $\psi_b(2)$  分别是氢原子  $\text{H}_{a1}$  和  $\text{H}_{b2}$  的状态函数。

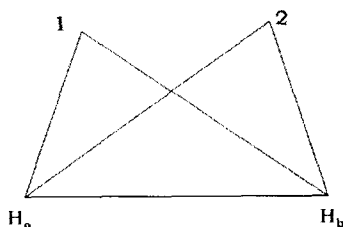


图 1.7

另外假定两个氢原子相互接近时，每一个氢原子核就吸引另一个氢原子的电子，发生所谓的电子交换作用。结果第一个氢原子包含原子核 a 和电子 2，第二个氢包含原子核 b 和电子 1，于是状态函数：

$$\psi_{II} = \psi_a(2)\psi_b(1)$$

把这两个状态函数作线性组合

$$\begin{aligned} \Phi &= C_1\psi_I + C_2\psi_{II} \\ &= C_1\psi_a(1)\psi_b(2) + C_2\psi_a(2)\psi_b(1) \end{aligned}$$

接着用变分法求函数，求氢分子相应于核间距离的能量，得出两种状态函数（ $\psi_A$  和  $\psi_B$ ）和两种能量（ $E_A$  和  $E_S$ ）变化和距离的关系。一种是在某距离范围内，约  $2\text{Å}$  处有一个能量最低值，再远或再近能量升高，此为  $E_S$  曲线；另一种函数，能量始终比原子状态高，距离越近能量急剧升高（ $E_A$  曲线）。

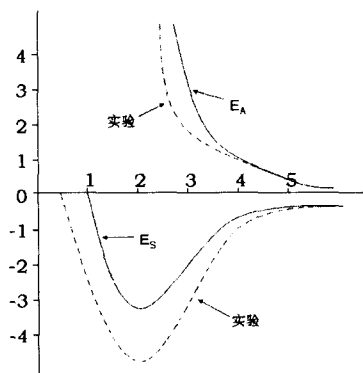


图 1.8 氢分子的能量曲线

这种算法忽略  $H_{a2}$  和  $H_{b1}$  之间的作用，忽略电子与电子核与核之间的作用，特别是在近距离下，不能不说是方法的缺陷。但这种近似计算法结果仍然是有意义的，与实际试测的核间距和氢分子的能量是很接近的。

两种状态函数的形象化的解释是： $\psi_A$  代表氢分子中一对电子处于平衡自旋状态（自旋方向相同），电子云分布在核的外端，这种状态不利于核的靠近和分子的形成； $\psi_S$  代表一对电子反平行自旋状态（自旋方向相反），电子云集中在两核中间，有利于氢分子的稳定存在。价键理论运用量子力学的计算方法揭示了一个重要的事实：在两原子之间，如有一对反平行自旋的电子，体系能量下降，两个原子间成键。

$\psi_S$  描述氢分子的基态， $\psi_A$  描述氢分子的排斥态。如果把这两种状态函数的波函数平方，给出它们的电子云密度图，就可以看到基态在核间的电子云比较密集，这表示两个  $1s$  轨道重叠，能形成比较稳定的化学键；而排斥态在核间的电子云密度比较小，这表示两个  $1s$  轨道在核间重叠较少。

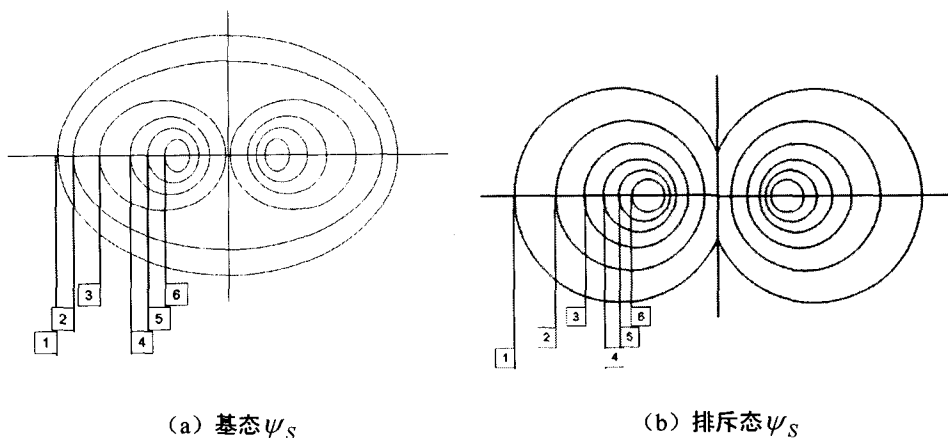


图 1.9  $H_2$  的两种状态的电子云分布的等密度线

推广到双原子或多原子共价键时，价键理论的主要内容有：



(1) 假如原子 A 和 B 各有一位成对电子且自旋相反，就可以互相配合成对构成共价单键。如 A 和 B 各有两个或三个未成对电子，则能俩俩配合构成共价双键或三键。

(2) 如果原子 A 有两个未成对电子，原子 B 有一个未成对电子，则一个原子 A 就能和两个原子 B 结合，例如  $\text{H}_2\text{O}$ 。因此，原子的未成对电子数，一般就是它的化合价数。

(3) 如果一个原子的未成对电子已经配对，它就不能再与其他未成对的电子配对，这就是化合键的饱和性。

(4) 如果电子云重叠越多，则所形成的共价键就愈稳定。因此，两原子形成共价键要尽可能在电子云密度最大的地方重叠，这就是共价键的方向性的根据。

(5) 能量接近的原子轨道，可以进行杂化，组成能量相等的杂化轨道，这样可以使成键能力更强，体系能量降低，成键后可达到最稳定的分子状态。

例如：碳原子的电子构型为  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ ，有两个未成对电子，应该是二价的，但碳在大多数情况下是四价的。这是由于  $2s^2$  可以有一个电子激发到  $2p_z$  上去。激发所需能量，可以从构成两个新的共价键放出能量得到补偿。但是在激发态中四个未成对电子，在能量及方向上是不相同的，而碳的四价是等同的、对称的。为了形成四个能量均等的轨道，把一个  $s$  轨道和三个  $p$  轨道“混一混”，形成四个能量相等的杂化轨道，每一个轨道相当于  $1/4s$  成分和  $3/4p$  成分，所以这种杂化叫  $sp^3$  杂化。 $2p$  轨道有两瓣，波相不同，与  $2s$  轨道杂化后，波相与  $2s$  轨道相同的一瓣增大了，波相与  $2s$  轨道不同的一瓣缩小了，因此每个  $sp^3$  轨道绝大部分电子云集中在一个方向在另一个方向上较小，这样  $sp^3$  轨道的方向性就加强了，可以形成更强的键。为了使彼此间达到最大的距离及最小的干扰，碳原子的四个  $sp^3$  轨道在空间采取一定的排列方式，就是以碳原子为中心，四个轨道分别指向正四面体的四个顶点，轨道保持一定的角度—— $109^\circ 28'$ 。

价键理论是总结了很多化合物的性质、反应，同时又运用了量子力学对原子、分子的研究成果发展起来的。在认识化合物的结构与性能的关系上起着指导作用，对问题的说明比较形象、容易、明了，易于接受。因此，价键法发展较早。但它用到多电的分子时，由于波动方程的解比较复杂，近似掺杂的假设和忽略的因素过多，导致这一方法的科学性大大降低。并且，价键理论在解释某些分子如  $\text{O}_2$ ， $\text{NO}$ ， $\text{SO}_3$ ， $\text{SO}_2$ ， $\text{NO}_2$  等及许多有机共轭分子的结构时有缺点。在这种情况下，分子轨道理论受到重视而发展起来的。

## 1.6 分子轨道理论

分子轨道理论放弃了分子中的化学键局限在有成对电子的主张，认为分子中的电子层整个分子所有，其运动状态与整个分子有关。描述分子中电子运动的状态函数称为分子轨道 (MO) 分子轨道的能级也有高低之分，电子分布在不同能级的分子轨道中，采用如下的假定。

(1) 在分子中每一个电子的运动状态可用状态函数  $\psi_{\text{MO}}$  来描述， $\psi_{\text{MO}}$  称为分子轨道。 $\psi_{\text{MO}}^2$  是电子出现在分子轨道中的几率密度，通称为电子密度。

(2) 分子轨道是从各个原子的原子轨道求得的，分子轨道上电子云密度分布与原子轨道上的电子云密度的分布不同。

(3) 每一个分子轨道上之多只能容纳两个自旋相反的电子。这一规定和原子轨道