

有机化学

(上册)

[美] R.T. 莫里森 R.N. 博伊德 著

科学出版社

有 机 化 学

(上 册)

[美] R. T. 莫里森 R. N. 博伊德 著
复旦大学化学系有机化学教研组 译

科 学 出 版 社

1980

内 容 简 介

全书分三部分,共 37 章。第一部分是基础部分,包括结构与性质、基本有机化合物类型、制备和性质、基本反应、立体化学等。第二部分是专题部分,包括芳香族亲核取代、正碳离子反应、共轭加成、分子重排、分子轨道、轨道对称性、杂环化学、高分子等等。第三部分是生物分子,包括脂肪、碳水化合物、氨基酸、蛋白质、生物化学、分子生物学等。中译本分上、下两册出版。上册至第十八章为止。

本书是美国很流行的大学有机化学教本,内容丰富,取材新颖,写得深入浅出,是一本很有参考价值的基础读物。

R. T. Morrison, R. N. Boyd

ORGANIC CHEMISTRY

(3rd ed.)

Allyn and Bacon, 1973

有 机 化 学

(上册)

[美] R. T. 莫里森 R. N. 博伊德 著

复旦大学化学系有机化学教研组 译

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1980 年 6 月 第 一 版	开本: 787×1092 1/16
1980 年 6 月 第一次印刷	印张: 32 1/2
精 1—12,540	插页: 精 2
平 1—13,850	字数: 759,000

统一书号: 13031·1202

本社书号: 1677·13—4

精 装 本 4.10 元
定 价: 平 装 本 3.30 元

目 录

第一部分 基 本 原 理

第一章	结构和性质	1
第二章	甲烷 活化能。过渡态	32
第三章	烷烃 游离基取代反应	58
第四章	立体化学 I. 立体异构体	94
第五章	烯烃 I. 结构与制法 消除反应	116
第六章	烯烃 II. 碳—碳双键的反应 亲电加成和游离基加成	144
第七章	立体化学 II. 立体异构体的制备和反应	184
第八章	炔烃和二烯烃	202
第九章	脂环烃	232
第十章	苯 芳香性	261
第十一章	芳香族亲电取代反应	277
第十二章	芳烃	306
第十三章	波谱学和结构	334
第十四章	卤代烷 脂肪族亲核取代反应 消除反应	372
第十五章	醇 I. 制法和物理性质	405
第十六章	醇 II. 反应	427
第十七章	醚和环氧化物	457
第十八章	羧酸	481

第一部分 基本原理

第一章 结构和性质

1.1 有机化学

有机化学是**碳化合物**的化学。

“有机”这个容易引人误解的名称是从前根据来源把化合物划分为无机和有机两类的那个时代的遗物。无机物是从矿物中得到的化合物；有机物是从动植物中，亦即是从生物体所产生的物质中得到的化合物。事实上，直至 1850 年左右，许多化学家还认为有机化合物必须来源于生物体，而决不能由无机物合成。

这些来源于生物体的化合物都有一个共同点：即都含有碳元素。就是在知道这些化合物并不一定要从生物体取得而能从实验室制取以后，为了方便，仍用有机这个名称来表示这类化合物及其类似物。无机物与有机物之间的划分就这样一直保留到现在。

今天，虽然许多碳化合物仍旧是从动植物中取得最为方便，但大多数是人工合成的。有时可由无机物如碳酸盐或氰化物来合成，但经常是从其它有机化合物来合成的。有机物有两个大原料库：即石油和煤。（从旧的概念来说，这两者都是“有机”的，是植物和动物腐败的产物。）从石油和煤可以得到简单的有机化合物。这些简单化合物又是用作制造更大更复杂的化合物的原料。

大家知道石油和煤是化石燃料，要经过千万年的埋藏，而且是无法补充的。由于我们对动力日益增长的需要，它们正以惊人的速度被消耗着。幸运的是，动力有了另一种来源——核能，但是我们到哪里去寻找有机原料的其它来源呢？

是什么使碳的化合物与众不同，以致一定要把它们和周期表中所有其它一百多种元素的化合物区分开呢？至少，部分的回答似乎是：碳化合物的数量非常多，而且它们的分子可以很大和很复杂。

含碳化合物的数目比不含碳化合物的数目多许多倍。这些有机化合物已被分成好多类，而在无机化合物中一般是没有这种相应的分类的。

含有几千个原子的有机分子是已知的，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，也就是确定化合物的结构。

有许多方法可以把这些复杂的分子分解开来，或将它们的原子重行排列，形成新的分子；也有许多方法可以将原子加到这些分子中去，或用新的原子取代原来的原子。有机化学的大部分工作就是要探明这些反应的内容、它们是如何发生的以及怎样利用它们来合成我们所需要的化合物。

是什么使碳与众不同，以致能形成这样多的化合物呢？1854 年 August Kekulé 在伦敦乘坐公共马车时得到了该问题的回答。

“一个晴朗的夏夜,我正乘坐末班公共马车回去,和往常一样,我坐在‘外座’。车子经过伦敦寂静的街道,它在其他时候是充满着生气的。我沉浸在梦幻之中,看!原子在我眼前跳跃……。我不断地看到两个较小的原子如何联结起来形成一对,一个较大的如何拥抱着两个较小的;另一些较大的紧拉着三个或四个较小的;同时它们全都在一个令人晕眩的舞蹈中回旋着。我看到这些大的原子如何形成一条链……。我当晚就花了一些时间记下了至少是这些梦景的梗概。”—— August Kekulé, 1890 年。

碳原子能够自己相互连结起来,其连结的规模是任何其它元素的原子所不能达到的。碳原子可以形成长达几千个原子的链,或形成各种大小的环;这些链和环可以带有支链和交联。在这些链和环的碳原子上接有其他的原子,主要是氢,但也可以是氟、氯、溴、碘、氧、氮、硫、磷和许多其它的原子。(观察一下,例如,34.10 节的赛璐珞、36.1 节的叶绿素和 37.8 节的催产素。)

每一种不同的原子排列就相当于一个不同的化合物,而每一个化合物有它自己特征的化学和物理性质。因此,毫不奇怪,今天已知的碳化合物的数目已接近百万了,并且每年还有几千种新的化合物制备出来。研究它们的化学成为一个专门的领域,这就并不奇怪了。

有机化学对工业极其重要:它是染料和药物、纸张和油墨、涂料和塑料、汽油和橡胶轮胎的化学;也是我们吃的食品和穿的衣服的化学。

有机化学是生物学和医学的基础。除了水以外,生物主要是由有机化合物组成的;“分子生物学”的分子是有机分子。生物过程,归根结蒂,是一个有机化学的问题。

1.2 结构理论

“现在,有机化学几乎使我狂热。对我来说,它看来像是一个原始的热带森林,充满着最诱人的东西;也像是一个可怕的无穷尽的丛林,看来似乎无路可出,因而使人不敢入内。”—— Friedrich Wöhler, 1835 年。

我们如何开始研究这样一个极其复杂的课题呢?有机化学今天是否还像 Wöhler 在一个半世纪以前所看到的那样呢?这丛林仍旧在那里——大多还没有被开发——里面诱人的东西比 Wöhler 曾经梦见的还多。但是,只要我们不走得太远和太快,我们不必担心迷路,因为我们有一张指引图: **结构理论**。

结构理论是把千百万个化合物的无数事实集中起来并使之系统化的根据。它是这些事实得以很好地解释和理解的基础。

结构理论是关于原子如何结合在一起形成分子的概念的构架。它和原子相互连结的次序以及将原子结合起来的电子有关系,它也和这些原子所形成的分子的形状和大小,以及电子在它们上面分布的方式有关系。

一个分子通常用一幅图或一个模型来表示——有时也用几幅图或几个模型来表示。原子核用字母或木球表示,联结它们的电子用线、点或用木棒表示。这种粗略的图或模型对我们来说,只有在理解了它们所代表的意义后才是有用的。这些图和模型,依据结构理论来解释,可以告诉我们它所代表的化合物分子的大量情况:怎样去制备它,预料它有怎样的物理性质——熔点、沸点、比重、能溶解该化合物的溶剂的种类,甚至它是否具有颜色;预料会有什么样的化学性质——哪类试剂能与之反应,将生成哪类产物,反应进行得

快或慢。我们仅仅根据化合物的结构式和对这个结构式所代表的意义的理解，就可以知道我们以前从来没有遇到过的化合物的所有这些性质。

1.3 1926 年前的化学键

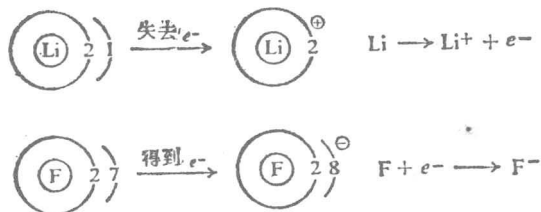
对分子结构的任何考虑都必须从化学键的讨论开始，化学键是分子中将原子结合在一起的力量。

我们首先用 1926 年前已经发展起来的理论，然后再用近代理论来讨论化学键。1926 年引进的量子力学使分子如何形成的概念起了一个惊人的变化。但是为了方便起见，常常仍旧沿用比较陈旧和简单的语言及图象表示法，虽然这些文字和图象已赋予近代的解释。

在 1916 年，提出了两种化学键：Walther Kossel（在德国）的离子键和 G. N. Lewis（加利福尼亚大学）的共价键。Kossel 和 Lewis 的想法都基于如下的原子概念。

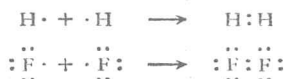
在一个带正电荷的原子核的周围，围绕着排列在各个同心壳层亦即不同能级上的电子。每一壳层中能容纳的电子数目有一个最大值：第一层两个，第二层八个，第三层八个或十八个等等。当外层填满时就像惰性气体那样，原子最稳定。离子键和共价键都是由于原子要达到这个稳定电子构型而形成的。

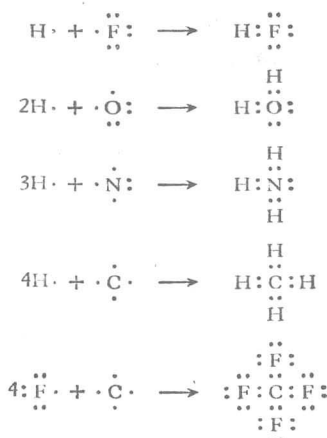
离子键是由**电子转移**而形成的，例如氟化锂的生成。一个锂原子在它的内层有两个电子，在它的外层或价电子层有一个电子；失去一个电子将使锂具有一个两电子的饱和



外层。一个氟原子在它的内层有两个电子，在价电子层有七个电子；取得一个电子将使氟具有一个八电子的饱和外层。氟化锂是由锂转移一个电子给氟而生成的；于是锂就带有一个正电荷，氟带有一个负电荷。带相反电荷的离子间的静电吸引力称为离子键。由周期表最左面的金属元素（电正性元素）和最右面的非金属元素（电负性元素）结合所形成的盐中的键便是这种典型的离子键。

共价键是由**电子的共享**而形成的，例如氢分子的生成。每个氢原子有一个电子；通过共享一对电子，两个氢都能完成它们两电子的电子层。两个氟原子，每个氟原子的价电子层各有七个电子，通过共享一对电子就可完成它们的八隅体结构。我们能够按同样方式设想 HF、H₂O、NH₃、CH₄ 和 CF₄ 的形成。这里的键合力同样也是静电吸引力：此处是指每个电子和两个核之间的吸引力。





共价键是碳化合物中典型的键；它是研究有机化学时最重要的键。

问题 1.1 下列化合物中你预料哪些是离子型的，哪些是非离子型的？只用价电子层的电子来表示，写出每个化合物的简单电子结构。

- | | | | |
|--------------------------|---------------------|----------------------------|----------------------------|
| (a) KBr | (c) NF_3 | (e) CaSO_4 | (g) PH_3 |
| (b) H_2S | (d) CHCl_3 | (f) NH_4Cl | (h) CH_3OH |

问题 1.2 试写出下列各个化合物的可能的简单电子结构，假定它们是完全共价的。假定每个原子（当然，氢除外）有一个完整的八隅体，并且两个原子可以共享一对以上的电子。

- | | | | |
|----------------------------|---------------------|-------------------|-----------------------------|
| (a) H_2O_2 | (c) HONO_2 | (e) HCN | (g) H_2CO_3 |
| (b) N_2 | (d) NO_3^- | (f) CO_2 | (h) C_2H_6 |

1.4 量子力学

1926 年出现了称为量子力学的理论，Erwin Schrödinger (Zurich 大学) 把它发展成为对化学工作者非常有用的形式。他作出了根据能量来描述一个电子运动的数学表示式。这些数学表示式称为波动方程式，因为它是基于电子不仅呈现粒子性而且也有波动性的概念上的。

一个波动方程式有一系列的解，称之为波函数，每个波函数对应于电子的不同的能级。除了最简单的体系以外，进行数学处理是如此费时，以致在目前——超高速计算机将在某天改变这种情况——只能得到它的近似解。虽然这样，量子力学所给出的结果与事实非常符合，因此，今天它被认为是了解原子和分子结构的最有成效的近似方法。

“波动力学已经给我们指明什么在进行着，并在可能是最深的水平上……。它吸取了实验化学家的概念——一种想像的直觉，那是由生活在实验室的人们对他们所发现的事实悉心进行创造性的思索而产生的——它也告诉我们这些概念是怎样统一起来的；它还告诉我们，假如你需要的話，这些概念为什么都有同一的基本原理；以及这一隐藏着的联系是怎样揭示出来的。”——C. A. Coulson, 伦敦, 1951 年。

1.5 原子轨道

一个波动方程式不能确切地告诉我们在某一瞬间电子在哪里，或它运动得多快，就是

说我们无法
率。

一个电
的大小和不
的类型取决
因为这些决
间排列,甚至

围绕核的精确的轨道。它只能告诉我们在某一指定的地点找到电子的几率。

空间最可能出现的区域称为一个**轨道**。轨道有不同的类型,它们有不同的形状,而且它们以特定的方式围绕在核的周围。一个电子所占据的轨道的能量。我们特别感兴趣的是这些轨道的形状和它们彼此间的排列,——或更确切地说,这些可以方便地认为是决定着——分子中原子的空决定它的化学行为。

把一个电子表示为轮廓不清的一团云。我们可以把这个云想象成快速运动电子的一张模糊不清的照片。云的形状就是轨道的形状。这团云是不均匀的,在那最浓密的区域就是找到电子的几率最大的地方,也就是说在那些区域里的平均负电荷,亦即电子密度,最大。

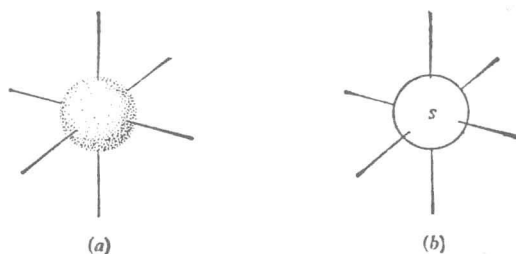


图 1.1 原子轨道: s 轨道, 核在中央。

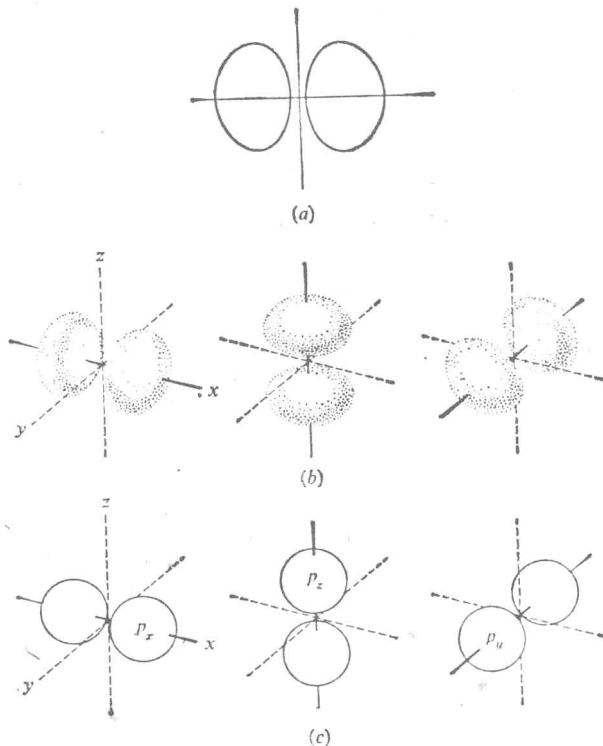


图 1.2 原子轨道: p 轨道, 轴互相垂直。(a) 表示一个轨道的两瓣的截面。(b) 形状大致像一对变形的椭球体。(c) 用一对不相接触的球来表示。

让我们来看看几种原子轨道是呈什么形状的。处于最低能级的轨道称为 $1s$ 轨道。它是一个以原子核为中心的球体，如图 1.1 所示。一个轨道没有明确的界限，因为在远离原子的地方或甚至在其它原子上发现电子的几率还是存在的，虽然这种几率很小，可是在离核一定距离以外，这种几率迅速降低，因此电荷的分布可以很好地用图 1.1a 的电子云来表示。为了简便起见，我们甚至可以像图 1.1b 那样来表示一个轨道，实线所围住的区域是电子最经常出现(譬如说 95% 的时间)的地方。

下一个较高的能级是 $2s$ 轨道。这也是一个以原子核为中心的球体。它当然比 $1s$ 轨道大：具有较高的能量(较低的稳定性)，这是因为电子和核之间的平均距离较大，结果静电吸引力就降低了。(可以理解为：将一个电子从带相反电荷的核那里移开就必须做功，也就是说，在体系中加进了能量。)

其次，有三个能量相等的轨道，称为 $2p$ 轨道，如图 1.2 所示。每个 $2p$ 轨道都呈哑铃状，它由两瓣组成，原子核处在它们中间。每个 $2p$ 轨道的轴垂直于其它两个 $2p$ 轨道的轴。它们用 $2p_x$ 、 $2p_y$ 和 $2p_z$ 的名称来区别，这里的 x 、 y 和 z 是指相应的轴。

1.6 电子构型. Pauli 不相容原理

有许多“规则”来规定一个原子内电子的可能的分布方式，也就是说，规定了一个原子的电子构型。

在这些规则中最基本的是 **Pauli 不相容原理**：任何一个原子轨道只能被两个电子所占据，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。自旋**相同**的电子倾向于尽可能地彼此远离。这种倾向在决定分子形状和性质的诸因素中是最主要的。

由 Wolfgang Pauli, Jr. (德国汉堡的理论物理研究所)于 1925 年发展起来的不相容原理，被称为是化学的奠基石。

周期表中前十个元素的电子构型如表 1.1 所示。从表中可以看到，一个轨道只有在能量比它低的轨道被填满以后，才能被占据(如 $2s$ 在 $1s$ 以后， $2p$ 在 $2s$ 以后)。同时也可以看到，一个轨道在其它同能级轨道(如 $2p$ 轨道)尚未各被一个电子所占据之前，是不

表 1.1 电子构型

	1s				
H	⊙				
He	⊙				
		2s	2p		
Li	⊙	⊙	○	○	○
Be	⊙	⊙	○	○	○
B	⊙	⊙	⊙	○	○
C	⊙	⊙	⊙	⊙	○
N	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
O	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
F	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Ne	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙

会被一对电子所占据的。1s 电子组成含有两个电子的第一层，2s 和 2p 电子组成含有八个电子的第二层。第十个以后的元素有第三层，其中含有 3s 轨道、3p 轨道等等。

问题 1.3 (a) 写出周期表中第十个以后的八个元素(从钠到氩)的电子构型。(b) 电子构型与周期表的族之间有什么关系？(c) 电子构型与元素的化学性质之间有什么关系？

1.7 分子轨道

分子中的电子，像在孤立的原子中一样，也占据着轨道，而且遵循几乎同样的“规则”。这些分子轨道可以认为是聚集在许多核的周围，也许笼罩着整个分子；核与电子则按照能形成最稳定的分子的状态进行分布。

要使非常复杂的数学运算变成简单可行，通常采用两种简化的假定：(a) 每对电子基本上定域在仅仅两个核的附近，(b) 这些定域分子轨道的形状和它们彼此间的排列，与其组成原子的原子轨道的形状和排列，具有简单的相互关系。

定域分子轨道——或可称为键轨道——的想法显然很不错，因为这个数学近似方法对大多数分子(虽然不是全部)是成功的。而且这个想法很接近于化学家关于键的经典概念，即键是作用于两原子间的力，它与分子的其余部分没有多大关系；一百年来，这个概念应用得非常成功，这很难说是偶然的。值得注意的是，对那些经典结构式不能适用的例外的分子，也正是定域分子轨道所不能适用的。(即使在这些情况下，正如我们以后要看到的，也还可以通过经典结构式的简单修改来解决，而这种修改与数学近似方法很类似。)

第二个假定，关于原子轨道和分子轨道之间关系的假定，是非常合理的，这将在下一节讨论。它已被证明是如此有用，以致在必要时，可以设想出某些类型的原子轨道，而又恰恰不违反这个假定。

1.8 共价键

现在，让我们来考虑分子的形成。为了方便起见，可以把分子的形成看作是由各别原子集拢而成的，虽然大多数分子事实上并不是如此形成的。我们可用木头的或塑料的球做成分的实体模型，这些球代表各种原子；我们根据球上的小洞或搭扣的位置把它们连接起来。同样，我们也可以用想的原子来做想象的分子模型；从原子轨道的位置——其中有些是想象出来的——可以知道它们是如何连接起来的。

为了形成一个共价键，两个原子必须处于一定位置，以便使一个原子的轨道与另一个原子的轨道互相交叠，而且每个轨道必须只有一个电子。当这些条件满足时，两个原子轨道就合并而形成由两个电子同时占据的一个键轨道。这两个占据同一键轨道的电子必须自旋相反，也就是说，必须是配对的。每个电子都有整个键轨道供其使用，因此，可以认为它是“属于”两个原子核的。

电子和核的这种排列的能量比在单独原子中的排列要低——也就是说，更为稳定。因此，键形成时要放出能量。形成一个键所放出的(或破坏一个键所加进的)能量(每摩

尔)称为键的离解能。对某一对原子来说,原子轨道交叠愈大,键愈强。

共价键的强度是什么原因造成的呢?这是由于静电吸力的增强所造成的。在单独的原子中,每个电子只被一个带正电的核所吸引——或吸引一个带正电的核;而在分子中,每个电子被两个带正电的核所吸引。

“交叠”的概念使我们的头脑中有了联系原子轨道和键轨道之间的桥梁。原子轨道的交叠意味着键轨道占据了大体上等于原来两个原子轨道所占有的空间区域。因而,一个原子所提供的电子,对“它的”核来说,能够在很大程度上留在形成分子前原来的有利的位置上,同时,它对第二个核来说,也能占据类似的有利位置。当然,对另一个电子来说,也是如此。

最大交叠原理由 Linus Pauling (加州工学院) 于 1931 年首先提出,对理解分子结构来说,它的重要性仅次于不相容原理。

现以两个氢原子形成氢分子, H_2 , 作为第一个例子。每个氢原子有一个电子,它占有 $1s$ 轨道。已知 $1s$ 轨道是一个以原子核为中心的球体。为了形成一个键,两个核必须靠得足够近,使原子轨道发生交叠(图 1.3)。就氢分子而言,当两个核之间的距离为 0.74 埃时,体系最稳定;

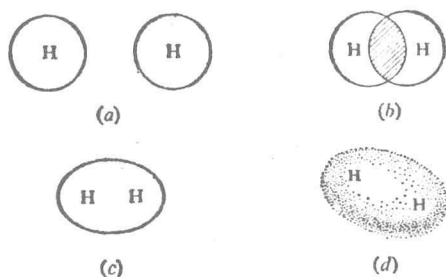


图 1.3 键的形成: H_2 分子。(a) 分开的 s 轨道。
(b) s 轨道的交叠。(c) 和 (d) σ 键轨道。

该距离称为键长。达到这个距离时,交叠的稳定效应正好被带有相同电荷的核之间的排斥力所平衡。这样生成的氢分子,其能量比组成它的氢原子少 104 千卡/摩尔。我们说,氢-氢键的键长是 0.74 埃,强度为 104 千卡。

这个键轨道具有大体上是由两个 s 轨道合并而成的形状。如图 1.3 所示,它是香肠形的,长轴在核的联结线上。它对长轴呈圆筒形对称,也就是说,香肠的截面是圆形的。具有这种形状的键轨道称为 σ 轨道,而这个键则称为 σ 键。氢分子可以看作是两个核埋在一个香肠形的电子云中。在两核之间的区域里电子云密度最大,因为在那里两个带正电的核对负电荷的吸引最强。

氢分子的大小——如按 95% 几率面内的体积计算——比单个氢原子小得多。虽然初看起来很奇怪,但是电子云的收缩实际上是可以预料到的。正是靠两个核对电子的强烈吸引,才使分子比单独的氢原子有较大的稳定性;这就必然意味着电子在分子中比在原子中被核拉得更紧、更近。

第二个例子是由两个氟原子形成氟分子, F_2 。我们能从电子构型表(表 1.1)中看到,一个氟原子在 $1s$ 轨道上有两个电子,在 $2s$ 轨道上有两个电子,在两个 $2p$ 轨道上各有两个电子。在第三个 $2p$ 轨道上有一个电子,它是未成对的,可用来成键。这个 p 轨道与另

一氟原子的同样的 p 轨道交叠,从而使电子成对,并形成键(图 1.4).

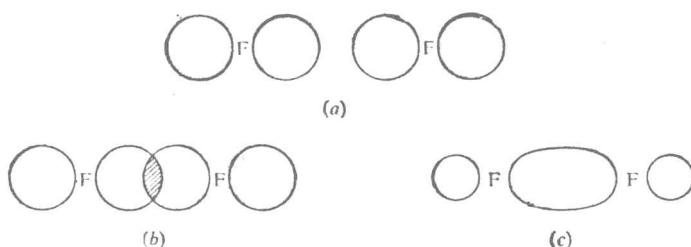


图 1.4 键的形成: F_2 分子. (a) 分开的 p 轨道. (b) p 轨道的交叠. (c) σ 键轨道.

电荷被集中在两核之间,因此,每个交叠轨道的后面一瓣收缩变小. 虽然氟—氟键是由不同于氢—氢键的原子轨道交叠而成的,但氟—氟键具有大体和氢—氢键一样的形状,都是圆筒形地对称于核的联结线;它亦称为 σ 键. 氟—氟键的键长为 1.42 埃,键强约为 38 千卡.

这些例子表明,当两个原子轨道交叠成为有一对电子占据的键轨道时,就形成了一个共价键. 每种共价键都有特征的键长与键强.

1.9 杂化轨道: sp

接下来考虑氯化铍分子, $BeCl_2$.

铍(表 1.1)没有未成对的电子.



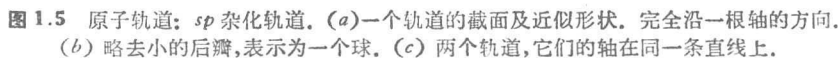
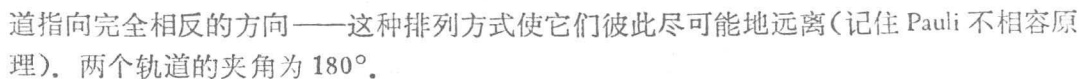
那么如何说明它能与两个氯原子结合呢? 键的形成是一个释放能量(稳定化)的过程,所以总是倾向于形成尽可能多的键,即使所形成的键轨道与我们曾经谈到过的原子轨道没有什么相似之处. 假如把我们所设想的形成分子的方法用在这里,就必须对它加以修改. 我们必须设想一种将要和两个氯原子成键的想像中的铍原子.

为了形成两价的铍原子,我们来考虑一下电子的收支情况. 首先,“提升”一个 $2s$ 电子到一个空的 p 轨道上:



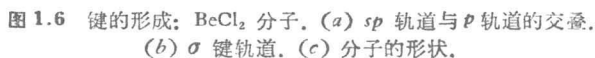
这样就出现了两个未成对电子,这正是与两个氯原子成键所需要的. 于是可以预料,铍将用 p 轨道形成一种键,再用 s 轨道形成另一种键. 然而这与事实不符: 已知氯化铍中的两根键是一样的.

于是,我们把轨道进行杂化. 把一个 s 轨道和一个 p 轨道进行各种数学组合,可以得出一个具有最大方向性的混合(杂化)轨道(图 1.5). 一个原子轨道在键的方向上越集中,交叠就越大,所成的键就越强. 从计算中得到三种非常重要的结果: (a) “最佳”杂化轨道比 s 轨道或 p 轨道有更强的方向性; (b) 这两个最佳轨道彼此完全是等值的; (c) 这些轨



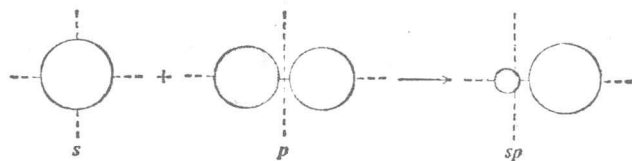
这些特殊的杂化轨道是由一个 s 轨道和一个 p 轨道混合而成的,称为 sp 轨道。它们的形状如图 1.5 a 所示;为了方便起见,把后面的小瓣略去,而把前瓣表示成球形。

现以这种 sp 杂化的铍来形成氯化铍。这里出现了一个极其重要的概念：**键角**。为了使铍的 sp 轨道与氯的 p 轨道之间有最大的交叠，两个氯原子的核必须处在 sp 轨道的轴上，也就是必须处于铍原子相对的两侧（图 1.6）。因此，两个铍—氯键之间的夹角必为 180° 。



实验已证明氯化铍是一个线性分子，这与计算所得的结果一致。所有三个原子都在一条直线上。

轨道由于杂化而使方向性增强,这并不是不可思议的。 p 轨道的两瓣的相位是相反的 (29.2 节); 与一个 s 轨道结合后相当于增大了核的一侧,而缩小了另一侧。



1.10 杂化轨道: sp^2

接下来看一下三氟化硼, BF_3 。硼(表 1.1)只有一个未成对电子,它占据了一个 $2p$ 轨道。



为了形成三个键,需要三个未成对电子,所以就把一个 $2s$ 电子提升到 $2p$ 轨道上:



现在,如果要“形成”一个最稳定的分子,就必须“形成”最强的键;为此,就必须提供方向性尽可能强的原子轨道。这里,仍旧是杂化提供了这样的轨道:三个彼此完全等值的杂化轨道。轨道的形状如图 1.7 所示;和前面一样,把小的后瓣略去,而把前瓣用球表示。

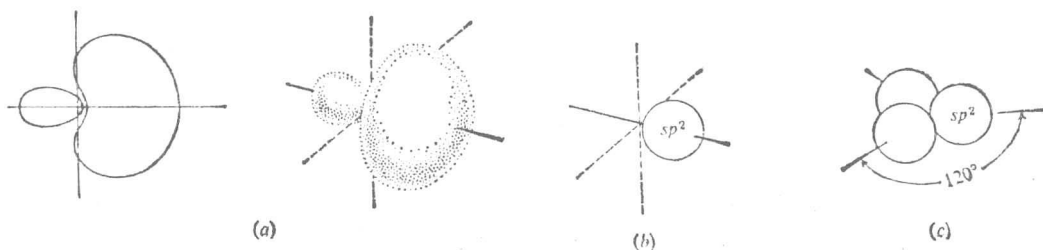
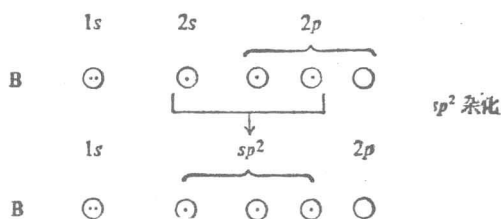


图 1.7 原子轨道: sp^2 杂化轨道。(a) 一个轨道的截面及近似形状。完全沿一个轴的方向。
(b) 略去小的后瓣,表示为球形。(c) 三个轨道,它们的轴指向等边三角形的三个角。

这些杂化轨道,是由一个 s 轨道和两个 p 轨道混合而成的,称为 sp^2 轨道。它们与原子核位于同一个平面上,并指向等边三角形的三个角,因此,任何两个轨道间的夹角为

120°。这使我们再次看到了使轨道之间尽可能远离的几何排列：此处是正三角形的排列。

当硼原子的每个 sp^2 轨道与氟原子的 p 轨道有最大交叠时，就得到图 1.8 所示的结构：一个平面分子，硼原子在三角形的中央，三个氟原子在三个角上。每个键角是 120°。

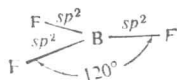


图 1.8 BF_3 分子

实验结果表明，三氟化硼确实具有如量子力学计算的这种平面对称结构。

1.11 杂化轨道： sp^3

现在，进一步讨论最简单的有机分子之一，甲烷， CH_4 。

碳(表 1.1)在两个 p 轨道中各有一个未成对电子，根据这点可以预期生成一个 CH_2 化

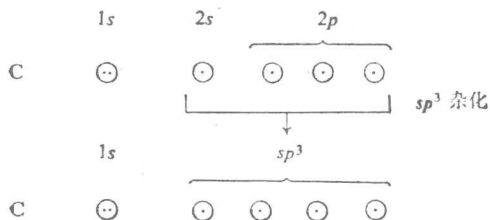


合物。(它确能生成，但 CH_2 是一个高度活泼的分子， CH_2 的种种性质集中反映了需要为碳再提供二个键。)我们又看到碳有形成尽可能多的键的倾向：在这里，是它能和四个氢原子结合。

为了提供四个未成对电子，提升一个 $2s$ 电子到空的 p 轨道上：



这里方向性最强的轨道又是杂化轨道：这次是 sp^3 轨道，它是由一个 s 轨道和三个 p 轨道混合而成的。各个 sp^3 轨道的形状如图 1.9 所示；象 sp 和 sp^2 轨道一样，图中略去小



的后瓣，并把前瓣表示为球形。

那末， sp^3 轨道在空间是如何排列的呢？回答并不使人惊奇：采取使它们尽可能彼此远离的方式。它们的方向是指向正四面体的四个角。每两个轨道间的夹角就是正四面体角 109.5° (图 1.9)。正如由于轨道之间的相互排斥而生成两个在一直线上的键或三个正三角形的键一样，这里生成正四面体的四个键。

碳的每一个 sp^3 轨道与氢的一个 s 轨道交叠形成甲烷：碳在正四面体的中央，四个氢在四个角上(图 1.10)。

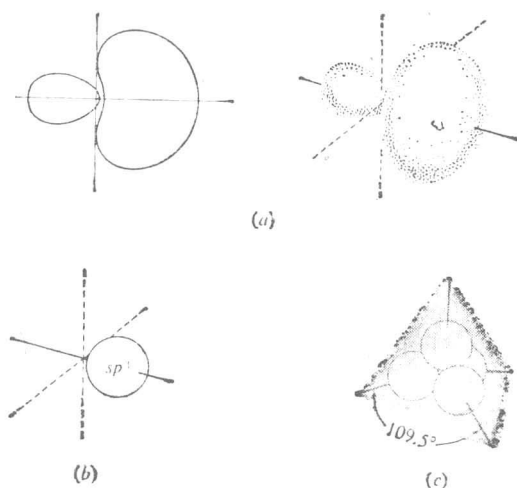


图 1.9 原子轨道： sp^3 杂化轨道。(a) 一个轨道的截面和近似形状，完全沿一根轴的方向。
(b) 略去小的后瓣，表示为球形。(c) 四个轨道，它们的轴指向正四面体的四个角。

实验结果证明，甲烷正象我们所安排的那样，具有高度对称的正四面体结构。每个碳—氢键具有完全相同的键长，1.10 埃；任何一对键之间的夹角就是正四面体的角 109.5° 。断裂甲烷中的一根键需要 104 千卡/摩尔的能量。

这样，在上面的三节中可以看到，对于共价键，不仅有特征的键长和键的离解能，而且还有特征的键角。这些键角能很方便地与成键时所用的原子轨道——包括杂化轨道——的排列相联系；它们最终应归结于 Pauli 不相容原理和未成对电子彼此尽量远离的倾向。

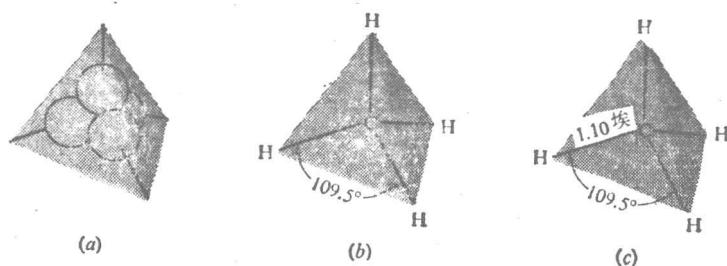


图 1.10 键的形成： CH_4 分子。(a) 四面体型 sp^3 轨道。(b) 预测的形状：
H 核处于最大交叠的位置。(c) 形状与大小。

共价键与离子键不同，离子键在各个方向的强度是等同的，而共价键是一个有方向性的键。从这里可以开始看到为何共价键的化学与分子的大小和形状如此密切相关。

1.12 未共享电子对

两个熟悉的化合物，氨(NH_3)和水(H_2O)，显示出未共享电子对如何能影响分子结构。

氨分子中的氮类似于甲烷中的碳。氮是 sp^3 杂化了的，但(表 1.1)它只有三个未成对电子；它们占据了三个 sp^3 轨道。其中每一个轨道与一个氢原子的 s 轨道相交叠时，就形成了氨分子(图 1.11)。氮原子的第四个 sp^3 轨道含有一对电子。