

中文翻译版
原书第6版

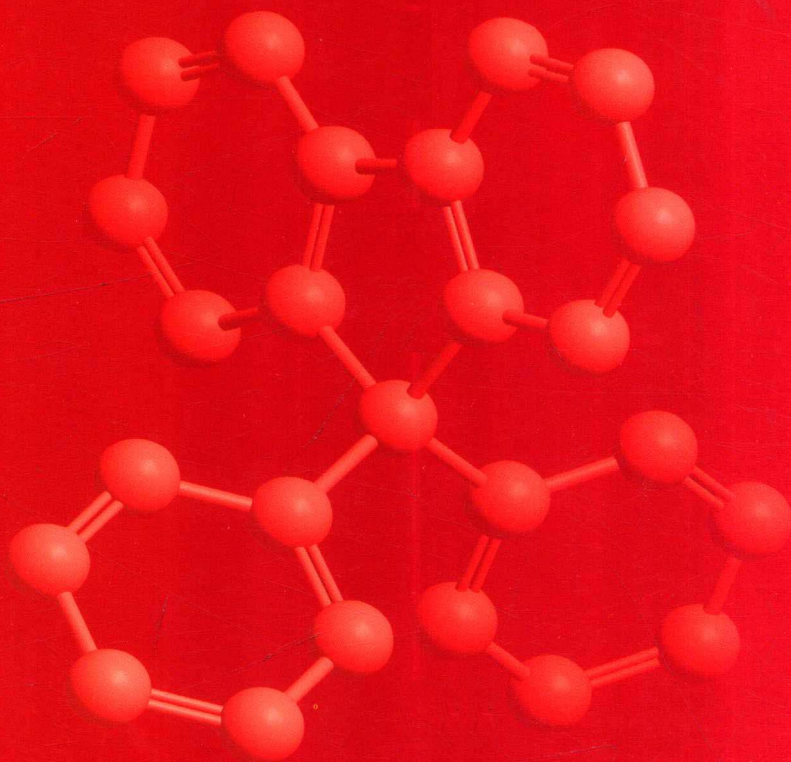


有机化学机理导论

(第6版)

**A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry
(Sixth Edition)**

[英] 彼得·塞克斯 (Peter Sykes) 著
王剑波 张志坤 邱颀 张艳 等译



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

有机化学机理导论

(第6版)

[英]彼得·塞克斯(Peter Sykes) 著
王剑波 张志坤 邱颀 张艳 等译



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

本书封面贴有 Pearson Education (培生教育出版集团) 激光防伪标签。无标签者不得销售。
著作权合同登记号: 图字 01-2016-4357

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学机理导论: 第6版 / (英) 彼得·塞克斯 (Peter Sykes) 著; 王剑波等译. — 北京: 北京大学出版社, 2018. 8
ISBN 978-7-301-29870-1

I. ①有… II. ①彼… ②王… III. ①有机化学—研究 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 203728 号

© Longman Group Limited 1970, 1975, 1981, 1986.

This translation of A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry (6th Edition) is published by Pearson Education Asia Limited and Peking University Press by arrangement with Pearson Education Limited.

All rights reserved. No part of this book may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording or by any information storage retrieval system, without permission from Pearson Education Limited.

经培生教育集团授权, 本书翻译版由培生教育亚洲公司和北京大学出版社出版。

版权所有。未经培生教育集团许可, 不得以任何形式复制和传播本书内容。

CHINESE SIMPLIFIED language edition published by PEARSON EDUCATION ASIA LTD, and PEKING UNIVERSITY PRESS Copyright. © 2018.

简体中文版由培生教育亚洲公司和北京大学出版社出版。© 2018。

书 名 有机化学机理导论 (第6版)

(YOUJI HUAXUE JILI DAOLUN)

著作责任者 [英] 彼得·塞克斯 (Peter Sykes) 著

王剑波 张志坤 邱颀 张艳 等译

责任编辑 郑月娥 赵学范

标准书号 ISBN 978-7-301-29870-1

出版发行 北京大学出版社

地 址 北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址 <http://www.pup.cn> 新浪微博: @北京大学出版社

电子信箱 zye@pup.pku.edu.cn

电 话 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62767347

印刷者 涿州市星河印刷有限公司

经 销 者 新华书店

787 毫米 × 1092 毫米 16 开本 20.5 印张 520 千字

2018 年 8 月第 1 版 2018 年 8 月第 1 次印刷

定 价 68.00 元

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有, 侵权必究

举报电话: 010-62752024 电子信箱: fd@pup.pku.edu.cn

图书如有印装质量问题, 请与出版部联系, 电话: 010-62756370

译 序

有机化学是化学及相关学科本科生必修的基础课程，其特点在于其中包含结构多样、性质各异的各种有机化合物以及数目庞大的各类有机反应。这使得有机化学课程的内容丰富多彩，但同时也使得学习掌握这门课程具有相当大的挑战性。正如老师们在授课过程中反复强调的那样，学习该课程的关键在于对基础理论以及基本机理过程的深刻理解，因为只有如此，才能够将大量表面上互不相干的现象以及过程等联系成为一个整体，从而达到对有机化学本质的认识和掌握。英国剑桥大学 Peter Sykes 教授的《有机化学机理导论》正是能够帮助学生实现这个目标的理想的参考书。该书针对基础有机化学的核心内容进行进一步的深入阐述。作者也强调该书是专门为学生而写，因此它非常适合作为本科生学习基础有机化学课程时的辅助读物。

该书是为数不多的能够对有机化学的基本概念和原理以及反应机理用深入浅出的语言进行精准描述的教学参考书，是有机化学基础理论和机理方面的经典之作。该书自 1961 年第 1 版以来已经修订出版到第 6 版，并且被翻译成德文、日文、西班牙文、法文、俄文等十多个国家的文字，可见其旺盛的生命力和广泛的影响。我们也有理由期待该书中译本的出版能够对我国基础有机化学的教学起到促进作用。

本书的翻译出版自始至终得到北京大学出版社郑月娥老师的大力协助，在此深表谢意。参加翻译以及校对工作的还有北京大学化学学院的学生，他们是：褚文道、张行、刘振兴、吴国骄、周钰静、傅天任、易恒、郜云鹏、霍静凤、王帅、吴超强、王波、周奇、王康、徐帅、盛哲、冯晟、陈日、于位之、李仕超。他们在工作学习之余的辛勤劳动是本译著得以顺利完成的重要基础。

本书翻译中的不当之处，敬请读者批评指正。

译 者

2018 年 8 月于北京大学

序 言

50 年前学习有机化学的学生——从我自身经历来说——几乎肯定会参考一本或数本教科书，而这些教科书一般以它们的作者而得名，比如 Holleman, Bernthsen, Schmidt, Karrer 和 Gattermann。以这些教科书为基础，一代又一代的化学家们被培育出来，而且不仅仅局限在一个单独的国家，因为这些教科书已被翻译成了多种语言。这些 50 年前家喻户晓的名字大部分已经被遗忘。在过去可用的教科书的总数是相当少的，直到最近 25 年我们才看到有机化学教科书真正涌现在书商的产品列表中。教科书数量的增多一部分原因在于学生数量的增加，但更主要的原因还是机理研究对有机化学基础的革命性冲击。然而，随着可用的教材大量出现，作者要想成为所教学科家喻户晓的名字也变得更难了。但 Peter Sykes 博士通过他的《有机化学机理导论》做到了这一点。

在我有幸为 1961 年本书第 1 版写的序言中，我不仅描绘了我自己关于有机化学中所发生的变化看法，也讲述了 Sykes 博士喜爱的教学方法的类型；从最初他作为学生，到后来成为我同事，一直作为他的朋友的我很有信心地说，他写了一本非常完美的书，至少在我看来这本书会为有机化学的学习增添新的兴趣。然而这本书的成功已经远远超出了我当时的预期，它在以后的各版本中不断被修订和完善，但是始终没有丢掉原始版本中的精髓。

现在的第 6 版仍延续了这样的传统。它又一次将最新的文献进行了整理，以此作为更好地展示反应机理的实例。我特别感兴趣的是，其中一个章节讲述了通过轨道对称性来控制反应。当我读到这里时我才确信，这个有机反应理论中非常重要的新进展，能够被简单地，但却实用地教给大学初级水平的学生。能够成功地做到这一点，更能进一步说明 Sykes 博士作为教师和作家的天赋。我也确信，这本导论的新版本将会超越它之前各版本的成功。

Todd
于剑桥大学

第 6 版前言

从本书第 1 版面世至今已有 25 个年头。毫无疑问, 现在的版本无论是内容还是形式, 均与第 1 版有很大不同。在过去的几年里, 我们花费了巨大精力来去掉不合时宜的旧内容并增添新内容。我们加入了对有机化学本质的新认识并尽力使得这些内容让更多的本科生容易接受。同时由于在前几版中, 本书的基本框架被证实较为合理, 我们也将其保持了下来。

第 6 版没有添加新的章节, 但是引入了许多新的内容, 例如 *ipso*-芳香取代、各种亲核取代反应的机理区分、更多活化参数特别是在酯化反应中的应用、Dimroth 的 E_T 参数、谱学数据与 Hammett σ_X 参数的相关性、 ^{13}C 核磁共振在生物学上的应用, 等等。之前表示碳正离子的名词“carbonium ion”在本书中均被更换为“carbocation”。“carbocation”指碳正离子, 与碳负离子“carbanion”更能自然地对应且可以避免“carbonium ion”的歧义。除了这些明显的改动外, 我们逐字逐句对全文进行了检查, 以纠正错误并提供更清晰的、简明的解释和更有说服力的实例。总的结果是, 我们对原版进行了十分深入的更改和调整。

我一直认为, 许多教科书没有发挥出全部的潜力; 其原因就是, 作者没有完全想清楚书中的内容到底是全部写给学生的, 还是至少部分是写给老师的。毕竟这两者的差别是很大的。本书第 6 版与之前五版一样, 是明确写给学生的。因此, 我相信它会继续对学习化学的学生有用, 无论这些学生是在哪一所学校学习这些内容。

我非常感激那些指出旧版中错误和不当之处以及提供建议的读者, 新版中我们均作出了相应的修改。我期盼未来的读者也会给出类似的批评和建议。

最后, 我要感谢美国化学会允许我们在书中使用以下相关图表: 图 13.1 (Hammett, L. P. and Pfluger, H. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 55, 4083), 图 13.2 (Hammett, L. P. and Pfluger, H. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 55, 4086), 图 13.3 (Hammett, L. P., *Chem. Rev.*, 1935, 17, 131), 图 13.4 (Taft, R. W. and Lewis, I. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, 80, 2437), 图 13.5 (Brown, H. C. and Okamoto, Y., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, 79, 1915), 图 13.6 (Brown, H. C., Schleyer, P. von R. *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 5244), 图 13.8 (Hart, H. and Sedor, F. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, 2344); 感谢英国化学学会和 J. A. Leisten 教授允许我们在书中使用图 13.7 (Leisten, J. A. and Kershaw, D. N., *Proc. Chem. Soc.*, 1960, 84)。

Peter Sykes

1985 年 9 月于剑桥

目 录

第 1 章 结构、反应性和机理	(1)
1.1 原子轨道	(1)
1.2 杂化	(2)
1.3 含碳化合物中的成键	(3)
1.3.1 碳碳单键	(4)
1.3.2 碳碳双键	(5)
1.3.3 碳碳叁键	(6)
1.3.4 碳氧键与碳氮键	(6)
1.3.5 共轭	(7)
1.3.6 苯与芳香性	(9)
1.3.7 发生离域的条件	(12)
1.4 键的断裂与生成	(13)
1.5 影响电子效应的因素	(14)
1.5.1 诱导效应和场效应	(14)
1.5.2 中介(共轭)效应	(15)
1.5.3 时变效应	(16)
1.5.4 超共轭效应	(17)
1.6 位阻效应	(18)
1.7 试剂类型	(19)
1.8 反应类型	(21)
第 2 章 热力学、动力学和机理研究	(23)
2.1 反应的热力学	(23)
2.2 反应的动力学	(25)
2.2.1 反应速率和活化自由能	(25)
2.2.2 动力学与决速步	(26)
2.2.3 动力学控制和热力学控制	(29)
2.3 反应机理探究	(29)
2.3.1 产物的本质	(29)
2.3.2 动力学数据	(30)
2.3.3 同位素的应用	(31)
2.3.4 中间体研究	(33)
2.3.5 立体化学判据	(34)
第 3 章 酸和碱的强度	(36)
3.1 酸	(36)
3.1.1 pK_a	(36)
3.1.2 有机化合物酸性的来源	(37)

3.1.3	溶剂的影响	(38)
3.1.4	简单烷基羧酸	(38)
3.1.5	取代的烷基羧酸	(40)
3.1.6	酚	(41)
3.1.7	芳香羧酸	(41)
3.1.8	二元羧酸	(43)
3.1.9	pK_a 和温度	(43)
3.2	碱	(44)
3.2.1	pK_b , pK_{BH^+} 和 pK_a	(44)
3.2.2	脂肪族碱	(45)
3.2.3	芳基碱	(47)
3.2.4	杂环碱	(49)
3.3	酸/碱催化	(50)
3.3.1	特定和一般酸催化	(50)
3.3.2	特定和一般碱催化	(51)
第 4 章	饱和碳原子上的亲核取代反应	(52)
4.1	动力学和反应机理的关系	(52)
4.2	溶剂的影响	(54)
4.3	结构的影响	(55)
4.4	反应机理涉及的立体化学	(59)
4.4.1	S_N2 机理: 构型翻转	(59)
4.4.2	相对构型的确定	(59)
4.4.3	S_N1 机理: 外消旋化?	(61)
4.4.4	机理的界限	(62)
4.4.5	S_Ni 反应机理: 构型保持	(62)
4.4.6	邻基参与: 构型保持	(63)
4.5	进攻和离去基团的影响	(65)
4.5.1	进攻基团	(65)
4.5.2	离去基团	(67)
4.6	其他的亲核取代反应	(68)
第 5 章	碳正离子和缺电子的 N、O 原子及其反应	(70)
5.1	形成碳正离子的方法	(70)
5.1.1	中性物种的异裂	(70)
5.1.2	正离子对中性物种的加成	(71)
5.1.3	由其他正离子生成	(72)
5.2	碳正离子的结构及稳定性	(72)
5.3	碳正离子的反应	(74)
5.4	碳正离子的重排反应	(76)
5.4.1	碳骨架不发生改变的重排反应	(76)

5.4.2 碳骨架发生改变的重排反应	(77)
5.5 重氮盐正离子	(84)
5.6 向缺电子氮原子的转移反应	(85)
5.6.1 霍夫曼、克尔提斯、洛森和施密特重排反应	(85)
5.6.2 贝克曼重排反应	(87)
5.7 向缺电子氧原子的转移反应	(89)
5.7.1 酮的拜耳-维立格氧化反应	(89)
5.7.2 过氧化物重排反应	(90)
第6章 芳香体系的亲电与亲核取代	(91)
6.1 对苯环的亲电进攻	(91)
6.1.1 π 和 σ 配合物	(91)
6.2 硝化反应	(93)
6.3 卤化反应	(96)
6.4 磺化反应	(97)
6.5 傅-克反应	(98)
6.5.1 烷基化反应	(98)
6.5.2 酰基化反应	(100)
6.6 重氮偶联反应	(102)
6.7 对 PhY 的亲电进攻	(104)
6.7.1 Y 的电子效应	(105)
6.7.2 速率比因子和选择性	(109)
6.7.3 对位和邻位的比例	(111)
6.7.4 芳香本位取代反应	(113)
6.8 动力学与热力学控制	(114)
6.9 其他芳环的亲电取代	(115)
6.10 芳香亲核取代反应	(118)
6.10.1 氢原子的取代	(118)
6.10.2 其他原子的取代	(119)
6.10.3 经由苯炔中间体的“取代反应”	(122)
第7章 碳碳双键的亲电与亲核加成	(126)
7.1 卤素的加成	(126)
7.2 取代基对加成速率的影响	(129)
7.3 加成的区位	(130)
7.4 其他加成反应	(132)
7.4.1 其他卤素衍生物	(132)
7.4.2 水合反应	(132)
7.4.3 碳正离子	(133)
7.4.4 羟基化	(134)
7.4.5 氢化	(135)

7.4.6 臭氧化	(136)
7.5 对共轭二烯烃的加成	(138)
7.5.1 亲电加成	(138)
7.5.2 狄尔斯-阿尔德反应	(140)
7.6 亲核加成	(141)
7.6.1 氰乙基化反应	(142)
7.6.2 迈克尔反应	(142)
7.6.3 对 $C=C-C=O$ 结构的加成	(143)
第8章 羰基的亲核加成	(145)
8.1 结构与反应性	(146)
8.2 简单的加成反应	(148)
8.2.1 水合作用	(148)
8.2.2 醇	(149)
8.2.3 硫醇	(151)
8.2.4 氢氟酸	(151)
8.2.5 亚硫酸盐和其他负离子	(152)
8.2.6 氢负离子	(153)
8.2.7 电子	(155)
8.3 加成-消除反应	(157)
8.3.1 氨的衍生物	(157)
8.4 碳亲核试剂加成	(158)
8.4.1 格氏试剂等	(158)
8.4.2 炔负离子	(160)
8.4.3 碳负离子(一般的)	(160)
8.4.4 羟醛缩合反应(aldol 反应)	(160)
8.4.5 硝基烷烃	(163)
8.4.6 蒲尔金反应	(163)
8.4.7 脑文格和斯陶伯反应	(164)
8.4.8 克莱森酯缩合	(164)
8.4.9 安息香缩合	(166)
8.4.10 二苯乙醇酸重排	(167)
8.4.11 魏悌息反应	(168)
8.5 羰基加成反应中的立体选择性	(169)
8.6 羧酸衍生物的加成-消除反应	(171)
8.6.1 格氏试剂等	(172)
8.6.2 一些其他亲核试剂	(172)
8.6.3 酸催化的反应	(173)
8.7 碳氮叁键的加成	(177)

第 9 章 消除反应	(178)
9.1 1, 2-(β -)消除反应	(178)
9.2 E1 机理	(179)
9.3 E1cB 机理	(181)
9.4 E2 机理	(182)
9.4.1 E2 反应中的立体选择性	(183)
9.4.2 E2 反应的区位: 札依采夫与霍夫曼消除	(185)
9.5 消除反应与取代反应的比较	(189)
9.6 活化官能团的影响	(190)
9.7 其他 1, 2-消除反应	(191)
9.8 1, 1-(α -)消除反应	(193)
9.9 顺式热解消除反应	(194)
第 10 章 碳负离子及其反应	(197)
10.1 碳负离子的形成	(197)
10.2 碳负离子的稳定性	(198)
10.3 碳负离子的构型	(201)
10.4 碳负离子及其互变异构	(202)
10.4.1 互变异构机理	(202)
10.4.2 速率和结构	(204)
10.4.3 平衡位置和结构	(205)
10.5 碳负离子的反应	(207)
10.5.1 加成反应	(207)
10.5.2 消除反应	(208)
10.5.3 取代反应	(210)
10.5.4 重排反应	(213)
10.5.5 氧化反应	(215)
10.5.6 酮的卤化反应	(215)
第 11 章 自由基及其反应	(219)
11.1 引言	(219)
11.2 自由基的形成	(221)
11.2.1 光解	(222)
11.2.2 热解	(223)
11.2.3 氧化还原反应	(224)
11.3 自由基的检测	(225)
11.4 自由基的结构和稳定性	(226)
11.5 自由基的反应	(229)
11.5.1 加成反应	(229)
11.5.2 取代反应	(236)
11.5.3 重排反应	(245)

11.6 双自由基	(247)
第 12 章 对称控制的反应	(249)
12.1 引言	(249)
12.2 相位及轨道对称性	(250)
12.3 电环化反应	(252)
12.4 环加成反应	(254)
12.4.1 狄尔斯-阿尔德反应	(255)
12.4.2 1,3-偶极加成	(256)
12.5 σ 迁移反应	(257)
12.5.1 氢迁移	(257)
12.5.2 碳迁移	(259)
第 13 章 线性自由能关系	(261)
13.1 引言	(261)
13.2 第一个哈密特图	(261)
13.3 哈密特方程	(263)
13.3.1 哈密特方程的由来	(264)
13.3.2 取代基常数 σ_X	(264)
13.3.3 反应常数 ρ	(265)
13.3.4 取代基常数 σ_X 的物理意义	(266)
13.3.5 反应常数 ρ 的物理意义	(267)
13.3.6 贯穿共轭: σ_X^- 和 σ_X^+	(268)
13.3.7 汤川-都野方程	(271)
13.4 哈密特图的应用	(272)
13.4.1 k 和 K 的计算	(272)
13.4.2 与直线关系的偏离	(273)
13.4.3 向上偏离	(273)
13.4.4 向下偏离	(277)
13.5 位阻效应	(279)
13.5.1 塔夫特方程	(279)
13.5.2 位阻参数 E_s 和 δ	(281)
13.6 溶剂效应	(282)
13.6.1 ρ 随溶剂的变化	(282)
13.6.2 温斯坦-格伦瓦尔德方程	(283)
13.6.3 Dimroth 的 E_T 参数	(284)
13.7 光谱关联性	(285)
13.8 热力学应用	(286)
参考书目精选	(288)
索引	(291)
编后记	(314)

对于由大量各种不同信息组成的有机化学来说,机理研究最大的好处是可以将知识点归纳为相对较少的一些指导原则。这些指导原则不仅可以用来解释和联系现有的化学反应现象,还可以预测改变已知反应条件后可能得到的反应结果,也可以预言从新反应中可能得到的新产物。本章旨在罗列部分指导性原则,并展示它们的应用。由于我们讨论的是含碳的化合物,因此我们必须阐述碳原子与其他原子的成键方式,尤其是与其他碳原子的成键方式。

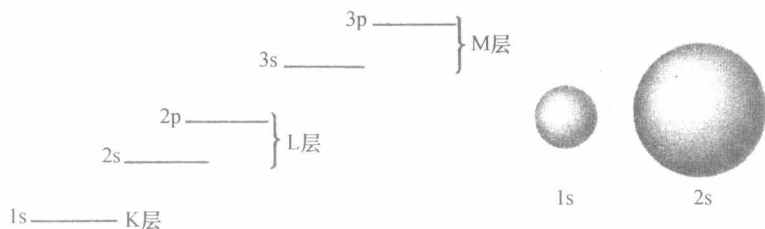
1.1 原子轨道

碳原子的原子核外有6个电子,按玻尔(Bohr)原子结构理论,这些电子被认为排列在距原子核依次渐远的轨道上。这些轨道依次对应逐渐升高的能级。1s轨道能量最低,能容纳2个电子。2s轨道能量稍高,也容纳2个电子。碳原子剩下的2个电子将填充在2p轨道,实际上2p轨道一共可以容纳6个电子。

海森堡(Heisenberg)不确定性原理与电子的波粒二象性认为,不可能精确地去定义原子轨道。现今,具有波性的电子用波函数 ψ 来表示,而经典的传统的玻尔轨道被具有不同能级的三维原子轨道替代。原子轨道是指,对应一个特定的量子化能级能以最大可能发现一个电子的区域。原子轨道的大小、形状和方向可以用波函数 ψ_A 、 ψ_B 、 ψ_C 等来表示。它们更像一个三维的电子轮廓图,而 ψ^2 决定了在原子轨道中一个特定的点发现一个电子的概率。

原子轨道的相对大小由主量子数 n 决定,原子轨道越大能级越高。它们的形状与空间取向(关于原子核及相互之间)分别由辅量子数 l 与 m 确定。^①原子轨道中的电子可以进一步用自旋量子数表示,自旋量子数有 $+1/2$ 与 $-1/2$ 两个数值。关于自旋量子数有这样一个限制:每个轨道最多只能填充2个电子,并且这些电子具有相反(成对)的自旋状态。^②此即泡利(Pauli)不相容原理。泡利不相容原理认为,任何原子中的2个电子不会有完全相同的量子数。

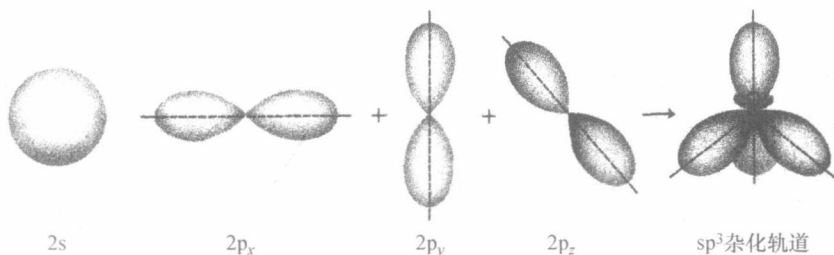
根据波粒二象性计算,1s轨道(量子数 $n=1$, $l=0$, $m=0$,对应于经典的K电子层)相对于原子核是球形对称的;2s轨道(量子数 $n=2$, $l=0$, $m=0$)也是球形对称的,但是相对



^① n 的取值为 1, 2, 3, $\dots$; l 的取值为 0, 1, 2, $\dots$, $n-1$; m 的取值为 0, ± 1 , ± 2 , $\dots$, $\pm l$ 。我们通常应该记住, l 的值为 0 和 1 时, 相应的轨道指的分别是(按光谱术语)s 与 p 轨道, 例如 1s, 2s, 2p 轨道等。

^② 一个电子的自旋量子数是 $+1/2$, 另一个是 $-1/2$ 。

因为这样的话，会形成 3 个方向确定的互相垂直的键(与 3 个 2p 轨道)和一个方向不确定的键(与球形的 2s 轨道)。然而事实上，甲烷的 4 个 C—H 键是完全相同的并且对称的，相互呈 $109^{\circ}28'$ 角(正四面体形)。这可能是由于 2s 轨道与 2p 轨道重新组合，并且新产生了 4 个相同的轨道，它们可以形成更强的键(见 5 页)。这些新的轨道就称为 sp^3 杂化原子轨道，而形成这些新轨道的过程称为杂化。



然而，需要指出的是，虽然上图是这样展示杂化的，但是实际上杂化并不是对轨道自身进行的操作，而是对定义它们的数学函数进行的操作。

类似但又不完全相同的情况是，重新组合也被应用于碳原子与其他 3 个原子成键，例如乙烯(见 8 页)：3 个 sp^2 杂化原子轨道在同一个平面内(平面三角形杂化)相互以 120° 成键。最后，碳原子与其他 2 个原子成键时，例如乙炔(见 9 页)，2 个 sp^1 杂化原子轨道相互以 180° 成键(线性杂化)。因为 s 轨道是能级最低的轨道，所以每种杂化方式都含有 s 轨道的参与。

sp^2 杂化中将会有一个未杂化的 p 轨道可用(见 8 页)， sp^1 杂化中会有两个未杂化的 p 轨道可用(见 10 页)，这些都是有效的杂化方式。此外，相同杂化方式中的杂化轨道，不一定必须完全相同，例如 CH_2Cl_2 中的杂化轨道与 CCl_4 、 CH_4 的相比会有些不同。杂化的发生能够让其他原子之间尽可能形成更强的化学键，也使成键的原子之间(以及构成化学键的电子对)的距离尽可能远，从而使得产生的物质在固有总能量上达到最小值。

1.3 含碳化合物中的成键

两个原子间的成键被设想为参与原子的原子轨道之间的重叠，交叠的程度越大(重叠积分)，形成的键越强。原子轨道的相对重叠强度如下计算结果所示：

$$s = 1.00, \quad p = 1.72$$

$$sp^1 = 1.93, \quad sp^2 = 1.99, \quad sp^3 = 2.00$$

这些数据明显表明了为什么要利用杂化轨道。例如，1 个碳原子与 4 个氢原子利用 sp^3 杂化方式形成甲烷，导致了更强键的形成。

当原子间距离足够近时，可以认为它们的原子轨道被 2 个分子轨道替代，其中一个的能级比原先的能级低，另一个则比原能级高。这 2 个新分子轨道覆盖了 2 个原子，它们中的一个轨道可以含有这 2 个成对的电子(图 1.1)。

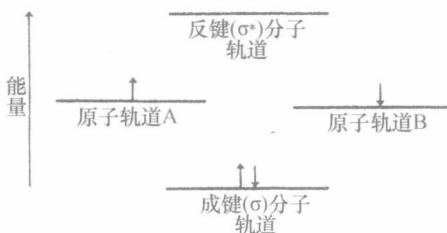


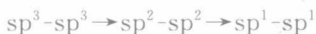
图 1.1

能量较低的分子轨道被称为成键轨道，它的填充可以在 2 个原子间形成稳定的键。在这种情况下，这对成键电子主要集中在 2 个带正电荷的原子核中间，或者说，2 个原子核被中间的带负电荷的电子对连接着。能量较高的分子轨道被称为反键轨道，它对应于原子核间有未被电子填充的空间的状态，所以它会导致带正电荷的 2 个原子核间的排斥。分子处于基态时，反键轨道是空的，所以这里不需要进一步考虑它对分子间形成稳定共价键的作用。

如果 2 个原子轨道的重叠发生在它们的主轴上，生成的分子轨道被称为 σ 轨道^①，生成的键称为 σ 键。 σ 分子轨道与填充它的电子被认为是对称地定域于成键原子间的轴线上。因此，当碳原子与 4 个氢原子结合时，碳原子的 4 个 sp^3 杂化轨道与 4 个氢原子的 1s 原子轨道交叠，形成 4 个相同的强 σ 键而成为甲烷，而且 4 个键角都为 $109^\circ 28'$ (正四面体角)。例如 CCl_4 ，也可以类似地形成正四面体结构；而像 CH_2Cl_2 中所成的 4 个键并不完全相同，在空间排布上也会保持四面体形，但轻微地偏离标准的对称结构(见 5 页)。

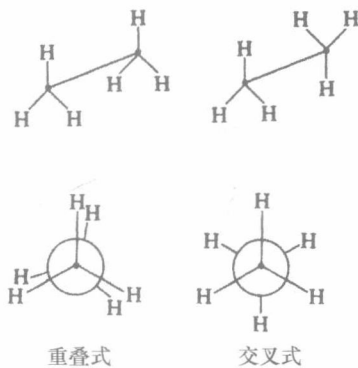
1.3.1 碳碳单键

碳碳单键指两个碳原子之间形成强的 σ 键。例如在乙烷中，两个碳原子的结合是通过两个 sp^3 原子轨道的轴向交叠得到的，两个轨道各由一个碳原子提供。在饱和化合物中碳碳键的长度被发现相当一致—— $0.154\text{ nm}(1.54\text{ \AA})$ 。当然，这指的是 sp^3 杂化的碳原子间的碳碳单键的长度。两个 sp^2 杂化的碳原子间单键的平均长度被发现约为 $0.147\text{ nm}(1.47\text{ \AA})$ ；而两个 sp^1 杂化的碳原子间的单键长度约为 $0.138\text{ nm}(1.38\text{ \AA})$ 。这并不令人惊奇，因为 s 轨道中的电子比 p 轨道中的电子被原子核束缚得更紧密。当杂化轨道中的 s 成分增多时，同样的效应也会被观察到，相互成键的两个碳原子核间的距离按下面的顺序逐渐减小：



实际上我们还没有定义乙烷的独特结构，连接两个碳原子的 σ 键是对于连接两个原子核的直线对称的。理论上说，如果按一个碳原子上的氢原子相对于另一个碳原子上氢原子的相对位置来定义它的结构，它可能有无限个不同结构。在所有可能的结构中有两个极端形式，一个是重叠式，另一个是交叉式：

① 反键分子轨道被称为 σ^* 轨道。



上图类似的三维表达方式分别被称为锯架式(sawhorse)与纽曼(Newman)投影式。重叠式、交叉式这两种结构和它们中间的无限个不同结构被称为乙烷分子的构象。构象被定义为在不破坏任何化学键的情况下可以互相转化的相同原子基团在空间上的不同排布。

在重叠式和交叉式这两种特殊构象中,交叉式是更稳定的构象,因为此时一个碳原子上的氢原子和可以作用到的另一个碳原子上的氢原子能够保持最远距离(0.310 nm , $3.1\text{ \AA}$),因此它们之间所谓的“非键”相互作用可以达到最小值;而在重叠式构象中,这些氢原子处于最为拥挤的状态(0.230 nm , $2.3\text{ \AA}$, 略小于它们的范德华半径之和)。然而,这和人们一直认为的碳碳单键能够自由旋转的原则并不抵触。这是因为重叠式与交叉式这两种构象能量的差值在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时只有约 12 kJ mol^{-1} (3 kcal mol^{-1}),如此小的能量差值使得它们在室温下可以容易地通过普通的热运动实现相互转化—— $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的转动频率约为每秒 10^{12} 次。对于 $\text{CHBr}_2\text{CHBr}_2$ 可以分离出两种构象,证明这种类型的拥挤的确可以导致碳碳单键的旋转受限。当然不可否认,这种构象的分离只能在低温条件下实现,此时分子间的碰撞无法提供足够的能量来影响构象间的相互转化。

1.3.2 碳碳双键

乙烯分子中,每个碳原子能与其他 2 个氢原子和 1 个碳原子成键。碳原子利用 1 个 $2s$ 轨道与 2 个 $2p$ 轨道进行杂化,形成的 3 个 sp^2 杂化轨道与其他 3 个原子的轨道形成强 σ 键。通常一个原子会使用尽量多的杂化轨道和其他原子或基团形成强 σ 键。 sp^2 杂化轨道是处于同一平面的,它们轨道之间的夹角趋近于 120° (平面三角形轨道)。在形成乙烯时,碳原子的 2 个 sp^2 杂化轨道与 2 个氢原子的 $1s$ 轨道交叠,形成 2 个强的 $\sigma\text{ C—H}$ 键,每个碳原子的第三个 sp^2 轨道各自轴向交叠形成强 $\sigma\text{ C—C}$ 键。实验发现, H—C—H 与 H—C—C 的键角实际上分别为 116.7° 与 121.6° 。鉴于连接的基团是不同的,键角偏离 120° 也就不足为奇了。

每个碳原子会保留 1 个未杂化的 $2p$ 原子轨道,它与包含碳、氢原子的平面垂直。当 2 个 $2p$ 轨道相互平行时,它们会互相交叠,在两个碳原子之间形成分子轨道,该轨道位于由 2 个碳原子和 4 个氢原子组成的平面的上下方(即这个分子平面中含有一个节面,虚线表示原子间的成键位于纸平面的后方,实楔形线表示原子间的成键位于纸平面的前方)。

