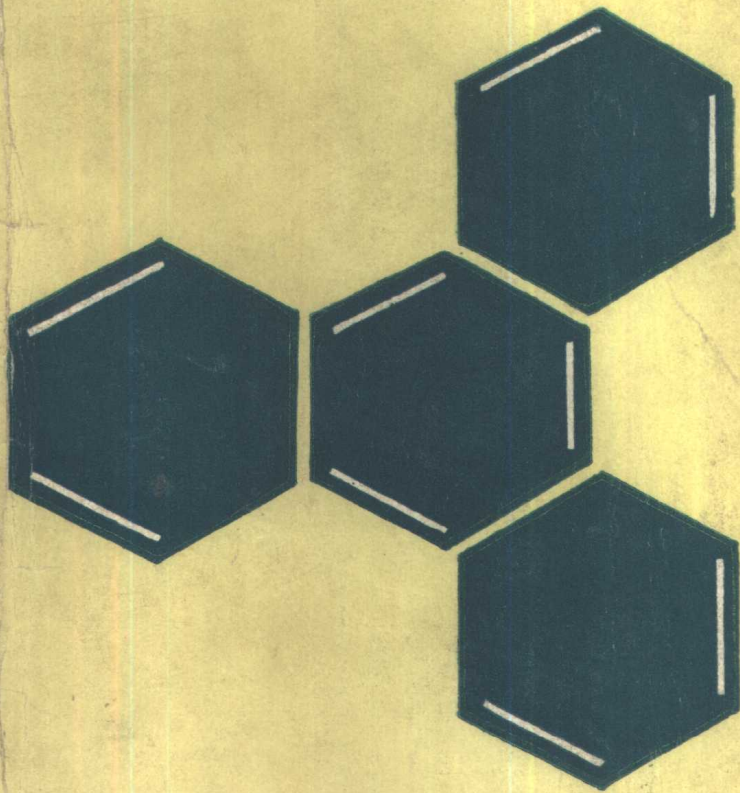


高等有机化学

反应、机理和结构(上)

[美] J. 马奇 著 陶慎熹 赵景旻 合译



人民教育出版社

高等有机化学

反应、机理和结构

上册

[美] J. 马奇 著

陶慎熹 赵景旻 译

人民教育出版社

**ADVANCED ORGANIC CHEMISTRY
REACTIONS, MECHANISMS AND STRUCTURE**

Jerry March

McGraw-Hill Inc. 2nd ed. 1977

高等有机化学

反应、机理和结构

上册

[美] J. 马奇 著

陶慎燕 赵景旻 译

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

浙江洛舍印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 38.25 字数 860,000

1981年10月第1版 1982年12月第1次印刷

印数 00,001—14,500

书号 13012·0 687 定价 4.00 元

译者的话

本书是作者 J. 马奇教授在美国 Adelphi 大学为研究生讲授“高等有机化学”课程所写的教科书。本书自 1968 年初版以来,深受读者喜爱,目前已为美国多数大学视为学习有机化学课程的重要参考书之一。作者善于使用简练的语言、准确的概念和大量的事实论述问题,给人清晰而又透彻的正确结论。

本书在内容的组织方面有两个显著的特点。一是对有机化学的反应、机理及其结构作了全面的介绍,读者通过对某一有机化学反应及其类型的介绍,能够掌握有关它的机理及分子结构的知识。二是文献较为齐全。全书引用的文献,文中注明的有 6000 多处。仅第十章就多达千余处。这些文献的注明,除了表明作者对某个问题力图阐述清楚以外,更重要的是,为有些读者进一步钻研或探讨专题指明路径。因此,本书既可以作为教材或参考书,也可以作为有机化学“文献索引”的工具书。

这个中译本是根据原著 1977 年的第二版翻译的。在翻译过程中,我们力求文字通顺,忠实原著。术语均按中国科学院的《英汉化学化工词汇》(包括补编)等结合目前国内外的新规定译出。对于一时无法查找的给出原文。人名和地名一律列出原文。对于原书印刷中的错误,我们只是更正,不再一一指出。

本书篇幅较长,正文有十九章。中译本分上下两册出版。上册包括基础理论(第一—九章)和取代反应(脂肪亲核取代、芳香亲电取代、脂肪亲电取代、芳香亲核取代和自由基取代共五章)。下册包括与碳-碳重键加成、与碳-杂重键加成、消去、重排和氧化还原五章及有关附录和索引。

参加翻译的有陶慎熹和赵景旻两位同志。赵景旻翻译了第十三—十五章,其余均由陶慎熹翻译。全书由陶慎熹统校。

限于译者水平,译文中难免有错误和不妥之处,诚恳希望广大读者批评指正。

译者

1980 年

序 言

自本书的第一版完成以来,我们知道的有机反应、机理和结构的知识的巨大发展,促使我们出本书的第二版。凡是从第一版保留的每一个题目其内容已经提高到现代水平。实际上对第一版的每一页都已作了从较小到广泛范围的变动。而且,一些有意义的新课题近年来已经出现,这些也已编入本书。其中改动和增加的有:(1)增加 100 多个新反应,尤其是单键迁移重排、烯复分解、挤出反应、新的 2+2 和其他环加成,包括有机硼烷、二烷铜锂试剂和金属羰基化合物以及其他金属配位化合物、Meyers 和 Story 合成、二- π -甲烷重排、 AlCl_3 催化的重排、有机硒和芳铯化合物的合成使用和许多新氧化还原反应在内的一些新反应;(2)在我们了解的许多机理方面有较大进展的,其中有消去、与 $\text{C}=\text{C}$ 双键的亲电加成、在饱和碳上的亲核和亲电取代、酰胺水解、芳香化合物的磺化、Stevens 和 Wittig 重排、臭氧分解和 Grignard 试剂与酮的加成;(3)其他新收入的课题,包括冠醚、相移催化剂、记忆效应、反芳香性、顺-反 dichotomy、异相氢化催化剂、相关图、Hückel 和 Möbius 过渡态、硬软酸碱、CIDNP、光电子光谱学、对映异位和非对映异位的原子、基团和面、远位官能度的引入和 $(\text{CH}_2)_n$ 化合物。

从第一版已经省去了两章。其中的一章,关于结构测定的仪器法,用作高等有机化学课程已不恰当(可是本章中的某些材料在本书别处已经使用),这一章已由新的一章光化学所代替。此外,在本书的第二部分中关于光化学反应机理的内容也已扩充。省去的另一章是第一版的命名原则,这一章是很勉强删去的,不过因为原稿的篇幅大,删去它是必要的。除了这些变动之外,第二版的结构基本上和第一版的一样。

第二版和第一版一样,是给在正规大学学过有机化学和物理化学课程的学生作为高等有机化学课教科书用的。对于学习有机化学的三个基本方面:反应、机理和结构,我试图给予同等的重视。学完了本书所规定的内容,学生们便能直接接触反映现代基本有机化学完全知识的文献。至于有机化学的较大的专门领域:萜、碳水化合物、蛋白质、聚合作用、电化学反应和甾类化合物等,不着重或不论述。我的意见是研究生在学习一年之后,已经掌握了基础,在高等课程里,或直接查阅有关这些课题的许多专著和论文,再来很好地探讨这些课题。

本书内容的组织系按反应类型,所以有机反应尽管众多,却能让学生们看到用比较少的原则就能充分解释差不多所有的反应。因此,把本书的反应-机理部分(第二部分)分成十章,每章讨论不同的反应类型。在每章的前一部分中讨论合适的基本的机理和研究反应性与定位,而后面部分由专对个别反应的编号段落组成,在那里讨论各个反应的范围和机理。对于反应,我使用编号标明,因为我发现向学生介绍时用清晰的轮廓会使学生们学得更好(关于第二部分的进一步讨论请看第二部分前言)。由于各类化合物(例如酮、腈等)的制备方法都不在一处论述,通过利用已经编好的索引,便能找出一定类型化合物的制备的全部方法(附录 B)。对于每个反应,都列有有机合成参考书目。因而对大多数反应,学生们可以在有机合成中查阅实例。

有机化合物的结构，放在第一部分的前五章中讨论。这一部分对于理解机理提供了必要的基础知识，就本身讲也很重要。讨论一开始是化学键，结束是立体化学的一章。其后有两章是论述一般的反应机理，一章是讨论普通反应，另一章是讨论光化学反应。第一部分以对机理的研究给出进一步的基础知识的两章结束。

除了反应、机理和结构，学生们应当熟悉有机化学的文献。专讲这个题目的一章已经放在附录 A (本译文删去) 中，可是许多教师或许希望这门课程一开始就介绍这部分材料。

在研究象有机化学的基本结构、反应和机理这样广泛的课题时，对每个题目显然不能作深入介绍。即使有可能，这样作也不合乎需要。可是，学生们仍然常想进一步钻研专题。因此，我把大约 1950 年以来所发表的有关论文和专著尽力列举出来，以便指导读者。就这方面讲，是想把本书作为介绍有关领域的二级文献的指南(大约自 1950 年以来的)。而且，在研究生课程中，应当鼓励学生们去查阅原始文献，所以还列举 6000 多条原始参考文献。

虽然本书基本上规定为研究生水平的一年课程，但在大学高等课程里也能使用，只要学生们学过一年有机化学和物理化学的课程。通过大部分内容的删去，也可以把本书改编成一学期的课程。的确，甚至对一年的课程，包括的内容也多于能合理负担的内容。许多个别章节可以很容易地省去而不扰乱连贯性。

读者将会看到，本课文有许多是第一年有机化学和物理化学课程中涉及的材料，可是在大多数情况中，本课文对每个课题的讨论更深入了，又提出了一些参考文献，这都是第一年课文中所没有的。据我的经验，学完第一年课程的那些学生，对材料常常感到记忆不清，如果把材料按照另一种方式加以组织，那么根据对材料的再解释则获益良多。人们希望有关反应和机理的材料的那种组织将能极大地帮助记忆和理解。在任一课程中，教师或许要删去某些章节，因为他教的学生已经具有这种材料的足够知识，或者因为有其他的涉及内容更充分的研究生课程。第一、四和七章就属于这些范畴的材料。

虽然这是一本教科书，欲作参考书也是有价值的。那些正准备考试合格并练习作有机化学家的学生们，将会发现在第二部分里有已知的大约 610 个反应的机理和范围的一个全面概述，这些反应是按反应类型和化学键的破裂和形成的类型有次序地排列的。作为参考目的来说，以前提到的按制备的化合物类型分类的反应的一览表(附录 B)和每个反应的有机合成参考书目也是有价值的。

对看过部分原稿和把他们的意见送给我的许多化学家的帮助，再次表示衷心感谢，这些意见非常有帮助。我要感谢 J. F. Bunnett 教授、A. W. Burgstahler 教授、D. J. Cram 教授、P. de Mayo 教授、E. L. Eliel 教授、小 R. W. Griffin 教授、G. S. Hammond 教授、M. Kreevoy 教授、J. Landesberg 教授、S. Moon 教授、G. A. Olah 教授、G. C. Pimentel 教授、小 W. H. Saunders 教授、C. G. Swain 教授、小 R. W. Taft 教授、W. S. Trahanovsky 教授、N. J. Turro 教授、C. Walling 和 R. Wistar 教授，他们每个人不是看过第一版就是看过第二版的一章或几章，B. B. Jarvis 教授看了第二版的全稿。尤其要感谢的是 C. A. Bunton 教授，他曾看过第一和第二这两版的全稿。此外，还要感谢我在 Adelphi 大学曾给予多方面帮助的许多同事，他们之中有

F. Bettelheim, W. P. Gallagher, M. Hall, R. Halliday, J. Landesberg, S. Milstein, S. Moon, D. Purins, R. Rudman, A. J. Sisti 和 S. Windwer。我也非常感激写信告诉我在第一版中所发现的错误或提出别的意见的那些读者。这些信我始终是欢迎的。

J. 马奇

目 录

(上 册)

序言

第一部分.....1

第一章 定域化学键.....1

- (一) 原子轨道.....1
- (二) 共价键.....5
- (三) 多价.....6
- (四) 杂化作用.....7
- (五) 重键.....8
- (六) 光电子光谱学.....10
- (七) 分子的电子结构.....11
- (八) 电负性.....12
- (九) 诱导效应和场效应.....14
- (十) 键长.....16
- (十一) 键角.....16
- (十二) 键能.....18

参考文献.....21

第二章 离域化学键.....24

- (一) 在包含离域键的化合物中
 - 键长和键能.....25
- (二) 有离域键的分子的种类.....26
- (三) 横交共轭.....28
- (四) 共振的规则.....29
- (五) 共振效应.....30
- (六) 共振的位阻.....31
- (七) $p\pi-d\pi$ 成键, 内络盐.....32
- 芳香性.....33
 - (一) 六员环.....34
 - (二) 五员环.....36
 - (三) 七员环和八员环.....38
 - (四) 有芳香六隅体的其他体系.....39
 - (五) 更迭烃和非更迭烃.....40

- (六) 电子数超过六的芳系.....41
- (七) 两个电子的体系.....42
- (八) 四个电子的体系, 反芳香性.....43
- (九) 八电子的体系.....46
- (十) 十电子的体系.....46
- (十一) 大于十个电子的体系: $4n+2$ 电子.....47
- (十二) 大于十个电子的体系: $4n$ 电子.....49
- (十三) 其他的芳香化合物.....51
- (十四) 自由价.....52
- 超共轭作用.....52
- 互变异构.....54
 - (一) 酮-烯醇互变异构.....54
 - (二) 其他质子移动的互变异构.....55
 - (三) 价互变异构.....56
- 参考文献.....57

第三章 比共价键更弱的化学键.....65

- 氢键.....65
- 加成化合物.....67
 - (一) 电子给予体-接受体(EDA)络合物.....67
 - (二) 由冠醚和类似化合物形成的络合物.....69
 - (三) 包含化合物.....70
 - (四) 笼形化合物.....71
 - (五) 索烃和轮烷.....72
- 参考文献.....73

第四章 立体化学.....76

- 旋光性和手征性.....76
 - (一) 旋光度依赖于量度的条件.....77
 - (二) 何种分子有旋光性?.....78
 - (三) 手性中心的产生.....84
 - (四) Fischer 投影.....84
 - (五) 绝对构型.....85

(六) 测定构型的方法	88
(七) 旋光的产生	89
(八) 不止一个手性中心的分子	89
(九) 不对称合成	92
(十) 拆开的方法	93
(十一) 旋光纯度	95
顺反异构	96
(一) 由双键引起的顺反异构	96
(二) 单环化合物的顺反异构	99
(三) 稠环系的顺反异构	101
(四) 外内异构	102
(五) 无机化合物的顺反异构	102
(六) 对映异位和非对映异位的原子、基团和面	103
(七) 立体定向的和立体有择的合成	105
构象分析	106
(一) 开链体系构象	106
(二) 六员环构象	109
(三) 有杂原子的六员环构象	111
(四) 其他环构象	112
(五) 确定构象的方法	112
张力	118
(一) 小环张力	118
(二) 中环张力	121
(三) 不饱和环	122
(四) 不能避免的拥挤引起的张力	123
参考文献	126

第五章 阳碳离子, 阴碳离子, 自由基, 卡宾和氮烯

阳碳离子	135
(一) 稳定性和结构	135
(二) 非经典阳碳离子	140
(三) 阳碳离子的产生和毁灭	140
阴碳离子	141
(一) 稳定性和结构	141
(二) 有机金属化合物的结构	146
(三) 阴碳离子的产生和毁灭	148
自由基	149
(一) 稳定性和结构	149

(二) 自由基的产生和毁灭	153
(三) 基离子	154
卡宾	155
(一) 稳定性和结构	155
(二) 卡宾的产生和毁灭	157
氮烯	159
参考文献	162

第六章 机理和测定机理的方法

(一) 机理的类型	169
(二) 反应的类型	169
(三) 反应的热力学要求	171
(四) 反应的动力学要求	172
(五) 动力学控制和热力学控制	174
(六) Hammond 基本原理	175
(七) 微观可逆性	175
测定机理的方法	176
(一) 产物的鉴别	176
(二) 中间体存在的确定	176
(三) 催化的研究	177
(四) 同位素标记	177
(五) 立体化学的证据	178
(六) 动力学证据	178
(七) 同位素效应	182
参考文献	186

第七章 光化学

(一) 激发态和基态	188
(二) 单线态和三线态, “禁忌”跃迁	190
(三) 激发的类型	190
(四) 激发态的性质和命名原则	192
(五) 光解分裂	193
(六) 激发分子的毁灭: 物理过程	193
(七) 激发分子的毁灭: 化学过程	197
(八) 光化学机理的测定	199
参考文献	201

第八章 酸和碱

(一) Brønsted 理论	203
(二) 酸碱溶剂	204
(三) 溶剂酸度的测定	208

(四) 酸碱催化.....	210	(五) 氢为亲核试剂.....	336
(五) Lewis 酸碱, 硬软酸碱.....	211	(六) 碳亲核试剂.....	342
(六) 结构在酸碱强度方面的效应.....	213	(七) 在磺酰基上的亲核取代.....	372
(七) 介质在酸碱强度方面的效应.....	217	参考文献.....	376
参考文献.....	219		
第九章 结构对反应性的效应.....	223	第十一章 芳香亲电取代.....	405
(一) 共振和场效应.....	223	机理.....	405
(二) 位阻效应.....	225	(一) 芳烃阳离子机理.....	405
(三) 关于结构对反应性的作用的定量		(二) S_E1 机理.....	409
处理.....	227	定位和反应性.....	409
参考文献.....	233	(一) 一基取代的苯环的定位和反应性.....	409
		(二) 邻/对比率.....	413
第二部分.....	235	(三) 超过一个取代基的苯环定位.....	414
第十章 脂肪亲核取代反应.....	237	(四) 其他环系定位.....	415
机理.....	237	(五) 基质反应性的定量处理.....	416
(一) S_N2 机理.....	237	(六) 对亲电试剂的反应性的定量处理,	
(二) S_N1 机理.....	241	选择性关系.....	413
(三) S_N1 机理中的离子对.....	243	(七) 离去基团的效应.....	419
(四) 混合的 S_N1 和 S_N2 机理.....	245	反应.....	420
(五) 邻基机理.....	248	(一) 在单纯取代反应里氢作离去基团.....	420
(六) 由 π 和 σ 键的邻基参与, 非经典的阳		(二) 在重排反应中氢作离去基团.....	443
碳离子.....	252	(三) 其他离去基团.....	448
(七) S_Ni 机理.....	264	参考文献.....	454
(八) 在烯丙碳上亲核取代, 烯丙重排.....	265	第十二章 脂肪亲电取代.....	464
(九) 在脂肪三角碳上亲核取代, 四		机理.....	464
面体机理.....	269	(一) 双分子机理, S_E2 和 S_Ei	464
(十) 在乙烯碳上亲核取代.....	271	(二) S_E1 机理.....	467
反应性.....	274	(三) 亲电取代伴有双键移动.....	470
(一) 基质结构的效应.....	274	(四) 其他机理.....	471
(二) 进攻亲核试剂的效应.....	279	反应性.....	471
(三) 离去基团的效应.....	282	反应.....	473
(四) 反应介质的效应.....	286	(一) 氢作离去基.....	473
(五) 两可亲核试剂, 专位性.....	289	(二) 金属作离去基.....	491
(六) 两可基质.....	293	(三) 卤素作离去基.....	499
反应.....	293	(四) 碳离去基团.....	501
(一) 氧亲核试剂.....	293	(五) 在氮上的亲电取代.....	508
(二) 硫亲核试剂.....	317	参考文献.....	512
(三) 氮亲核试剂.....	320		
(四) 卤素亲核试剂.....	331	第十三章 芳香亲核取代.....	522
		机理.....	522

(一) S_NAr 机理.....	522	(二) 自由基取代机理.....	554
(二) S_N1 机理.....	524	(三) 芳香基质的机理.....	555
(三) 苯炔机理.....	525	(四) 自由基反应的邻基促进.....	556
(四) 其他机理.....	527	反应性	557
反应性	527	(一) 脂肪基质反应性.....	557
(一) 基质结构的效应.....	527	(二) 桥头反应性.....	559
(二) 离去基团的效应.....	529	(三) 芳香基质的反应性.....	560
(三) 进攻的亲核试剂的效应.....	530	(四) 进攻基的反应性.....	561
反应	530	(五) 溶剂对反应性的效应.....	561
(一) 不包括氢和 N_2 的所有离去基团.....	530	反应	562
(二) 氢作离去基.....	539	(一) 氢作离去基.....	562
(三) N_2 作离去基.....	541	(二) N_2 作离去基.....	582
(四) 重排作用.....	543	(三) 金属作离去基.....	585
参考文献.....	548	(四) 卤素作离去基.....	587
第十四章 自由基取代	553	(五) 硫作离去基.....	587
机理.....	553	(六) 碳作离去基.....	588
(一) 自由基机理概述.....	553	参考文献.....	592

第一部分

本书包括十九章。第十到第十九章为第二部分，是直接论述有机反应及其机理的。第一到第九章可以看作是第二部分的导言。前五章组成一个单元，论述有机化合物的结构。在这个单元里，我们要讨论有机化学中重要化学键的种类、有机分子的立体结构和碳的化合价少于4的那种中间体的结构。第六到第九章讨论有助于第二部分基础知识形成的其他课题：酸和碱，光化学，结构和反应性之间的关系，对机理和测定机理的方法的一般讨论。

第一章 定域化学键

本章所讨论的定域键，可以定义为电子被两个核而且只被两个核所共有的化学键。在第二章里我们要讨论离域键，离域键的电子则被两个以上的核所共用。但在充分讨论成键情况以前，我们必须研究原子的电子结构，其中只考虑一个核外围的那些电子。

(一) 原子轨道^[1]

波动力学所根据的基本原理，就是把电子的行为看作波（例如，电子可以衍射），因此对电子可以写出波动方程。其意义同光波、声波等一样可用波动方程描述。描述电子数学模型的方程通称 Schrödinger 方程，对于单电子体系是

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (1)$$

式中 m 是电子的质量， E 是电子的总能量， V 是电子的势能， h 是 Planck 常数。就物理意义讲，函数 ψ 表示以原子核作原点在以坐标 x, y 和 z 所规定的任何位置上发现电子几率的平方根。对包含不止一个电子的体系，其方程类似但更复杂些。

Schrödinger 方程的解的本身也是一组方程。只对 E 的一定值才有解。这些 E 值叫本征值，其解叫本征函数。换句话说，电子所具有的能量是量子化的。就氢原子讲，它呈球对称，平常的坐标系是球坐标 (r, θ 和 ϕ) 的体系，对氢原子(1)的解，一般以这些坐标表示。球坐标与直角坐标的关系如下(见图 1)：

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad (2)$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad (3)$$

$$z = r \cos \theta \quad (4)$$

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

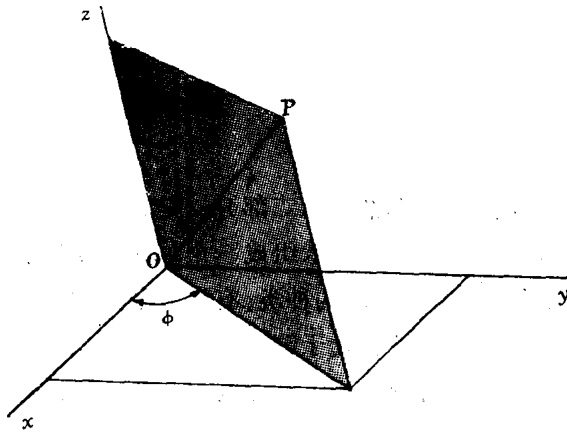


图1 球坐标

对定点 P 来说, 坐标 r 就是原点 O 和该点之间的距离, 而 θ 表示线段 OP 和 z 轴之间夹角, ϕ 是 xz 平面和包含 OP 与 z 轴的平面间夹角。

氢原子的势能是:

$$V = -\frac{Ze^2}{r} \quad (6)$$

式中 r 是核和电子之间的距离, e 是电子的电荷, Z 是核电荷(氢原子为 1)。对应于氢原子的电子的最低可能的能量的 Schrödinger 方程的解是:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \quad (7)$$

式中

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m e^2} \quad (8)$$

对应于这个解的能量是

$$E = \frac{-2\pi^2 m Z^2 e^4}{\hbar^2} \quad (9)$$

E 原来是 -13.60eV 。距离 a_0 等于 0.529\AA , 叫 Bohr 半径。

更高能量的三个解是:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{5}{2}} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos\theta \quad (10)$$

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{64\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{5}{2}} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin\theta \cos\phi \quad (11)$$

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{64\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{5}{2}} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin\theta \sin\phi \quad (12)$$

既然对应于这三个本征函数的能量相等, 所以说这些能级是简并的。有无数个其他解, 各有其对应的能量, 但对于任何两个连续解的本征函数之间的能量无解。

由于这些本征函数是方程, 所以我们可以以图来描绘。这些图形是电子密度的立体图象。对应于方程(7) 的图形显示出核外的电子密度是对称分布的。密度沿着由核开始的任一方向的直线增大, 直到极大值, 在极大值之后迅速降低。这个极大值在 $r=0.529\text{\AA}$, 也就是在 Bohr 半径。虽然理论上讲, 在距核无穷远处还有若干电子密度, 但以 Bohr 半径的 4 或 5 倍左右作半径画一个球, 几乎能把所有的电子密度都包在里面。这样的球示于图 2。

象图 2 描述的波函数叫轨道, 或叫电子云。有的呈球对称, 象图 2 所表明的那样。这些叫 s 轨道。对应于方程(10)的轨道已示于图 3, 叫 p 轨道。 p 轨道不象 s 轨道, 不是球对称的, 而是沿着某些轴的一个轴分布。 p 轨道由两瓣组成, 这些瓣被节分开, 节就是发现电子的几率很小几乎是零的空间区域^[2]。在这种情况下, 节是整个的 xy 平面。在图 3 里, 轨道的一瓣标以+, 另一瓣标以-。这些符号不是指正或负的电荷, 因为电子云的两瓣必须是带负电荷的。这些符号代表函数 ψ 的符号。当任何轨道的两部分由节分开时, 在节的两侧 ψ 符号总是相反。其他的条件相同, 轨道的节越多, 它的能量越高。

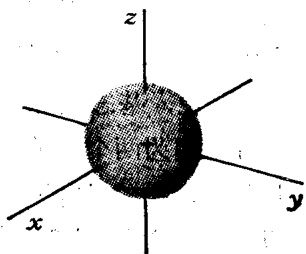


图 2 氢原子的最低能级(基态)的波函数

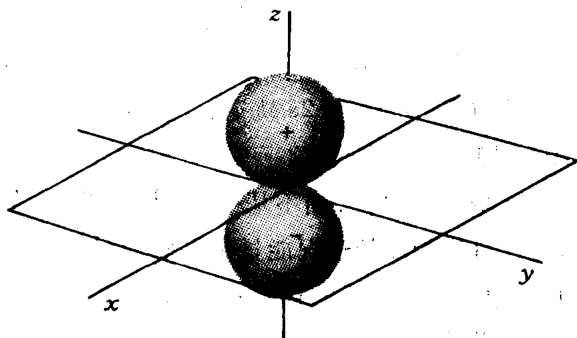


图 3 对应于方程(10)的轨道

对应于方程(11)和(12)的轨道形状和图 3 的轨道形状一样, 不过轨道是沿着另外的轴分布。这三个 p 轨道常叫 p_x 、 p_y 和 p_z , 便以区分。也有更高能量的轨道, 叫 d 和 f 轨道, 不过, 对有机化学家来说, 它们不及 s 和 p 轨道重要, 所以在这里就不考虑 d 和 f 的形状^[3]。

示于图 2 的轨道对应于氢原子的电子的最低可能的轨道。该轨道叫 $1s$ 轨道。若我们观察一下对应于下一个能值的本征函数, 就会发现有四个附加的轨道。其中的一个叫 $2s$ 轨道, 呈球形并包含节(图 4)。其余的是在前面说过的三个 p 轨道, 这些叫 $2p$ 轨道。更高能量的轨道是 $3s$ 、 $3p$ 、 $3d$ 、 $4s$ 等。在任一给定的氢原子中, 在任一瞬间的电子只是这些轨道中的一个。其余轨道只作为潜态存在。但是, 电子可以从一个轨道跳到另一个轨道也是可能的(常常发生)。当出现这种现象时, 以前占据的轨道成为潜态, 新轨道又被占据了。为了使电子从较低能级的轨道移到较高的轨道, 电子必须从别处获得能量; 当电子从较高的能态移到较低的能态时必须放弃必要

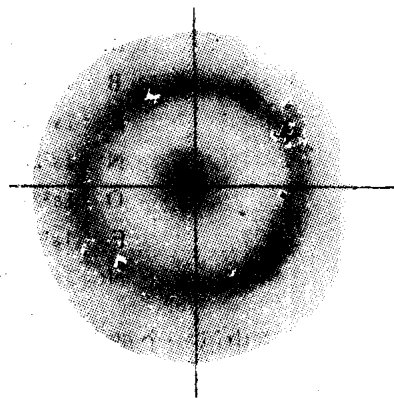


图 4 $2s$ 轨道的横断面

的能量。不是所有的过渡都是允许的；选择规则确定了可以出现的过渡。当电子在 $1s$ 轨道上时，说氢原子处于基态。在基态以上所有的能级叫电子受激态。

遗憾的是，Schrödinger 方程只对一个电子的原子体系才有精确解，例如，H 或 He^+ 。对比这更复杂的所有体系，只能要求近似值。对一些简单情况，例如氢分子和氦原子，这些近似解非常精确，作为实际应用来说它们和精确解一样满意^[4]。甚至比氦更大的原子，也将能得到满意的定性图象。通过应用下面的原理，可以确定直到钙左右的原子的电子结构：

1. 在任何原子中，可用于电子占据的轨道形状和氢原子的轨道形状相似，可是能量不同。表示符号 $1s, 2s, 2p$ 等是一样的。

2. 在任一原子的基态中，电子占据最低可能的能级，假若一个电子是在能量高于空轨道的轨道上，那么该原子就是受激态。

3. 在一个轨道里，最多能容纳两个电子，这些电子的自旋必须相反^[5]。这叫 Pauli 不相容原理。

4. 当许多简并轨道可用又无足够电子填充时，于是所有的简并轨道在它们之中任一轨道填满之前将是半充满的。这叫 Hund 规则。例如，氮原子有七个电子。其中四个是在最低能级的两个轨道里，即 $1s$ 和 $2s$ 轨道。它们的上面是三个 p 轨道，这三个 p 轨道最多能容纳六个电子。Hund 规则告诉我们，这三个剩下的电子各进入不同的 $2p$ 轨道，就是说，基态氮原子的构型是 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ ，而不是 $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1$ 。Hund 规则是有根据的，因为两个电子自旋相同的情况比自旋相反的情况能量是更低的，由于电子自旋相反的排斥较大。在 $2p_x^2 2p_y^1$ 构型的情况下，其中有两个电子的自旋必须相反（否则它们不会在一个轨道里），而对 $2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 来说，所有自旋可以是而且一般是相同的。

对比氢更大的原子，轨道的能级顺序是 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s$ 。据此和上面的规则，前 20 个原子的基态电子结构是：

H	$1s^1$	Na	Ne核 $3s^1$
He	$1s^2$	Mg	Ne核 $3s^2$
Li	$1s^2 2s^1$	Al	Ne核 $3s^2 3p_x^1$
Be	$1s^2 2s^2$	Si	Ne核 $3s^2 3p_x^1 3p_y^1$
B	$1s^2 2s^2 2p_x^1$	P	Ne核 $3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$
C	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$	S	Ne核 $3s^2 3p_x^2 3p_y^1 3p_z^1$
N	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$	Cl	Ne核 $3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^1$
O	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$	Ar	Ne核 $3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^2$
F	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$	K	Ar核 $4s^1$
Ne	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$	Ca	Ar核 $4s^2$

把三个 p 轨道中第一个被占据的轨道以 p_x 轨道表示只是个习惯。当然，这样纯是任意的，因为这三个 p 轨道只是方向不同。例如，把硼的电子结构以 $1s^2 2s^2 2p_x^1$ 或以 $1s^2 2s^2 2p_y^1$ 表示都是一样正确的。

(二) 共价键

如果对某些分子 Schrödinger 方程会有精确解, 那么我们会得到显示每个电子的可用的轨道的精确形状(对基态尤其重要)和每个轨道能级的完整图象。既然精确解得不到, 必须算出高度的近似值。有两个主要的一般方法求解近似值, 分别叫分子轨道法和价键法。

在分子轨道法中, 认为化学键是原子轨道的重叠产生的。当任何数目的原子轨道重叠时, 原有的原子轨道会消失, 被同样数目的叫分子轨道的新轨道所代替。分子轨道不同于原子轨道, 在分子轨道中, 轨道是围绕两个或多个原子的核的电子云, 不是只绕一个核的电子云。定域键重叠的原子轨道数是两个(各包含一个电子), 结果产生两个分子轨道。其中一个叫成键轨道, 具有比原来的原子轨道更低的能量(否则键不会形成); 另一个叫反键轨道, 具有较高的能量。而两个原来的原子轨道各容纳一个电子, 其中有两个电子此刻能进入新的分子成键轨道, 因为任一轨道能容纳两个电子。基态反键轨道仍是空的。重叠越大, 键越强, 虽然核间排斥妨碍全重叠。图 5 显示出两个 $1s$ 轨道的重叠所产生的成键轨道和反键轨道^[3]。应当注意的是, 既然反键轨道核间

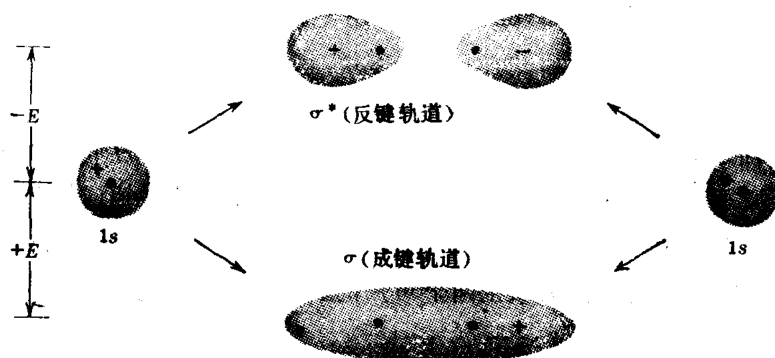


图 5 两个 $1s$ 轨道的重叠产生 σ 和 σ^* 轨道

有节, 所以实际上节里没有电子密度, 当然不能指望反键轨道会充分结合。当电子密度的中心在两个核的公共轴上时, 两个原子轨道的重叠所形成的分子轨道叫 σ 轨道, 这样形成的键叫 σ 键。对应的反键轨道以 σ^* 表示。当分子轨道由原子轨道形成时, 因为总能量守恒, 所以 σ 和 σ^* 轨道的总能量必须等于两个原子轨道的总能量, 结果 σ^* 轨道因同样大小能量不稳定而 σ 轨道却是稳定的[这叫键能 D , 参见(十二)①]。 σ 轨道的形成不仅是由两个 s 轨道的重叠, 而且前面说过的任何一种原子轨道(s , p , d 或 f)的重叠, 不管这些原子轨道相同或不同也可以形成 σ 轨道, 但是重叠的两瓣符号必须一样: 正 s 轨道只能通过与另一正 s 轨道或与 p , d , f 轨道的正瓣才能成键。任一 σ 轨道, 不论是哪种原子轨道产生的, 大致能描述成椭圆形。

时常以轨道对称性描述轨道。氢的 σ 轨道常写成 ψ_g 。 g 代表 gerade。 gerade 轨道就是通过轨道的对称中心映出轨道的符号不改变的轨道。 σ^* 轨道是 ungerade(以 ψ_u 表示)。 ungerade 轨道就是通过轨道的对称中心映出时改变符号的轨道。

① 原书为见 $\times \times$ 页, 此处改用有关章节。凡未注明第几章的均指本章——译注。

在分子轨道的计算中,波函数是以表现重叠的原子轨道的线性组合表示的(这方法常叫原子轨道的线性组合,即 LCAO):

$$\Psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B \quad (13)$$

函数 ψ_A 和 ψ_B 代表原子 A 和 B 的原子轨道的函数, c_A 和 c_B 代表权因子。

在价键法中,对组成分子的各种可能的电子结构的每一种都写出波动方程(其中每一种不同的电子结构式叫正则式),总 Ψ 是通过这些似乎合理的各带它的权因子的许多波函数一一相加求得的:

$$\Psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B + \dots \quad (14)$$

(14)式象(13)式,但(14)式的每一个 ψ 代表想象正则式的波动方程,每一个 c 是由该正则式贡献给总图象的多少。例如,对氢分子的下面每一个正则式都可以写出波动方程^[6]:



对每种方法的 c 值的求得,是通过解各个 c 的不同值的方程并选择能量最低的解。实际上,对只包含定域电子的分子两种方法给出类似结果,这些结果又与有机化学家早就熟悉的 Lewis 结构一致。离域体系在第二章里讨论。

(三) 多价

一价原子只有一个轨道能用于成键。但具有 2 或 2 以上化合价的原子至少须两个轨道成键。根据前面的关于原子轨道的讨论,我们看到氧原子有两个半填满轨道,因而使氧的化合价为 2。氧的这些轨道与两个其他原子的轨道重叠形成两个单键。根据轨道的最大重叠原理,那另外两个核与氧核应成 90° 的角度,因为氧上两个可用的轨道是 p 轨道, p 轨道是垂直的(图 6)。同样

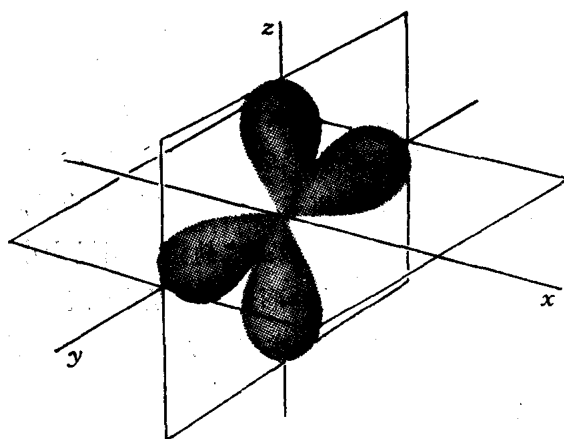


图 6 可用于成键的氧的 p 轨道

地,我们会想到氮,氮有三个互相垂直的 p 轨道,当氮与其他原子形成三个单键时会显出 90° 的键角。但是,看到的不是 90° 的键角。对水的键角是 $104^\circ 27'$,氨的键角是 $106^\circ 46'$ ^[7]。醇和醚的键角甚至更大[见(十一)]。有关键角的问题放在后面键角一节讨论,不过重要的是应当注意共价化合物是有一定键角的。虽然原子在不断振动,但一定化合物的每个分子的平均位置一样。