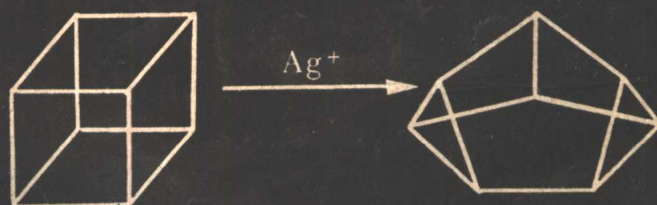


[美] F. A. 凯里 R. J. 森德伯格著

# 高等有机化学

A 卷 结构与机理

夏焱中译



人民教育出版社

062  
31/1

# 高等有机化学

## A卷 结构与机理

[美] F. A. 凯里 著  
R. J. 森德伯格  
夏焯中 译



人民教育出版社

本书译自美国 F. A. 凯里和 R. J. 森德伯格所著《高等有机化学》一书。全书分 A 卷结构与机理及 B 卷反应与合成两部分。

A 卷共有十二章, 前三章讨论有机分子结构的三个基本方面, 即成键作用、立体化学和构象。第四章综述了研究有机反应机理所使用的各种方法。其余各章分别讨论机理的基本类型。

本书可供高等学校化学系及化工类有关专业高年级学生及研究生使用, 也可供教师及有关科技工作者参考。

FRANCIS A. CAREY and RICHARD J. SUNDBERG  
ADVANCED ORGANIC CHEMISTRY  
PART A: Structure and Mechanisms  
Plenum Press, New York, 1977

高等有机化学

A 卷 结构与机理

[美] F. A. 凯里 著  
R. J. 森德伯格

夏焜中 译

\*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

青浦任屯印刷厂印装

\*

开本 787×1092 1/16 印张 31.5 字数 700,000

1981年12月第1版 1983年6月第1次印刷

印数 00,001—10,800

书号 13012·0701 定价 3.35 元

## 译 序

F. A. 凯里和 R. J. 森德伯格所著《高等有机化学》一书,在美国 1977 年出版后受到许多人的欢迎,特别是得到高等学校有机化学教师的重视。密歇根大学的 P. A. S. 斯密思教授认为,这本书参考文献精选,表格罗列醒目,不仅是一本好的教科书,也是研究工作者的有价值的参考书,对于那些力图赶上有机化学进展者十分有用。宾夕法尼亚大学的 M. 沙玛教授说:“这本书填补了多年来合成有机化学教学中的空白”。在我国这类书确实也是需要的。译本也按原著分 A、B 两卷,A 卷由夏炽中译出,B 卷由王积涛译出。全书由王积涛统一校核。

译者于翻译中力图按原书的论理方式忠实于原著,但限于译者的水平难免谬误,欢迎读者批评指正。

译 者

1981 年 10 月 24 日

## A 卷 序 言

本书是企图用来作为高等有机化学教科书的，其目的在于使学生对有机化合物的结构和有机反应的机理获得更深入的了解。本书以有机化学和物理化学作为自己的先行课程。前三章讨论有机分子结构的三个基本方面：成键作用、立体化学和构象。第四章综述了探索有机反应机理细节中曾经使用过的各种方法。其余各章是根据机理的基本类型而进行编排的，不过在第九章中，又回到结构方面的专题上讨论了芳香分子。我们在弗吉尼亚大学为主修化学的三、四年级大学生和低年级研究生开设的课程中使用了本书的材料。

通过广泛采来自文献的参考资料和参考性习题，我们希望为学生提供一个钻研研究性文献的机会。书中包括了相当多的数据，其目的是使学生对于取代基和其他结构特点在有机反应中所起的作用能够获得补充的定性理解，同时掌握这些效应大小的一些数量概念。大量的此类材料是以最少的评注用图式和表格的形式提供的。不过许多有机化学现象是无法用单一可变因素来说明的。往往有许多因素在不同方向上起作用而影响速度或/和平衡，因而不可能经常通过查阅这些数据来做出正确的解释。在试图合理地说明速度或/和平衡的微小差别时，也需小心从事。我们建议教师和学生把这些图式和表格当作进一步讨论的参考提纲来使用。

我们在展示和处理这些材料时，试图强调概念的讲授。对于概念的这种强调最好的做法往往是让读者去参阅述评文章，这样做有时会产生一些不良的后果，即可能会忽视原始文献所做出的重要贡献。对于我们的同行们如果他们的工作未被提及的话，我们谨向他们表示歉意，并请求他们能够理解我们的意图只是打算写一本实用教材，而不是评述各种概念与技术的历史发展情况。

本书是 B 卷《反应与合成》的姊妹篇。B 卷着重介绍重要的有机合成反应。它加了一些增补的机理材料，但其主要目的在于向学生介绍各种类型有用的有机反应，并借此机会来展现合成方法论的背景材料。

我们相信，在一年的高级课程中先后使用 A 卷和 B 卷作为教材将培养学生有能力转向深入阅读述评文章、专题著作和原始期刊，使他们充分深入到有机化学机理和合成这两个领域中去。

F. A. 凯里

R. J. 森德伯格

弗吉尼亚州，夏洛特斯维尔

# A 卷 目 录

图的目录	4	4.1 热力学数据	101
表的目录	6	4.2 动力学数据	102
图式的目录	8	4.3 取代基效应和直线自由能关系	112
<b>第一章 化学成键作用和分子结构</b>	<b>1</b>	4.4 同位素效应	120
引言	1	4.5 反应中间体的鉴定	122
1.1 化学成键中的价键理论	1	4.6 催化作用	124
1.2 键能、键长和偶极	7	4.7 溶剂效应	127
1.3 分子轨道理论	12	4.8 有关机理的基本概念:动力学控制和热力学控制,哈蒙特假设,库尔丁-哈默特原理	130
1.4 休克尔分子轨道理论	20	4.9 标记实验中的同位素	136
一般参考书	24	4.10 立体化学	137
习题	24	一般参考书	138
<b>第二章 立体化学原理</b>	<b>29</b>	习题	139
引言	29	<b>第五章 亲核取代反应</b>	<b>146</b>
2.1 对映异构关系	29	引言	146
2.2 非对映异构关系	35	5.1 极限情况——按电离( $S_N1$ )机理进行的取代反应	148
2.3 动态立体化学	40	5.2 极限情况——按直接取代( $S_N2$ )机理进行的取代反应	149
2.4 潜手征关系	47	5.3 其他的机理假说	151
一般参考书	51	5.4 碳正离子	156
习题	52	5.5 亲核性	165
<b>第三章 构象和其他空间效应</b>	<b>56</b>	5.6 离去基团效应	169
引言	56	5.7 空间效应和其他取代基效应对取代和电离速度的影响	172
3.1 空间张力和分子力学	56	5.8 亲核取代反应的立体化学	175
3.2 非环分子的构象	61	5.9 取代机理中的二级动力学同位素效应	181
3.3 环己烷衍生物的构象	65	5.10 邻近基团参与作用	182
3.4 除六员环以外的碳环	74	5.11 碳正离子重排作用	188
3.5 杂环构象分析	78	5.12 非经典碳正离子和原蒞基正离子问题	193
3.6 应用于构象分析的分子轨道法	82	5.13 亲核取代反应在合成上的应用	199
3.7 反应活性的构象效应	85	一般参考书	207
3.8 反应活性的其他空间效应	89	习题	207
一般参考书	96	<b>第六章 极性加成和消除反应</b>	<b>214</b>
习题	96		
<b>第四章 有机反应机理的研究和描述</b>	<b>101</b>		
引言	101		

引言	214	9.4.4 弗瑞德-克拉夫兹烷基化及有关 的反应	334
6.1 卤化氢对烯的加成反应	215	9.4.5 弗瑞德-克拉夫兹酰基化和 有关的反应	335
6.2 烯的酸催化水化反应	219	9.4.6 与重氮化合物的偶联反应	337
6.3 卤素的加成反应	220	9.4.7 除氢以外其他基团的取代反应	338
6.4 E2、E1 和 E1cb 机理	225	9.5 芳香取代反应的理论处理	340
6.5 消除反应中的定向效应	228	一般参考书	341
6.6 E2 消除反应的立体化学	232	习题	341
6.7 醇的脱水反应	235	<b>第十章 协同反应</b>	346
6.8 不涉及 C-H 键的消除反应	236	引言	346
一般参考书	238	10.1 电环反应	346
习题	239	10.2 $\sigma$ 迁移重排反应	358
<b>第七章 碳负离子和其他亲核性碳质体</b>	243	10.3 环加成和环消除反应	367
引言	243	一般参考书	374
7.1 烃的酸度	243	习题	374
7.2 被官能团稳定了的碳负离子	249	<b>第十一章 光化学</b>	381
7.3 烯醇和烯胺	255	11.1 一般原理	381
一般参考书	258	11.2 与光化反应有关的轨道对称性因素	384
习题	258	11.3 羰基的光化学	388
<b>第八章 羰基化合物的反应</b>	263	11.4 烯和二烯的光化学	396
引言	263	11.5 芳香族化合物的光化学	404
8.1 水化反应和醇对醛和酮的加成反应	263	一般参考书	406
8.2 酮和醛的加成-消除反应	266	习题	406
8.3 羰基化合物在加成中的反应活性	270	<b>第十二章 自由基反应</b>	412
8.4 酯的水解和有关的反应	271	12.1 自由基的产生和鉴定	412
8.5 酰胺的水解反应	276	12.1.1 历史背景	412
8.6 含亲核性氧和氮的基团的酰基化反应	277	12.1.2 稳定的自由基	414
8.7 分子内催化作用	281	12.1.3 自由基中间体的直接检出	414
一般参考书	285	12.1.4 自由基的来源	419
习题	285	12.1.5 自由基中间体的结构和立体化 学特性	421
<b>第九章 芳香性和亲电芳香取代反应</b>	293	12.1.6 带电荷的自由基质体	424
9.1 芳香性	293	12.2 涉及自由基中间体的反应机理的特点	427
9.1.1 芳香性概念	293	12.2.1 链式反应的动力学特点	427
9.1.2 轮烯	296	12.2.2 结构-反应活性关系	429
9.1.3 带电荷环中的芳香性	302	12.3 自由基取代反应	433
9.1.4 稠环体系	305	12.3.1 卤化反应	433
9.1.5 同芳香性	311	12.3.2 氧化反应	436
9.2 亲电芳香取代反应	313	12.3.3 涉及芳基自由基的取代反应	438
9.3 结构-反应活性关系	318	12.4 自由基加成反应	440
9.4 个别取代反应机理	326	12.4.1 卤化氢的加成反应	440
9.4.1 硝化反应	326	12.4.2 卤甲烷的加成反应	442
9.4.2 卤化反应	329		
9.4.3 质子化和氢交换反应	332		

12.4.3 其他碳自由基的加成反应.....	444	12.7 电子转移反应.....	452
12.4.4 S-H化合物的加成反应.....	445	一般参考书.....	458
12.5 分子内自由基反应.....	445	习题.....	458
12.6 自由基的重排和碎裂反应.....	449	<b>习题参考文献.....</b>	<b>463</b>
12.6.1 重排反应.....	449	<b>主题索引.....</b>	<b>475</b>
12.6.2 碎裂反应.....	451		



## 图的目录

1.1 一个 $s$ 轨道和一个 $p$ 轨道重叠以及两个 $p$ 轨道重叠时形成 $\sigma$ 键的示意图	4.1 势能图
1.2 轨道角向分布断面图	4.2 苯甲酸的酸离解常数和苯甲酸乙酯碱性水解反应速度的关系
1.3 乙烯中的 $\pi$ 键	4.3 共振效应
1.4 乙炔中的 $\pi$ 成键作用	4.4 场效应
1.5 环丙烷中的弯键	4.5 诱导效应
1.6 两个 $1s$ 轨道组合成两个分子轨道的图解描述	4.6 作为一级动力学同位素效应起因的氘取代和氘取代分子不同的零点能
1.7 $\text{HHe}^+$ 的能级图	4.7 甲基环己烯基醚水解反应的布朗斯台德关系
1.8 一氧化碳分子中的能级	4.8 特殊的溶剂化效应
1.9 一氧化碳分子轨道的描述	4.9 在乙酸乙酯水解反应中反应物和过渡态的溶剂化作用
1.10 以原子单位表示的甲烷的分子轨道能量	4.10 动力学控制和热力学控制
1.11 产生甲烷成键分子轨道的原子轨道组合	4.11 说明哈蒙特假设应用情况的几个典型的势能图
1.12 甲烷的 ESCA 谱图	4.12 亲电芳香取代反应
1.13 用 $2p$ -AO 组合的方式图解表示 1, 3, 5-己三烯的 $\pi$ -分子轨道	4.13 溴化反应中过渡态的能量
1.14 环丁二烯和苯的能级图	4.14 产物分配的构象效应
1.15 用来说明如何应用弗洛斯特圆圈法的环丁二烯和苯的能级图	5.1 按电离 ( $\text{S}_{\text{N}}1$ ) 机理进行的亲核取代反应的势能图
1.16 $\text{C}_2\text{H}_2$ 和 $\text{C}_6\text{H}_6$ 体系的能级图	5.2 按直接取代 ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) 机理进行的亲核取代反应的势能图
2.1 2, 3, 4-三羟基丁醛中的立体异构关系	5.3 大环多醚 18-冠醚-6 的结构
3.1 随扭转角变化的乙烷的势能	6.1 溴化反应中作为起始物的两种烯的焓的差别以及它们过渡态的焓的差别
3.2 随非键原子核间距变化的能量	6.2 消除反应的可变过渡态理论
3.3 围绕正丁烷 C(2)-C(3) 键旋转时的势能图	6.3 $\text{E}1$ 消除反应的决速产物步骤
3.4 环己烷的环翻转能量图	8.1 随 pH 值变化的取代苯亚甲基-1, 1-二甲基乙胺水解反应一级速度常数的对数值
3.5 发生双位置交换的体系的 NMR 谱图	8.2 苯甲醛二水杨基缩醛释放水杨醛反应的 pH-速度图
3.6 $-80^\circ\text{C}$ 时碘代环己烷的 NMR 谱图	9.1 由 3—9 个碳原子组成的共轭环体系的轨道能量
3.7 环癸烷的等当金刚石-晶格构象	9.2 一些完全共轭的单环有机离子
3.8 顺式-和反式-4-叔丁基环己醇酰乙基化反应的近似能量图	
3.9 顺式-和反式-4-叔丁基环己醇氧化反应的近似能量图	
3.10 顺式-和反式-4-叔丁基环己烷羧酸乙酯皂化反应的近似能量图	

9.3	反应活性高的和反应活性较低的电体形成的过渡态	323	10.11	根据基组集合轨道进行的环加成反应的分	371
9.4	亲电芳香取代反应的各种势能图	325	10.12	烯酮和烯的协同环加成反应	373
10.1	共轭二烯 $\pi$ 体系的对称性性质	348	11.1	能级图和光化过程的小结	383
10.2	己三烯分子轨道的对称性性质	349	11.2	两个基态乙烯和环丁烷的轨道相关图	385
10.3	在环丁烯对旋开环形成丁二烯的反应中烯丁烯和丁二烯轨道的对称性性质	350	11.3	一个基态烯和一个激发态烯的轨道相关图	385
10.4	环丁烯和丁二烯轨道的相关图(对称性-禁阻反应)	350	11.4	在丁二烯光化转化为环丁烯的反应中所涉及的能量状态的相关情况	386
10.5	在环丁烯顺旋开环或丁二烯顺旋关环反应中烯丁烯和丁二烯轨道的对称性性质	350	11.5	说明热致反应和光化反应之间关系的能量图	387
10.6	环丁烯和丁二烯轨道的相关图(对称性-允许反应)	351	11.6	构型转变和构型保留的1,4- $\sigma$ 迁移移位作用	395
10.7	根据基组集合轨道进行的 $\sigma$ 迁移氢移位的分类	351	11.7	一对顺式-反式异构体的吸收谱图	397
10.8	根据基组集合轨道进行的 $\sigma$ 迁移烷基移位的分类	359	11.8	在二苯乙烯顺式-反式异构化作用中所涉及的激发态的能量	398
10.9	在环加成反应中乙烯、丁二烯和环己烯轨道的对称性性质	360	12.1	在EPR谱图中的超精细分裂	415
10.10	乙烯、丁二烯和环己烯的轨道相关图	369	12.2	一些小的有机自由基的EPR谱图	416
			12.3	在过氧化二苯甲酰热分解时记录到的NMR谱图	418

## 表的目录

<p>1.1 结构随碳杂化形式变化的情况 .....4</p> <p>1.2 键长 .....7</p> <p>1.3 键能 .....8</p> <p>1.4 一些烃的标准生成热 .....9</p> <p>1.5 一些烯的氢化热 .....10</p> <p>1.6 原子和基团的电负性 .....10</p> <p>1.7 一些有机官能团的键偶极矩和基团偶极矩 .....11</p> <p>1.8 一些取代乙酸的 <math>pK_a</math> 值 .....11</p> <p>1.9 用 CNDO/2 近似法对甲基正离子计算出 的波函数的系数 .....14</p> <p>1.10 1,3,5-己三烯的 HMO 能级和系数 .....22</p> <p>3.1 几种原子和基团的范德华半径 .....58</p> <p>3.2 组成-平衡-自由能关系 .....60</p> <p>3.3 <math>CH_3-X</math> 型化合物的旋转能障 .....62</p> <p>3.4 在各种不同温度下平伏式氯代环己烷的半 寿期 .....68</p> <p>3.5 取代基的构象自由能 .....69</p> <p>3.6 环烷的相对张力能 .....75</p> <p>3.7 1,3-二氧六环和 1,3-二硫六环中取代基的 构象自由能 .....79</p> <p>3.8 乙烷和氟乙烷能量组分的变化: 由交叉式 构象转变成重叠式构象 .....83</p> <p>3.9 一些脂环化合物中的张力能 .....89</p> <p>3.10 顺式和反式环烯的相对稳定性 .....93</p> <p>3.11 与双环[2.2.1]庚烯和 7,7-二甲基双环 [2.2.1]庚烯反应时立体化学的比较 .....95</p> <p>4.1 取代基常数 .....117</p> <p>4.2 反应常数 .....117</p> <p>4.3 取代基的分类 .....119</p> <p>4.4 一些普通溶剂的介电常数 .....127</p> <p>4.5 一些溶剂体系的 <math>Y</math> 值 .....128</p> <p>5.1 硫酸-水混合物的 <math>H_R</math> 值 .....157</p> <p>5.2 一些碳正离子的 <math>pK_{R^+}</math> 值 .....158</p> <p>5.3 各种不同亲核体的亲核常数 .....166</p> <p>5.4 亲核体的 <math>N_s</math> 值 .....168</p>	<p>5.5 溶剂亲核性值 .....169</p> <p>5.6 1-苯基乙酯和卤化物溶剂解反应的相 对速度 .....170</p> <p>5.7 磺酸乙酯和卤化物溶剂解反应的相对速 度 .....171</p> <p>5.8 <math>RX</math> 在 80% 乙醇中溶剂解时对甲苯磺酸 酯/溴化物的速度比 .....171</p> <p>5.9 伯烷基底物亲核取代反应的速度常数 .....172</p> <p>5.10 对硝基苯甲酸 2-烷基-2-金刚烷基酯水解 反应的相对速度 .....173</p> <p>5.11 <math>\alpha</math> 取代基效应 .....174</p> <p>5.12 亲核取代反应的立体化学过程 .....177</p> <p>5.13 在乙酸中去氨基反应的立体化学过程 .....180</p> <p>5.14 <math>\omega</math>-氯代醇溶剂解反应的速度 .....184</p> <p>5.15 一些对溴苯磺酸 <math>\omega</math>-甲氧基烷基酯在乙酸中 的溶剂解反应 .....185</p> <p>5.16 对甲苯磺酸 2-苯基乙酯溶剂解反应中芳基 重排的程度 .....187</p> <p>5.17 对甲苯磺酸 1-芳基-2-丙酯溶剂解反应中芳 基参与的程度随取代基和溶剂而变化的情 况 .....188</p> <p>6.1 卤化反应的立体化学 .....221</p> <p>6.2 烯在卤化反应中的相对反应活性 .....223</p> <p>6.3 一些 E2 消除反应的产物比例 .....230</p> <p>6.4 E2 消除反应的定向作用随碱强度变化的情 况 .....231</p> <p>6.5 在不同的 E2 条件下 2-丁基体系消除反应 的定向作用 .....231</p> <p>6.6 一些非环底物 E2 消除反应的立体化学 .....234</p> <p>7.1 一些有代表性的溶剂-碱体系的 <math>H_s</math> 值 .....244</p> <p>7.2 一些烃的酸度 .....246</p> <p>7.3 取代甲烷在二甲亚砜中的平衡酸度 .....249</p> <p>7.4 一些酮的碱催化氧化反应的相对速度 .....251</p> <p>7.5 一些氰基化合物的酸度 .....253</p> <p>7.6 一些带有硫和磷取代基的化合物的酸度 .....253</p> <p>7.7 一些酮的酸催化烯醇化反应的相对速度 .....256</p>
--	--

7.8 一些有机化合物烯醇式的摩尔分数 .....	258	9.8 一些芳香化合物硝化反应的相对反应活性和位置选择性 .....	328
8.1 羰基化合物水化反应的平衡常数 .....	264	9.9 一些取代芳香化合物中氢交换反应的速度因子 .....	333
8.2 用硼氢化钠还原醛和酮的反应速度 .....	270	9.10 在弗瑞德-克拉夫兹烷基化反应中甲苯-苯的反应活性比 .....	335
9.1 一些共轭烃的稳定化能 .....	306	9.11 在弗瑞德-克拉夫兹酰基化反应中的底物选择性和位置选择性 .....	336
9.2 共振能的计算 .....	308	11.1 几类光化学底物最低能量吸收带的一般波长范围 .....	381
9.3 对于一些带有拉电子取代基的烷基来说间位硝化的百分数 .....	320	12.1 键离解能 .....	431
9.4 一些取代苯硝化反应中异构体的比例 .....	321	12.2 一些芳香烃对氧的相对反应活性 .....	437
9.5 一些亲电芳香取代反应中的选择性 .....	322		
9.6 一些亲电芳香取代反应的 $\rho$ 值 .....	324		
9.7 一些亲电芳香取代反应中的动力学同位素效应 .....	325		

## 图式的目录

2.1 构型已经确定的面型非对称和轴型非对称分子 .....	34	5.4 一些在合成上重要的亲核取代反应 .....	205
2.2 2-苯基-3-甲基丁酸的拆分 .....	38	6.1 $\beta$ -消除反应的一些实例 .....	226
2.3 双键几何形状按顺序规则命名的立体异构烯类化合物及有关的分子 .....	40	8.1 在水解反应中表现为一般酸催化作用的缩醛和缩酮 .....	266
2.4 立体专一反应 .....	41	8.2 醛和酮的一些加成-消除反应 .....	267
2.5 立体选择反应 .....	43	9.1 在芳香取代反应中活泼的亲电性质体 .....	314
3.1 显现异头效应化合物的平衡 .....	80	9.2 亲电芳香取代反应机理的通式 .....	315
3.2 官能团定向对速度和平衡的影响 .....	86	10.1 一些1,3-偶极体 .....	372
3.3 与T张力概念有关的一些数据 .....	92	11.1 光化环加成和电环化反应的一些实例 .....	388
3.4 桥头烯 .....	94	12.1 一些自由基的稳定性 .....	413
4.1 一些有代表性的速度律 .....	103	12.2 在手征性碳原子上自由基反应的立体化学 .....	422
4.2 一些有代表性的动力学同位素效应 .....	121	12.3 自由基卤化反应 .....	435
4.3 溶剂极性对不同电荷类型反应的影响 .....	128	12.4 对烯的自由基链式加成反应 .....	441
5.1 有代表性的亲核取代反应 .....	146	12.5 自由基重排反应 .....	451
5.2 有机底物在超酸介质中的质子化作用和电离作用 .....	162	12.6 通过由电子转移作用产生的硝基烷基自由基负离子进行的碳烷基化反应 .....	457
5.3 醇转化为卤化物的反应 .....	203		

# 第一章 化学成键作用和分子结构

## 引言

一种看来已被广泛接受的流行见解是：从编写体系上最好能把有机化学分为三个主要领域。这三个领域是结构、动力学与合成，并且它们是互相依存的<sup>1</sup>。后面这两个领域将在以后各章中作详细的讨论，为了充分弄清后两个领域，在结构和化学成键原理方面打下坚实的基础是很重要的。

作为便于交流化学情报的手段，结构式起着关键性的作用，但重要的一点是：从一开始就要认识到结构式仅仅是分子结构的一种符号。当前的结构式系统主要是作为十九世纪下半叶化学成就的结果而形成的。元素分析、各种不同化合物的相互关系以及对各种不同“官能团”反应活性的系统研究，使有机化学家能正确地推论有关分子结构的许多知识。对于许多分子来说，现已可能判定哪些原子是直接相连的。在原子之间画出联线，借以代表直接连结关系或化学键。在原子和分子结构的现代概念以及原子间化学结合力性质的现代概念出现以前，就有了这些结构的推论。随着量子力学以及用于准确测定键长和键角这样一些基本结构参数的新的实验技术的出现，结构式取得了比作为符号更为重要的意义，并且通过其他工具，如分子模型<sup>2</sup>和立体图象<sup>3</sup>，把结构式互相联系起来。尽管设计和构成一种结构式或结构模型时用了很巧妙的方法，但它们仍然只是分子的一个近似代表物，它们夸大了分子的某些特性，而低估了其他方面。量子理论，尤其是分子轨道法所用的量子理论，已经为分子提供了数学模型，这些分子可用数字来表示，或用轨道和电子密度的图象来描述。这些数学模型也只能是真实分子的近似代表物，因为对所有有机分子的量子力学描述，都需要一定的近似才能求得它们的数学解。

成键理论试图从定性和定量两个方面来描述化学成键作用的本性。这些理论，特别是它们在有机化学中的应用，形成了本章的基础。

### 1.1 化学成键中的价键理论

1916年 G. N. 刘易斯(Lewis)提出的思想，即化学成键作用是由于两个原子间共享电子对

1. 这种编写体系反映在一些近代的教科书中，如：J. B. Hendrickson, D. J. Cram, and G. S. Hammond, *Organic Chemistry*, Third Edition, McGraw-Hill Book Co., New York, 1970; N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. De Jongh, C. R. Johnson, N. A. LeBel, and C. L. Stevens, *Organic Chemistry*, Second Edition, Werth Publishers, New York, 1976.
2. 对几种分子模型的评价可参看：E. L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1962; K. Mislow, *Introduction to Stereochemistry*, W. A. Benjamin, New York, 1965.
3. 在引论性教材中使用立体图的情况可参看：A. Streitwieser, Jr., and C. H. Heathcock, *Introduction to Organic Chemistry*, Macmillan Publishing Co., New York, 1976.

的结果,是化学成键理论的一个根本性的进展<sup>4</sup>。刘易斯的建议基本上还是直觉的,但是在1927年海特勒(Heitler)和伦敦(London)对氢分子的处理给它建立了坚固的量子力学基础。这个处理法标志着我们现在所所谓的价键理论的诞生<sup>5</sup>。这个理论的一个重要的特点是下面这个结论:处于平衡核间距的两个原子间的结合能,大部分是由于两个核之间的电子交换(共振)而产生的。这个结论乃是海特勒-伦敦计算的一种自然结果。如果电子1仅限于同核1相结合,而电子2仅限于同核2相结合,那么计算出来的结合能只能是实验测定的键能值的很小一个分数。如果取消这种限制,并写出波函数使电子成为不可区分的和允许电子同两个核同等地相互作用,则计算出来的势能曲线在平衡核间距处呈现一个下凹很深的最低点。与这个最低点相联系的能量差值可以非常好地与实验键能值相对应。于是在氢分子的简单表示式H—H中用一条短线所代表的共价键有了更加严格的意义:这个符号代表由于各个氢原子球形对称1s轨道的互相重叠而在两个核之间的区域内产生的一对电子占据的轨道。

价键理论应用到比较复杂的分子中去的方法通常是:写出尽可能多的似乎合理的刘易斯结构,并假定真实分子是这些“正则结构”的杂化体。把各个正则结构的波函数乘上各个正则结构的权重因子(它与正则结构对于总结构的贡献成正比),然后总加起来就得到分子的波函数。举一个简单的例子,氯化氢分子可以认为是几个极限正则结构H—Cl, H<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>和H<sup>-</sup>Cl<sup>+</sup>的杂化体。作为定量计算分子性质的理论方法,价键法现已大部分被分子轨道法所代替。事实上,由于价键理论主要是以叙述形式提出的,它的定性应用乃是一种定域分子轨道理论,它把成键电子描述成定域在两个原子之间。尽管如此,价键理论的基本原理为分子结构所提供的概念仍然是很透彻的,而且这个理论的术语长期以来一直在有机化学中使用。

在海特勒-伦敦的文章发表后不久,L·鲍林(Linus Pauling)发展了两个概念:即定向价和轨道杂化,这些概念经证明是非常有用的。它们被应用于对有机化学特别关心的问题中,即碳的价键的四面体取向问题<sup>6</sup>。鲍林推论说:由于共价键要求轨道相互重叠,所以较强的键是来自于较好的重叠。因此,具有方向性的轨道,例如p轨道,应当比球形对称的s轨道能更有效地重叠。在图1.1中绘示出一个原子的p轨道同另一个原子的s轨道或p轨道相重叠而在两个原子间形成共价键的情况。结果是:电子的分布围绕核轴呈圆柱形对称,这种键定义为σ键。



图 1.1 (a) 一个 s 轨道和一个 p 轨道重叠以及 (b) 两个 p 轨道重叠时形成 σ 键的示意图。

4. G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 762(1916).

5. W. Heitler and F. London, *Z. Phys.* **44**, 455(1927). 关于历史述评文章可参看: M. Simonetta, in *Structural Chemistry and Molecular Biology*, A. Rich and N. Davidson (eds.), W. H. Freeman and Co., San Francisco, 1968, pp. 769—782.

6. L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 1367 (1931).

用波谱法测量的碳在基态时的电子构型已肯定地确定为  $1s^2, 2s^2, 2p^2$ , 这就要求我们对有机化合物中的成键作用不要作简单的理解。鲍林建议用四个等当的标记为  $sp^3$  的杂化轨道来代替四个价轨道 ( $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ )。这些轨道的近似形状示于图 1.2 中。请特别注意,  $sp^3$  轨道的几率分布具有高度方向性, 同时最大几率区集中在核的一侧。

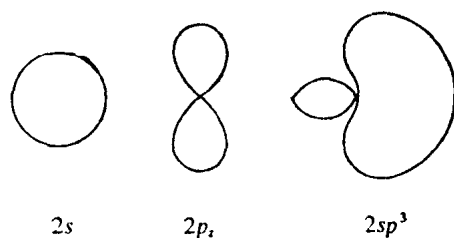


图 1.2 轨道角向分布断面图

轨道杂化有两个重要的结果: 第一, 碳可以形成四个键而不是两个键。第二, 高度方向性的  $sp^3$  轨道为极其有效的重叠创造了条件。因此, 虽然在四个等当  $sp^3$  杂化轨道上各有一个电子的碳原子比光谱基态的碳原子具有较高的能量, 但是使两个电子从  $2s$  轨道激发到  $sp^3$  轨道形式上所需要的能量能够被形成四个键(而不是形成两个键)时释放出来的能量所补偿而有余, 由于杂化轨道的方向性而使每个键都成为较强的键。杂化作用的数学描述预示了碳具有四面体的几何形状。甲烷碳原子上连有四个相同的配位体, 它是一个正四面体, 每个 H-C-H 键角都等于  $109.5^\circ$ 。

价键法对乙烯和乙炔以及它们类似物成键作用的描述与甲烷类似。在乙烯(图 1.3)中, 每

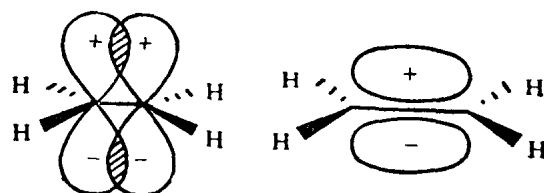


图 1.3 乙烯中的  $\pi$  键

个碳有三个配位体, 它是  $sp^2$  杂化的, 即由一个  $2s$  轨道和两个  $2p$  轨道产生了三个  $sp^2$  轨道。这三个  $sp^2$  轨道是共平面的, 并且与剩下的一个  $2p$  轨道垂直。在两个碳原子之间通过各自的一个  $sp^2$  轨道的互相重叠而形成一个  $\sigma$  键。四个氢的  $1s$  轨道和两个碳上的其余四个  $sp^2$  杂化轨道重叠形成的  $\sigma$  键, 把四个氢连结在两个碳上。两个碳原子之间还有一个成键作用, 它可以描写成是由于两个碳原子上未杂化  $p$  轨道互相重叠的结果, 这两个  $p$  轨道上各含有 1 个电子。和  $\sigma$  键相比, 这种重叠就相对地不那么有效, 这种键定义为  $\pi$  键。在  $\pi$  键中电子集中分布在  $\sigma$  骨架平面的上面和下面。这个分子是平面形的, 由原子核所规定的这个平面代表  $\pi$  体系的节面。在此节面上找到  $\pi$  体系电子的几率为零。

在乙炔中各碳原子是  $sp$  杂化的, 并且认为两个碳原子是以一个  $\sigma$  键和两个  $\pi$  键互相连结起



来的,如图 1.4 所示。

碳原子上的配位体数目(碳的配位数)、杂化形式和分子几何形状之间的关系总结在表 1.1 中。

表 1.1 结构随碳杂化形式变化的情况

配位体数目	杂化形式	几何形状	例子
4	$sp^3$	四面体	甲烷、环己烷、甲醇、四氯化碳
3	$sp^2$	三角形	乙烯、丙酮、苯、甲基正离子、碳酸根负离子
2	$sp$	线形	乙炔、二氧化碳、氰化氢、丙二烯

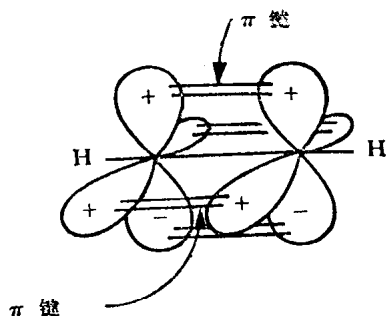


图 1.4 乙炔中的  $\pi$  成键作用

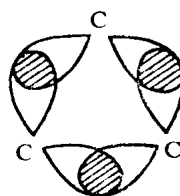


图 1.5 环丙烷中的弯键

除非在某一特定碳原子上的配位体都是相同的,否则将会偏离完全对称结构的。甲烷和四氯化碳中的键角为 $109.5^\circ$ ,与之相对照,环己烷中的 C-C-C 键角为 $111.5^\circ$ 。在甲醛中的 H-C-H 键角为 $118^\circ$ ,而不是 $120^\circ$ ,不过苯是一个键角为 $120^\circ$ 的正六边形。

发现在环丙烷、环丁烷和双环分子中的键角偏离正常值很多。与对应的开链化合物相比,在这些环状化合物分子中引入了附加能量,这种能量称为角张力。由于环丙烷中的三个碳原子从几何关系上要求它们处于等边三角形的顶角上,所以核间角为 $60^\circ$ 。这种排布方式严重偏离四面体中的正常角度,并造成了一些独特的化学性质和物理性质。为了发展一种模型来描述环丙烷中的化学成键作用,人们假定任何碳原子都将采取能产生最稳定价键排布的杂化形式<sup>7</sup>。环丙烷中用于形成碳-碳键的轨道如果比它们正常的  $sp^3$  轨道(译者注:原文为“ $sp^3$  键”,应改为“ $sp^3$  轨道”较为妥当。)具有更多的  $p$  特征的话,则它们就能更有效地重叠,因为  $p$  特征的增大相应于键角的减小。因此,用来与氢成键的轨道必须具有较多的  $s$  特征。为了定量地描述杂化的这种调整情况,人们给 C-H 键中的“ $s$  特征百分数”规定出了一定数值。根据核磁共振(NMR)测定,人们给环丙烷中的 C-H 键和 C-C 键的  $s$  特征百分数分别规定为 33% 和 17%<sup>8</sup>。在环丙烷的图式中最大轨道重叠区并不在核轴上,并且 C-C 键被描述为“弯键”(图 1.5)。核间角和轨道间角这两个术语在大多数情况下是同义词,但在具有高度角张力的化合物中这种一致性

7. 关于环丙烷各种成键理论的述评文章,请看 W. A. Bennett, *J. Chem. Educ.*, **44**, 17(1967)。

8. F. J. Weigert and J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5962(1967)。