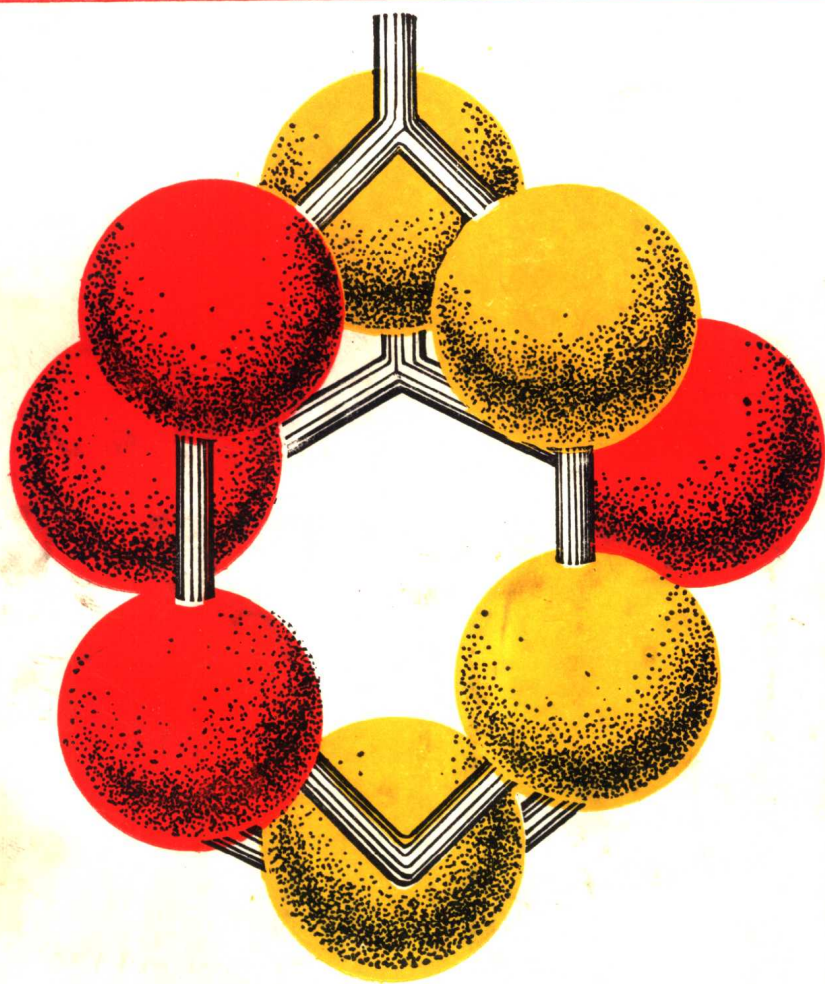


高等学校教学参考书

高等有机化学

恽魁宏 高鸿宾 任贵忠 编



高等教育出版社

高等学校教学参考书

高等有机化学

恽魁宏 高鸿宾 任贵忠 编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

高等有机化学

恽魁宏 高鸿宾 任贵忠 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

国防工业出版社印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张27.5 字数630 000

1988年8月第1版 1988年8月第1次印刷

印数 0 001— 3 865

ISBN 7-04-000811-4/O·317

定价6.80元

前 言

本书是为工科应用化学和化工以及其他有关专业高年级本科生和研究生编写的一本教材。编写目的是使学生在工科有机化学和物理化学的基础上在有机化学领域内获得进一步的知识。

本书是在工科有机化学教材内容的基础上编写的,以结构、立体化学和反应历程为主。全书共分十四章,前五章主要从“静态”角度讨论共价键、电子效应和空间效应、立体化学和活性中间体等,后九章则主要从“动态”角度讨论各类反应的反应历程,以及周环反应和光化学反应等。本书以基本理论为引线,结合有机反应进行讨论,对一些重要的有机反应从理论上进行了重点阐述,力求理论联系实际,补充工科有机化学中有机反应之不足,在叙述上力求由浅入深和便于自学。本书中大部分章节在我校研究生和高年级本科生的高等有机化学课程中已多次使用,并根据使用情况进行了修改。

本书承南开大学王积涛教授审阅和华东化工学院徐寿昌教授复审,提出了宝贵意见,特此致谢。

限于编者的水平,错误和不妥之处一定很多,请读者批评指正。

编 者

1986年12月于天津大学

目 录

第一章 共价键 1	(八) 萸..... 51
(一) 价键理论..... 1	(九) 杂环的芳香性..... 53
(1) 价键理论的基本观点..... 2	(十) 同芳香性..... 54
(2) 轨道杂化..... 3	第四章 立体化学 55
(3) 共振论..... 6	(一) 顺反异构..... 55
(二) 分子轨道理论..... 9	(1) 含有碳-碳双键的顺反异构..... 55
(1) 分子轨道理论的基本概念..... 9	(甲) 碳-碳双键顺反异构 现象举例..... 55
(2) Hückel分子轨道法..... 11	(乙) 顺反异构体的命名..... 57
(3) 分子轨道的定性简单判断..... 17	(丙) 顺反异构体构型的确定..... 58
第二章 电子效应与空间效应 21	(丁) 顺反异构体的数目..... 60
(一) 诱导效应..... 21	(2) 含有碳-氮双键和氮-氮双键的 顺反异构..... 60
(1) 共价键的极性与诱导效应..... 21	(3) 环状化合物的顺反异构..... 62
(2) 诱导效应的传递..... 23	(二) 对映异构..... 63
(3) 诱导效应的相对强度..... 24	(1) 对称性、非对称性、不对称性、 手征性..... 63
(4) 关于烷基诱导效应的方向问题..... 26	(2) 含有一个手性中心的化合物..... 67
(5) 动态诱导效应..... 28	(3) 含有多个手性碳原子的化合物..... 69
(二) 共轭效应..... 28	(4) 含有手性中心的环状化合物..... 71
(1) 电子离域与共轭效应..... 28	(5) 含有手性轴和手性面的化合物..... 73
(2) 共轭体系..... 30	(6) 前手性中心和前手性分子..... 75
(甲) π - π 共轭体系..... 30	(7) 手性合成..... 77
(乙) p - π 共轭体系..... 30	(三) 构象与构象分析..... 80
(丙) σ - π 共轭(超共轭)体系..... 31	(1) 乙烷及其衍生物的构象..... 80
(3) 共轭效应的相对强度..... 33	(2) Klyne-Prelog命名法..... 81
(4) 动态共轭效应..... 35	(3) 环己烷及其衍生物的构象..... 82
(三) 场效应..... 36	(4) 环丁烷和环戊烷的构象..... 85
(四) 空间效应..... 36	(5) 环庚烷和环辛烷的构象..... 86
第三章 芳香性 40	(6) 二环化合物的构象..... 87
(一) Hückel $4n+2$ 规则..... 40	(7) 构象对物理性质和化学性质的影响..... 87
(二) 三元环的 π 体系..... 42	(四) 反应过程中的立体化学简介..... 89
(三) 四元环的 π 体系..... 44	(1) 立体选择反应和立体专一反应..... 89
(四) 五元环的 π 体系..... 44	(2) 加成反应..... 91
(五) 七元环的 π 体系..... 47	(3) 消除反应..... 92
(六) 八元环和九元环的 π 体系..... 48	(4) 取代反应..... 93
(七) 轮烯..... 49	

第五章 有机反应中的活性中间体94	(乙) 插入反应.....135
(一) 正碳离子.....95	(丙) 重排反应.....137
(1) 正碳离子的生成.....95	(丁) 二聚反应.....139
(甲) 中性化合物的异裂——直接离子化.....95	(4) 碳烯络合物.....139
(乙) 正离子对中性分子加成—— 间接离子化.....96	(五) 氮烯140
(丙) 由其他正离子生成.....97	(1) 氮烯的生成.....140
(2) 正碳离子的结构.....97	(甲) 热或光分解.....140
(3) 正碳离子的稳定性.....98	(乙) α -消除反应.....141
(甲) 电子效应.....99	(丙) 氧化还原法.....141
(乙) 空间效应.....102	(2) 氮烯的结构.....141
(丙) 溶剂效应.....102	(3) 氮烯的反应.....142
(4) 非经典正碳离子.....102	(甲) 加成反应.....142
(甲) π 键参与的非经典正碳离子.....103	(乙) 插入反应.....143
(乙) σ 键参与的非经典正碳离子.....105	(丙) 二聚反应.....144
(丙) 芳基的邻基参与.....107	(丁) 重排反应.....145
(二) 负碳离子108	(六) 苯炔147
(1) 负碳离子的生成.....108	(1) 苯炔的存在及其结构.....147
(甲) 碳-氢键异裂产生负碳离子.....108	(2) 苯炔的生成.....149
(乙) 碳-碳键异裂产生负碳离子.....109	(甲) 芳卤化物脱卤化氢.....150
(丙) 负离子与碳-碳双键或叁键加成.....110	(乙) 由邻卤代有机金属化合物制备.....150
(2) 负碳离子的结构.....110	(丙) 脱去中性基团.....151
(3) 负碳离子的稳定性.....113	(丁) 环状化合物的分解.....151
(甲) 杂化效应.....113	(戊) 光解或热解.....152
(乙) 诱导效应.....114	(3) 苯炔的反应.....152
(丙) 共轭效应.....114	(甲) 亲核加成.....152
(丁) 芳香性.....116	(乙) 亲电加成.....153
(戊) 溶剂效应.....116	(丙) 环化加成.....153
(4) d 轨道共轭与内络盐.....117	第六章 饱和碳原子上的亲核
(三) 自由基118	取代反应155
(1) 自由基的生成.....119	(一) 有机反应历程概述.....155
(甲) 热解.....119	(二) 饱和碳原子上的亲核取代
(乙) 光解.....121	反应概述155
(丙) 氧化还原反应.....122	(三) 反应历程156
(2) 自由基的结构.....123	(1) 单分子亲核取代反应(S_N1) 历程.....156
(3) 自由基的稳定性.....126	(2) 双分子亲核取代反应(S_N2) 历程.....158
(四) 碳烯128	(3) 离子对历程.....159
(1) 碳烯的生成.....129	(4) 分子内的亲核取代反应(S_Ni) 历程.....160
(甲) 分解反应.....129	(四) 反应的立体化学162
(乙) α -消除反应.....130	(1) 单分子亲核取代反应.....163
(2) 碳烯的结构.....131	(2) 双分子亲核取代反应.....165
(3) 碳烯的反应.....133	(3) 分子内亲核取代反应.....166
(甲) 加成反应.....133	(五) 影响亲核取代反应活性的因素167

(1) 溶剂	167	(二) 亲电加成反应的立体化学	220
(2) 亲核试剂	170	(1) 试剂的影响	221
(3) 烃基的结构	172	(2) 反应物的影响	223
(4) 离去基团	175	(3) 溶剂的影响	226
(六) 邻基参与	177	(三) 亲电加成反应的活性	227
(1) 具有未共用电子对的邻近基团的参与	177	(1) 烯烃结构对加成速度的影响	227
(甲) 氧参与	177	(2) 亲电试剂对加成速度的影响	228
(乙) 硫参与	179	(四) 亲电加成反应的定向	229
(丙) 氮参与	180	(1) 电子效应	229
(丁) 卤素参与	181	(2) 立体效应	231
(2) 具有 π 电子的邻近基团的参与	182	(五) 共轭二烯烃的亲电加成	231
(甲) C=C双键的参与	182	(六) 亲核加成反应	236
(乙) 苯基参与	184	(1) 碳-碳双键的亲核加成反应	236
(3) 环丙基作为邻近基团的参与	186	(甲) 氰乙基化反应	237
(4) 碳-碳单键作为邻近基团的参与	187	(乙) Michael 反应	238
		(2) 碳-碳叁键的亲核加成反应	240
第七章 芳环上的取代反应	189	第九章 碳-杂重键的亲核加成反应	243
(一) 亲电取代反应	189	(一) 羰基亲核加成反应的历程	243
(1) 反应历程	189	(二) 结构与羰基的活性	244
(甲) π 和 σ 络合物	189	(1) 羰基的活性	244
(乙) 反应历程——加成-消除历程	191	(2) 影响羰基活性的主要因素	245
(2) 亲电取代反应的特性和相对活性	192	(甲) 羰基化合物的结构	245
(甲) 反应活性和定位效应	192	(乙) 亲核试剂	247
(乙) 动力学控制和热力学控制问题	194	(三) 羰基加成反应中的立体选择性	247
(丙) 邻位和对位定向比	195	(四) 羰基化合物的亲核加成反应举例	249
(3) 取代基效应的定量关系	197	(1) 杂原子亲核试剂的加成	249
(甲) 分速度因数和选择性	197	(2) 碳原子亲核试剂的加成	251
(乙) Hammett 方程	201	(甲) Wittig 反应	251
(二) 芳环上的亲核取代反应	205	(乙) 醇醛缩合反应	254
(1) 亲核取代反应的历程	206	(五) 羧酸衍生物与亲核试剂的反应	258
(甲) 加成-消除历程	206	(1) 反应历程	258
(乙) S _N 1 历程	207	(2) 结构与活性的关系	258
(丙) 消除-加成历程	207	(3) 反应举例	260
(2) 反应活性	208	(甲) 酯的水解(包括酯化)	260
(甲) 反应物的结构对活性的影响	208	(乙) Claisen 酯缩合及其有关反应	264
(乙) 离去基团的影响	212	(六) 络合金属氢化物与羰基的亲核加成	267
(丙) 亲核试剂的影响	213	(1) 反应历程	267
第八章 碳-碳重键的加成反应	214		
(一) 亲电加成反应的历程	214		
(1) 双分子亲电加成反应	215		
(甲) 正碳离子历程	215		
(乙) 鎓型离子历程	216		
(2) 三分子亲电加成反应	218		

(2) 反应的立体化学.....	270	(3) E2 历程中的立体化学.....	294
(七) α, β -不饱和羰基化合物的 亲核加成.....	273	(五) 消除与取代比较.....	299
(1) 反应历程.....	273	(1) 反应物结构对消除和取代 比例的影响.....	299
(2) 影响加成方式的因素.....	274	(2) 碱对消除和取代比例的影响.....	301
(甲) 反应物.....	274	(3) 离去基团对消除和取代比例的影响.....	301
(乙) 亲核试剂.....	275	(4) 溶剂对消除和取代比例的影响.....	302
(丙) 温度.....	275	(5) 温度对消除和取代比例的影响.....	303
(3) 应用.....	276	(六) 其他 1, 2-消除反应.....	303
(八) 碳-氮重键的亲核加成.....	276	(七) 热解消除反应.....	306
(1) 亚胺的亲核加成.....	276	(1) 热解消除反应的历程.....	306
(2) 腈的亲核加成.....	278	(甲) 环状过渡态历程.....	306
(甲) 腈的水解.....	278	(乙) 自由基历程.....	308
(乙) Thorpe反应.....	278	(2) 热解消除反应举例.....	308
第十章 消除反应	280	(甲) 羧酸酯的热解消除反应.....	308
(一) 消除反应的类型.....	280	(乙) Cope 反应.....	310
(1) α -消除反应.....	280	(丙) Chugaev 反应.....	311
(2) β -消除反应.....	280	(八) 1, 1-消除反应.....	312
(3) 其他消除反应.....	280	第十一章 自由基反应	313
(二) 消除反应的历程.....	281	(一) 自由基反应的分类.....	313
(1) 单分子消除反应(E1)历程.....	282	(1) 自由基的生成.....	313
(2) 共轭碱单分子消除反应(E1cB) 历程.....	283	(2) 自由基的转变.....	313
(3) 双分子消除反应(E2)历程.....	284	(3) 自由基进攻在其他反应物上 (双分子反应).....	314
(4) 反应历程的变化.....	285	(4) 自由基的毁灭.....	314
(5) 影响反应历程的因素.....	285	(二) 自由基反应的特点.....	314
(甲) 反应物.....	285	(三) 笼蔽效应.....	315
(乙) 碱.....	286	(四) 自由基取代反应.....	317
(丙) 离去基团.....	286	(1) 饱和碳原子上的自由基取代反应.....	317
(丁) 溶剂.....	286	(甲) 反应历程.....	317
(三) 消除反应的定向.....	286	(乙) 影响取代反应活性的因素.....	318
(1) 消除反应的一般规则.....	286	(丙) 邻基参与.....	321
(甲) Saytzeff 规则.....	286	(丁) 反应举例.....	322
(乙) Hofmann 规则.....	287	(2) 芳环上的自由基取代反应.....	326
(丙) Bredt 规则.....	287	(甲) 反应历程.....	323
(2) 反应历程与消除反应的定向.....	288	(乙) 芳基化反应.....	327
(甲) 按 E1 历程进行的反应.....	288	(丙) 烷基化反应.....	329
(乙) 按 E2 历程进行的反应.....	289	(五) 自由基加成反应.....	330
(丙) 按 E1cB 历程进行的反应.....	292	(1) 反应历程.....	330
(四) 消除反应的立体化学.....	293	(2) 加成反应的方向和活性.....	333
(1) E1 历程中的立体化学.....	293	(3) 加成的立体化学.....	334
(2) E1cB 历程中的立体化学.....	294	(4) 反应举例.....	336

(甲) 加卤素.....	336
(乙) 加多卤代烷.....	337
(丙) 醇、醛和酸等对烯烃的加成.....	338
(六) 碎裂反应.....	339
第十二章 分子重排反应	342
(一) 重排反应的分类.....	342
(1) 按分子内重排及分子间重排分类.....	342
(2) 按反应历程分类.....	343
(3) 按不同元素之间的迁移分类.....	343
(4) 按迁移的相对位置分类.....	343
(5) 按化合物和官能团分类.....	343
(二) 亲核重排.....	343
(1) Wagner-Meerwein 重排.....	345
(2) 频哪醇重排.....	347
(3) 二苯基乙二酮重排.....	353
(4) Beckmann 重排.....	354
(5) Baeyer-Villiger 重排.....	357
(三) 亲电重排.....	359
(1) Favorskii 重排.....	359
(2) Stevens 重排.....	361
(3) Wittig 重排.....	363
(4) Fries 重排.....	365
(四) 自由基重排.....	366
(五) 其他重排反应——联苯胺 重排.....	369
(1) 极性过渡态历程.....	370
(2) π 络合物历程.....	371
第十三章 周环反应	373
(一) 周环反应.....	374

(1) 电环化反应.....	374
(甲) 含 $4n$ 个 π 电子的体系.....	375
(乙) 含 $4n+2$ 个 π 电子的体系.....	376
(丙) 带电荷的体系.....	377
(2) 环加成反应.....	378
(甲) $[2+2]$ 环加成.....	380
(乙) $[4+2]$ 环加成.....	381
(丙) $[3+2]$ 环加成(1,3-偶极环加成).....	387
(3) σ 移位反应.....	389
(甲) $[1, j]$ 移位.....	390
(乙) $[i, j]$ 移位.....	391
(二) 周环反应的理论及其应用.....	394
(1) 前线轨道法及其应用举例.....	394
(甲) 解释电环化反应.....	394
(乙) 解释环加成反应.....	398
(丙) 解释 σ 移位反应.....	399
(2) 能级相关法及其应用举例.....	401
(甲) 轨道能级相关图及其应用举例.....	401
(乙) 状态能级相关图及其应用举例.....	403
(3) 芳香性过渡态概念及其应用举例.....	405
第十四章 有机光化学	408
(一) 光化学反应的基本原理.....	409
(1) 光能的吸收.....	409
(2) 激发态.....	410
(3) 光化学过程.....	412
(4) 能量转移和光敏作用.....	414
(二) 有机光化学反应.....	416
(1) 羰基化合物的光化学反应.....	417
(2) 烯烃的光化学反应.....	422
(3) 芳香族化合物的光化学反应.....	426

第一章 共价键

近代有机化学研究的主要领域一般分为以下三个体系：结构理论、反应历程和有机合成，而且它们是相互联系的、相互依存的。有机合成直接服务于生产实践，但其基础是有机化学反应，反应历程研究了有机化学反应的方向、途径及其规律，而基础主要是结构理论。本书主要在普通有机化学知识的基础上，着重讨论结构理论和反应历程。

结构理论和反应历程的研究目的在于揭示有机化学反应的内在规律，反应过程中的结构变化和能量变化规律，反应的方向和速度，以及反应条件的影响和作用等，以便于指导生产、合成一系列具有特殊性能的有机化合物。

结构理论和反应历程研究的理论基础是以量子化学为指导的，其研究方法除经典的化学方法和热力学、动力学方法之外，波谱分析等近代仪器，激光、示踪原子等新技术已成为理论研究的重要手段和特点。

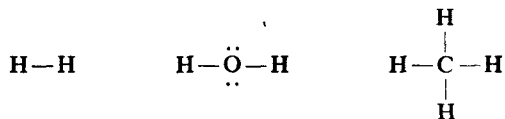
结构理论和反应历程研究的发展趋势，看来是由宏观到微观，从定性到定量。由于量子力学的引入，分子轨道理论的建立和电子计算机的应用，理论研究向微观和定量的发展已成为现实。

结构理论的基础是化学成键——化学键理论，共价键理论则是有机化学结构理论的核心。为此本章首先对共价键的本质进行复习和讨论。

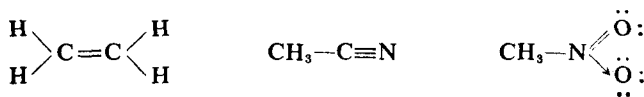
(一) 价键理论

价键理论也叫电子配对法，即化学键的形成是由于原子间电子对共用的结果，这样的化学键称为共价键。这个概念是首先由 G. N. Lewis 于 1916 年提出的，直到现在，关于化合物结构的描述还是以 Lewis 的结构式为基础的。

经典的结构式以短线表示共用电子对，在成键原子的原子核间吸引两核而构成共价键，同时共用电子对充满彼此的价电子层，而构成稳定的电子层结构。通常以点表示未共用的价电子。



共价键可以是单键，也可以是双键或叁键；共用电子对可以认为是双方各自提供的，有的也可以认为是单方提供而形成的配位共价键。



正确地书写经典结构式必须遵守下面一些基本规则：

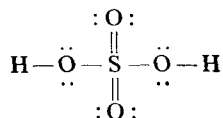
(a) 共用电子数和未共用电子数的总和必须等于构成分子的中性原子的价电子数总和。

(b) 每个构成原子的稳定价电子层结构的电子数,氢原子不能超过 2, 第一周期原子不超过 8, 第二周期原子可以为 10 或 12, 但不超过 18。

(c) 在上述的前提下,使共用电子对,即共价键尽可能多,而未共用电子对尽可能少。

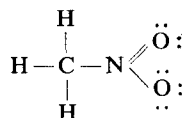
(d) 如果是离子,则在原子(团)固有的电子数总和上再加上(负离子)或减去(正离子)电荷数,其中原子拥有的电子数服从规则(b)。结构式中每个构成原子的形式电荷,可以根据价电子占有数(1/2 共用电子数加上未共用电子数)与自身核电荷数比较计算。例如:

H_2SO_4 : 价电子总数为 32, 可能的结构式为:

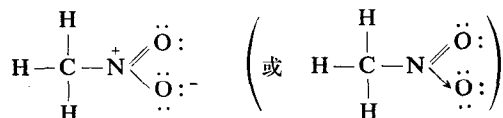


各原子的形式电荷为 0。

CH_3-NO_2 : 价电子总数为 24, 可能的结构式为:



其中 N 的形式电荷为 +1, 而其中一个 O 的形式电荷为 -1, 结构式为:



经典的结构式是抽象的,而且并没有给出电子共用的明确概念和共价键的本性。直到 1927 年 Heitler 和 London 利用 Schrödinger 方程处理氢分子,才为价键理论的发展建立了量子力学基础,标志着价键理论的诞生。价键理论和分子轨道理论都是建立在量子力学的基础上的,都是量子力学的不同的近似处理,它们相辅相成,是当前阐明共价键和分子结构应用最普遍的两种方法。

(1) 价键理论的基本观点

价键理论是量子力学近似处理氢分子结果的推广,认为成键原子彼此靠近时,各自具有的反平行自旋的未成对电子,偶合配对达到电子对共用,使体系能量降低,而形成稳定的共价键。所以把价键理论也叫电子配对法。

自旋反平行的成对电子的偶合所以能降低体系能量而成键,可以看成成键原子的原子轨道相互作用的结果。成键原子彼此接近到一定距离时,各自的反平行自旋的未成对电子不仅围绕自身原子轨道运转,而且受对方原子核的吸引并绕其原子轨道运转,这样相互作用的结果,体系能量下降而键合。这是以 Schrödinger 方程近似处理氢分子得到的结论。一般也常把这种电子对共用称为轨道交盖或电子云重叠。

价键理论认为一个原子如果有几个未成对电子,就可以与几个自旋反平行的电子配对成键,

因而一个原子有几个未成对电子,其化合价就是几。同时认为一个电子既与另一个电子配对,就不能再与第三个原子的电子配对,这称为共价键的饱和性。共价键也常常具有方向性,因为除 s 轨道为球形对称之外,所有原子轨道都具有一定的取向。

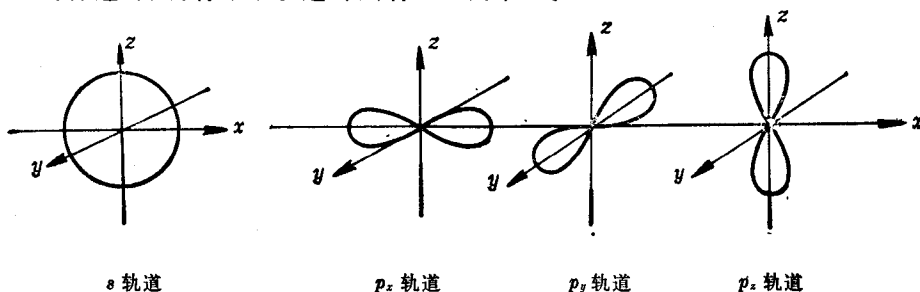


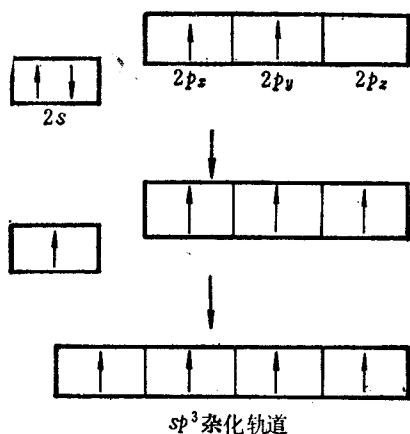
图 1-1 s 轨道和 p 轨道的形状

而当原子轨道交盖成键时,轨道交盖越多则形成的共价键越牢固,因此共价键的形成必然采取可能范围内交盖程度最大的方向交盖成键,所以共价键有方向性,生成的分子也必然具有一定的立体构型。

(2) 轨道杂化

价键理论在应用于具体问题时还存在一些矛盾,如碳原子在基态时的电子层结构为: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$,只有两个 $2p$ 轨道填充了电子,是未充满的轨道,各有一个未成对电子,碳原子应为两价。但实际上碳原子主要表现为四价,而且如在甲烷中,并无 s 轨道和 p 轨道之别,四个键是等同的。后来,L. Pauling 提出了杂化轨道(hybrid orbitals)的概念。

根据杂化轨道的概念,原子在化学反应过程中,为了有利于体系能量的降低,形成更稳定的化学键,趋于将原来不同的原子轨道通过线性组合,重新组合为新的原子轨道,这样过程称为轨道的杂化,而经杂化后的原子轨道为杂化轨道。如甲烷中的碳原子在成键时,一个 $2s$ 电子激发到 $2p_z$ 轨道上,而后线性组合为四个相等的轨道,称为 sp^3 杂化轨道。



sp^3 杂化轨道是由一个球形对称的、没有取向的 s 轨道和三个互相垂直的、具有方向性的 p 轨道混合组成的。电子云偏向一端,增加了轨道的成键能力,有利于交盖成键(见图 1-2)。

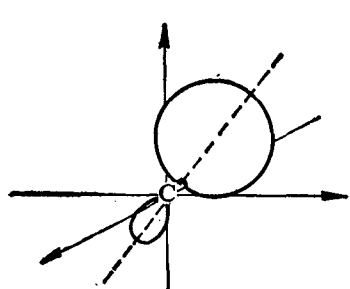


图 1-2 sp^3 杂化轨道

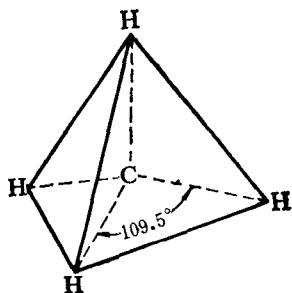
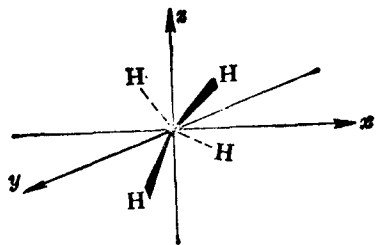


图 1-3 甲烷的正四面体构型



四个 sp^3 杂化轨道的对称轴在成键时,由于电子对相互排斥的结果,形成四面体的立体构型,对称轴指向四面体的四个顶角,如果成键原子相同(如甲烷),则为正四面体,键角 109.5° (见图1-3),这已经用物理方法测定加以证实。

这样,碳原子进行 sp^3 杂化的结果是形成了四个相等的杂化轨道,构成了四个键而不是两个键。同时加强了轨道的方向性,为轨道有效地交盖形成稳定的化学键创造了更加有利的条件。虽然 $2s$ 电子的激发和轨道的杂化需要能量,但由形成两个键而变为形成四个键,又是更强的键,所释放的能量完全可以补偿而有余。

在烯烃和炔烃中,碳原子只与三个或两个原子或原子团相连成键,这样情况下碳原子可以按其他形式杂化,即 sp^2 杂化或 sp 杂化。由一个 $2s$ 轨道和两个 $2p$ 轨道进行杂化组成三个相等的 sp^2 杂化轨道,其对称轴在同一平面,互为 120° 角而指向等边三角形的三个顶点。余下一个 $2p$ 轨道,其对称轴垂直 sp^2 杂化轨道对称轴所在的平面,在成键时两个碳原子的 p 轨道相互平行侧面交盖形成 π 键,乙烯中即如此。

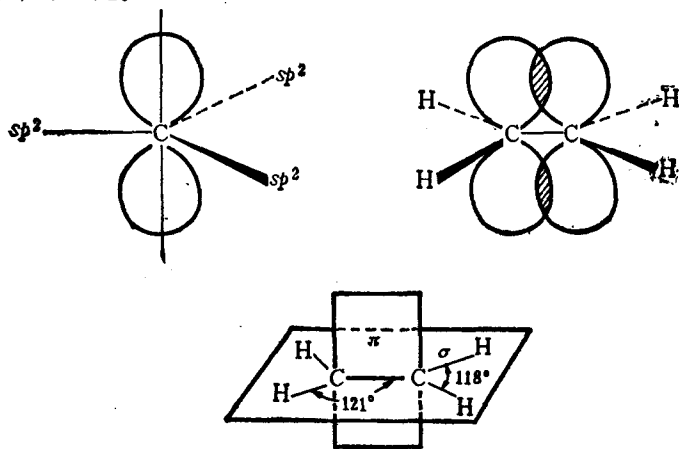


图 1-4 乙烯中的 π 键

由一个 $2s$ 轨道和一个 $2p$ 轨道则组成 sp 杂化轨道,其对称轴互成 180° 角而成一直线,余下两个 $2p$ 轨道,其对称轴都垂直于 sp 杂化轨道对称轴所在的直线,而且相互垂直。在成键时,这两个 p 轨道可以从侧面平行交盖构成两个 π 键,如在乙炔中就是这样。

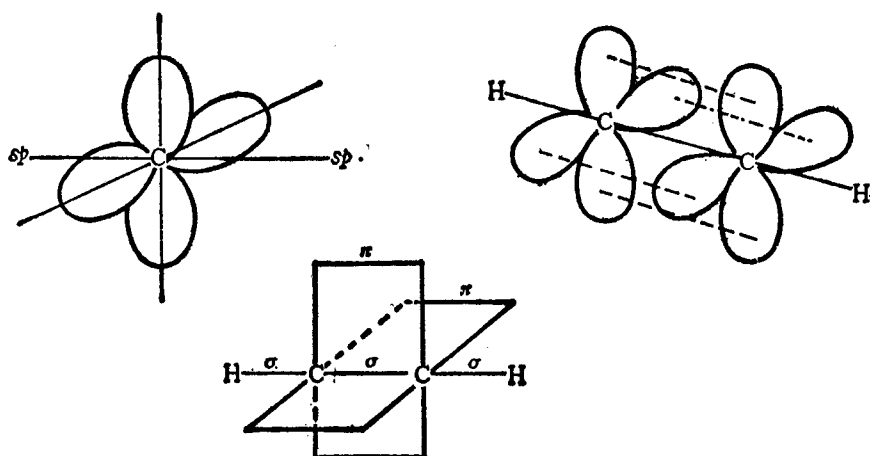
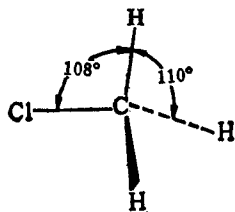


图1-5 乙炔中的 π 键

杂化轨道与杂化轨道或杂化轨道与 s 轨道交盖所构成的键,以及 s 轨道与 s 轨道、 s 轨道与 p 轨道、 p 轨道与 p 轨道头对头交盖所构成的键为 σ 键。 σ 键是以原子核连线为对称轴,在成键两原子核之间,轨道呈圆柱形对称而交盖的,交盖比较充分,键相对牢固。而且 σ 键沿键轴相对旋转不会影响键轴上电子云的分布,因此 σ 键可以自由旋转。在双键或叁键中的 π 键则不然,它是由 p 轨道肩并肩从侧面交盖而形成的, p 轨道的对称轴必须相互平行才能充分交盖,所以 π 键不能自由旋转,而且 π 键的电子云分布不在成键原子的原子核连线上,而在 σ 键键轴所在平面的上下,因此 π 键相对较弱,可极化性较大,这是 π 键的特性。

成键原子的杂化状态决定了成键后化合物分子的立体构型。例如,甲烷中碳原子为 sp^3 杂化状态,轨道对称轴伸展为正四面体构型,键角 109.5° ; 乙烯中碳原子为 sp^2 杂化状态,杂化轨道的对称轴分布为平面构型,键角 120° ; 而在乙炔中的 sp 杂化碳原子,其轨道对称轴为直线型,键角 180° 。但实际上,如碳原子轨道的杂化并不都是这样典型和规律的,除非杂化碳原子所连的配位体都是相同原子或原子团,不然都会存在一定的偏差。例如氯甲烷的 $H-C-H$ 键角实际为 110° , 而 $Cl-C-H$ 键角为 108° , 都不是正四面体的 109.5° 角。



这样的偏差可以认为是由于价电子层成键电子对相互排斥作用力的不同所造成的。成键电子对由于相互排斥的结果,彼此尽可能远离,在甲烷中四个配位体相同,都是氢,因此是对称的,作用力相等,所以四个 σ 键伸展为正四面体,键角都为 109.5° 。而在氯甲烷中,由于氯原子相对于氢原子有较大的电负性,在 $C-Cl$ σ 键中电子云密度的分布更远离碳原子。 $C-Cl$ σ 键上的成键

电子对是不对称的，与 C—H σ 键上的成键电子对比较，距离碳原子核要远些，因此 C—H 键与 C—H 键上的成键电子对之间排斥力要大于 C—H 键与 C—Cl 键上的成键电子对之间的排斥力，所以 H—C—H 键角变大而 Cl—C—H 键角相应变小。这种情况也可以认为是碳原子的杂化状态轻度变化的结果，与 p 轨道比较， s 轨道中电子更靠近碳原子核， p 轨道中的电子则相对远离碳原子核。C—Cl 键中成键电子对与 C—H 键比较远离碳原子核，也就是与氯原子成键的杂化轨道中增加了 p 轨道的成分，不是 25% s 成分和 75% 的 p 成分，而 p 成分更多些，计算结果与氯成键的碳原子杂化轨道实际为 $sp^{3.1}$ 。但碳原子基态时的轨道总数是一定的，一个 s 轨道和三个 p 轨道，因此，氯甲烷中 C—H 键上碳原子的杂化轨道则应近似于 $sp^{2.9}$ 。这样氯甲烷的中心碳原子就不是纯的 sp^3 杂化，杂化形成的四个杂化轨道也不是完全相同的，而存在轻度不同的杂化，这个概念常称为不等性杂化，可用以校正理想的杂化状态与实际存在的偏差。

因此，轨道杂化并不都是理想的、典型的，也并不一定是整数轨道的杂化，可以是不规整的，也可以是不相同的杂化轨道。这是普遍的规律，对 sp^2 和 sp 杂化也同样，其他原子的轨道杂化也如此。例如水分子中的氧和氨分子中的氮，一般也认为是 sp^3 杂化，但它们的 H—O—H 键角和 H—N—H 键角都比 109.5° 要小：



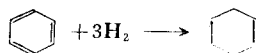
这同样是由于不等性杂化的结果，在未共用电子对所处的杂化轨道中，电子对更靠近中心原子的原子核，具有较多的 s 成分，因此电子对之间的排斥力增加，键角增大，而相应地在 O—H 键和 N—H 键中，成键电子对与未共用电子对所处的轨道比较远离中心原子核，具有较多的 p 成分，所以 H—O—H 键角和 H—N—H 键角与正常键角 109.5° 相比，势必相应变小。

(3) 共振论

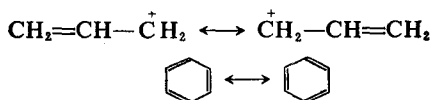
共振论是价键理论的延伸和发展，是由 L. Pauling 提出的。在存在着电子离域的体系中，经典的结构式并不能完全正确地反映一个化合物的真实结构及其性质，而且一个化合物往往可以写出不止一个经典的结构式，最典型的例子就是苯，其结构用 Kekulé 结构式表示可以写为 (I)，也可以写成 (II)。



但都不能完全反映苯的真实结构，实际上，苯环中是没有单双键之分的，键长都为 0.139 nm ，其邻位二取代物只有一种，而且苯具有特殊的稳定性，其氢化热比设想的环己三烯要低大约 150.6 kJ/mol 。



为此,Pauling 提出苯的真实结构是这些不同的可能结构式的叠加(superposition),是共振于这些可能的结构式之间的,这些可能的经典结构式叫极限结构或叫正则结构(canonical structures),极限结构式的叠加得到共振杂化体,共振杂化体才能更确切地反映分子的真实结构。



因此,任何一个单独的极限结构式都不能完全正确地反映分子的真实结构,所有这些极限结构式的叠加,即共振杂化体才能代表分子的真实结构,如此可能极限结构式的叠加称为共振(resonance),一般用双箭头表示,以与动态平衡的符号相区别。



共振概念是为解决用经典结构式表示复杂的离域体系所产生的矛盾而提出的,是虚构的、想象的,可能写出的极限结构也未必都存在,更不是说分子是运动于极限结构之间的,只是说分子的真实结构应该是这些可能的极限结构的叠加,介于这些可能的极限结构之中,或说共振于这些可能的极限结构之间。尽管如此,共振论还是提供了定性描述复杂的有机分子的简便方法。极限结构代表着电子离域的程度,某一化合物可能写出的极限结构式愈多,则化合物分子中电子离域的程度就愈大,体系的能量就愈低、愈稳定。实际上,任何一个单独的极限结构式所含有的能量必定高于共振杂化体,即实际化合物的能量。这种实际化合物与最低能量的极限结构式之间的能量差,也即化合物分子由于离域而获得的额外的稳定能称为共振能,如苯的共振能为极限结构即环己三烯与实际苯分子的能量差,经测定为 150.6 kJ/mol。



对一个实际分子来说,并不是所有的极限结构贡献都是一样的,愈稳定的极限结构贡献愈大,相对不稳定的、即能量高的极限结构贡献较小,例如苯可以写出如下的极限结构:



但后边的三个 Dewar 结构能量相对较高,不稳定,对共振杂化体贡献较小,一般只各占 7.3%,而前边两个是较稳定的能量低的 Kekulé 结构,贡献较大,各占 39%,通常对苯的共振杂化体只写出前两个极限结构即可,后边的影响是不大的。

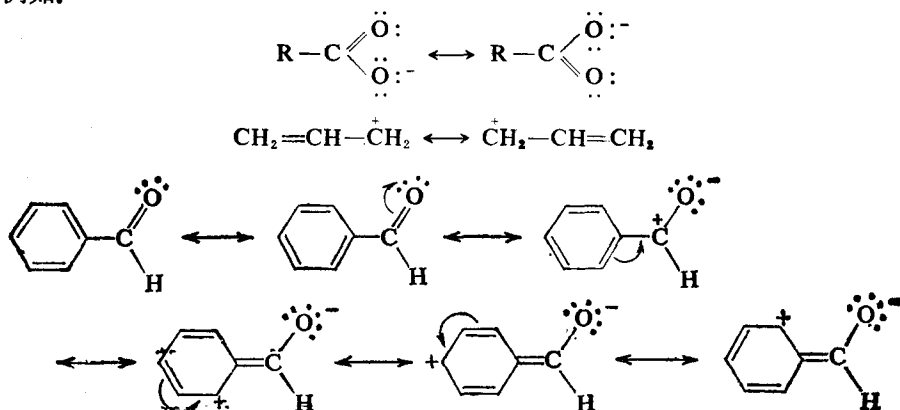
书写极限结构式遵循的主要原则为:

(a) 一切极限结构式必须是正确的经典结构式,必须符合书写经典结构式的规则,如碳不能高于 4 价,第二周期的元素价电子层的电子数不能超过 8 个等等。不能发生如下的共振:

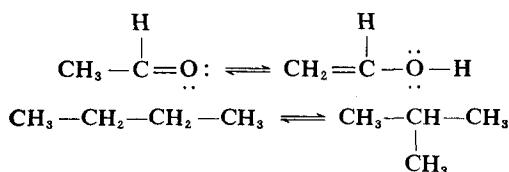


(b) 同一化合物分子的所有极限结构式,仅仅是在电子排列上的不同,核的位置是固定不变

的,也就是说,同一化合物分子的不同极限结构式之间,只存在电子的转移,而不存在原子核的相对移动。例如:



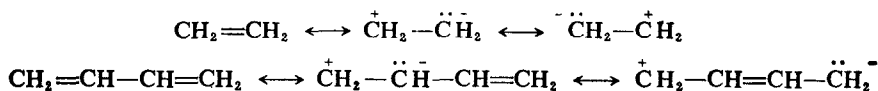
而下面的变化是不同结构的变化,是不同化合物之间的动态平衡,决不是共振。



(c) 同一化合物分子的一切极限结构式,必须保持相同数目的成对电子(或未成对的孤电子)。如下的共振不存在:



但电荷分离的共振是可以的:



因为上述的各组结构式之间没有未成对的孤电子或成对电子数目的变化。

(d) 同一化合物分子的不同极限结构式的贡献大小并不一样,一般等价共振(共价键数目相等的共振)比不等价共振重要,而且共价键多的极限结构比共价键少的更稳定,贡献也更大;含有电荷分离的极限结构不如没有电荷分离的贡献大,而且不遵守电负性原则的电荷分离极限结构通常是不稳定的,贡献很小,一般可以忽略不计。例如:

