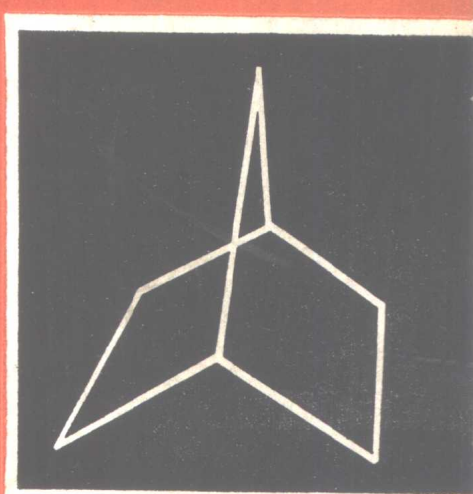
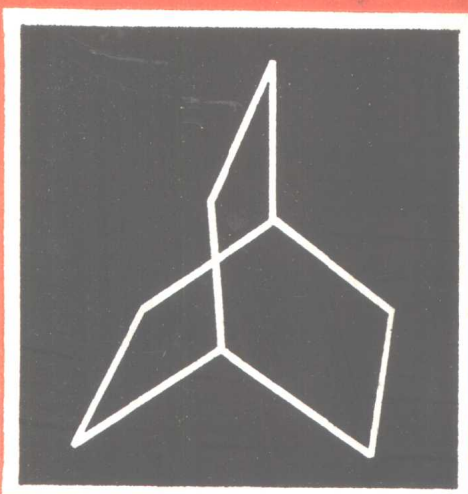
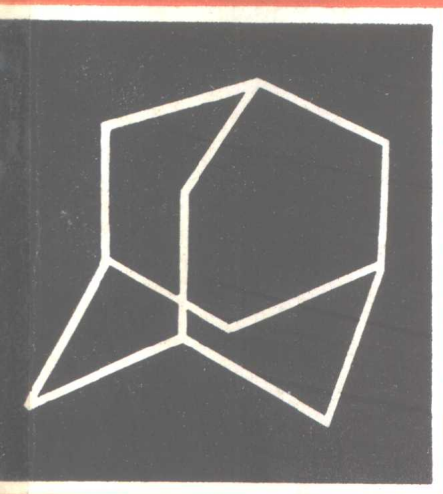


高等学校教学参考书

高等有机化学

王积涛 编



人民教育出版社

高等学校教学参考书

高等有机化学

王积涛 编

人民教育出版社

高等学校教学参考书
高等有机化学
王积涛 编

*
人民教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
人民教育出版社印刷厂印装

*
开本 787×1092 1/16 印张 20.5 字数 469,000
1980年2月第1版 1980年10月第1次印刷
印数 00,001—6,000
书号 13012·0438 定价 1.50 元

高等有机化学(有机参考教材)

序 言

本书参考 Carey, Sundberg 所著高等有机化学第一册, 进行适当增删改写, 内容较通俗, 可供化学系高年级有机选课参考之用。书中所选习题也能配合每章重点, 所附参考文献均属系统专题总结性的, 而一般不列原始文献, 以免累赘。虽然, 从总结性文献中可以查到原始文献, 但往往只能反映七十年代初期工作, 故较近的少数文献也列在书页下边。

有机化学发展较快的理论为有机结构方面和有机反应机理方面。本书注意了这两方面的进展, 虽然也举了实例, 但不能反映有机合成所用的新方法和新试剂, 对有机化学的第三级分支如脂环化学、杂环化学、糖和蛋白质化学和金属有机化学等更无篇幅可以容纳, 故建议把本书作为深入到这些分支学科的基础入门的参考, 特别是有机合成所需的理论在本书的各类反应的讨论中有较多反映, 原 Carey, Sundberg 上册定为结构和机理, 也是为合成(下册)准备理论基础的。为了结合我国学校情况, 理论起点放低一些而应用例子则稍通俗些, 在作为选课教材用时, 各校可根据需要自行取舍。

本书在编写过程中得到南开大学高振衡、周秀中等教授指正, 并受到兄弟学校许多老师的指导和鼓励, 曾在高年级学生和研究生选课中试用, 提供了许多宝贵的修改意见, 磨强中同志制图给予的协助, 在这里一并致谢。

王积涛

79.10月天津

目 录

第一章 概 论

一、有机化学的过去、今天和将来.....1	五、分子轨道理论.....10
二、有机化学的基础和知识面的扩大.....1	六、氢键.....14
三、化学键的现代观.....2	习题.....15
四、键能、键长和偶极矩.....7	主要参考资料.....15

第二章 脂肪碳键的结构

一、脂肪烃的结构.....16	习题.....31
二、脂肪烃的光谱和核磁共振谱.....22	主要参考资料.....35
三、测定烃类结构的方法.....28	

第三章 芳香系

一、概论.....36	五、杂环芳香系.....46
二、单环共轭烯——轮烯.....40	六、同芳香性.....48
三、有电荷的芳环.....42	习题.....49
四、骈联的环系.....45	主要参考资料.....51

第四章 脂环烃的结构

一、脂环烃的张力.....52	四、构象和化学活性.....60
二、环己烷及其衍生物的构象.....54	习题.....63
三、环烯烃和骈联的环烃.....57	主要参考资料.....65

第五章 立体化学

一、概论.....66	六、对称分子中潜在的不对称因素.....78
二、对映关系.....66	七、“准对映性”原子、基团和面与“准非对映性”原子、基团和面.....80
三、非对映关系.....68	习题.....81
四、对映体的混合物——外消旋混合物.....71	主要参考资料.....83
五、动态立体化学.....73	

第六章 有机反应总论

一、有机反应分类和酸碱性的概念.....84	五、研究有机反应历程的一些方法.....99
二、有机反应的历程.....87	习题.....100
三、催化剂和溶剂.....93	主要参考资料.....102
四、动力学控制和热力学控制的反应.....96	

第七章 饱和碳原子上的亲核取代反应

一、概论.....103	六、亲核取代反应的立体化学问题.....118
二、反应历程中的极限情况.....104	七、亲核取代反应的实用举例.....123
三、亲核取代反应的“离子对-溶剂化”学说.....106	习题.....125
四、碳正离子.....108	主要参考资料.....128
五、影响亲核取代反应的一些因素.....111	

第八章 碳链上的离子性的加成和消除反应

一、概论	129	七、E2 消除反应的立体化学	140
二、氢卤酸对烯键的加成	130	八、醇的失水反应	142
三、烯的酸性水合反应	133	九、消除 1, 2-二卤的反应	142
四、卤素与烯键的加成反应	134	十、加成和消除反应在合成上的举例	144
五、消除反应的历程	136	习题	147
六、消除反应的方位	137	主要参考资料	148

第九章 羰基的加成反应

一、概论羰基的性质	149	——酰基化反应	166
二、羰基的活性	150	八、羰基的烯醇化和亲核的碳负离子	168
三、碳负离子	154	九、羰基的 α 位进行烷基化	171
四、羰基的加成-消除反应	158	十、内轡与羰基的加成-消除反应	
五、酯的水解和有关反应	161	——维狄希反应(Wittig)	173
六、酰胺的水解	164	习题	176
七、亲核的含氧和含氮基团		主要参考资料	177

第十章 芳环的取代反应

一、概论	178	六、通过重氮离子的亲核取代反应	198
二、亲电取代反应总论	178	七、通过加成-消除的亲核芳香取代反应	201
三、结构与活性的关系	181	八、通过消除-加成的亲核芳香取代反应	202
四、汉默特方程——取代基效应和自由能的线性关系式	186	九、芳基的自由基式取代反应	204
五、具体的芳香亲电取代反应机理	190	习题	206
		主要参考资料	207

第十一章 分子重排反应

一、碳正离子形成的几种途径	208	五、烯丙基重排反应	218
二、碳正离子的重排	208	六、其它类型的重排	220
三、原蒈烷正离子的重排和蒈类的衍生物的重排	213	习题	224
四、缺电子氮和碳的重排	216	主要参考资料	225

第十二章 协同反应

一、概论	226	六、环加成的方向和方位问题	251
二、分子轨道对称性和电环化反应	229	七、[3, 3] σ 迁移重排	255
三、分子轨道对称守恒原理的理论简介	233	习题	256
四、 σ 键迁移反应	238	主要参考资料	258
五、环加成和环消除反应	245		

第十三章 有机光化学

一、原理	259	六、烯烃的光化学	272
二、激发态的失活	261	七、芳香烃的光化学	277
三、光化反应的轨道对称性问题	263	习题	278
四、光敏反应举例	267	主要参考资料	280
五、羰基的光化反应	269		

第十四章 自由基反应

一、概论	281	七、自由基加成反应	299
二、自由基的形成和来源	284	八、自由基的重排反应和分裂反应	303
三、自由基的结构和立体化学特点	286	九、电子转移反应	305
四、有电荷的自由基	287	习题	309
五、自由基反应的特点	289	主要参考资料	310
六、自由基取代反应	294		

索引

第一章 概 论

一、有机化学的过去、今天和将来

有机化学过去是从自然界有机物质的研究开始的,分析其组成,了解其化学性能到把它们用于治疗疾病,染色于织物等等,进而改造其结构、合成新的有机物质,扩展到以合成为主发现了许多新的结构和性能。在过去一百多年的实践基础上建立起一个以碳、氢为基本元素包含几百万种化合物,自成体系的有机化学分支。近四十年来,由于近代物理学、数学向化学的渗透和电子计算机、激光等新技术的应用,有机化学的研究在微观和定量的水平上日趋深入和精确,量子化学对化学键本质的说明,对各类有机分子的能级和电荷分布的计算,已经逐步用理论来代替过去盲目试验的方法。量子化学与有机合成和反应机理的研究相结合,产生了“分子轨道对称守恒原理”。复杂有机化合物(如维生素 B₁₂)和生物大分子(如蛋白质)的合成和结构的确定,标志着有机化学进入一个新的阶段。今后计算技术和有机化学的结合将越来越紧密,利用自然界廉价的碳氢原料(从煤和石油),按照性能的需要,正在为实现分子设计、材料设计开辟道路。有人预计,到 2000 年,在全部化学产品中将有一半是目前尚未生产的以有机物为主的产品。合成材料包括纤维、塑料,甚至建筑材料大部分也将为有机产品,其产量和品种将超过黑色金属。目前农业和卫生界所棘手的病害将受到特效有机药物的控制,分子生物学和有机化学携起手来用人工方法合成有活性的生物体也不是不可能的。

二、有机化学的基础和知识面的扩大

大量的实验室工作仍然是有机化学知识的源泉,生产实践中提出的许多问题经过提炼成化学问题,促使化学工作者利用其理论知识去解决它们。有机化学的基础知识和基本理论的发展是通过从实践开始,经过实践得到了理论的认识,再回到实践去的过程。今天有机化学的一个非常重要的基本理论和知识是有机分子的结构、动态学和合成方法。这三个部分是互相关联的,合成是服务于应用的,合成的基础是化学反应,了解到有机分子的结构和性质才能正确地掌握化学反应,实验是实施反应和验证理论的手段,在理论指导下实践才有预期的效果。理论联系实践,理论方有价值。结构的知识在近代物理学方法帮助下已能比较精确地确定分子中各个原子(团)的空间位置,把人们的观察能力引到微观世界中去,量子化学理论进一步阐明了分子结构内在的作用力——化学键的本质。化学反应及其机理过去还是宏观现象的总结和推测,现在则和微观的分子结构理论联系在一起了。“分子轨道对称守恒原理”就是把电子在分子中的运动规律解释分子起化学反应的条件和结果,把过去属于定性的结论提高到定量的水平。所以近代有机化学必须以结构作为它的基础知识和基本理论。动态学讲述有机物起化学反应时的结构变化、能量变化、速度问题和反应的深度和广度问题,它既有物理化学的理论又有有机反应中的规律,这是

一门包括热力学、动力学、立体化学、结构化学等等综合性成果的分支学科。高等有机化学将着重把有机化学中有代表性的动态问题加以研究。

经典的有机化学系统地整理了各类有机化合物的记实材料。今天有机化合物的种类和数目是很庞大的(超过四百万个),但是由于科学的分类法和文献的整理手段很高明,不断涌现的新的有机化合物(每年大概以几何级数的速度在增长着)都能很适当地被分类法安排在文献中一定地方,并且象一切科学资料易于被人找到和利用。有人认为既然一些记实材料可以很容易地查找,人们就毋需记住有机化学的基本事实,有人甚至认为新发展起来的电脑就可以帮我们查找,有机化学工作者只要知道一些基本理论,怎样运用理论来指导实践就行了。这种看法是片面的,这等于学音乐的人只懂得乐理而不记得有代表性的乐谱一样,也不可能培养出优秀的作曲家。有机化学毕竟是研究碳化合物的结构和性质的化学,一些重要官能团的通性和一些有机分支的近代发展是一本“有机化学”必要的组成部分。官能团的通性体现在有机反应的讨论,它将把一些具有同样类型和反应性能的官能团放在一起,使我们更深刻地了解官能团的性质,进一步有助于利用这些性质于有机合成。近代发展将偏重在结构理论方面,因为百余年来的经验告诉我们,每当近代物理为基础的结构化学前进一步时,有机化学也大踏步前进一大段。为了初学者了解一些重要的发展,我们把结构化学部分放在前五章,有机反应部分放在后九章。本书虽然命名为“高等有机化学”,实际上,离“高等”还差得很远,如果对教学和科研工作有一些参考价值的话,那就是我们写本书的最大愿望。

三、化学键的现代观

化合价和化学键的理论是化学结构理论的核心问题。前者解决元素的原子结合的数量问题,在有机化学中来说,就是碳为什么是四价的;后者解决原子之间凭什么力量结合的问题,具体地说,碳和碳结合的各种方式、键能、键长、键角,更重要的是电子在原子之间起着键合和这种键合作用力的奥秘。两个问题相互联系而又有区别。碳的四价与外层电子的数量和分布方式有关,碳的各种化学键的种类也是和它的电子结合的方式,化学键的性质有密切关系。总之归结到一点,就是电子在化学键中的作用问题。早在本世纪初,人们就认识到元素在化合状态的外层电子数是有一定的。元素的化合价是与它在周期表上的地位有关。但是当时还无法解释电子在键合中的作用。波尔的原子结构理论描述了电子在核外的能量不是连续的,只有外层电子的得失赋予离子性化合物以化合价,离子键是静电引力在起作用,但也不能说明电子对在共价键中如何把原子拉在一起。近代物理学对微观世界深入研究,根据量子力学结论阐明了分子的共价键的能量实际上比原子状态的能量要低,分子的稳定性和各种键包括共价键的存在是不可分离的。另外,每一种原子所能形成的共价键确实依赖于外层电子,但电子是在一定能量的范围内运动的。在基态,分子的电子在低能轨道上运动;在激发态,电子可跃迁至更高能级轨道运动,超过一定的运动能量,分子的共价键断裂,分解为原子或分子碎片。电子在分子中的运动情况包括共价键的键能、键长和键角成为现代化学键理论的组成部分。量子力学应当回答微观运动的规律,包括①分子的稳定性和共价键的本质问题;②共价键的饱和性问题;③分子的几何构型和共价键的方向

性问题；④化学键和分子的物理性质及化学性质的关系问题。随着实验和理论方面的发展，化学键的测定和计算推动了化学结构，从定性到定量，发展成为量子化学。有机化学中许多理论问题要到量子化学中去找解答。目前探索的计算方法虽然还带有近似性或半定量性，但已能说明微观世界物质的运动的宏观现象。一些新型的化合物分子设计求助于理论计算也得到很好的结果。有机化学愈来愈多地运用分子轨道理论，就是一个很好的证明。为了反映近代有机化学的新成就，化学键的基本概论应当作为我们深入这一领域的向导。共价键的理论在有机化学中比较重要，本章就一些与共价键有关的问题作简单的介绍。

原子轨道和化学键

1. 电子的波动性

原子核外围是电子运动的区域，电子在核外的运动，不能用宏观物体的运动规律（即经典力学的运动方程）来衡量，当我们把微粒的动量测得越准确，它的位置就越测不准确（测不准原理），因此我们不能说电子在核外在一定轨道上以某一种速度在运动，而只能统计它出现在某一区域的几率。

让我们考察电子在电场中运动的情况。电子能从炽热的金属放出，如果附近有电位差的加速电场，它将成为电子束按一定方向喷射，这种情况和光的行为相似。光有波长，电子束运动也有波长和频率。已知光的频率 ν 和能量 e 是正比的。普朗克常数 h 把两者联系起来：

$$e = h\nu$$

微粒的动量 p 是指一个具有质量的东西在运动时以一定速度 v 与其质量的乘积，当我们谈到宏观物体时， $p = mv$ 是很容易理解的。微粒的动量也符合这一公式，但微观世界的质量和速度具有和宏观物体不同的尺度，质量很小很小，速度很大很大，爱因斯坦狭义相对论告诉我们：质量在高速度下不能用静止的质量去衡量，因此上述公式的运算就比较困难了。德波罗意的实验证明了电子束和光束一样也具有频率 ν 和波长 λ 。

如果放一片金属薄片 M ，让电子束通过金属片，电子束象光束一样能发生衍射，射到屏幕上，显示出绕射花样（又称衍射图）。根据花样同心圆之间的距离，屏幕离薄片之间的距离，可以计算电子束的波长 λ ，从而可以计算电子束的动量：

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

德波罗意公式把有质量的电子和其波动性联系起来。换句话说，运动着的电子既有微粒性又有波动性。其它微粒包括光子、原子也有这种二象性，它们的运动服从微观世界的运动规律。

已知光波可以用光的波动方程来描述，常见的驻波单向波动方程是建立实物粒子运动方程——薛定谔方程的雏型。例如一根绳一头固定，一头振动，绳的波形振动可以如图 1.2

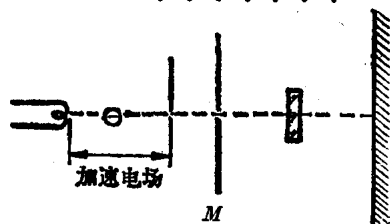


图 1.1 电子衍射

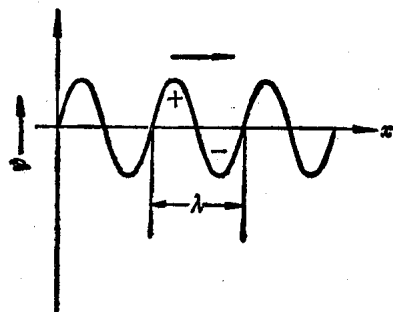


图 1.2 驻波图

所示。波动力学找出波长 λ 、频率 ν 、振幅 ψ 。时间 t 和坐标 x 之间的关系,用微分方程表示:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{1}{\lambda^2 \nu^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}$$

对于具有一定能量、质量的微粒的运动,偏微分方程包含微粒质量 m ,微粒具有的能量 E ,和势能 V :

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

在方程的求解过程中,要使所得到的解 ψ 有意义必须要求 E 有一定数值,即 E 值是量子化的,与一定 ψ 相对应的 E 值,形象地称为轨道的能级。而 ψ 则是描述微粒运动状态的函数。若把方程应用到核外电子的波动并具有三维坐标形式:

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

则得 $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$ 为 $\nabla^2 \psi$, 简化:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

应用哈密顿算符 H :

$$H \equiv -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V$$

把薛定谔方程简化为:

$$H\psi = E\psi$$

方程中的 E 仍代表微粒的能量,算符 H 则代表动能与势能两者加起来的算符。这个方程的涵义是运动着的微粒是波动性与微粒性的矛盾统一体,在左边有微粒的动能与势能的算符,右边则为微粒的能量, ψ 则为微粒的运动状态的函数——即波函数,俗称轨道。对这个公式, ψ 值可以有許多,每一合理的 ψ 必须与电子的能量相对应,对定态而言 ψ 是坐标的函数,离原子核愈远则 ψ 值越小,从核心远于 1—2 个埃 (1 埃 = 10^{-8} 厘米) 时波函数 ψ 值就小到不足道了。

波函数 $|\psi|^2$ 的绝对平方值 (因为 ψ 有时可以是复变函数,而 ψ 值也可有正值和负值) 可看作是核外电子出现的几率密度。例如选取两个不同体积的小单位,它们在离核不同的距离处出现电子的几率可能是不同的。例如,第一个单位的 $\psi^2 = 10^{-6}$,第二个单位的 $\psi^2 = 10^{-7}$,意思是说前一单位找到电子的几率 10 倍于后者。由于核外空间发现电子的总几率为 100%, $|\psi|^2$ 对空间坐标积分,应为 1——即 $\int |\psi|^2 d\tau = 1$ 。我们将电子出现的几率 (即 $|\psi|^2 d\tau$) 比作电子云。对分子而言,描述分子中电子的运动状态,也有相应的 ψ ,称为分子轨道,定性地说,化学键就是分子中原子间电子云比较集中的地方。

2. 电子配对法的价键理论

电子配对法是研究氢分子所得结果的推广,它假定分子是由原子组成的,原子在未化合前含有未成对的电子,这些未成对的电子,如果自旋反平行,原子带着各自一个电子俩俩偶合构成“电子对”,把两个原子结合成分子。每一对电子偶合生成原子之间的共价键,所以电子配对法也叫“价键法”。

电子配对法的假定是与我们过去对价键的概念一致的, 我们再举例说明: H_2 分子有一对电子构成价键; N_2 分子是以叁键结合的, 因为氮原子含有三个未成对的电子, 构成了分子中的叁键; $H-Cl$ 是以单键结合的, 因为 H 有一个未成对的 ($1s$) 电子, Cl 有一个未成对的 $3p$ 电子, 它们可以配对构成 $s-p$ 单键; Cl_2 分子则由两个 p 轨道电子配对而成 $p-p$ 单键。



图 1.3 $s-p$ 和 $p-p$ 共价键

如果 A 有两个未成对电子, B 只有一个, 那末 A 就能和两个 B 化合成 AB_2 分子, 例如 H_2O 分子。一般情况下, 一个原子所含未成对电子的数目就是它的化合价数。

鲍林在此基础上提出了杂化理论和有方向性的价键学说。这些概念在有机化学中引用很广, 解释了碳价的四面体分布问题, 由此而建立的轨道的交盖, 交盖越多, 键越牢固的主张。具有方向性的 p 轨道应建立较之 s 轨道更为牢固的键, 甚至分析各种杂化轨道成键的属性。对 σ 键的电子云分布状态、 π 键的电子云分布状态都已在基础有机化学中加以讨论。

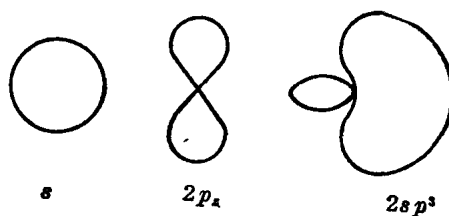


图 1.4 轨道方向的剖面图

轨道杂化理论导出两个重要结论: 第一, 碳为四价而不是二价的; 第二, 有方向的 sp^3 轨道提供了有效的交盖。而从 $2s$ 轨道跃迁一个电子到 $2p$ 轨道上, 所需能量可从价键产生的能量得到很好的补偿。四面体构型可用杂化的数学法推导出来。

电子配对法对氢分子的波动方程的解是一种近似的计算方法。海特勒 (Heitler) 和伦敦 (London) 对氢分子中四个质点: 两个核两个电子的波动方程作如下假定: 氢分子由两个氢原子组成, 它的状态函数作为两个独立的氢原子的状态函数的乘积, 即

$$\psi_I = \psi_a(1)\psi_b(2)$$

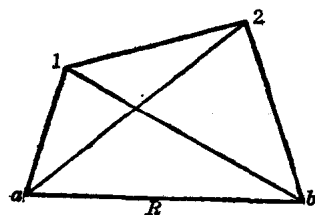


图 1.5 氢分子

式中 $\psi_a(1)$ 和 $\psi_b(2)$ 分别是氢原子 H_{a1} 和 H_{b2} 的状态函数另外假定第一氢原子包含原子核 a 和电子 (2), 第二氢原子包含原子核 b 和电子 (1), 并且假定 H_{a2} 和 H_{b1} 之间没有作用, 于是得另一个氢分子的状态函数:

$$\psi_{II} = \psi_a(2)\psi_b(1)$$

把这两个状态函数作线性组合:

$$\begin{aligned} \phi &= c_1\psi_I + c_2\psi_{II} \\ &= c_1\psi_a(1)\psi_b(2) + c_2\psi_a(2)\psi_b(1) \end{aligned}$$

接着用变分法来求函数, 求氢分子相应于核间距的能量, 得出两种状态函数 (ψ_A 和 ψ_B) 和两种能量变化与距离的关系; 一种是在某距离范围内, 约 2 埃处有一个能量最低值, 再远或再近则能量升高, 此为 E_s 曲线; 另一种函数, 能量始终比原子状态高, 距离越近, 能量急剧升高。

对这种算法, 忽略 H_{a2} 和 H_{b1} 之间的作用, 忽略电子与电子, 核与核间的相互作用, 特别在近距离下, 不能不说是方法上的缺陷。但这种近似计算法的结果仍然是有意义的, 与实际测试的核间距和氢分子能量的结果是很接近的。两种函数的形象化解释: ψ_A 代表氢分子中的一对电子处于平行自旋状态, 电子云分布在核之外端, 这种状态不利于核之靠近和分子的形成; ψ_B 代表一对电子反平行自旋状态, 电子云分布在核之中间 (σ 键), 有利于氢分子的稳定存在。电子配对法运用量子力学的计算方法揭示了这样一个重要事实: 在两个原子核之间, 如有一对反平行自旋的电子, 体系能量下降, 两个原子间成键。原子核在达到距离 1—2 埃以前, 原子间的相互作用是吸引的, 体系的能量随距离缩短而不断降低; 原子核进一步靠近, 短于 1—2 埃以后, 则体系的能量随距离缩短而迅速升高。电子配对法所计算出来的基态的能量和核间距接近实测数据, 这一工作说明近似的计算方法确实是有意义的。

把电子配对法应用到多电子的分子时, 由于波动方程的解过于复杂, 近似算法掺杂的假设和忽略的因素太多, 导致这一方法的科学性大大降低。但它固有的概念用经典的化学键理论是说得通的, 现在仍然用于解释常见的共价键。例如乙烯和乙炔分子中的碳分别以 sp^2 和 sp 杂化轨道理论描述分子中的 σ 键与 π 键。其情况在基础有机化学中已有讨论, 在此不再重复。

价键理论认为一个电子与另一个电子配对以后就不能再与第三个原子的电子配对, 这种性质叫做共价键的饱和性; 原子的轨道可以和其它原子的轨道相交盖, 分子中的轨道实际是原子固有轨道的叠合, 它保持了原有轨道的方向性。但在具体分子中, 饱和的有机化合物中, 价键方向不一定都能保持甲烷的键角 $109^\circ 28'$ 。就是说, 象环己烷中 C-C-C 键角是 111.5° , 一些有双键碳的键角也不同于乙烯的 $\angle H-C-H = 120^\circ$; 象甲醛的 H-C-H 键角是 118° ; 至于小环的键角偏差更大。对这些现象, 电子配对法承认分子中的张力是由于原有轨道不能达到应有的 σ 键最大的轨道交盖造成的。由此而提出共价键中 s 轨道成分概念, 例如在环丙烷分子中 C-H 键有 33% s 轨道成分, C-C 键只有 17% s 轨道成分。

价键理论的倡导者鲍林, 后来又提出共振论来解释苯和其它一些共轭分子的结构, 这一理论与其说是近代量子

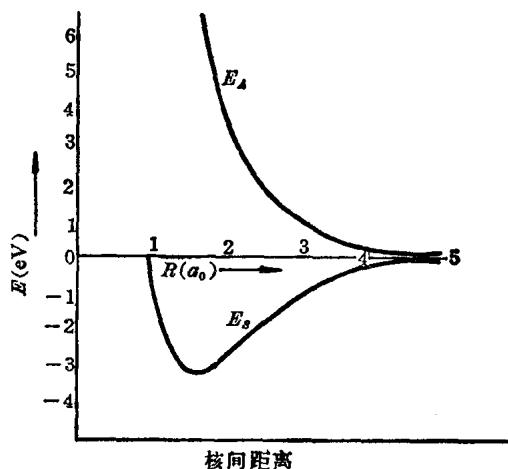


图 1.6 核间距与能量曲线

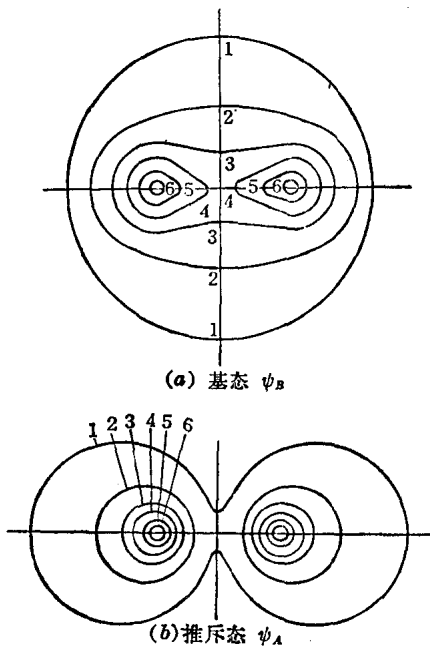


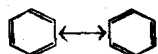
图 1.7 H_2 的两种状态的电子云分布的紧密度线

力学发展的产物,还不如说是经典价键理论的延伸。它的语言是易懂的,对问题的解释是定性的。虽然它在有机理论中已不很重要,但在欧美书刊中还有引用的。这里简单地总结出如下几条:

共振论说

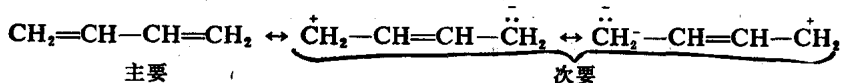
(1) 当一个分子可以几种不同的经典结构写出来时,只要原子核的地位不动而电子在其中的地位可以不同时,这种分子的性质应当表现出这几种经典结构所有的性质。

(2) 在几种经典结构中有一些更合理,其它一些不如前者合理。例如, >C=O 比 $\text{>C}^+\text{-O}^-$ 更合理,分子的结构更多地近似前一种;在一些相似的几种结构,如苯可以



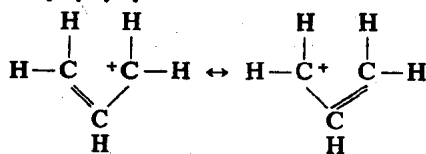
两种经典结构表示时,苯的真实结构既非左边的,也非右边的,而是共振于两者之间。共振论严格遵从经典的原子结构理论,即氢的外层电子不超过2,第二周期元素外层电子数不超过8。电荷的分离遵守元素电负性大小次序: $\text{>C}^+\text{-O}^-$ 是可能的 $\text{>C}^-\text{-O}^+$ 是不可能的。

(3) 共振论认为几种经典结构意味着电子的离域,电子离域使体系能量降低,分子更趋稳定,共振极限结构代表电子离域的程度,共振极限结构越多,体系能量越低。但共价键与离子键或电荷分离的键不是等价的,共价键多的共振极限结构远比共价键少的或离子键或电荷分离的键在同一化合物的结构中重要得多。不同种类的化合物不能作如此的对比,例如1,3-丁二烯



完全不能同 $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ || \quad | \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$ 对比。开链的1,3-丁二烯的共振结构写成三个,但不包括环丁烯,因为后者的碳原子已经改变了骨架。

在离子型的结构中包含有共振效应如烯丙基正离子,两个极限式是等价的:



共振论者认为烯丙基正离子的正电荷在两端碳上的机会是一样的,稳定了这个离子。

四、键能、键长和偶极矩

在各类化合物分子中,共价键的属性有其共同性的一面,也有其个别性的一面。键长或键距是属性中共同性较明显的一种。通称为单键、双键和叁键是大的分类,单键的共同性主要看是哪些原子组成的,碳碳单键如果都是按 sp^3-sp^3 轨道交盖方式,它的键长基本上相同,而分子以外的结构因素影响很小,单键和双键的电子结构不同,它们键长差异大,不同元素原子组成的单键或双键自然也不同,下列为常见的键型键长:

表 1.1 键长 (Å)

$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$ 1.07—1.10	C—C 1.54	C—O 1.43
$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$ 1.07	C=C 1.34	C=O 1.23
$\begin{array}{c} \equiv\text{C}-\text{H} \end{array}$ 1.05—1.06	C≡C 1.20	

表 1.2 列出了各种键的键能, 包括某些双原子分子的键能, 在不同类型分子中键能的差异比较大, 常见者如下:

表 1.2 键能(千卡/摩尔)

常见键的键能					
H—H	103	C—H	98	C—C	145
C—C	81	N—H	92	C≡C	198
O—O	34	O—H	109	N≡N	225
Cl—Cl	57	Cl—H	102	C=O	173
Br—Br	45	Br—H	87	C—O	79
I—I	36	I—H	71	C—N	66

类似的键在不同种的分子中差异可以很大, 例如甲烷中的 C—H 键能为 104 千卡/摩尔, 而乙烷中则仅有 98 千卡/摩尔, 乙烯分子中的 C—H 键能又为 104 千卡/摩尔。这是无法以键的电子配对或轨道交盖多少来说明的。分子的形成能量代表从原子状态结合成分子放出的能量, 用负值表示, 负值越大分子越稳定。以上键能通过热化学实验经计算法测定的平均值, 光谱分析法也提供键能的测试值, 一部分键能是由反应热推算出来的。在研究同系列烃的热化学数据以后, 从表 1.3 中可以看出, 同是丁烷, 由于结构不同, 分子的生成值略有不同, 它标志着分子的稳定性, 负值越大, 稳定性越高。烷烃中: 正辛烷的生成热为 -49.82 千卡/摩尔, 而高度分叉的 2, 2, 3, 3-四甲基丁烷的值为 -53.99 千卡/摩尔, 后者是 C₈ 中最稳定的。

表 1.3 若干烃的生成热能(千卡/摩尔)

甲、 饱 和 烃			
C ₄		C ₈	
正丁烷	-30.15	正辛烷	-49.82
异丁烷	-32.15	2-甲基庚烷	-51.50
C ₅		3-甲基庚烷	-50.82
正戊烷	-35.00	4-甲基庚烷	-50.69
异戊烷	-36.90	2, 2-二甲基己烷	-53.71
新戊烷	-36.97	2, 3-二甲基己烷	-51.13
C ₆		2, 4-二甲基己烷	-52.44
正己烷	-39.96	3, 3-二甲基己烷	-52.61
2-甲基戊烷	-41.66	2, 2, 3-三甲基戊烷	-52.61
3-甲基戊烷	-41.02	2, 2, 4-三甲基戊烷	-53.57
2, 3-二甲基丁烷	-42.49	2, 2, 3, 3-四甲基丁烷	-53.99
2, 2-二甲基丁烷	-44.35		

续前表

乙、烯		炔	
C ₄		C ₄	
1-丁烯	-0.03	1-己烯	-9.96
2-反丁烯	-2.67	2-反己烯	-12.56
2-顺丁烯	-1.67	2-顺己烯	-11.56
2-甲基丙烯	-4.04	3-反己烯	-12.56
C ₅		C ₅	
1-戊烯	-5.00	3-顺己烯	-11.56
2-反戊烯	-7.59	2-甲基-1-戊烯	-13.56
2-顺戊烯	-6.71	3-甲基-1-戊烯	-11.02
2-甲基-1-丁烯	-8.68	4-甲基-1-戊烯	-11.66
3-甲基-1-丁烯	-6.92	2-甲基-2-戊烯	-14.96
2-甲基-2-丁烯	-10.17	3-甲基-2-戊烯	-14.32
		2,3-二甲基-1-丁烯	-14.78
		3,3-二甲基-1-丁烯	-14.25
		2,3-二甲基-2-丁烯	-15.91

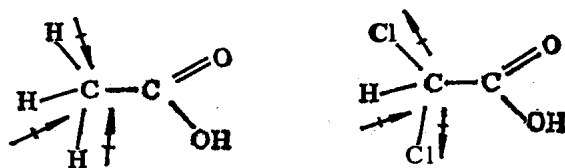
烯烃中也是分叉越多越稳定,反式烯比顺式几何异构体要稳定,相差约1千卡:

键的极性或称键矩赋予分子以很大影响,总的情况是共价键中电子云分配不平均引起键的极性,两原子中电负性大者吸引电子,使两者间的共价键带有极性。作为一个尺度:偶极矩是距离和电荷的乘积,凡是偶极矩大者可以叫做极性共价键:

表 1.4 若干有机官能团的偶极矩(D)

键偶极矩		键偶极矩		官能团偶极矩	
C-H	0.4	C-N	0.22	CH ₃ -O	1.3
C-F	1.41	C-O	0.74	NH ₂	1.2
C-Cl	1.46	C=O	2.3	CO ₂ H	1.7
C-Br	1.38	C≡N	3.5	COCH ₃	2.7
C-I	1.19			NO ₂	3.1
				CN	4.0

分子的偶极矩是各个键和官能团偶极矩的矢量之和。与偶极矩有关的是分子的酸性,分子内的诱导效应等等。反映在许多物理和化学性质上,例如卤代乙酸、二卤代乙酸、三卤代乙酸以及其它取代乙酸的酸性离解常数差异的原因可以从取代基的极性和方向分布上找到原因:

表 1.5 取代乙酸的 pK_a 值

Cl ₃ CCOOH	0.65	HOCH ₂ COOH	3.83
Cl ₂ CHCOOH	1.29	CH ₃ COOH	4.76
FCH ₂ COOH	2.66	CH ₃ CH ₂ COOH	4.88
ClCH ₂ COOH	2.86		

从C—F, C—Cl 极性大小作比较,前者大,氟拉电子使羧酸的离解倾向大于氯的作用,但是两个氯拉电子的倾向比一个氟大,所以二氯乙酸的酸性比氟代乙酸大。丙酸在水溶液中的酸性比乙酸小,而在气相则丙酸的酸性比乙酸大,反映出电负性数值只适用于同等水相条件下发生影响。分子的焓和熵值也有影响,乙酸在水溶液中溶剂化效应比丙酸大等等复杂因素。在用电负性数值推导一系列官能团化合物的性质时,如果条件相同还是可以作出类比。

五、分子轨道理论

分子轨道理论(MO)放弃了在分子化学键中局限有成对电子的主张,而是认为分子中的电子属整个分子所有,其运动状态与整个分子有关,描述分子中电子运动的状态函数称为分子轨道,分子轨道的能级有高低之分,电子分布于不同能级的分子轨道中,采用了如下的假定:

(1) 假定在分子中每一电子的运动状态可用状态函数(ψ)来描写, ψ 称为分子轨道, ψ^2 是电子出现在分子轨道中的几率密度,通称电子云密度。

(2) 分子轨道是从各个原子的原子轨道求得的,分子轨道上电子云密度的分布与原子轨道上的电子云密度不同。

(3) 每一分子轨道至多只能容纳自旋相反的两个电子,这一规定和原子结构保里原理是一致的。

(4) 每一分子轨道有相应的能量,一个分子可有好多分子轨道,其数目和原子轨道总数相等。分子的总能量为被电子占据着的分子轨道的能量的总和。

例如氢分子轨道是由两个氢原子轨道组成的

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

ϕ_1, ϕ_2 为原子轨道, c_1, c_2 为参数, ψ 为分子轨道,这种计算方法又叫做原子轨道线性组合——分子轨道(LCAO-MO),薛定谔方程: $H\psi = E\psi$

总的能量 E 由是而计算得 $E = \int \psi H \psi d\tau$

要计算出相应于 ψ 的 E ,也必须作一些近似的假定,根据运算方法的不同而结果略有不同,但对氢分子的轨道计算结果差异较小,得到两个氢分子轨道:

$$\psi_{MO} = \psi_A + \psi_B$$

$$\psi_{MO}^* = \psi_A - \psi_B$$

这两个式子中 ψ_A 和 ψ_B 是把前式的参数 c_1, c_2 考虑进去后的简写式,有加号“+”的表示分子轨道是成键的,减号“-”的是反键的,前者能级比原子轨道低,后者比原子轨道能级高。

($c_2/c_1 = 1$ 和 $c_2/c_1 = -1$)

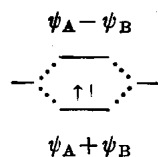


图 1.8 分子轨道能量