

“十一五”国家重点图书 化学与应用化学丛书

# 高等 *Fundamentals of Advanced Organic Chemistry* 有机化学基础

第四版

荣国斌 编著



化学工业出版社

“十一五”国家重点图书 化学与应用化学丛书

# 高等有机化学基础

第四版

荣国斌 编著



化学工业出版社

·北京·

本书是大学基础有机化学的后续教材，共分九章。分别论述有机分子的内外性质、酸和碱、立体化学、活泼中间体、周环反应、有机光化学、金属有机化学、天然产物化学和有机反应机理和测定方法。

书中给出了直至2014年初与书中所论内容相关的2770多篇综述性的知识进展论文及原创性的科学研究论文，其中近半数是在2000年后发表的，近1/6是在2010年后发表的以综述性进展为主的论文。各章均有以思考性为主的习题；书末附有部分习题参考答案、主题词索引、西文（中文）人名索引、西文符号及缩写、有机化学学科常用英文期刊及缩写，方便读者对所需内容进行复习和检索。

本书可用作应用化学专业和化学专业的本科及硕士研究生教学用书，也可供科研人员参考使用。

### 图书在版编目（CIP）数据

高等有机化学基础/荣国斌编著. —4版. —北京：化学工业出版社，2014.7

“十一五”国家重点图书 化学与应用化学丛书  
ISBN 978-7-122-20615-2

I. ①高… II. ①荣… III. ①有机化学-高等学校-教材  
IV. ①O62

中国版本图书馆CIP数据核字（2014）第091983号

---

责任编辑：刘俊之  
责任校对：陶燕华

文字编辑：糜家铃  
装帧设计：关 飞

---

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）

印 刷：北京市振南印刷有限责任公司

装 订：三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张35¼ 字数963千字 2015年1月北京第4版第1次印刷

---

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

---

定 价：98.00元

版权所有 违者必究

# 前 言

大学基础有机化学主要介绍有机化学的官能团化学。本书是大学基础有机化学的后续教材，新版的主题与前相同：仍主要就结构-性能及反应机理和有机化学的二级学科领域展开讨论。

拙作《高等有机化学基础》于1994年出版，2001年作为“面向21世纪课程教材”出版了修订本，2009年作为[“十一五”国家重点图书 化学与应用化学丛书]之一出版了第三版。时隔5年，本书再次做了全面的修订增补。为更好地适于高等有机化学的课程教育，删去了前版中有机化合物的四谱综合解析和有机合成设计两章的内容，增加了有机分子的内外性质、酸和碱及立体化学三章内容。其他各章，包括活泼中间体、周环反应、有机光化学、金属有机化学、天然产物化学及有机反应机理和测定方法的框架基本与前版相同，但全文均已逐句逐段重新编写并充实了大量较新、较重要的内容。希望读者学完全书能对涉及有机化学各个领域的基本概念有较全面的认识和理解、并有足够的理论基础应对工作和学习中遇到的与有机化学有关的问题，在学到有关知识的同时，领悟当代有机化学全貌，并能欣赏有机化学学科发展所带来的新景象和新成果。

本书的编写主要从以下几个方面考虑。

- 依据教育部化学类教学指导分委员会制定的应用化学专业和化学专业化学教学基本内容中对有机化学部分的高标准要求来选材。书中的部分内容超出本科要求范围，教师可根据专业特色、学生对象和不同课时的要求作适当取舍。本书也可用作有关专业的研究生教学用书。

- 要努力为培养科研创新型人才服务，能反映出有机化学学科本身的巨大进步及其与其他学科的交叉渗透和应用发展。本书在前版基础上进一步介绍了过去数年间有机化学所取得的令人鼓舞的新进展和新观点。全书主要以运用物理的和化学的实验成果来介绍有机化学中所涉及的基本理论、概念和进展，努力提供发现问题和解决问题的策略。本书并未对一些具体的多为描述性的如加成、消除、取代、重排和氧化还原等有机反应作专题专章讨论。读者在了解和熟悉本书所介绍的内容后已有足够能力能够通过自学相关文献和参考书去理解这些反应。

- 熟悉及学习相关国内外专业期刊和著作是学生从事毕业论文和日后进行科研工作所必备的基本科学素养之一。本书精选了截至2014年初与书中所论内容相关的按年份和词序排列的2770多篇文献，其中近半数文献是2000年后发表的，近1/6是2010年后发表的以综述性进展为主的论文。读者对某个专题感兴趣或想深入了解扩展时，可方便地通过这些参考文献得到更为宽广、坚实的专门知识和实验技巧。

- 每章均有以思索性为主的习题，书末附有部分习题参考答案、主题词索引、西文(中文)人名索引、西文符号及缩写、有机化学学科常用英文期刊及其缩写，方便读者对所需内容进行复习和检索。化合物的编号次序自二级标题(9.3.X以三级标题)下以粗体阿拉伯数字按序表示，同一分子的不同构象用数字加后缀英语字母表示，对映异构体用数字加撇号表示；图、表和方程式的编号次序自章开始。化学名词尽可能按照《英汉化学化工词汇》和全国自然科学名词审定委员会颁布的《化学名词》两书给出。一些关键词在首次出现时附有相应的英语。英文人名和一些已在学术界普遍得到广为应用的英语短词或词头，如 *cis*、*trans* 等保留不译以方便和有利读者理解及阅读文献。

有机化学学科范围日益广泛，充满活力，发展可谓日新月异。作者力求合理取材、注重逻辑并启发思维，努力体现教材应有的新颖性、科学性和基础性，在写作上注意循序渐进、清晰论述并能适于教学和自学。但囿于学识水平，也未能详尽全面地查考文献内容，选材和编排上会有过简、过繁或不贴切地下了结论和评语之处，诚望广大读者不吝赐教，斧正为盼。

本书的相关内容已有 PPT 文档，所有化合物的结构式和反应方程式均有 Word 格式图片文本，可无偿提供用于教学。需要此类文本的教师可向作者或化学工业出版社发电子邮件索取。

**荣国斌 (ronggb@ecust.edu.cn)**  
**2014 年 5 月于华东理工大学，上海**

# 目 录

<b>1 有机分子的内外性质</b> .....	1	1.6.8 分子的稳定性、活性和持久性	42
1.1 共价键 .....	1	1.7 绿色有机化学 .....	45
1.1.1 杂化和价电子对排斥规则 .....	1	1.7.1 无毒无害的原料 .....	46
1.1.2 八隅律 .....	2	1.7.2 安全的工艺 .....	47
1.1.3 价键理论 .....	3	1.7.3 环境友好的化学产品 .....	48
1.1.4 分子轨道理论 .....	3	1.7.4 环境因子、环境商和原子经济 济性 .....	49
1.1.5 $\sigma$ 键和 $\pi$ 键 .....	4	习题 .....	50
1.1.6 电负性 .....	4	参考文献 .....	51
1.1.7 键能和键序 .....	6	<b>2 酸和碱</b> .....	57
1.1.8 极性、偶极矩、极化和诱导 .....	6	2.1 Bronsted 质子理论和酸性强度 .....	57
1.1.9 键长、原子半径和键角 .....	8	2.1.1 质子、水合氢离子和酸碱平衡 反应 .....	57
1.1.10 离域和共振结构 .....	9	2.1.2 强酸和弱酸 .....	58
1.2 张力 .....	11	2.1.3 热力学酸度和动力学酸度 .....	59
1.3 取代基效应 .....	12	2.1.4 拉平效应 .....	60
1.3.1 诱导效应和场效应 .....	12	2.1.5 酸度函数 .....	61
1.3.2 烷基的供(吸)电性 .....	13	2.1.6 介质效应和气相酸度 .....	64
1.3.3 共轭效应 .....	14	2.1.7 碳氢酸的酸度测量 .....	65
1.3.4 超共轭效应 .....	15	2.1.8 影响 Bronsted 酸性强度的因素 .....	66
1.3.5 位阻效应 .....	16	2.1.9 碱、碱性和亲核性 .....	69
1.4 比共价键弱的作用力 .....	17	2.1.10 有机反应中的 Bronsted 酸碱 .....	72
1.4.1 范氏力 .....	17	2.2 Lewis 电子理论和软硬酸碱 .....	73
1.4.2 氢键 .....	18	2.2.1 Bronsted 酸碱和 Lewis 酸碱的 异同 .....	73
1.4.3 电荷转移作用 .....	20	2.2.2 有机反应中的 Lewis 酸碱 .....	74
1.4.4 分子识别和超分子化学 .....	22	2.2.3 Lewis 酸碱的强弱 .....	74
1.5 溶剂和溶剂化效应 .....	23	2.2.4 酸碱的软和硬 .....	75
1.5.1 溶剂的分类 .....	23	2.2.5 软硬酸碱理论的应用 .....	77
1.5.2 绿色溶剂 .....	25	2.3 超酸 .....	79
1.5.3 溶解性 .....	25	2.3.1 超酸的形成 .....	79
1.5.4 溶剂化效应 .....	26	2.3.2 超酸的类型 .....	80
1.5.5 水相反应体系 .....	26	2.3.3 超酸与 C—H (C) $\sigma$ 键的作用 .....	81
1.5.6 相转移催化 .....	28	2.3.4 超酸促进的反应 .....	82
1.5.7 其他反应介质 .....	28	2.4 固态酸 .....	84
1.6 有机反应 .....	29	2.5 酸碱催化的反应 .....	85
1.6.1 类型 .....	29	2.5.1 Bronsted 酸碱催化的反应 .....	85
1.6.2 成名反应、试剂和缩略词 .....	29	2.5.2 Lewis 酸碱催化的反应 .....	87
1.6.3 电子源(坑)和电子移动的弯箭 头符号 .....	30	2.5.3 酸碱协同催化的反应 .....	88
1.6.4 热力学要求 .....	33	附件 一些酸的酸度 ( $pK_a$ ) .....	88
1.6.5 动力学要求 .....	36	习题 .....	91
1.6.6 热力学控制和动力学控制 .....	40	参考文献 .....	93
1.6.7 反应过程的理论研究和实验 观测 .....	42		

<b>3 立体化学</b> .....	97	3.13.3 立体化学的反应 .....	142
3.1 分子立体图像的表达 .....	97	习题 .....	146
3.1.1 键的指向 .....	97	参考文献 .....	148
3.1.2 分子三维结构的表示方式 .....	99	<b>4 活泼中间体</b> .....	153
3.2 同分异构体的类型 .....	100	4.1 碳正离子 .....	153
3.2.1 构造异构 .....	100	4.1.1 构型和产生 .....	153
3.2.2 立体异构——构象、构型、对映 和手性 .....	100	4.1.2 相对稳定性 .....	155
3.3 旋光性、比旋光度和对映体过剩 .....	101	4.1.3 非经典碳正离子 .....	161
3.4 手性分子的对称特性 .....	103	4.1.4 反应模式 .....	165
3.4.1 对称元素 .....	103	4.2 碳负离子 .....	165
3.4.2 手性中心和立体源中心 .....	105	4.2.1 构型和产生 .....	165
3.4.3 前手性 .....	106	4.2.2 相对稳定性 .....	169
3.5 手性分子的类型 .....	106	4.2.3 反应模式 .....	171
3.5.1 带手性中心 .....	107	4.2.4 碳负离子和互变异构 .....	171
3.5.2 带手性轴或手性面 .....	108	4.3 离子对 .....	173
3.5.3 环烷烃 .....	111	4.4 离子液体 .....	175
3.5.4 表面手性 .....	113	4.5 自由基 .....	176
3.6 构型的命名 .....	114	4.5.1 构型 .....	177
3.6.1 D/L 命名 .....	114	4.5.2 产生 .....	178
3.6.2 CIP 次序规则和 R/S 命名 .....	115	4.5.3 相对稳定性 .....	180
3.6.3 轴手性和面手性化合物的构型 命名 .....	116	4.5.4 反应性 .....	182
3.6.4 构型的命名与旋光方向的关系 .....	118	4.5.5 链反应的一般特点 .....	183
3.7 几组立体词头 .....	119	4.5.6 加成反应 .....	184
3.8 等位和异位 .....	123	4.5.7 环合反应 .....	185
3.8.1 构造的等价或不等价 .....	123	4.5.8 碎片化反应 .....	186
3.8.2 等位面或异位面上的反应 .....	125	4.5.9 取代反应 .....	187
3.9 绝对构型的测定 .....	126	4.5.10 结合反应 .....	190
3.9.1 X 射线衍射技术 .....	126	4.5.11 歧化反应 .....	191
3.9.2 旋光谱和圆二色谱 .....	126	4.5.12 重排反应 .....	192
3.9.3 核磁共振谱 .....	126	4.5.13 氧化还原反应 .....	193
3.9.4 已知历程的化学反应 .....	127	4.5.14 笼效应 .....	194
3.10 消旋体 .....	128	4.5.15 双自由基 .....	195
3.10.1 外消旋体和外消旋化 .....	128	4.5.16 检测 .....	197
3.10.2 内消旋体和非对映异构体 .....	129	4.6 自由基离子 .....	198
3.11 构象分析 .....	129	4.6.1 产生 .....	199
3.11.1 链状分子的构象 .....	130	4.6.2 溶剂化电子及其应用 .....	199
3.11.2 碳环化合物的构象 .....	132	4.6.3 Birch 还原反应 .....	201
3.11.3 优势构象和构象效应 .....	134	4.6.4 单电子转移反应 .....	203
3.12 立体电子效应 .....	136	4.7 卡宾 .....	205
3.12.1 对构象稳定性的影响 .....	136	4.7.1 产生 .....	205
3.12.2 对光谱和酸碱性的影响 .....	138	4.7.2 自旋态 .....	206
3.12.3 对反应的影响 .....	138	4.7.3 构型和稳定性 .....	206
3.13 手性分子的来源 .....	140	4.7.4 亲电性和亲核性 .....	208
3.13.1 手性池 .....	140	4.7.5 加成反应 .....	209
3.13.2 拆分 .....	141	4.7.6 插入和重排反应 .....	210
		4.7.7 生成离子或自由基的反应 .....	212
		4.7.8 类卡宾 .....	212

4.7.9 稳定的卡宾 .....	213	6.6 苯类化合物的光化学 .....	290
4.7.10 氮宾 .....	213	6.6.1 苯的激发态和价键异构化 .....	290
习题 .....	214	6.6.2 加成和环化反应 .....	290
参考文献 .....	217	6.6.3 芳环上的光促亲核取代反应 .....	291
<b>5 周环反应</b> .....	226	6.6.4 芳环侧链的光激发重排反应 .....	293
5.1 分子轨道的对称元素 .....	226	6.7 $\sigma$ 键的光化学 .....	294
5.2 周环反应中的术语和符号体系 .....	227	6.8 醛、酮的光化学 .....	295
5.3 允许的和禁阻的反应 .....	228	6.8.1 羰基的 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 激发 .....	295
5.4 分子轨道对称守恒原理 .....	228	6.8.2 Norrish I 型反应 .....	297
5.5 电环化反应 .....	230	6.8.3 Norrish II 型反应 .....	298
5.5.1 前线轨道理论 .....	231	6.8.4 与烯烃的加成反应 .....	299
5.5.2 分子轨道能级相关理论 .....	232	6.8.5 在聚合物中的作用 .....	301
5.5.3 芳香性过渡态理论 .....	234	6.8.6 烯酮和醌的光化学反应 .....	301
5.5.4 顺旋或对旋运动方式 .....	236	6.8.7 有机金属羰基配合物的光促 脱羰反应 .....	303
5.5.5 非中性分子 .....	238	6.9 氧参与的光化学反应 .....	303
5.6 $\sigma$ 迁移反应 .....	240	6.9.1 氧的多重态 .....	303
5.6.1 $[1, j]$ 迁移反应 .....	240	6.9.2 光氧化反应的类型和过程 .....	304
5.6.2 Cope 重排反应 .....	243	6.9.3 烯反应 .....	305
5.6.3 Claisen 重排反应 .....	245	6.9.4 环加成反应 .....	306
5.7 环加成反应 .....	249	6.9.5 酚的光氧化反应 .....	307
5.7.1 分类和定义 .....	249	6.9.6 活性氧和单数氧的生物及 环境效应 .....	307
5.7.2 $[2+2]$ 环加成反应 .....	250	6.10 还原反应 .....	309
5.7.3 Diels-Alder 环加成反应 .....	251	6.11 消除反应 .....	310
5.7.4 1,3-偶极环加成反应 .....	259	6.12 含氮分子的光化学反应 .....	310
5.7.5 螯合反应 .....	260	6.13 光激发的单电子转移反应 .....	311
5.7.6 烯反应 .....	260	6.14 化学发光、生物发光和荧光蛋白 .....	313
5.8 周环反应的选择定则 .....	262	6.15 有机合成中的光化学 .....	315
5.9 周环选择性 .....	264	6.16 开拓新领域的有机光化学 .....	316
习题 .....	265	习题 .....	317
参考文献 .....	268	参考文献 .....	318
<b>6 有机光化学</b> .....	273	<b>7 金属有机化学</b> .....	325
6.1 有机分子的光激发 .....	273	7.1 有机金属化合物的分类和命名 .....	326
6.1.1 光能和 Lambert-Beer 定律 .....	273	7.1.1 主族元素化合物 .....	326
6.1.2 光吸收的禁忌规则 .....	274	7.1.2 过渡金属有机配合物 .....	327
6.1.3 激发形式和发色团 .....	275	7.1.3 稀土金属有机配合物 .....	328
6.1.4 多重态 .....	276	7.2 有机金属化合物的键型结构 .....	328
6.2 激发态的物理失活 .....	277	7.2.1 离子键型 .....	329
6.2.1 荧光和磷光的辐射失活 .....	277	7.2.2 共价键型 .....	329
6.2.2 无辐射的失活 .....	278	7.2.3 缺电子型多中心键 .....	329
6.2.3 猝灭和敏化 .....	278	7.2.4 配位键型和反馈键 .....	330
6.3 基态热化学和激发态光化学 .....	280	7.2.5 金属簇 .....	334
6.4 化学失活和量子产率 .....	281	7.3 有机金属化合物的制备 .....	334
6.5 烯烃的光化学 .....	283	7.4 有机金属化合物的稳定性 .....	336
6.5.1 双键的构型异构 .....	283	7.4.1 M—C 键 .....	337
6.5.2 加成反应 .....	285	7.4.2 反馈键 .....	337
6.5.3 $[2+2]$ 环加成反应 .....	286		
6.5.4 重排反应 .....	288		



7.4.3 价电子数和配位数 .....	337	生物的开发 .....	393
7.4.4 热力学和动力学 .....	338	8.2.2 生物碱的类型 .....	394
7.5 金属有机配合物的结构 .....	338	8.3 芳香族化合物 .....	396
7.5.1 过渡金属的分类和电子构型 .....	338	8.3.1 黄酮 .....	396
7.5.2 配体 .....	339	8.3.2 醌 .....	397
7.5.3 配位数和几何构型 .....	341	8.3.3 苯丙烯酸 .....	398
7.5.4 氧化态 .....	342	8.3.4 木脂素 .....	398
7.5.5 d <sup>n</sup> 构型 .....	343	8.3.5 香豆素 .....	399
7.5.6 价电子数和 18-16 电子规则 .....	344	8.3.6 酚酸和鞣质 .....	399
7.5.7 常见官能团衍生物 .....	346	8.4 精油和萜类化合物 .....	400
7.6 金属有机配合物的代表性反应 .....	347	8.4.1 精油的性质和组成 .....	400
7.6.1 配体的取代反应 .....	347	8.4.2 萜的分类 .....	401
7.6.2 氧化加成反应 .....	350	8.4.3 蒽烯碳正离子的重排反应 .....	404
7.6.3 还原消除反应 .....	353	8.4.4 异戊二烯规则 .....	404
7.6.4 插入和消除(反插入)反应 .....	354	8.5 甾类化合物 .....	405
7.6.5 配体与外来试剂的反应 .....	359	8.5.1 甾核的结构 .....	405
7.7 几个金属有机配合物催化的反应 .....	360	8.5.2 甾醇和胆汁酸 .....	406
7.7.1 Wacker 烯炔氧化反应 .....	361	8.5.3 甾体激素 .....	407
7.7.2 Monsanto 乙酸合成反应 .....	362	8.5.4 皂苷和强心甘 .....	409
7.7.3 羰基化反应和氢甲酰化反应 .....	363	8.5.5 甾体化合物的化学反应 .....	410
7.7.4 水-气迁移反应 .....	365	8.6 二十碳烯酸 .....	411
7.7.5 均相氢化反应 .....	365	8.7 海洋天然产物 .....	412
7.7.6 C—H 键的活化反应 .....	367	8.8 昆虫激素和化学信息素 .....	415
7.7.7 CO <sub>2</sub> 的利用 .....	368	8.9 微生物代谢物 .....	417
7.7.8 钯催化的交叉偶联反应 .....	369	8.10 农用植物天然产物 .....	418
7.7.9 烯丙基化反应 .....	372	8.10.1 植物激素 .....	418
7.7.10 复分解反应 .....	373	8.10.2 植物防御素 .....	419
7.8 均相催化和异相催化 .....	376	8.11 维生素 .....	421
7.9 过渡金属卡宾配合物 .....	377	8.11.1 命名和分类 .....	422
7.9.1 类型 .....	377	8.11.2 脂溶性维生素 .....	422
7.9.2 Fischer 型过渡金属卡宾配 合物的反应 .....	379	8.11.3 水溶性维生素 .....	425
7.9.3 Schrock 型过渡金属卡宾配 合物的反应 .....	381	8.12 毒品和违禁药品 .....	429
7.9.4 过渡金属卡宾配合物 .....	382	8.13 气味分子的结构理论 .....	431
7.10 金属有机化合物的光化学反应 .....	382	8.14 中草药 .....	433
7.11 生物金属有机化学 .....	382	8.14.1 有效部位和有效成分 .....	433
习题 .....	383	8.14.2 预试和提取 .....	434
参考文献 .....	384	8.14.3 分离纯化 .....	436
<b>8 天然产物化学</b> .....	390	8.14.4 活性测试 .....	437
8.1 概论 .....	390	8.15 代谢有机化学 .....	438
8.1.1 初级代谢和次级代谢 .....	390	8.15.1 糖、脂肪和蛋白质的 分解代谢 .....	438
8.1.2 先导化合物 .....	391	8.15.2 合成代谢 .....	441
8.1.3 天然产物的分类和命名 .....	392	8.15.3 构造单元和生源合成中间体 .....	442
8.1.4 化学生物学 .....	392	8.15.4 同位素生源合成 .....	443
8.2 生物碱 .....	392	8.15.5 脂肪酸、萜和甾的生源途径 .....	443
8.2.1 可卡因的结构解析及其药用衍 生物的开发 .....	393	8.15.6 仿生合成 .....	446
		习题 .....	447
		参考文献 .....	448

<b>9 有机反应机理和测定方法</b> .....	452	9.3.9 正向和反向竞争的 Knoevenagel 缩合反应 .....	498
9.1 提出的合理性 .....	452	9.3.10 奎宁合成中的 Meerwe- in-Poundorf 还原反应机理和金属 有机化学中的杂质问题 .....	499
9.2 依据和研究方法 .....	456	9.4 Hammett 线性自由能方程 .....	504
9.2.1 产物及副产物 .....	456	9.4.1 Hammett 方程的相关分析 .....	505
9.2.2 中间体产物 .....	457	9.4.2 特征常数 .....	506
9.2.3 催化和溶剂化效应 .....	460	9.4.3 取代基常数 .....	506
9.2.4 交叉实验 .....	460	9.4.4 直达共振效应 .....	507
9.2.5 同位素标记 .....	461	9.4.5 Hammett 方程的修正 .....	509
9.2.6 立体化学 .....	463	9.4.6 Hammett 方程的应用 .....	509
9.2.7 动力学测定 .....	464	习题 .....	512
9.2.8 动力学同位素效应 .....	467	参考文献 .....	516
9.3 几个实例 .....	469	<b>部分习题参考答案</b> .....	523
9.3.1 苯炔 .....	469	<b>主题词索引</b> .....	537
9.3.2 芳香性 .....	474	<b>西文(中文)人名索引</b> .....	553
9.3.3 自由基链式亲核取代反应 .....	481	<b>西文符号及缩写</b> .....	556
9.3.4 邻基参与效应 .....	485	<b>有机化学学科常用英文期刊 及其缩写</b> .....	560
9.3.5 Favorskii 重排 .....	492		
9.3.6 烯炔的臭氧解反应 .....	494		
9.3.7 碳酸二甲酯与苯甲酸/DBU 的甲基化反应 .....	495		
9.3.8 邻氨基苯甲酸酯的水解反应 .....	496		

# 1 有机分子的内外性质

分子的物理、化学和生物学等各种性能是由其固有的结构及试剂、溶剂、催化剂、温度和引起各种吸引-排斥作用并对其产生影响的一切外在环境而决定的，即存在着构效关系。分子结构相当于分子的身份证，分子固有的静态结构和分子随外加环境而变的动态结构及反应均可运用化学键理论来理解。有机分子中的键主要就是原子间的共享电子，分子结构是由原子位置和电荷密度决定的，分子的形状和大小由一系列重要的结构参数来表达。理解分子结构要先了解原子，其中最重要的是原子中的电子。<sup>[1]</sup>

## 1.1 共价键

位于原子间且结合成分子的化学键是化学学科中最基本的一个概念，化学键的本质就是因成键原子间的电子配对而产生的作用，这类作用有共价键和配位键两种形式。遗憾的是这种无处不在的相互作用的本质至今仍未完全理解。电荷或质量可分别用来描述或决定静电力或引力，但化学键的强度很难用任何已知的性质来直接评估。化学键理论解释分子结构源自 19 世纪后半叶用线条代表价及用点描述单个电子的概念。20 世纪 20 年代，由 Heisenberg、Schrodinger 和 Dirac 等发展出的量子力学为现代价键结构理论奠定了基础，Pauling 提出的杂化轨道概念则对此理论做了进一步的丰富和发展，这一切都对代表价键的线条赋予了专业意义，为理解有机化学给出了一个极为重要而又方便的工具和理论基础。化学键理论主要有 Lewis 八隅律、共价键 (valence bond, VB) 理论、分子轨道 (molecular orbital, MO) 理论和主要用于说明元素有机化合物和配合物的配位场 (ligand field theory, LFT) 理论。共价键理论和分子轨道理论是有机化学最常用的，它们互有所长，在大部分场合下往往给出相同或相近的结论。<sup>[2]</sup>

### 1.1.1 杂化和价电子对排斥规则

Pauling 运用共价键理论首先对第二周期的 C、N、O 等元素在有机分子中的轨道提出了杂化 (hybridization) 的概念。他认为，为了使重叠更好、更强，应使原子轨道的方向性更强。通过在同一个原子上同时增加和减少某个能量相近的原子轨道，即杂化这一方法可以达成此目的。碳的 2s 和 2p 轨道杂化后形成的两端大小不等的哑铃状轨道兼具 s 和 p 轨道的特性，但有更强的方向性使成键更易、更强。杂化轨道用于形成  $\sigma$  键，p 轨道用于形成  $\pi$  键；它们还均可容纳孤对电子或成为空轨道。 $\sigma$  键数加上孤对电子数若各为 4、3 或 2，则该原子的杂化模式为  $sp^3$ 、 $sp^2$  或  $sp$ 。氨分子中的氮是三价的，若仅用 p 轨道成键、2s 轨道不参与成键的话，将使各个轨道间的电子对排斥不能达到最小，故氮原子成键时还是取  $sp^3$  杂化，如图 1-1 所示。氨中的  $\angle HNH$  为  $106^\circ 46'$ ，接近标准  $sp^3$  杂化轨道上的键角  $109^\circ 28'$ 。

原子之间在最大键连的同时还持有最小的电子-电子和其他类型的排斥作用。排斥除了静电效应外，还与只有自旋量子数相反的两个电子可以占据同一个空间点的 Pauli 不相容原理有关。价电子对排斥 (valence shell electron-pair repulsion, VSEPR) 规则指出，键连电子和孤对电子 (非键电子) 在空间上都是相互排斥、尽量远离的，受到两个原子核束缚的价键电子对空间的要求比孤对电子小。<sup>[3]</sup> 四价、三价和二价碳所以分别具有正四面体、平面三

角形和线形的构型也是因为键连电子之间因这样的取向可以达到相互最大的分离,如图 1-1 所示。

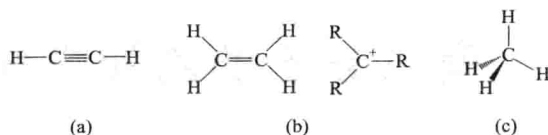


图 1-1 基于 VSEPR 规则的直线形 (a)、平面三角形 (b) 和四面体形 (c) 的分子

两个取代基在空间上由于轨道电子负电性的相互排斥而产生立体效应,这种排斥作用随其体积的增大而增大,故同系物或具有相同官能团的分子间也会有形状上的细小差别。如,叔丁烷中 $\angle\text{CCC}$ 比 $\angle\text{CCH}$ 大。孤对电子为单一原子所独占,分布比成键电子散乱,占有轨道要更大一些,排斥作用相对比成键电子要大,键角也因而相对较小。如,甲胺和甲醇中的氮原子和氧原子上各有一对和两对孤对电子占有未成键的 $\text{sp}^3$ 杂化轨道,孤对电子更靠近氮或氧原子,对 $\text{N}(\text{O})-\text{H}$ 键造成压缩, $\angle\text{HNH}$ 和 $\angle\text{COH}$ 分别为 $105.9^\circ$ 和 $108.9^\circ$ 。另一种解释认为键连原子的电负性差异引致杂化态的改变,电负性更大的原子要求更多的 $\text{p}$ 轨道,而 $\text{p}$ 轨道间的键角只有 $90^\circ$ 。如,甲胺和甲醇中的碳并非是完整的 $\text{sp}^3$ 杂化。孤对电子因无键连可视为是分子中电负性最小的“原子”而带有更多的 $\text{s}$ 轨道特性,键则带有比 $\text{sp}^3$ 更多的 $\text{p}$ 轨道特性,故导致键角变小。[4]

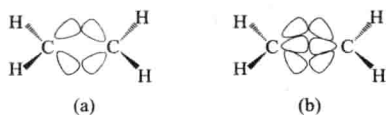


图 1-2 仅以 $\text{sp}^3$ 杂化轨道键连而成的乙烯 (a) 和乙炔 (b) 的结构示意

综合 Lewis 理论和分子轨道理论的 Pauling 杂化理论对分子的三维几何构型、电荷密度及化学反应性均可给出较合理的描述,有利于理解分子的成键轨道或反键轨道是如何受到在某特定原子上的配体和电荷影响的。[5]但缺乏物理基础的杂化理论只是处理成键的一种数学手段,也不是描述分子结构的唯一模式。如图 1-2 所示,烯烃中的碳碳双键也可以用 2 个等价 $\text{sp}^3$ 杂化轨道组成的弯曲键 (banana bond,  $\tau$  键) 来描述,数学计算的结果与通过 $\text{sp}^2$ 杂化轨道和 $\text{p}$ 轨道组成的 Pauling 杂化模式得出的一样,也给出一个平面几何构型和椭圆形电荷密度。同样,乙炔的碳碳三键也可以用 3 个等价的、弯曲的 $\text{sp}^3$ 杂化轨道的键连来描述。但仅仅用 $\text{sp}^3$ 杂化来理解结构远不如分别用 $\text{sp}^3$ 、 $\text{sp}^2$ 和 $\text{sp}$ 杂化的概念来得方便和有效。[6]美国出版的化学教育期刊 *J. Chem. Educ.* 在 2012 年第 5 期有几篇文章对杂化问题做了专题讨论。

### 1.1.2 八隅律

1916 年 Lewis 提出的八隅律 (octet rule) 指出,由共享电子对成键而使价壳层 (valence shell) 达到 8 个电子的原子将有最稳定的结构,分子中价壳层多于 8 个电子的结构是极其不稳定的,会离解;而价壳层少于 8 个电子的结构有极强的亲电反应活性。如图 1-3 所示,稳定的烯烃应有符合八隅律的非极化的双键结构 (a) 而不是极化的带分离正负电荷 (b) 或双自由基 (c) 的结构。八隅律也有例外,基态分子氧的稳定结构是不符合八隅律的带单电子的双自由基 (d) 而不是符合八隅律的全带电子对的双键 (e)。此外,第三周期以上元素的原子有 $\text{d}$ 轨道,其价壳层电子可达 18 个或 32 个。如,容纳 10 个价电子的 $\text{P}(\text{O})(\text{OR})_3$ 和容纳 12 个价电子的 $\text{SF}_6$ 等许多化合物都是稳定的。 $\text{SF}_6$ 中,硫原子基态 $3\text{s}^2 3\text{p}^4$ 中的一个 $\text{s}$ 轨道和一个 $\text{p}$ 轨道跃迁到空的 $\text{d}$ 轨道,形成 6 个 $\text{sp}^3\text{d}^2$ 杂化轨道而成键。另一方面要注意的是,八隅律计数的是外层价电子数,成键原子拥有全部成键电子,形式电荷 (formal charge) 计数的是成键原子拥有一半成键电子。配位共价键的两个电子在计数形式电荷时仅

归供体原子所有，故胺氧化物  $R_3N \rightarrow O$  中的氮、氧原子的形式电荷均为 0。但也有不少文献习惯上仍有电荷分离的标记，记为  $R_3N^+ \rightarrow O^-$  或  $R_3N^+ - O^-$ 。

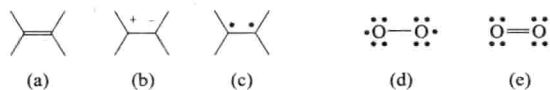


图 1-3 稳定的烯烃结构 (a) 和氧分子的结构 (d)

### 1.1.3 价键理论

通常认为电负性差值为 1.7 时，键的成分中离子键和共价键各占一半，差值大于 1.7 时主要为离子键，差值小于 1.7 时主要为共价键。价键理论指出，两个原子各提供一个价电子可形成共享电子对而建立共价键并使分子中的每个原子都满足八隅律，成键电子对位于成键原子核之间的概率最大。价键理论对理解原子相对位置及电荷分布给出了简捷而又合理的解释，但该理论将电子仅作粒子处理而未考虑其波的性质，未说明原子内层电子对形成分子的贡献且将成键电子局限于两个原子之间，故不能说明键的方向性，也解释不了如氧分子有顺磁性而氮分子无顺磁性等性质的物理基础。<sup>[7]</sup>

### 1.1.4 分子轨道理论

Schrodinger 方程能计算出分子的总能量和以波函数 (wave function,  $\Psi$ ) 形式给出的电子构型。分子轨道理论认为，形成分子的共价键来自所有原子轨道 ( $\Phi$ ) 经整体线性组合成形状、大小和能级高低不等的分子轨道 ( $\Psi$ )，分子的性质由分子轨道的总和所决定。分子轨道涉及所有原子，属于整个分子而非只是特定的单个原子。也就是说，电子在分子中是高度离域 (delocalization) 的，遍布整个分子而不是简单地定域于成键原子之间。分子轨道的数目与原子轨道的总数相等， $n$  个原子轨道线性组合形成  $n$  个分子轨道，成键电子依次分布于能级由低到高的轨道之中，也遵守 Pauli 不相容原理和 Hund 分布规则。分子轨道中电荷密度为零的地方就是节面 (点) 所在处，轨道的节点或节面越多，能量也越高。<sup>[8]</sup> 如，一个由  $k$  个原子轨道组成的某个分子轨道如式 (1-1) 所示：

$$\Psi = c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 + \cdots + c_k \Phi_k \quad (1-1)$$

式中， $c_n$  是个常数，反映其附属的原子轨道对分子轨道的贡献度。<sup>[9]</sup>

原子轨道线性地有效组合成分子轨道时必须遵守成键三原则。能量近似原则指出参与成键的两个原子轨道的能量愈接近生成的化学键愈有效；最大重叠原则指出两个原子核间的重叠愈多形成的化学键愈牢固；对称性原则指出只有对称性相同的原子轨道才能重叠形成分子轨道。对称性原则是这三条原则中是最关键的，决定了两个原子轨道能否结合成为分子轨道，另两条原则则是形成化学键的效率问题。原子轨道相位符号相同的重叠使原子间电荷密度增大而成键，其能量较原来的原子轨道低而形成分子的成键轨道 (bonding orbital)；若两个原子轨道以相反的相位重叠，则在这两个原子轨道之间将产生排斥作用，形成分子的反键轨道 (antibonding orbital)。反键轨道的能量比组成原子轨道的高，电子绝大部分时间将处于离核较远的空间而难以形成稳定的化学键。能级位于成键轨道和反键轨道之间的分子轨道是非键轨道 (nonbonding orbital)。分子的电子组态中，电子总是先占据成键轨道，而后再占据非键轨道，反键轨道常为空轨道。

分子轨道理论用于共轭体系比价键理论更有优势，但对简单体系的分子则未必一定有更大用处。如，要预测或理解丙酮的特性，只要考虑羰基的  $\pi$  体系和氧原子上的孤对电子即可，不必运用分子轨道理论去分析 3 个碳原子、1 个氧原子和 6 个氢原子上所有的轨道。分析表明，对复杂分子中的官能团得出的分子轨道与简单分子中同一官能团得出的分子轨道的

差别很小。故复杂分子中的双键、羰基和羧基等官能团可以分别用乙烯、甲醛和乙酸来替代，这就大大方便了分子轨道理论的推广应用。多年来，分子轨道理论一直仅仅应用于静态分子。20世纪60年代后发展出经各种不同理论方法修饰的新分子轨道理论亦可用于分子动态性质的研究，但要熟悉和应用分子轨道理论尚需具备较专业的数理功底。

### 1.1.5 $\sigma$ 键和 $\pi$ 键

轨道的不同能级用水平线来表示，由下往上排列，轨道的位置愈高能量也愈高。两个原子的两个s轨道之间、一个原子的s轨道与另一个原子的杂化轨道之间或两个原子的杂化轨道之间沿核间轴方向头头同相正叠加形成成键 $\sigma$ 分子轨道；异相负重叠将形成能量更高的反键 $\sigma^*$ 分子轨道。最常见的 $\pi$ 键是由2p轨道形成的。二甲亚砷中的 $\pi$ 键由氧原子充满电子的p轨道与硫原子的空d轨道形成，称 $p_{\pi}-d_{\pi}$ 键（参见4.2.2）。具有S=O或P=O键的许多分子都含有 $p_{\pi}-d_{\pi}$ 键，其中的 $\pi$ 电子都是由氧原子提供的。另一类含 $p_{\pi}-d_{\pi}$ 键的分子称叶立德（Ylide），其中提供 $\pi$ 电子的是碳原子，另一方是P、S、N、As和Se等原子。叶立德分子常用极化的共振结构式来表示，如图1-4所示的是两个常见的磷叶立德和硫叶立德。

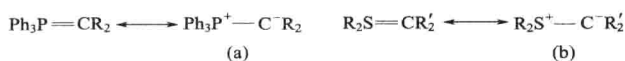


图 1-4 磷叶立德 (a) 和硫叶立德 (b)

### 1.1.6 电负性

电负性(electronegativity)指分子中原子吸引电子能力的相对大小，与原子核中的质子数密切相关。位于元素周期表左侧的金属元素的电负性较小，位于元素周期表右侧的非金属元素的电负性较大，同族元素的电负性在周期表中从上到下变小。电负性相同的两个原子(团)的成键电子云是对称分布的，电负性不同的两个原子(团)的成键电子云偏向电负性大的那个原子(团)。理解和应用电负性的要点是得知两个原子(团)电负性差异的相对大小和差异值有多大，从而可以评判反应的可能性及反应点所在，而孤立考察某个原子(团)电负性大小的意义并不大。

电负性的物理起源与核屏蔽或接受电子的能量相关。位于氟原子中的电子比其他原子感受到的核电荷影响最大，氟成为电负性最强的元素。而惰性元素的原子是不接受任何额外电子的，也谈不上有电负性。电负性是理解化学键的一个非常重要的概念，但并不是一个直接可测的物理量，也无绝对的数值。<sup>[10]</sup>根据化学环境、键能、键上的电子分布或原子的其他性质提出的电负性标度已有20多个，它们的单位值都不同，不可直接对照，但相对大小趋势都是一致的，彼此仍有较好的相干性，如表1-1所示。相对而言，Pauling根据双原子分子的键能数据提出的电负性值在文献中用得较多，具最大值的 $F$ 和最小值的 $F_r$ 各为4.0和0.7。

根据孤立原子性质得出的电负性标度有如下几个。如，从有效核电荷( $Z_{\text{eff}}$ )和共价半径 $[r(\text{\AA})]$ 出发，电负性 $\chi_{\text{AR}}$ 可由式(1-2)得出：

$$\chi_{\text{AR}} = (0.359 Z_{\text{eff}}/r^2) + 0.744 \quad (1-2)$$

从价层电子数 $n$ 和有效原子半径 $r$ 出发，电负性 $V$ 可由式(1-3)得出：

$$V = n/r \quad (1-3)$$

从原子或分子上移去一个电子所需的离子势能(ionization potential, IP)和从原子或分子上结合一个电子所需的亲和势能(electro affinity potential, EA)出发得出的电负性 $\chi_{\text{abs}}$ 如式(1-4)所示：

$$\chi_{\text{abs}} = (\text{IP} + \text{EA})/2 \quad (1-4)$$

该定义以电荷密度函数为理论依据,有时也称绝对电负性,单位为 eV (电子伏特)。

从一个原子中价电子能的平均值可得出光谱学电负性值 (spectroscopic scale for electronegativity,  $\chi_{\text{spec}}$ )。该平均值越大,电负性越强:

$$\chi_{\text{spec}} = \frac{aIP_s + bIP_p}{a+b} \quad (1-5)$$

式中,  $a$ 、 $b$  分别是 s 轨道和 p 轨道的电子数;  $IP_s$ 、 $IP_p$  分别是可以实验测量的 s 轨道和 p 轨道的离子势能。

表 1-1 几个元素根据不同的测量方法给出的电负性值

元素	Pauling	$\chi_{\text{AR}}$	V	$\chi_{\text{abs}}$	$\chi_{\text{spec}}$
H	2.1	2.20		2.17	2.30
Li	1.0	0.97	0.93	0.91	0.91
B	2.0	2.01	1.93	1.88	2.05
C	2.5	2.50	2.45	2.45	2.54
N	3.0	3.07	2.96	2.93	3.07
O	3.5	3.50	3.45	3.61	3.61
F	4.0	4.10	4.07	4.14	4.19
Na	0.9	1.01	0.90	0.86	0.87
Mg	1.2	1.23	1.20	1.21	1.29
Al	1.5	1.46	1.50	1.62	1.61
Si	1.8	1.74	1.84	2.12	1.92
P	2.1	2.06	2.23	2.46	2.25
S	2.5	2.44	2.65	2.64	2.59
Cl	3.0	2.83	3.09	3.05	2.87
As	2.0	2.20	2.11	2.25	2.21
Se	2.4	2.48	2.43	2.46	2.42
Br	2.8	2.74	2.77	2.83	2.69
Sn	1.8	1.72	1.64	2.12	1.82
I	2.5	2.21	2.47	2.57	2.36

如表 1-2 所示,分子中各个原子的电负性值与它们的杂化状态密切相关。如,碳原子的电负性值大小为  $sp^3 < sp^2 < sp$ ,  $sp^3$  碳原子的电负性值与氢原子相仿,而  $sp^2$  和  $sp$  碳原子的电负性值均比氢原子大。故丙酸、丙烯酸和丙炔酸的  $pK_a$  值分别为 4.87、4.25 和 1.84; C—H 键的酸性在有张力的环丙烷上要比一般烷烃强的原因也可从 C—H 键在环丙烷上要比一般烷烃有更多的 s 成分以补偿环丙烷上 C—C 键带有的更多 p 成分来理解。

表 1-2 不同杂化状态下的碳原子用不同的测量方法得出的相对电负性值

测量方法	甲基碳	乙烯基碳	乙炔基碳
V	1.0	1.15	1.28
$\chi_{\text{abs}}$	1.0	1.01	1.60
$\chi_{\text{spec}}$	1.0	1.50	3.15

不同的基团也有不同的电负性,故可由基团的电负性概念来描述基团吸引电子的能力大小,如表 1-3 所示。如,若不考虑基团,  $CF_3$  和  $CH_3$  都是碳原子与其他原子的键连,但  $CF_3$  远比  $CH_3$  更能影响分子内的电荷分布,用基团的电负性来衡量更合适。相对氢的电负性值为 2.18,甲基、乙基、异丙基、叔丁基、苯基、乙烯基和乙炔基的相对电负性值分别为 2.52、2.46、2.41、2.38、2.55、2.55 和 2.79。该次序既与基团大小有关,也与取代基为多个烷基比甲基有更多供电子效应一致的。<sup>[11]</sup>

表 1-3 某些基团的电负性值

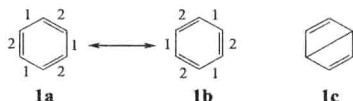
基团	烷基	Ph	烯基	炔基	NH <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
电负性值	2.47	2.72	3.0	3.3	3.4	3.8
基团	CH <sub>2</sub> Cl	CHCl <sub>2</sub>	CBr <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CN	NO <sub>2</sub>
电负性值	2.54	2.60	2.56	3.0	3.20	3.42

### 1.1.7 键能和键序

键断裂生成两个键连原子(团)自由基所需的能量称键离解能(bond dissociation energy, BDE)。同一类键在不同的分子中有不同的键离解能,键离解能的平均值即为该键的键能(bond energy,  $E$ , 参见 1.6.4)。键能可以用不同或易或难的方法来测量和计算,不同的方法给出的结果有些差异。<sup>[12]</sup>  $D_{[A-B]}$  (kJ/mol) 与 A 和 B 的电负性差值 ( $\Delta\chi$ ) 有如式(1-6)所示的关系,差值越小,键能越大,共价键的成分也愈大。

$$D_{[A-B]} = (D_{[A-A]} + D_{[B-B]}) / [2 + 23(\Delta\chi)^2] \quad (1-6)$$

成键的强度也可用键序(bond order)来描述。<sup>[13]</sup> 键序又称键级,其值相当于成键轨道上的电子数减去反键轨道上的电子数后除以 2 所得,反映出两个原子间的成键数目和电子量。正常单键、双键和三键的键序分别为 1、2 和 3,键序愈大键能也愈强;键序为零,反映出两个原子间没有任何成键。分子中某个特定键的键序是各个共振结构式的键序之和的平均值。如,苯分子中总的 C—C 键序为 9,任何一根 C—C 键的键序在一个共振结构式 **1a** 中是 1,在另一个共振结构式 **1b** 中是 2,平均是 1.5。若再考虑如 Dewar 结构 **1c** 等其他共振结构式及它们对分子结构的贡献,相邻 C—C 键的键序为 1.463。



### 1.1.8 极性、偶极矩、极化和诱导

分子的几何构型可以用 VSEPR 和杂化的概念来解释,但要预测和理解分子的特性,则需分析分子内的电荷分布。共价键上的电子虽归两个原子所共享,但不一定是等同分配的。不同的元素具有不同的电负性,键连的必然结果是生成的键会有极性(polar)。极性反映出共享电子偏向两个键连原子的一方,或者说出现在两个键连原子周围的概率不等。如羰基  $R_2C=O$  中的电子出现在氧和碳的时间概率约为 7:3,氧和碳原子分别带有部分负电荷和部分正电荷。非极性分子或者是所有原子的电负性非常接近,或者是虽有偶极键,但它们在分子中的方向和大小正好相互抵消而致向量和为零,如四氯化碳、乙炔等对称的线性分子都是这种情况。极性可用偶极矩(dipole moment,  $\mu$ ),即电荷与距离的乘积来定量[单位

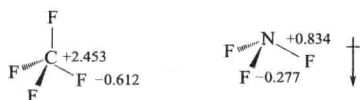


图 1-5  $CF_4$  和  $NF_3$  上 C、N 和 F 的电荷密度及它们的偶极矩

$C \cdot m$  或 Debye (用 D 表示),  $1D = 10^{-18} \text{esu} \times \text{cm} = 3.335641 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ ; esu 是静电单位,电子与质子各为负与正的  $4.8 \times 10^{-10} \text{esu}$ ; C 为库仑],只要分子中的正、负电荷中心不相重叠就有偶极矩。<sup>[14]</sup> 极性分子通常意味着其具有永久偶极矩。分子的偶极矩来源于分子中每个极性键的矢量之和,是永久存在的,其

大小反映出分子内电荷的分离大小及其周围的电场和强度。但键的偶极矩无法实验测量,键偶极的存在也不能保证分子有无偶极的存在。如图 1-5 所示,  $CF_4$  和  $NF_3$  上的 C、N 和 F 各带不同的电荷密度,前者的偶极矩为零,后者的偶极矩为  $0.78 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 。极性键的一



端带有部分正电荷，另一端带有部分负电荷，分别用定性的  $\delta^-$  和  $\delta^+$  表示，占有多少电荷或者说极性的大小可用它们的电负性值来估量。两个偶极特定排列后不再有净偶极存在的称四极 (quadrupole)。如苯分子中六个 C—H 偶极相加就是苯的四极矩。但苯也可通过  $\pi$  键与正离子或一些氢键供体发生相互作用，若从能产生静电作用这一点来看，苯也可归入是有极性的分子。<sup>[15]</sup>

分子中的电子云受外界环境，如溶剂或其他分子产生的外电场影响会有响应并产生不同程度的移动或扭曲，这称极化 (polarization) 或诱导出极性了，极化后产生的诱导偶极会叠加于分子原有的永久偶极上。电场梯度有方向性，电场与键的方位不同产生的作用方式也不同。分子对外电场的响应能力大小用极化率 (polarizability,  $\alpha$ ) 或可极化性来表述，定义为一个单位的电场梯度所能诱导的偶极大小。如式(1-7) 和表 1-4 所示，其大小取决于原子核电荷受屏蔽的程度和价壳层电子数量，可用体积单位 ( $10^{-24} \text{cm}^3$  或  $\text{\AA}^3$ ) 来量化处理。表现为原子的电负性愈小，原 (离) 子半径愈大，电子占据的体积愈大极化率愈大。极化率也与杂化状态有关，如，同碳原子数的极化率是烷烃 > 烯烃 > 炔烃，共轭分子的极化率也较大。极化率也与分子的折射率 ( $n$ ) 及偶极矩相关。<sup>[16]</sup> 分子的极性和极化率并无对应关系，极性大的分子其极化率也可能小。如，4 个卤化氢的极性大小为  $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$ ，但极化率大小正相反。

$$\alpha = \mu_{\text{ind}} / E \quad (1-7)$$

式中， $\alpha$  为极化率； $\mu_{\text{ind}}$  为感应偶极矩； $E$  为外加电场。

表 1-4 一些原子、离子和分子的极化率

单位： $\times 10^{-24} \text{cm}^3$

原子	极化率( $\alpha$ )	离子	极化率( $\alpha$ )	分子	极化率( $\alpha$ )
Li	24.3	$\text{I}^-$	7	正己烷	11.9
Xe	6.9	$\text{Br}^-$	4.5	环己烷	10.9
Be	5.6	$\text{Cl}^-$	3	苯	10.3
I	5.3	$\text{F}^-$	1.2	新戊烷	10.2
Kr	4.8	$\text{K}^+$	2.3	正戊烷	9.99
Ar	3.6	$\text{Na}^+$	0.9	正丁烷	8.20
Br	3.1			异丁烷	8.14
B	3.0			丙烷	6.29
Cl	2.2			丙烯	6.26
C	1.8			丙炔	6.18
Ne	1.4			$\text{CS}_2$	8.8
N	1.1			$\text{CF}_4$	3.84
O	0.8			$\text{CCl}_4$	11.2
H	0.67			$\text{CH}_4$	2.59
F	0.06			$\text{BF}_3$	3.31
				$\text{CO}_2$	2.91
				$\text{NH}_3$	2.81
				CO	1.95
				$\text{N}_2$	1.74
				$\text{H}_2\text{O}$	1.45