

FU JIAN
JIAO YU
CHU BAN SHE



中学有机化学理论问题

福建教育出版社

中学有机化学理论问题

郑宪廉 编著

福建教育出版社

中学有机化学理论问题

编著：郑宪廉

出版：福建教育出版社

发行：福建省新华书店

印刷：三明市印刷厂

787×1092毫米32开本 4.75印张 99千字

1983年3月第一版 1983年3月第一次印刷

印数：1—2,700

书号：7159·760 定价：0.41元

前 言

对中学有机化学的教学，人们往往有这样的感觉：“内容零碎，反应规律不容易掌握，要深入理解更是困难。”本书针对这种情况，围绕教学中可能遇到的疑难问题进行分析，对某些理论性知识作一些必要的扩大和加深，帮助读者提高教学能力。

本书内容包括有机化合物分子中典型的价键——共价键及理论简介； $s-p$ 杂化与常见有机物的结构、性质间的关系；电子效应和反应历程等。

在编写过程中，承德大学化学系讲师陈天明和林丽英两同志分别对本书的一些章节提了宝贵意见，王宝诚同志协助绘制插图，在此一并致谢。

由于编者水平有限，书中错误和不妥之处在所难免，恳请读者批评指正。

编 者

一九八二年七月

目 录

第一章 有机化合物分子中典型的化学键—共价键	···(1)
第一节 原子轨道 电子云及其图示	·····(1)
第二节 共价键理论	·····(11)
第二章 s—p杂化和常见有机物的结构、性质间的关系	(26)
第一节 s—p 杂化与常见有机化合物的结构	·····(26)
第二节 s—p 杂化与有机化合物性质间的关系	···(46)
第三章 诱导效应和共轭效应	·····(56)
第一节 诱导效应	·····(56)
第二节 共轭效应	·····(64)
第三节 诱导效应与共轭效应的综合影响	·····(80)
第四章 有机反应历程	·····(90)
第一节 自由基反应	·····(92)
第二节 离子型反应	·····(110)

第一章 有机化合物分子中典 型的化学键——共价键

共价键是有机化合物分子中典型的键，它是研究有机化合物分子时最重要的键。下面就以量子力学的观点简述原子轨道、电子云、共价键理论等内容，以便解释有机物分子的结构或反应性能。

第一节 原子轨道 电子云及其图示

大家都知道，化学反应是原子外层电子运动状态发生改变的结果。核外电子运动情况十分复杂，它既具有微粒性又具有波动性，和宏观物体的运动有着本质的区别，不能用牛顿运动定律 $F = ma$ 来描述，而要用量子力学的薛定谔方程才能描述。

奥地利物理学家薛定谔根据德布罗意的假设^①，于1926年首先提出了描述核外电子运动状态的数学处理方法，建立了实物微粒的波动方程，称为薛定谔方程。薛定谔方程的正确性不是由什么玄妙的理论推导出来的，而是经过几十年来

① 在1923年~1924年，法国物理学家德布罗意首先提出了大胆的假设：电子和光子一样，也有波粒二象性，即电子除具有已知的粒子性外，也有波动的性质，这种波叫做物质波。

无数次实践的考验，证明了它确实是反映了微观物质运动的统计规律。因此，今天它被认为是了解原子和分子结构有效的近似方法。

原子轨道

薛定谔方程有一系列的解，称之为波函数 ψ ，它是量子力学中表征原子中核外电子运动状态的一个函数式，每个波函数对应于电子的不同的能级。对原子体系来说，电子状态函数在三维坐标系中表达为一定的立体图形——一个电子在空间最可能出现的区域。所以描述原子中单个电子运动状态的状态函数称为原子轨道。因此单电子波函数和原子轨道是同义词。

为了进一步理解物质波 ψ 的物理含义，可以借助于光的双重性来讨论光的强度问题而得到阐明。光的波动理论认为光的强度（或电磁场的能量密度）比例于光波振幅的平方 $|\psi|^2$ 。另一方面，如同光电效应中那样，从光子理论看来光的强度又是比例于光子的密度 ρ 。因此对光波来说，光量子的数目与该点光波的振幅平方成正比，即 $\rho \propto |\psi|^2$ ，若 ψ 为电子这种物质波，则在某一点的 $|\psi|^2$ 值和所考虑粒子在该点的电子数目有关。这对于用一束电子流进行电子衍射实验是易于理解的，即衍射图中强度最大的地方也就是 $|\psi|^2$ 或电子密度最大的位置。但是，对于只含一个电子的体系， $|\psi|^2$ 仍简单地看作电子密度是有困难的。例如，设想用一个电子进行衍射实验，由于电子是不可分割的，讨论在某一点上电子的密度问题就没有意义了。但是如果用一个电子反复地进行大量的衍射实验，则所得衍射图中强度大的地方就

是电子出现几率最大的地方。如同一个战士用枪打靶一样，虽然不能肯定地说出某一枪打在什么地方，但是经过大量打靶后可以统计地预示一枪射中某处的机会是多少。例如击中靶子附近的机会，相对地比击中远离靶子处的机会更大，这就可以将一个电子的 $|\psi|^2$ 看作几率密度，所以物质波也称为几率波。

当 ψ 为实数时，几率密度 $|\psi|^2 = \psi^2$ ，因而电子在空间微体积内出现的几率是 $\psi^2 d\tau$ 。应注意几率 $\psi^2 d\tau$ 与几率密度 ψ^2 两个概念的不同，前者是无量纲的纯数，后者量纲为 $1/\text{cm}^3$ 。

电子云

原子中电子在空间的几率分布 ψ^2 ，特别是轨道波函数 ψ 本身在空间的分布等性质，对化学工作者是有特殊兴趣的，许多化学现象，如化学键的本质，化学键的方向性，原子、分子反应的方式等正是轨道函数 ψ 本身的形式、正负分布、对称性起着关键的作用。化学工作者为了形象地把握原子轨道概念，常用一种云状物来描述轨道电子的几率分布。电子出现几率密度大的地方“云”浓密一些，几率密度小的地方“云”稀薄一些，这种直观的图象，能够形象地表达 ψ^2 的分布，叫做轨道的“电子云”分布。因此电子云是 ψ^2 的具体图象，它反映了原子中电子在空间几率密度的分布，这并不是说电子真的象云那样分散不再是一个粒子，而只是电子行为具有波动性的一种形象说法。

有些科学家把电子云形象地描绘为蜜蜂围绕花朵飞舞的图形。由于蜜蜂大部分时间靠近花粉周围，——在它的上面、

旁边和下面，但偶然也会在离开花的任何距离的任何方向出现。假如以一秒钟的间隔画一张蜜蜂的位置图，就可得出如图 1—1 所示的图案。



图 1—1 电子云的形象图

ψ 和 ψ^2 的图解方法

ψ 是空间坐标 x, y, z 的函数，即 $\psi(x, y, z)$ ，为了数

学上比较简便些，结构化学中常用球极坐标系 r, θ, ϕ 来描述空间。直角坐标和球极坐标的变换见图 1—2 所示。我们

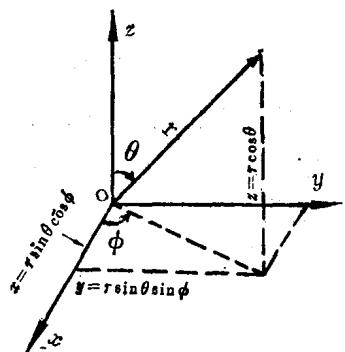


图 1—2 直角坐标和球极坐标的变换

知道，仅含一个自变量的函数 $y=f(x)$ ，在作图时需要两个坐标 (y 为纵坐标， x 为横坐标)，作 $x-y$ 平面图。而波函数 $\psi(r, \theta, \phi)$ 是三个变量的函数，作图时需要用到四个坐标。要在纸平面上表示出四个坐标的图象是困难的。为了简化，常常从不同的角度考虑 ψ 的性质，从而得到了不同的图象。按照变数分离关系，含

有三个自变量 $\psi(r, \theta, \phi)$ 的可以分离为与半径有关的径向分布 $R(r)$ 和与角度有关的角度分布 $Y(\theta, \phi)$ 两部分。

即：

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$$

$$\psi^2(r, \theta, \phi) = R^2(r) \cdot Y^2(\theta, \phi)$$

在画图时可以只画 ψ 的径向分布 $R(r)$ 的形状, 或者只画角度分布 $Y(\theta, \phi)$ 的图象, 这样就使问题简化, 能够在纸面上表示出核外电子分布的情况。

(1) 角度分布图

表示原子轨道波函数角向关系的常用图形有两种: ①原子轨道的角度分布图 $Y(\theta, \phi)$; ②电子云角度分布图 $Y^2(\theta, \phi)$ 。这种图是把 Y 或 Y^2 数值的大小和角度 θ, ϕ 的关系表示出来, 借助球极坐标, 选原子核为原点, 在每一个方向 (θ, ϕ) 上引一直线使其长度 ρ 等于 Y 或 Y^2 的绝对值大小, 所有这些直线的端点在空间构成一曲面, 这曲面就是角度分布图。面上每一点到原点的距离代表在这个角度方向 (θ, ϕ) 上 Y 值或 Y^2 值的相对大小。现以 $2p_z$ 轨道为例说明这两种图形的画法和这些图形的意义。

$2p_z$ 轨道波函数为:

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{\frac{5}{2}} r \cdot e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cdot \cos \theta$$

式中 $a_0 = h^2/4\pi^2 m e^2 = 0.529 \times 10^{-8}$ 厘米 m 为电子质量 e 为电子电荷 z 为核正电荷

其径向部分为 $R(r) = r e^{-Zr/2a_0}$, 角度部分 $Y(\theta, \phi) = \cos \theta$ (可暂不考虑常数部分, 这并不影响图象的形状①)。相应的电子云密度函数的角度部分则为 $Y^2(\theta, \phi) = \cos^2 \theta$, 不同

① 例如, $Y_{p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$, $\sqrt{\frac{3}{4\pi}}$ 为一个常数。

角度 θ 对 Y 及 Y^2 的相对大小如下表。

θ 与 Y 、 Y^2 的关系表 1—1

θ	0°	15°	30°	45°	60°	90°	120°	135°	150°	180°
Y	1	0.97	0.87	0.71	0.50	0	-0.50	-0.71	-0.87	-1.0
Y^2	1.0	0.94	0.75	0.50	0.25	0	0.25	0.50	0.75	1.0

从上表中的数据，可作出相应的角度分布图，它们是一个通过 Z 轴的切面（如图 1—3 及 1—4 所示）的 8 字形曲线。由于 Y_{p_z} 及 $Y^2_{p_z}$ 不含有 ϕ ，即 Y_{p_z} 及 $Y^2_{p_z}$ 值不随 ϕ 而变化，因此立体的角度分布图是将上述的曲线绕 Z 轴旋转

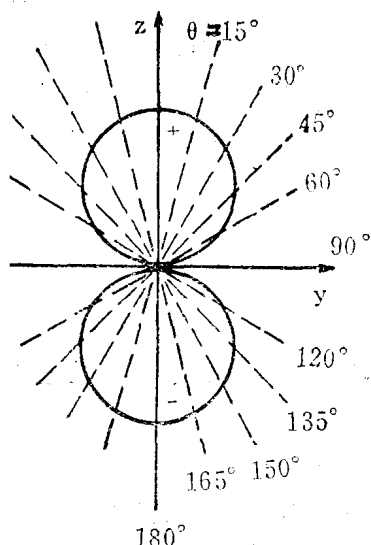


图 1—3 P_z 的轨道角度分布曲面

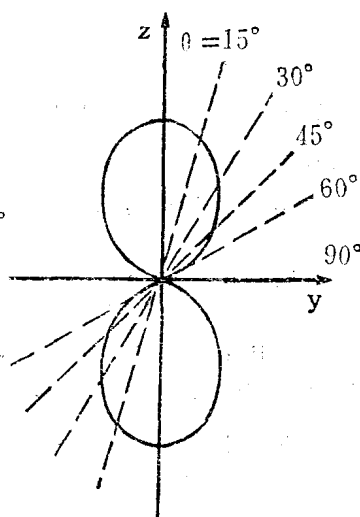


图 1—4 P_z 的电子云角度分布曲面

180°, 这样在空间所围成的曲面就是 $2p_z$ 轨道的轨道角度分布曲面和电子云角度分布曲面, 此曲面呈哑铃形。

电子云的角度分布与原子轨道角度分布是相似的^①; 它们之间的区别主要有两点: (I) 电子云的角度分布比原子轨道的角度分布要“瘦”一些。例如, P 电子的原子轨道的角度分布为两个相切的球面, 而电子云的角度分布则象两个鸡蛋, 这是因为Y值小于1, Y平方后(Y^2)其值更小。

(II) 原子轨道角度分布有正负号之分^② (根据三角函数的性质在不同的坐标象限其值有正负之别), 而电子云的角度分布则均为正值。从另一方面来看, 电子云是从统计概念出发, 对核外电子出现几率的形象化的图示, 不能有负值。原子轨道角度分布正负号是代表波函数 ψ 中Y部分的正负。

由角度分布图可知 $2P_z$ 态在Z轴($\theta = 0^\circ$ 或 π) $|Y|$ 值最大, 当然 $|Y|^2$ 也最大, 这意味着在Z轴方向上分布的电子云较其它方向密, 在 $\theta = 90^\circ$ 时 $Y = 0$, 在xy平面上电子云密度为零。

其他原子轨道的轨道角度分布图和电子云角度分布图, 可依类似的方法画出。有机化学中经常接触的是s、p轨道, 它们如图1—5和1—6所示。

s原子轨道和s电子云的角度分布由于 $Y_s = \sqrt{R}$, R为一

① 因为原子轨道的角度分布与电子云的角度分布图象都是体现出核外电子运动的情况, 只是表现形式不同而已, 而且 Y^2 的空间图形可以看出电子云的角度分布图象, 其图象是由相应的Y来的, 因此, 它们的图形就非常相似。

② 经典力学中波有干涉的现象, 这是波动性的特点之一, 微观粒子既然也有波动性, 自然应具有相似的干涉现象。原子轨道中正、负区的出现现象, 就体现了这种波动性的特点。

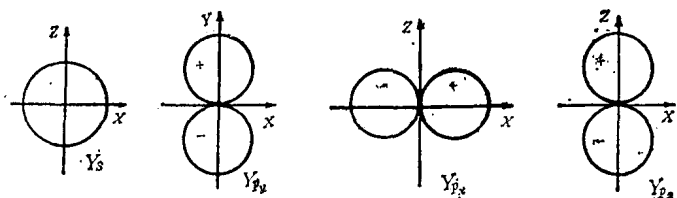


图 1—5 原子轨道的角度分布曲面 $Y(\theta, \phi)$

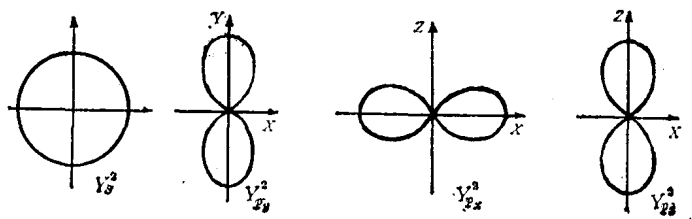


图 1—6 电子云的角度分布曲面 $Y^2(\theta, \phi)$

常数，所以 Y_s 与 θ 、 ϕ 均无关，可见它们的角度分布均为球形。只是前者半径为 $\sqrt{R}$ 后者半径为 R 。两者的角度分布均为正号。

角度分布图与主量子数无关，只要量子数 l 和 m 相同的状态，它们的原子轨道角度分布就都是相同的，例如 $2P_x$ ， $3P_x$ ， $4P_x$ ……都是完全相同的，对 s 型， d 型等轨道亦是如此，所以在图中略去轨道符号前的主量子数。

必须注意，所有这两类图形都只是反映函数的曲面，而不是电子云的实际形状，把电子云角度分布曲面当作电子云实际形状的错误相当普遍，在不少书刊中把它们画成实体的，加以混用。电子云的实际形状虽与角度分布曲面有关

系，但又是不同的，在概念上更是两码事。

(2) 径向密度函数图

径向密度函数图反映了在任何方向上电子几率密度函数的径向部分 $R^2(r)$ 随 r 变化的情形。〔图1—7是常见的氢原子轨道的 $R^2(r)$ 图〕

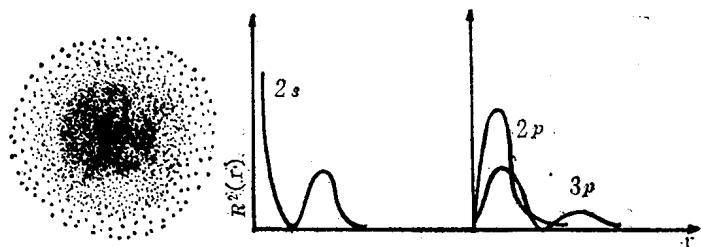


图1—7 氢原子轨道的径向密度函数 $R^2(r)$ 图

从图1—7可知，在任意方向上，电子云密度随 r 的变化情形，例如1s轨道，在原子核附近电子云密度最高，随 r 增大密度逐渐下降，相应的电子云密度略图画在该 $R^2(r)$ 图的左方，可资对照，其他轨道的电子云密度变化情形要复杂一些，电子云密度为零的地方（是一个球面）称为节面。从图中看，随主量子数 n 增大，则电子云伸展得越远。

(3) 电子云的实际形状

上面分别从角度和径向部分分析 ψ 和 ψ^2 的分布，而 ψ 和 ψ^2 在空间的实际分布则是由上述两个方面联合决定的。图1—8绘出了 $2s$ 、 $2p_z$ 、 $3p_z$ 的 $R^2(r)$ 、 $Y^2(\theta, \phi)$ 和电子云形状图。从图可以看出，电子云的实际形状与其电子云角度分布曲线是不同的，对 $2p_z$ 有点相似，而 $3p_z$ 相差就很大了。

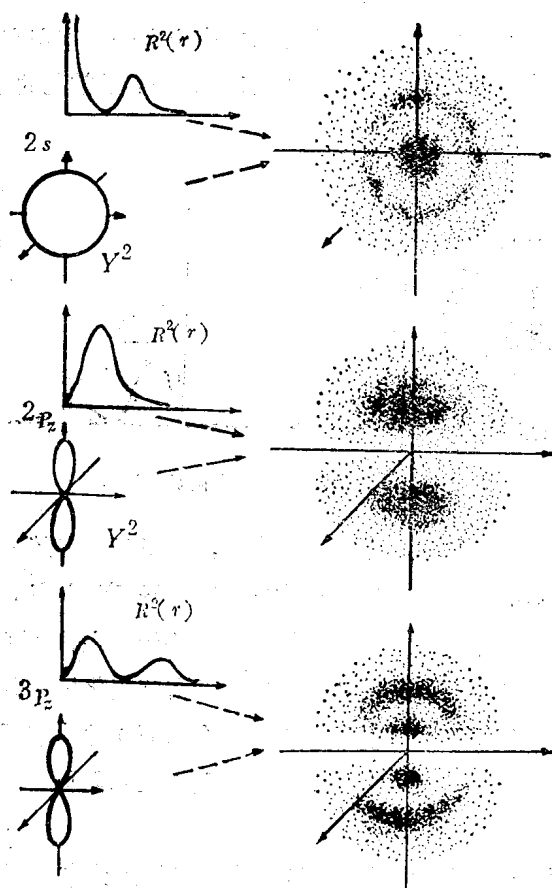


图 1—8 几种原子轨道的电子云分布 (黑点图)

因此我们应该注意它们之间的区别，不应把电子云角度分布曲面理解为电子云的实际图形，它们是有联系的，但概念是不同的。

上面讨论了原子轨道的形式。只要掌握了轨道形式和能量高低^①两方面的知识就可以粗略解决有关原子性质的大部分问题。

第二节 共价键理论

量子力学在处理分子体系中的电子行为时，也同处理原子体系中的电子行为一样，原则上也是先设计适用于分子体系的薛定谔波动方程，然后通过近似方法解方程（简化计算），求出描述电子运动状态的波函数和相应的能量。由于近似方法不同，就出现了不同的共价键理论。目前主要有两种：价键理论和分子轨道理论。以下介绍它们的主要内容。

价键理论

根据价键理论，当两个原子互相接近时，它们的原子轨道互相重叠，自旋相反的两个电子在原子轨道重叠的区域内为两个原子所共有，可以认为它是属于两个原子核的。

电子和核的这种排列的能量比单独原子中的排列要低——也就是说更为稳定。因此，键形成时要放出能量。在分子中，相邻原子的原子轨道重叠愈多，意味着成键电子在两个原子核间出现的几率愈大，则屏蔽核间的排斥作用就愈大，同

① 能量从低到高

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s

时两核对这电子云的吸引就愈大，从而形成的共价键就愈牢固。所以原子轨道重叠的程度愈大，成键效果就愈好，这就是原子轨道的最大重叠原理。

原子轨道的重叠意味着键轨道占据了大体上等于原来两个原子轨道所占有的空间区域。因而，一个原子所提供的电子，对“它的”核来说，能够在很大程度上留在形成分子前原来的有利的位置上，同时，它对第二核来说，也能占据类似的有利位置。当然，对另一个电子来说，也是如此。

共价键的强度是由静电吸引力的增加所造成的。在单独的原子中，每个电子只被一个带正电的核所吸引——或吸引一个带正电的核；而在分子中，每个电子被两个带正电的核所吸引。

形成共价键时，组成原子的电子云往往发生很大的变化，主要表现在：共用电子绕两个原子核运动，在两个原子核之间的区域里电子云密度最大。

现以两个氢原子形成氢分子为例：

两个氢原子的1s轨道互相重叠生成氢分子（见图1—9）。

H—H键的电子云是围绕键轴对称分布的，这种类型的

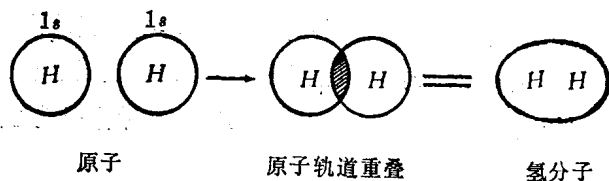


图1—9 氢分子的形成