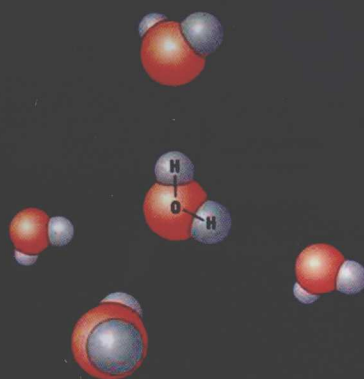


高等有机化学导论

GAODENG YOUJI HUAXUE DAOLUN

汪焱钢 张爱东 主编

(第三版)



 华中师范大学出版社

高等有机化学导论

(第三版)

主编:汪焱钢 张爱东

编者:(以姓氏笔画为序)

王念贵	叶楚平	李中华
杨海健	陈才元	张 健
金传明	龚楚儒	章章兰

华中师范大学出版社

内 容 提 要

本书以有机结构理论与反应机理作为主轴,系统、详细地介绍了有机反应活性中间体及各类主要有机反应历程,同时还介绍了各类有机合成反应与过渡金属有机化合物,具有较强的专业特点和师范特色。全书层次分明,说理清楚,前后呼应,方便教学。

本书可作为化学相关专业本科高年级和研究生阶段的教材,也可作为相关专业技术人员的参考资料。

新出图证(鄂)字 10 号

图书在版编目(CIP)数据

高等有机化学导论/汪焱钢,张爱东主编. —3 版. —武汉:华中师范大学出版社,2009. 8

ISBN 978-7-5622-3978-9

I. 高… II. ①汪… ②张… III. 有机化学 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 104875 号

高等有机化学导论

(第三版)

主 编:汪焱钢 张爱东◎

选题策划:华中师范大学出版社第二编辑室

电话:027-67867362

出版发行:华中师范大学出版社

地 址:湖北省武汉市珞喻路 152 号 邮编:430079

销售电话:027-67863426 67863040 67867076 67867371 67861549

邮购电话:027-67861321 传真:027-67863291

网址:<http://www.ccnpublish.com> 电子信箱:hscbs@public.wh.hb.cn

责任编辑:靳春玲

责任校对:陈志华

封面设计:新视点

印 刷 者:武汉湖印印务有限责任公司

督 印:章光琼

开本/规格:787mm×1092mm 1/16 印 张:21.5

字 数:550 千字

版次/印次:2009 年 8 月第 3 版 2009 年 8 月第 1 次印刷

印 数:1—3 000

定 价:36.60 元

欢迎上网查询、购书

敬告读者:欢迎举报盗版,请拨打举报电话 027-67861321。

第三版前言

自《高等有机化学导论》正式出版发行以来已二十春秋,中间仅经过一次修订。随着时代的前进和科学技术的高速发展,21 世纪的今天,对原书的内容进行较大幅度的调整和修订,很有必要。

目前,高等有机化学教科书有不少版本,归纳起来大致可分为三个类型:(1) 主要讨论有机化学结构理论与各类反应的反应机理。(2) 将结构理论、反应机理与有机合成三者并重地进行讨论。(3) 不以结构理论与反应机理为线,主要介绍有机反应中的活性中间体、周环反应、有机光化学反应、有机金属化合物、有机波谱分析与有机合成设计等。我们将这本《高等有机化学导论》定位在大学高年级的必修课(或选修课),是基础有机化学的有机关联与全面提升,也可作为学习物理有机化学的桥梁,因而确定以有机结构理论与反应机理作为主轴贯穿本书,同时适当介绍各类合成反应。

此次修订的主要特点有:

(1) 保证了有机结构理论与反应机理的重点,减少了与基础有机化学的重复,使全书重点更加突出,层次分明,循序渐进,前后呼应,方便教学。

(2) 调整了章节,增加了新内容,使本书更具有特色。① 去掉第二版中“有机酸碱”、“有机合成路线设计”、“有机化学中的定量理论简介”与“有机化学中的溶剂化效应”四章。② 将原“取代基效应”一章改为“分子结构与化学活性的关系”,并将定量理论中的汉默特方程与塔夫特方程并入本章。③ 增加了“化学成键和分子结构”(第一章)、“有机过渡金属化学”(第七章)与“自由基反应”(第十四章)。在第一章中特别介绍了超分子化学有关内容,在第七章中详细讨论了由过渡金属络合物催化的羰基化反应、烯烃氧化、孟山都醋酸合成法、烯烃配位聚合等重要反应的机理,更加突出了基础理论和师范特色。

(3) 增加了中文主题词索引与常见缩写注释,方便读者查阅本书及其他文献。

参加第三版修订工作的学校有华中师范大学、湖北大学、中南民族大学与湖北师范学院,第三版反映了各校的教学成果与教改经验,是集体智慧的结晶。参加修订工作的教师有:李中华、张爱东、汪焱钢、覃章兰(华中师范大学),王念贵、叶楚平(湖北大学),杨海健、张健(中南民族大学),陈才元、金传明、龚楚儒(湖北师范学院)。

本书第三版的修订工作得到了华中师范大学出版社的大力支持,严定友副总编和王胜主任热心扶持,靳春玲、王文琴两位同志在编、审方面做了大量的工作。本书出版还得到了华中师范大学“桂子山夕阳科研基金”的资助。在此一并表示衷心的感谢!

高等有机化学涵盖面广,发展又快,作者水平有限,书中不妥或错误之处,敬请批评指正。

编 者

2009 年 5 月

第二版前言

《高等有机化学导论》第一版发行、使用已三年多,使用了本教材的高校反映良好。根据需要,在武昌华中师范大学召开了本书的修订工作会议,对第一版的编写与使用进行了全面的总结,对第二版的修订工作提出了指导性的意见。会后各有关院校开展了修订工作。

第二版修订的要点有:

(1) 在保留第一版简明扼要、重点突出、前后照应、方便自学、同时适应全日制及成人教育高年级教学需要的特点之基础上,更好地处理高等有机与基础有机之间的衔接关系。

(2) 调整部分章节,去掉原第一版的第一章与第十三章,将自由基反应并入“有机反应的活性中间体”一章中。另外增设“芳香性”与“有机化学中的溶剂化效应”两章。

(3) 将内容进行了加深拓宽,如有机反应总论中增加了同位素效应,立体化学中增加了旋光谱与圆二色谱,酸碱理论中增加了超酸,有机反应的定量理论中增加了诱导效应指数与同系线性规律,此外,对芳香族化合物的 IPSO 取代(自位取代)、 $S_{RN}1$ (芳香亲核的自由基取代)反应及有关卡宾、苯炔的很多反应等都作了介绍。

(4) 编排上考虑到全日制与成人教育本科的不同特点,前十五章与基础联系更密切,后三章侧重拓宽、提高,各校可根据不同的对象、不同的学时灵活选用。本书可以作为高校化学(或化工)专业高年级高等有机化学必修课或选修课的教材。

参加本书第二版修订工作的有如下老师和学校(人名以姓氏笔画为序):叶文法(华中师大)、史好新(安徽师大)、刘理中(湖南师大)、陈福和(湖北大学)、陈殿歧(河北师院)、汪焱钢(华中师大)、周立人(湖北教院)、龚楚儒(湖北师院)、康汝洪(河北师大)、彭贵存(河北师大)、蒋先明(广西师大)、章章兰(湖北大学)、谢筱娟(安徽师大)、雷裕武(湖南师大)、蔡东瑞(河北师院)。

本书主编汪焱钢,副主编陈福和、蒋先明。

本书的修订工作得到全国理科有机化学教材编委张景龄教授的热情关心与指导,并得到华中师大出版社戴志松老师和孙玉树老师的大力支持、帮助,在此一并表示诚挚的感谢。

此书是集体智慧的结晶,力图反映出各校的教学经验,但水平有限,口径也不尽一致,敬请批评指正。

编 者

1993 年元月

第一版前言

为了适应课时较少(50学时左右)的全日制化学专业本科选修课及三年制本科成人教育(大专起点)的教学需要,我们组织编写了这本《高等有机化学导论》,本书可作为全日制本科高年级选修课的教材以及大专起点的三年制本科化学专业函授或夜大必修课的教材。

“导论”其用意就在于想作为基础有机化学与研究生高等有机化学之间的桥梁,作为本科高年级学生学习高等有机化学的入门。高等有机化学这门学科发展极其迅速,内容丰富,涉及面广,由于课程任务及篇幅所限,同时为照顾成人教育的特点及课时偏少的选修课的实际情况,本教材力图做到精选内容,保证基础,突出重点,前后呼应,方便自学。

本教材共分十八章,除重点讨论各类有机反应的历程外,对有机分子轨道理论、立体化学、有机反应中活性中间体、酸碱理论、有机反应定量理论及有机光化学等也做了介绍。此外,还设置了“有机合成路线设计”一章,用较短的篇幅对基础有机中的有机合成知识进行了系统的总结与提高。我们这种编排是否合适有待教学实践来证明。

根据本教材的适用范围,一般未编入原始资料,每章后列出了一些主要参考书,大多数章后面还附有习题,以配合课堂讲授,书末附有参考答案或提示,以供参考。

参加本书编写的有:华中师大汪焱钢、叶文法,湖北大学陈福和,中南民院赖省生,广西师大蒋先明,湖北师院龚楚儒,山西师大杜黎明,湖北教育学院周立人,武汉教育学院贺聿治等老师。本书主编汪焱钢,副主编陈福和。

本书得到了全国理科有机化学教材编委华中师大张景龄教授的大力支持与帮助,张景龄教授审阅了书稿,提出了不少宝贵意见。各校成人教育的负责同志都给予了大力帮助。陈其民老师对第一章进行了细致的审阅,戴志松、薛思佳、孙昌佑、李中华等老师在审校、绘图等方面做了大量的工作,在此一并表示衷心的感谢!

由于组稿仓促,水平有限,书中难免有错误,敬请批评指正。

编 者

1989年3月

目 录

第一章 化学成键和分子结构	1
一、价键理论(VB)	1
二、分子轨道理论和方法	9
三、非共价键相互作用和超分子体系	17
第二章 有机反应基本原理	25
一、有机反应的分类	25
二、有机反应中试剂的分类	26
三、反应热力学	27
四、反应动力学	28
五、反应速度理论	31
六、研究有机反应历程的一般方法	33
七、有机化学中的酸碱理论与反应历程	37
第三章 立体化学	39
一、立体化学基础	39
二、构象与构象分析	45
三、动态立体化学	49
四、不对称合成	50
第四章 有机反应活性中间体	56
一、碳正离子	56
二、碳负离子	61
三、自由基	64
四、卡宾和乃春	69
五、苯炔	75
习题	80
第五章 分子结构与化学活性的关系	81
一、诱导效应	81
二、共轭效应	87
三、空间效应	94
四、有机化学反应中的定量理论简介	95
第六章 芳香性	101
一、芳香性的一般讨论	101
二、轮烯的芳香性	104
三、稠环体系的芳香性	106
四、带电荷环的芳香性	107

五、同芳香性	110
习题	111
第七章 有机过渡金属化学	112
一、有机过渡金属化学发展简史	112
二、有机过渡金属化合物的结构	114
三、有机过渡金属化合物的制备	117
四、有机过渡金属化合物的基元反应	118
五、过渡金属络合物催化的有机反应	126
习题	135
第八章 脂肪族的亲核取代反应	137
一、脂肪族亲核取代反应机理	137
二、亲核取代反应的影响因素	144
三、亲核取代反应在有机合成中的应用	151
习题	152
第九章 芳香族化合物的取代反应	154
一、芳环上亲电取代反应	154
二、定位效应和反应活性	161
三、芳香族亲核取代反应	165
习题	169
第十章 消去反应	171
一、离子型消去反应历程	172
二、消去反应的择向	175
三、消去反应的立体化学	179
四、消去反应与取代反应的竞争	182
五、热消去反应	185
习题	188
第十一章 碳碳重键的加成反应	190
一、亲电加成反应	190
二、亲核加成反应	201
习题	203
第十二章 碳杂重键的加成反应	205
一、醛酮的亲核加成	205
二、羧酸及其衍生物的亲核加成	218
三、迈克尔加成反应	225
四、其他重键的亲核加成	228
习题	229
第十三章 氧化还原反应	231
一、氧化反应	231
二、还原反应	238

习题	248
第十四章 自由基反应	249
一、自由基取代反应	249
二、自动氧化反应	254
三、自由基加成反应	256
四、自由基聚合反应	258
习题	259
第十五章 分子重排反应	260
一、重排反应的分类	260
二、亲核重排	261
三、亲电重排	272
四、芳环上的重排	276
五、分子重排反应的主要应用	277
习题	279
第十六章 周环反应	281
一、周环反应的基础知识	281
二、周环反应的理论解释	285
三、电环化反应	287
四、环加成反应	290
五、 σ 键迁移反应	294
习题	299
第十七章 有机光化学	301
一、有机光化学的基本概念	301
二、有机光化学反应的基本过程	304
三、典型的有机光化学反应	305
习题	312
附录	314
附录一 习题参考答案	314
附录二 主题词索引	325
附录三 常见的符号与缩写	330
主要参考文献	331

第一章 化学成键和分子结构

(Chemical bonding and molecular structure)

有机分子的路易斯结构式是我们非常熟悉的分子结构图形表达方式。通过分子的路易斯结构式,我们可以得到分子的结构信息并能够应用化学键的理论描述并预测其物理性质和化学反应性。分子的路易斯结构式以成键电子对为线、未共享电子为点来粗略表示分子中电子的分布。

从定量的角度考虑,分子结构应该描述分子中所有原子的相对位置,提供键长和键角等数据。有许多基于光谱和衍射的实验方法可以精确测定分子结构,也可由计算化学方法获得其结构信息,同时,大量分子的结构数据也可以通过各种数据库找到。

电子的分布是了解化学反应性非常重要的另一个分子结构因素,然而,获得电子密度的实验数据是非常困难的。近几年来,分子结构理论和计算方法的迅速发展使分子电子密度分布的计算变得很容易了。可以应用计算得到的电子密度数据来描述分子的结构、物理性质和反应性。本章主要讲述与化学成键相关的应用价键理论和分子轨道理论描述分子结构和分子性质的方法,以及与超分子化学相关的几类分子体系及其非共价键知识。

一、价键理论(VB)

在基础有机化学课程中,我们主要使用价键理论描述分子结构,这一理论是应用到有机化学领域的第一种分子结构理论。在 19 世纪后期,应用价键方法推导出各式各样有机化合物的结构式,其中,“价”的概念被广泛使用。例如,碳几乎总是形成 4 个化学键,氮形成 3 个,氧形成 2 个,而卤素形成 1 个化学键。发表于 1865 年的苯的 Kekulé 结构是那个时期的代表。官能团的概念也得到发展,通过官能团如羟基、氨基、羰基、羧基等可以识别分子的结构类型,并且知道各种官能团所能够发生的一系列特征反应。

这些结构式是在没有充分理解化学键特点的情况下得到的。1916 年在化学键起源的理解上有一个关键进展,即路易斯 Lewis G N 介绍了我们现在熟知的电子对键的观念和“八隅规则”。对于第二周期元素,从硼到氟,路易斯推测化学键是原子之间共享电子对的结果,并且,最稳定的结构具有八个价层电子。传统意义上的分子结构式的共用电子对作为化学键观念,可以使用短线明确地表示单键、双键和叁键,使用点表示未共用电子,并由此得到分子或原子中的电子、化学键和电荷等基本分子结构信息。

路易斯结构只能表达相对较少的关于分子结构细节方面的信息,随着建立在量子力学基础上的价键理论的发展,可以通过现代价键理论获得原子相对位置、电子密度分布数据等分子结构信息,定性或定量地描述分子的结构、物理性质和反应性。

(一)价键理论的量子力学基础

电子的运动具有波的性质,描述电子运动的数学模型的波动方程通称薛定谔(Schrödinger)方程。对于单电子体系,其薛定谔方程是:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (1-1)$$

式中, m 是电子的质量, E 是电子的总能量, V 是电子的势能, h 是 Planck 常数。函数 ψ 表示以原子核为原点、以坐标 x, y 和 z 所确定位置上发现电子几率的平方根。对包含多于一个电子的体系, 其方程类似但更复杂。

薛定谔方程是一种微分方程, 其解本身也是一组方程, 只对 E 的一定值才有解。这些 E 值叫本征值, 其解叫本征函数。对薛定谔方程解的本征函数作图, 得到代表电子空间分布密度的三维图像, 叫做轨道或电子云。其中我们比较熟悉的是 s 和 p 原子轨道(如图 1-1 所示)。每个 p 轨道存在一个节, 在节的位置发现电子密度的可能性特别小。同时, 每个 p 轨道的两个瓣分别用“+”和“-”进行标记, 标明的是波函数 ψ 的符号。当任何轨道的两部分由节分开时, 在节的两侧 ψ 符号总是相反。轨道的节越多, 它的能量越高。按照鲍里(Pauli)不相容原理, 每个轨道最多只能容纳 2 个电子, 并且自旋方向相反。

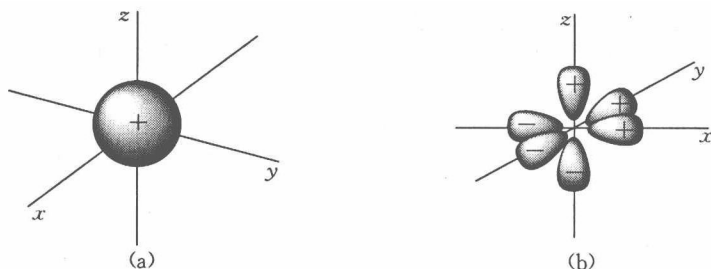


图 1-1 原子的 1s 轨道(a)和 3 个 2p 轨道(b)

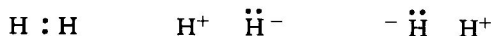
具有最低本征值 E 的原子轨道叫 1s 轨道; 能量较高的轨道有 4 个轨道, 其中 1 个是 2s 轨道, 呈球形并包含节, 其余 3 个是 2p 轨道, 依据其所在的坐标轴用 $2p_x$, $2p_y$ 和 $2p_z$ 表示; 更高能量的轨道是 3s, 3p, 3d, 4s 等等。对于氢原子, 其电子一般处于 1s 的基态; 在一定条件下, 氢原子的电子可以处于能量较高的轨道, 叫氢原子的激发态, 这一过程叫电子的激发跃迁。

薛定谔方程对只有一个电子的原子体系才有精确解, 例如, H 或 He^+ 。对多电子体系, 为了获得每个原子轨道形状及其所处的能级, 只能采用近似来获得薛定谔方程的解。有两个主要的一般方法求解薛定谔方程的近似值, 分别叫价键理论和分子轨道理论。

在价键理论中, 对组成分子的各种可能的每一种路易斯电子结构都写出波动方程(每一种不同的路易斯电子结构式叫正则式), 总波动方程 ψ 是通过这些似乎合理的各带它的权因子的许多波函数——相加求得:

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots \quad (1-2)$$

方程(1-2)式如同(1-1)式, 但(1-2)式的每一个 ψ 代表似乎合理的正则式的波动方程, 每一个 c 是该正则式对总波动方程贡献的多少。例如, 对下面氢分子的每一个正则式都可以写出波动方程:



对于其他有机分子, 可以采用同样的方法进行处理。对于方程(1-2)的求解, 是通过解各个 c 的不同值的方程并选择能量最低的解来实现的。

(二) 杂化

鲍林(Pauling)采用杂化方法,应用价键理论定性地描述了第二周期元素碳、氮和氧的分子。第二周期元素的原子轨道函数包括球对称的 $2s$ 轨道和 3 个 $2p$ 轨道,这 3 个 $2p$ 轨道彼此垂直取向,对称性相反。这些原子轨道函数的线性组合,产生 4 个等价的轨道并指向四面体的角,这 4 个简并的轨道叫 sp^3 杂化轨道,如图 1-2(a)所示。以甲烷为例,碳原子的 4 个 sp^3 杂化轨道与 4 个氢的 $1s$ 轨道重叠形成化学键,如图 1-2(b)所示。

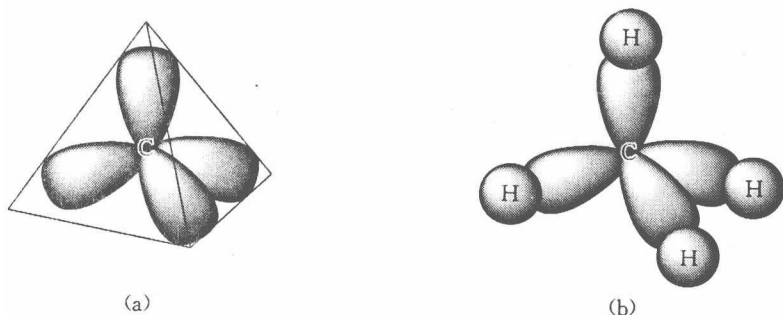


图 1-2 碳原子的 4 个简并 sp^3 杂化轨道(a)和甲烷的 4 个 C—H 化学键(b)

甲烷、氨和水的中心原子的 4 个杂化轨道是四面体结构,如图 1-3 所示。在甲烷中,碳的价态是 4,所有杂化轨道与氢成键。在氨和水分子中,分别有 1 个和 2 个非成键(未共用)电子对占据剩余的轨道。在分子几何结构上,甲烷是标准的正四面体,氨为三角锥形,水为平面三角形,氨和水键角略微减小。这意味着未共用电子对的排斥作用比与氢成键电子对要大一些,也就是说,未共用电子对占领略微大的轨道。

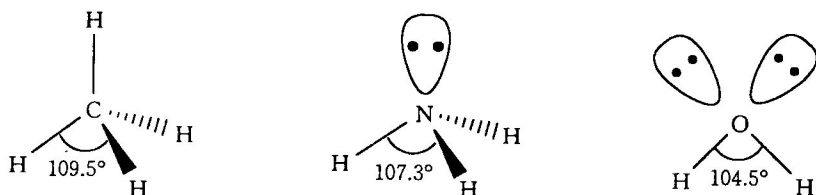


图 1-3 甲烷、氨和水的中心原子的 4 个杂化轨道形成分子的几何结构

杂化轨道概念可以方便地应用到双键和叁键中,例如图 1-4 中的乙烯和乙炔的化学成键。这些第二周期元素可以描述为 sp^2 或 sp 杂化轨道,来源于 s 轨道分别和 2 个或 1 个 p 轨道的杂化。在乙烯分子中,每个碳用 sp^2 轨道与其他 3 个原子成键。这些 sp^2 轨道产生于 $2s^1$ 、 sp_x^1 和 sp_y^1 的杂化,每个碳在未杂化的 $2p_z$ 轨道里还有 1 个电子。依据最大价层电子对排斥原理(VSEPR), $2p_z$ 轨道垂直于 3 个 sp^2 轨道所在的平面。两个碳原子的平行 $2p_z$ 轨道可从侧面重叠产生两个新轨道——成键和反键轨道(图 1-4(a)),这两个 $2p_z$ 电子进入成键轨道。这种轴平行的原子轨道重叠形成的分子轨道,分别形成 π 键的成键轨道和 π^* 反键轨道。

形成 σ 和 π 双键的两个轨道是不等的。 σ 轨道呈椭圆形,围绕 C—C 轴对称。 π 轨道是两个椭圆形,分布在平面的上下,平面本身是 π 轨道的节。为了使 p 轨道保持最大重叠,它们必须平行,因此不能围绕双键键轴自由转动。双键碳原子及其相连的 4 个原子在同一平面上,形成的键角接近 120° 。C=C 双键的键长比对应的单键更短,因为当 p 轨道尽可能重叠

时才能获得最大稳定性。

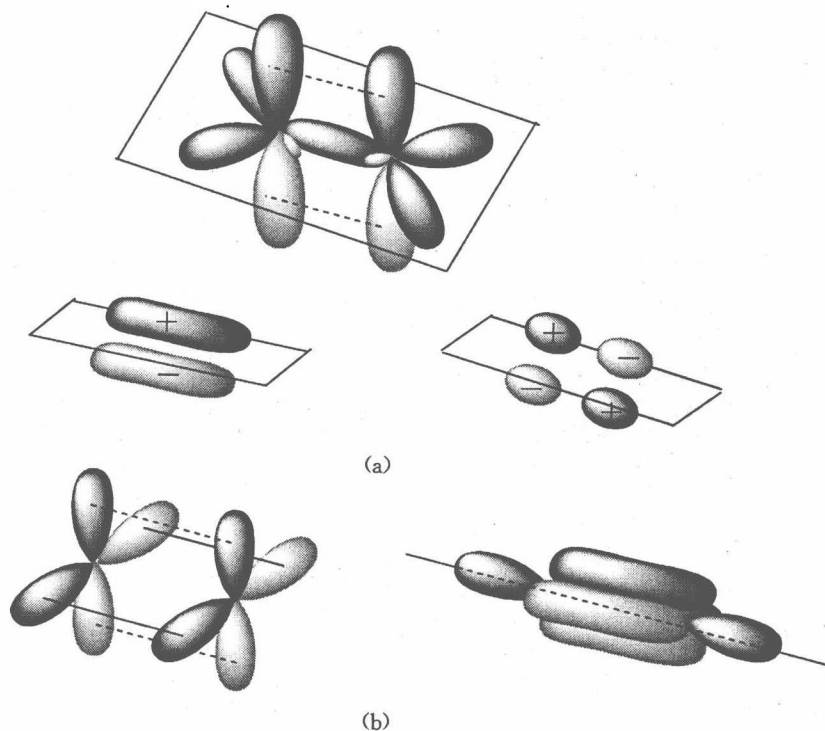


图 1-4 p 轨道重叠形成 σ 和 π 轨道

在乙炔分子中,碳只与其他 2 个原子相连,因此采取 sp 杂化,这样乙炔的 4 个原子形成一直线。每个碳还剩下两个 p 轨道,每个 p 轨道里各有 1 个电子,这两个 p 轨道互相垂直,也垂直于 C—C 轴。这些 p 轨道以图 1-4(b)显示的方式重叠,形成两个互相垂直的 π 轨道。这样,叁键就是由 1 个 σ 轨道和 2 个 π 轨道组成的。

值得指出的是,乙烯和乙炔的分子结构也可以根据 sp^3 杂化轨道及其重叠来描述。乙烯分子的双键可以认为是由两个 sp^3 的杂化轨道重叠而形成两个等同的弯键。这种弯键的排布方式也可以表明乙烯分子的平面几何结构以及椭圆形的电子云排布,这种描述得到的结果与 sp^2 杂化轨道理论相同。同样,乙炔分子的叁键可以被认为是由 3 个 sp^3 杂化轨道重叠而形成 3 个弯键(图 1-5)。



图 1-5 乙烯和乙炔分子 sp^3 杂化轨道及其重叠形成弯键的描述

在价键理论中,原子轨道空间分布的基本前提是电子对之间的互斥作用,即成键电子对以及孤电子对之间应保持尽可能的彼此远离。电子对之间的互斥力来源于静电排斥作用,但还有另外一个很重要的因素,即鲍里不相容原理:每个轨道最多能容纳两个电子,这两个电子必须具有相反的量子数。结合鲍里不相容原理和静电排斥作用,我们就得到了价层电子对互斥理论(VSEPR),即成键电子对以及孤对电子由于相互排斥作用而尽可能彼此远离。

(三)电负性和极性

价键理论指出不同的两种原子核对电子对的共享程度是不一样的。鲍林(Pauling)依据电负性来确定不同原子对电子对的共享情况,即分子中原子核吸引电子的能力。电负性大小主要取决于原子核中质子的数目,因而与元素在周期表上所处的位置密切相关。周期表左边的金属是电负性最小的元素,而右边的卤素在每行中有最高的电负性。在周期表中,金属及非金属的电负性从上往下递减。

电负性的差异来源于内层电子对原子核的屏蔽。在多电子原子中,某个电子除了受到原子核的吸引作用之外,还受到其他电子的排斥作用。这种排斥作用减弱了原子核对该电子的吸引力,相当于核电荷数的减少,即有效核电荷变少,这种作用称为屏蔽效应。内层电子对外层电子的屏蔽作用较大,同层电子的屏蔽作用较小,而外层电子对较内层电子可近似地看成不产生屏蔽作用。这样,从Li到F,随着原子个数增加,核电荷数递增,电子数也增加,但F的外层电子与周期表左边的原子的电子相比平均具有更多的有效核电荷,即表现为电子亲和能力变大,同族元素价电子层电子随周期表从上往下束缚力渐弱。在周期表的每一行,由于更有力的核电荷吸引力的作用,原子越来越小。

原子电负性的大小,可以根据鲍林双原子分子键能计算方法来计算。若A—B分子中电子的分布对称,则键能大约是A—A和B—B键能的平均;若A—B的实际键能大于这个数,则是由于成键电子云分布发生移动,在两个成键原子上产生部分相反的电荷。因为电荷相互吸引产生较强的键,该键破裂需要更多的能量。任意指定氟原子的电负性值是4.0,依据A—B的实际能量和A—A与B—B的平均键能之差(Δ),通过公式(1-3),求出另一个元素的电负性。式中 x_A 和 x_B 分别是已知和未知原子的电负性,23.06是任意常数。

$$x_A - x_B = \sqrt{\frac{\Delta}{23.06}} \quad (1-3)$$

Mulliken采用电离能(IP)和电子亲和能(EA)之间的关系来确定电负性(方程1-4),这种计算方式依赖于密度泛函理论进行的理论校正,也称为绝对电负性,单位是eV:

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

Allen根据原子的电子分布结构,将电负性定义为原子价电子的平均能量。原子价电子的能量越低,则其吸电子能力越大,表现为电负性越大,这种表示方法也称为电负性的光谱量度:

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

式中 IP_s 和 IP_p 是s和p原子轨道电子的电离势, a 和 b 分别是s和p原子轨道电子数目。

这些方法都是基于原子性质,计算得到的原子电负性在量度上与原子的吸引电子的能力有很好的-致性,然而,不同的计算方法得到的电负性的值的单位是不同的,没有直接的可比性,但可以归一化到鲍林的电负性数值水平,如表1-1所示。

根据鲍林电负性计算原理,可以计算出不同价态、不同杂化(例如碳原子不同杂化态电负性是 $sp > sp^2 > sp^3$),甚至伯、仲和叔碳原子的电负性,也可以计算出某些基团的电负性,见表1-2。

表 1-1 不同计算方法得到的一些元素原子的电负性

原子	Pauling	Mulliken	Allen	原子	Pauling	Mulliken	Allen
H	2.1	2.17	2.30	Al	1.5	1.62	1.61
Li	1.0	0.91	0.91	Si	1.8	2.12	1.92
Be	1.5	1.45	1.58	P	2.1	2.46	2.25
B	2.0	1.88	2.05	S	2.5	2.64	2.59
C	2.5	2.45	2.54	Cl	3.0	3.05	2.87
N	3.0	2.93	3.07	As	2.0	2.25	2.21
O	3.5	3.61	3.61	Se	2.4	2.46	2.42
F	4.0	4.14	4.19	Br	2.8	2.83	2.69
Na	0.9	0.86	0.87	Sn	1.8	2.12	1.82
Mg	1.2	1.21	1.29	I	2.5	2.57	2.36

表 1-2 根据 Pauling 电负性计算原理得到的某些基团电负性

基团	电负性	基团	电负性
CH ₃	2.472	CCl ₃	2.666
CH ₃ CH ₂	2.482	C ₆ H ₅	2.717
CH ₂ Cl	2.538	CF ₃	2.985
CBr ₃	2.561	CN	3.208
CHCl ₂	2.602	NO ₂	3.421

电负性信息可从核磁共振谱获得。在与¹H或¹³C连接的原子或基团为磁各向同性时,¹H或¹³C核外电子云密度与连接的原子或基团的电负性大小成正比,原子或基团的电负性越大,质子外围的电子密度越低,其化学位移向低场移动。在与¹H或¹³C连接的原子或基团为磁各向异性时,¹H或¹³C核的化学位移会显著移向低场,例如甲苯、乙苯、异丙苯、叔丁苯系列化合物就是很好的例子。

由于成键电子云偏移而使共价键产生极性,共价键的极性可以采用偶极矩标度。然而,测量分子内个别键的偶极矩是不可能的,只能测量分子内各键偶极矩的矢量和。共价键的偶极矩在不同分子中可能会发生改变,例如,由甲苯和硝基苯的偶极矩(图 1-6),可以推测对硝基甲苯的偶极矩是 4.36D 左右,与实际值 4.39D 基本一致;但是,对甲苯酚的偶极矩(1.57D)与推测值 1.11D 相差很大。对于 CCl₄、反-1,2-二溴乙烷和对二硝基苯等分子,各键的矢量和为零,所以分子总体不表现出偶极矩。另一方面,碳与氢的电负性差很小,所以烷烃的偶极矩很小,以至于测量困难。例如,异丁烷的偶极矩是 0.132D,丙烷的偶极矩是 0.083D。

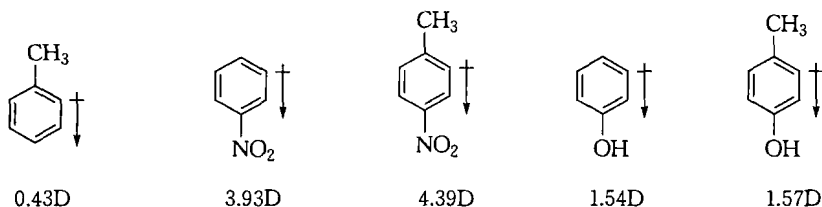


图 1-6 某些化合物的偶极矩(箭头指向分子的负电荷部分)

(四)可极化性(polarizability)、硬度(hardness)和软度(softness)

价层电子与核之间的相互作用以及对满壳层的干扰都会对价层电子的可极化性产生影

响。可极化性可用硬度和软度来表示。有效核电荷少,比较容易被外加电荷极化的较大原子或离子叫软质;净核电荷数多,有效屏蔽小,导致电子排列紧密的原子或离子叫硬质。关于稳定性和反应活性的硬—软—酸—碱(HSAB)学说已经在理论上得到论证并广泛应用于定性评价反应性趋势。HSAB的定性表达是硬—硬和软—软配对优先于硬—软化合反应。在电负性方面,也产生了一些关于硬度和软度的定义。其中一个就类似于 Mulliken 关于绝对电负性的定义,主要建立在电离势以及电子亲和势基础上:

$$\text{硬度} = \eta \approx \frac{IP - EA}{2} \quad (1-6)$$

$$\text{软度} = \sigma = \frac{1}{\eta} \approx \frac{2}{IP - EA} \quad (1-7)$$

硬度随电负性和正电荷的增加而增大,例如,卤素的硬度顺序为 $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$,对于第二周期元素形成的负离子,其硬度大小为: $F^- > HO^- > H_2N^- > H_3C^-$ 。对阳离子而言,半径增大,硬度减小;正电荷增加,硬度增大。缺电子的质子的硬度无穷大,在溶液中它不能独立存在,但它能增大一些被质子化的分子的硬度。金属离子的硬度受氧化态影响,因为电子的移去将造成电子云的收缩。所有这些硬度/软度的相互关系很好地体现了核电荷对可极化性的影响。

对于多原子分子和离子,硬度和软度与最高占据轨道(HOMO)和最低未占据轨道(LUMO)能量密切相关,类似于原子的电离势(IP)和电子亲和势(EA)。HOMO 和 LUMO 的能级差越大,硬度越大。按照 Mulliken 关于硬软度的定义,在数值上,硬度大约等于能量差的一半。一般地,当 LUMO 能量降低, HOMO 能量升高,化学反应的活性增大。这就意味着那些 HOMO 和 LUMO 能级差小的软性物质比硬性物质的化学活性更高。从定性方面来看,亲核试剂或碱比亲电试剂或酸更容易给出电子而成键。硬度高的化学物质间的相互作用大部分是静电相互作用。表 1-3 给出了一些原子和离子的硬度值。注意阴离子和阳离子的一些变化趋势。体积小的离子如 Li^+ , Mg^{2+} 和 Na^+ 比体积大的离子如 Cu^+ , Hg^{2+} 和 Pd^{2+} 的硬度大。氢负离子很硬,仅次于氟离子。硬度依次增加的顺序为 $CH_3^- < NH_2^- < OH^- < F^-$, 对应的亲核性大小顺序为 $CH_3^- > NH_2^- > OH^- > F^-$ 。

表 1-3 部分原子和离子的硬度值

原子	η	阳离子	η	阴离子	η
H	6.4	H^+		H^-	6.8
Li	2.4	Li^+	35.1	F^-	7.0
C	5.0	Mg^{2+}	32.5	Cl^-	4.7
N	7.3	Na^+	21.1	Br^-	4.2
O	6.1	Ca^{2+}	19.7	I^-	3.7
F	7.0	Al^{3+}	45.8	CH_3^-	4.0
Na	2.3	Cu^+	6.3	NH_2^-	5.3
Si	3.4	Cu^{2+}	8.3	OH^-	5.6
P	4.9	Fe^{2+}	7.3	SH^-	4.1
S	4.1	Fe^{3+}	13.1	CN^-	5.3
Cl	4.7	Hg^{2+}	7.7		
		Pb^{2+}	8.5		
		Pd^{2+}	6.8		

硬软酸碱理论对正确理解路易斯酸碱相互作用很有帮助,硬酸倾向于与硬碱反应,软酸倾向于与软碱反应,依据反应热力学的描述,这种反应的 ΔE 常为负数。在表现形式上为硬—硬相互作用主要是静电吸引,软—软相互作用则主要是相互极化作用。电负性和硬度决定了反应中两个分子成分的电子传递程度,电子传递程度的值 ΔN 可由下式计算得到:

$$\Delta N = \frac{\chi_x - \chi_y}{2(\eta_x + \eta_y)} \quad (1-8)$$

式中 χ 为电负性的绝对值, η 是反应物的硬度。应用公式(1-8)可以计算出四种卤原子与甲基自由基反应生成相应的卤代烃的反应中的电子转移程度($X \cdot + \cdot CH_3 \rightarrow X-CH_3$, $\cdot CH_3$ 的电负性绝对值和硬度的值分别取为 5.34 和 4),如表 1-4 所示:

表 1-4 卤原子自由基与甲基自由基反应生成卤代烃的电子转移程度

$X \cdot$	χ_x	η_x	ΔN	η_{CH_3X}
F $\cdot$	10.4	7.0	0.23	9.4
Cl $\cdot$	8.3	4.7	0.17	7.5
Br $\cdot$	7.6	4.2	0.14	5.8
I $\cdot$	6.8	3.7	0.10	4.7

从表 1-4 可以看出, C—X 键的极性和卤素原子硬度的大小顺序都是 $I < Br < Cl < F$ 。这一趋势与卤代甲烷的性质和反应活性相符。依据 C—X 键的性质可以看出,反应物硬度越大,反应中转移的净电荷越多,形成化学键放出的热量也越多,硬性原子或基团比软性原子或基团的成键能力更强。

可极化性是一个原子、分子或离子对外加电场作用响应的量度,用单位体积 10^{-24} cm^3 或者 $\text{\AA}^3$ 表示。可极化性随原子或者离子半径的增大而增大,同时还取决于核屏蔽效力和价层的电子填充程度。表 1-5 给出了第二周期原子和一些离子、分子以及烃类化合物的可极化性(极化度或极化率)值。可极化性最小的烷烃是甲烷,分子越大极化率也随之增大。此外,可极化性还受杂化程度的影响,如:乙烷 > 乙烯 > 乙炔,丙烷 > 丙烯 > 丙炔。一些含共轭结构的化合物可极化性很高。可极化性还与电场诱导产生的偶极矩有直接关联,可极化性越大的分子,诱导偶极越大。

表 1-5 部分原子、离子以及分子的可极化性

原子		离子		分子		烃	
H	0.67			H ₂ O	1.45	CH ₄	2.59
Li	24.3			N ₂	1.74	C ₂ H ₆	4.47
Be	5.6			CO	1.95	CH ₂ =CH ₂	4.25
B	3.0			NH ₃	2.81	HC≡CH	3.93
C	1.8			CO ₂	2.91	C ₃ H ₈	6.29
N	1.1			BF ₃	3.31	CH ₃ CH=CH ₂	6.26
O	0.8					CH ₃ C≡CH	6.18
F	0.06	F ⁻	1.2			π -C ₄ H ₁₀	8.20
Ne	1.4	Na ⁺	0.9			<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	8.14
Cl	2.2	Cl ⁻	3.0			π -C ₅ H ₁₂	9.99
Ar	3.6	K ⁺	2.3			新戊烷	10.20
Br	3.1	Br ⁻	4.5			π -C ₆ H ₁₄	11.9
Kr	4.8					环己烷	10.9
I	5.3	I ⁻	7.0			C ₆ H ₆	10.3
Xe	6.9						