

普通高等教育“十一五”规划教材

Organic Chemistry

有机化学

姚映钦 主编



化学工业出版社

基础、拓展、应用三个部分。基础部分主要介绍有机化学的基本概念、基本原理和基本方法；拓展部分主要介绍一些重要的有机化合物的性质和用途，以及一些重要的有机反应；应用部分主要介绍一些有机化合物在日常生活中的应用，如塑料、橡胶、涂料、染料、农药、医药、香料等。

普通高等教育“十一五”规划教材

有 机 化 学

姚映钦 主编



书名：有机化学

作者：姚映钦 编著

出版社：化学工业出版社

出版时间：2007年1月第1版 2007年1月第1次印刷



化 学 工 业 出 版 社

· 北京 ·

地址：北京市朝阳区北土城东路16号 邮政编码：100013

电话：(010) 64518860 64518861 64518862

传真：(010) 64518863 64518864

E-mail：cic@public.bta.net.cn

本书是为了适应新时期学科发展和人才培养的需要编写的。按官能团分类，采用脂肪族和芳香族混编体系，以基本知识、基本理论和基本反应为基础，突出结构与性质的关系，将各类有代表性的有机物的结构特征、反应规律和反应机理紧密地结合起来讨论。对成熟的电子理论、空间效应、共振论作了相应的介绍。在内容上进行了整合，把烷烃、环烷烃合并为饱和烃一章；烯烃、二烯烃和炔烃合并为不饱和烃一章；加强了光谱分析的内容，除专章集中介绍紫外光谱、红外光谱和核磁共振谱外，各章还具体介绍了各类化合物的光谱性质，引进了绿色化学的概念和成功实例，在有关章节中增加了一些与各类专业有关的化学知识。各章后面附有习题，书末附有习题参考答案。

本书可作为高等院校化工、材料、生物、环境、制药、农林、畜牧和医学等各类专业有机化学课程教材使用，亦可供自学考试者和相关工程技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学/姚映钦主编. —北京：化学工业出版社，
2008.7
普通高等教育“十一五”规划教材
ISBN 978-7-122-03115-0

I. 有… II. 姚… III. 有机化学-高等学校-教材
IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 085336 号

责任编辑：宋林青

文字编辑：冯国庆

责任校对：王素芹

装帧设计：史利平

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 装：化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 31 字数 835 千字 2008 年 9 月北京第 1 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：48.00 元

版权所有 违者必究

主编 姚映钦 (按执笔章节先后为序)
编者 (按执笔章节先后为序) 姚映钦 (武汉理工大学, 第 1~3 章)
强 敏 (武汉科技大学, 第 4、14 章)
尹传奇 (武汉工程大学, 第 5 章)
刘 军 (武汉理工大学, 第 6、9 章)
王典芬 (武汉理工大学, 第 7 章)
庞金兴 (武汉理工大学, 第 8、18 章)

王兴明（西南科技大学，第 10、13 章）
康 明（西南科技大学，第 11、15 章）
周忠强（中南民族大学，第 12、16 章）
黄 涛（中南民族大学，第 12、16 章）
袁 华（武汉工程大学，第 17 章）

前　　言

为了适应新时期学科发展和人才培养的需要，我们吸取了国内外优秀教材的经验，对原有的教材和讲义进行了认真的整理、删改、充实和提高编成了此书。因此，它既是前人经验的总结，当代学者智慧的结晶，也是我们多年从事有机化学教学改革的成果。本书可作为高等院校化工、材料、生物、制药、环境、农林、畜牧和医学等专业的有机化学教材。

1. 全书 18 章大致分为两部分，前面部分按官能团分类，采用脂肪族和芳香族混编体系进行编排；后面部分按专题组成专章。

2. 以基本知识、基本理论和基本反应为基础，保持学科的系统性、逻辑性和完整性。突出结构与性质的关系，从结构的角度阐述各类有机化合物的理化性质，将各类有代表性的有机物的结构特征、反应规律和反应机理紧密地结合起来讨论，对成熟的电子理论、空间效应和共振论作了相应的介绍。

3. 与时俱进，除旧布新，加强了光谱分析内容。除在第 7 章集中介绍紫外光谱、红外光谱和核磁共振谱外，在以后的各章也具体介绍了各类化合物的光谱性质。同时还引入了绿色化学概念和成功实例，介绍一些科学发展的新成就，使读者了解有机化学的发展趋势。

4. 针对不同专业的需要和教学要求，加强与相关学科的交融和渗透，在有关章节增加了一些相关的化学知识，以期起到学以致用，拓展知识面的作用。

5. 为了有利于自学和巩固所掌握的知识内容，书末附有习题参考答案。

参加本书编写的有武汉理工大学姚映钦（主编）、王典芬、庞金兴、刘军；武汉科技大学强敏；武汉工程大学尹传奇、袁华；中南民族大学周忠强、黄涛；西南科技大学王兴明、康明。具体分工为：姚映钦（1~3 章）；强敏（4、14 章）；尹传奇（5 章）；刘军（6、9 章）；王典芬（7 章）；庞金兴（8、18 章）；王兴明（10、13 章）；康明（11、15 章）；周忠强、黄涛（12、16 章）；袁华（17 章）。最后由姚映钦统一整理定稿。

本书由武汉大学吴萱阶教授审阅，提出了许多宝贵的修改意见，在此致以衷心的感谢。武汉大学徐汉生教授、武汉理工大学雷家珩教授、武汉理工大学化学系有机教研室的全体老师给予的热情支持和帮助，化学工业出版社的编辑为本书的出版做了大量的工作，在此一并致以真诚的谢意。

由于编者的水平和经验所限，书中难免有不足之处，恳请读者批评指正。

编者

2008 年 3 月于武汉

目 录

第1章 绪论	1
1.1 有机化学的研究对象	1
1.2 有机化合物的特点	1
1.2.1 结构上的特点	1
1.2.2 性质上的特点	2
1.3 有机化合物中碳的价态和共价键的性质	2
1.3.1 有机化合物中碳的价态	2
1.3.2 有机化合物中共价键的性质	4
1.4 有机化合物的构造式、反应的基本类型和反应方程式	7
1.4.1 有机化合物的构造式	7
1.4.2 有机反应的基本类型	8
1.4.3 有机反应方程式	10
1.5 有机活性中间体	10
1.5.1 自由基	10
1.5.2 碳正离子	11
1.5.3 碳负离子	11
1.6 活化能与过渡状态	12
1.7 有机化学中的酸碱理论	12
1.7.1 阿伦尼乌斯酸碱理论	12
1.7.2 布朗斯特质子理论	12
1.7.3 路易斯电子对理论	13
1.8 有机化合物的来源和分类	14
1.8.1 有机化合物的来源	14
1.8.2 有机化合物的分类	14
1.9 有机化学的展望	15
习题	16
第2章 饱和脂肪烃	19
2.1 烷烃、环烷烃的概念和命名	19
2.1.1 烷烃和环烷烃的概念	19
2.1.2 烷烃的命名	19
2.1.3 环烷烃的命名	22
2.2 烷烃和环烷烃的结构	23
2.2.1 烷烃的结构	23
2.2.2 环烷烃的结构	24
2.3 烷烃和环烷烃的同分异构现象	25
2.3.1 烷烃的同分异构现象	25
2.3.2 环烷烃的同分异构现象	27
2.3.3 构象与理化性质的关系	31
第3章 不饱和烃	49
3.1 不饱和烃的定义和分类	49
3.2 不饱和烃的结构	49
3.2.1 烯烃的结构	49
3.2.2 炔烃的结构	50
3.2.3 碳原子的 sp^3 、 sp^2 和 sp 三种杂化状态的比较	51
3.3 不饱和烃的命名	51
3.3.1 衍生物命名法	52
3.3.2 系统命名法	52
3.4 不饱和烃的同分异构现象	53
3.4.1 烯烃的同分异构现象	53
3.4.2 二烯烃和多烯烃的同分异构现象	55
3.4.3 环烯烃的同分异构现象	56
3.4.4 炔烃的同分异构现象	57
3.5 不饱和烃的来源和制法	57
3.5.1 烯烃的来源和制法	57
3.5.2 共轭二烯烃的制法	58
3.5.3 炔烃的制法	58
3.6 不饱和烃的物理性质	58

3.7 不饱和烃的化学性质	59	4.9.5 致癌烃	119
3.7.1 加成反应	60	4.10 非苯芳烃	119
3.7.2 氧化反应	73	4.10.1 休克尔规则	119
3.7.3 聚合反应	75	4.10.2 非苯芳烃	120
3.7.4 烯烃 α -氢原子的反应	77	小知识 I 离子交换树脂	121
3.7.5 炔烃的酸性	79	小知识 II 脂环芳烃树脂和有机磁性材料	123
3.8 烯烃是重要的工业原料	81	习题	123
3.9 乙炔的制法和用途	82	第 5 章 对映异构	127
3.10 共轭二烯烃	83	5.1 偏振光的产生和应用	127
3.10.1 二烯烃的分类	83	5.1.1 偏振光的产生	127
3.10.2 共轭二烯烃的结构	83	5.1.2 旋光度和比旋光度	127
3.10.3 共轭体系和共轭效应	84	5.2 有机化合物的手性和对称因素	128
3.10.4 共轭二烯烃的化学性质	87	5.2.1 手性	128
习题	91	5.2.2 对称因素	129
第 4 章 芳烃	95	5.3 含有一个手性碳原子的对映异构体	130
4.1 芳烃的分类、构造异构和命名	95	5.3.1 含有一个手性碳原子的对映异构体	130
4.1.1 单环芳烃	95	5.3.2 构型的表示和标记法	130
4.1.2 多环芳烃	96	5.3.3 含有两个手性碳原子的对映体	133
4.2 苯分子的结构	97	5.3.4 含有多个手性碳原子的分子	134
4.2.1 价键理论	98	5.4 碳环化合物的立体异构	135
4.2.2 分子轨道理论	98	5.5 不含手性碳原子的对映异构体	135
4.2.3 共振论简介	99	5.5.1 丙二烯型的旋光异构	135
4.3 芳烃的来源及制法	100	5.5.2 联芳烃类的对映异构	135
4.3.1 煤的干馏	100	5.6 含有其他手性原子化合物的对映异构体	136
4.3.2 从石油裂解产品分离	100	5.7 对映体的生物活性	136
4.3.3 石油的芳构化	101	5.8 手性有机化合物的制法	137
4.4 单环芳烃的物理性质	101	5.8.1 外消旋体的拆分	137
4.5 单环芳烃的化学性质	101	5.8.2 不对称合成	138
4.5.1 取代反应	102	习题	139
4.5.2 加成反应	105	第 6 章 卤代烃	141
4.5.3 氧化反应	106	6.1 卤代烃的分类和命名	141
4.6 苯环上亲电取代反应机理	106	6.1.1 卤代烃的分类	141
4.7 苯环上亲电取代反应的定位规律	108	6.1.2 卤代烃的命名	141
4.7.1 两类定位基	108	6.2 卤代烃的制法	143
4.7.2 定位规律的解释	109	6.2.1 烃类的卤化	143
4.7.3 定位规律的应用	112	6.2.2 由醇制备	143
4.8 重要的单环芳烃	113	6.3 卤代烃的物理性质	143
4.8.1 苯	113	6.4 卤代烃的化学性质	144
4.8.2 甲苯	113	6.4.1 亲核取代反应	144
4.8.3 二甲苯	113	6.4.2 消除反应	145
4.8.4 苯乙烯	113	6.4.3 与金属的反应	146
4.9 多环芳烃	114	6.5 亲核取代反应机理	147
4.9.1 联苯	114	6.5.1 双分子亲核取代反应	147
4.9.2 萍	114	6.5.2 单分子亲核取代反应	147
4.9.3 莨	118		
4.9.4 菲	118		

6.5.3 影响亲核取代反应的因素	148
6.6 消除反应机理	150
6.6.1 双分子消除反应	150
6.6.2 单分子消除反应	151
6.6.3 消除反应和亲核取代反应的竞争	151
6.7 卤代烯烃和卤代芳烃	152
6.7.1 乙烯型卤代烯烃	152
6.7.2 烯丙型卤代烯烃	153
6.7.3 卤代芳烃芳环上的亲核取代反应	154
6.8 重要的卤代烃	155
习题	155
第7章 光谱分析在有机化学中的应用	159
7.1 光谱分析概述	159
7.1.1 光谱形成的基本原理	159
7.1.2 光谱分析的分类	159
7.1.3 能量约束原理与选律	160
7.1.4 分子吸收光谱定性和定量分析的原理	160
7.2 紫外光谱 (UV)	161
7.2.1 紫外光谱的形成	161
7.2.2 紫外光谱对有机化合物分子结构及表征	161
7.2.3 各类有机化合物的紫外光谱	162
7.2.4 紫外光谱在有机化合物分子结构分析中的应用	163
7.3 红外光谱 (IR)	164
7.3.1 红外光谱的形成	164
7.3.2 原子的振动模式	165
7.3.3 振动频率与红外活性	165
7.3.4 拉曼活性与红外活性	166
7.3.5 多原子分子的振动自由度	167
7.3.6 红外吸收谱带	168
7.3.7 各类有机化合物的特征红外光谱	169
7.3.8 红外光谱对有机化合物分子结构的表征及在分子结构分析中的应用	173
7.4 核磁共振谱 (NMR)	176
7.4.1 核磁共振原理	176
7.4.2 逆磁效应与化学位移	177
7.4.3 $^1\text{H-NMR}$ 核磁共振谱的形成	178
7.4.4 自旋偶合与谱线裂分	178
7.4.5 影响 $^1\text{H-NMR}$ 谱化学位移的因素	179
7.4.6 $^1\text{H-NMR}$ 谱对有机分子结构的表征和在分子结构分析中的应用	181
7.4.7 $^1\text{H-NMR}$ 谱在有机化合物分子结构综合分析中的重要作用	182
7.4.8 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱和电子顺磁共振谱 (EPR)	185
习题	186
第8章 醇、酚、醚	188
8.1 醇	188
8.1.1 醇的结构和分类	188
8.1.2 醇的构造异构和命名	189
8.1.3 醇的制法	189
8.1.4 醇的物理性质	191
8.1.5 醇的光谱性质	192
8.1.6 醇的化学性质	193
8.1.7 二元醇	198
8.1.8 重要的醇	200
8.1.9 硫醇	202
8.2 酚	202
8.2.1 酚的结构、分类和命名	202
8.2.2 酚的制法	204
8.2.3 酚的物理性质	205
8.2.4 酚的光谱性质	205
8.2.5 酚的化学性质	206
8.2.6 重要的酚	210
8.3 醚	211
8.3.1 醚的构造、分类和命名	211
8.3.2 醚的制法	212
8.3.3 醚的物理性质	213
8.3.4 醚的光谱性质	214
8.3.5 醚的化学性质	214
8.3.6 重要的醚	216
8.4 冠醚	218
8.4.1 冠醚的命名	218
8.4.2 冠醚的合成和性质	218
8.5 硫醚	219
8.5.1 硫醚的结构和命名	219
8.5.2 硫醚的性质	219
8.5.3 硫醚的制法	220
8.5.4 芥子气	220
小知识 - 涂料	220
习题	221
第9章 醛、酮、醌	225
9.1 醛和酮的结构、分类和命名	225
9.1.1 醛、酮的结构	225

9.1.2 醛、酮的分类	225	8.1 10.2.7 碳酸衍生物	274
9.1.3 醛、酮的命名	226	8.2 小知识 有机阻燃材料	276
9.2 醛和酮的制法	227	8.3 习题	277
9.2.1 炔烃的水合	227	第 11 章 双官能团羧酸及其衍生物	280
9.2.2 羰基合成	227	11.1 羟基酸	280
9.2.3 芳烃的傅瑞德尔-克拉夫茨酰基化 反应	227	11.1.1 羟基酸的分类和命名	280
9.2.4 醇的氧化和脱氢	227	11.1.2 羟基酸的制法	281
9.3 醛和酮的物理性质	228	11.1.3 羟基酸的物理性质	282
9.4 醛和酮的光谱性质	229	11.1.4 羟基酸的化学性质	282
9.4.1 醛的光谱性质	229	11.1.5 重要的羟基酸	284
9.4.2 酮的光谱性质	230	11.2 羰基酸	285
9.5 醛和酮的化学性质	231	11.2.1 羰基酸的分类和命名	285
9.5.1 亲核加成反应	231	11.2.2 重要的羰基酸	285
9.5.2 与氨衍生物的反应	235	11.3 乙酰乙酸乙酯	288
9.5.3 α -氢原子的活泼性	236	11.3.1 乙酰乙酸乙酯的性质	288
9.5.4 氧化反应	239	11.3.2 乙酰乙酸乙酯在有机合成中的 应用	288
9.5.5 羰基的还原	239	11.4 丙二酸二乙酯	289
9.5.6 康尼扎罗反应	241	11.5 其他活泼亚甲基化合物	290
9.5.7 柏琴反应	242	11.5.1 克内费纳格尔缩合反应	290
9.5.8 麦克尔加成	242	11.5.2 麦克尔加成反应	291
9.6 重要的醛和酮	243	小知识 二元羧酸酯的高聚物材料	291
9.7 醚的结构	243	习题	293
9.8 醚的化学性质	244	第 12 章 含氮化合物	295
9.8.1 加成反应	244	12.1 硝基化合物	295
9.8.2 狄尔斯-阿尔德反应	244	12.1.1 硝基化合物的构造、分类和 命名	295
9.8.3 氧化还原平衡	245	12.1.2 硝基化合物的制法	295
9.8.4 磺化反应	245	12.1.3 硝基化合物的物理性质	296
9.8.5 自由基捕捉剂	246	12.1.4 硝基化合物的光谱性质	296
小知识 混凝土减水剂	246	12.1.5 硝基化合物的化学性质	298
习题	248	12.2 胺	299
第 10 章 羧酸及其衍生物	252	12.2.1 胺的分类和命名	299
10.1 羧酸	252	12.2.2 胺的结构	301
10.1.1 羧酸的构造、分类和命名	252	12.2.3 胺的制法	302
10.1.2 羧酸的制法	253	12.2.4 胺的物理性质	303
10.1.3 羧酸的物理性质	254	12.2.5 胺的光谱性质	304
10.1.4 羧酸的光谱性质	255	12.2.6 胺的化学性质	305
10.1.5 羧酸的化学性质	257	12.2.7 季铵盐和季铵碱	310
10.1.6 重要的羧酸	260	12.3 重氮化合物和偶氮化合物	311
10.2 羧酸衍生物	262	12.3.1 芳香族伯胺的重氮化反应	312
10.2.1 羧酸衍生物的构造和命名	262	12.3.2 重氮盐的化学性质	312
10.2.2 羧酸衍生物的制法	263	12.3.3 偶氮化合物	315
10.2.3 羧酸衍生物的物理性质	265	12.3.4 碳烯	316
10.2.4 羧酸衍生物的光谱性质	266	12.4 脍	317
10.2.5 羧酸衍生物的化学性质	267	12.4.1 脍的构造和命名	317
10.2.6 蜡和油脂	272		

12.4.2 脲的性质	317	15.1.1 氨基酸的构造、分类和命名	360
12.4.3 丙烯腈	318	15.1.2 氨基酸的构型	362
12.5 重要的含氮化合物	318	15.1.3 氨基酸的制法	362
12.5.1 乙二胺	318	15.1.4 氨基酸的性质	363
12.5.2 己二胺	319	15.1.5 重要的氨基酸	365
12.5.3 苯胺	319	15.2 多肽	366
小知识 I 表面活性剂和相转移催化剂	319	15.2.1 多肽的分类和命名	366
小知识 II 黏合剂	320	15.2.2 多肽结构的测定	367
习题	321	15.2.3 多肽的合成	369
第 13 章 杂环化合物	324	15.3 蛋白质	370
13.1 杂环化合物的分类和命名	324	15.3.1 蛋白质的分子组成及其分类	370
13.1.1 音译命名法	324	15.3.2 蛋白质的结构	371
13.1.2 系统命名法	325	15.3.3 蛋白质的性质	372
13.2 五元杂环化合物	325	15.3.4 蛋白质的功能	373
13.2.1 呋喃、噻吩和吡咯的结构	326	15.4 核酸	374
13.2.2 呋喃、噻吩和吡咯的性质	327	15.4.1 核酸的组成和结构	374
13.2.3 糜醛的制法与应用	329	15.4.2 DNA 的结构及其功能	375
13.3 六元杂环化合物	331	15.4.3 RNA 的结构及其功能	376
13.3.1 吡啶	331	习题	377
13.3.2 嘧啶	333	第 16 章 元素有机化合物	378
13.4 生物碱	335	16.1 元素有机化合物的含义、分类和命名	378
13.4.1 生物碱的概念	335	16.1.1 元素有机化合物的含义和分类	378
13.4.2 生物碱的性质	336	16.1.2 元素有机化合物的命名	378
13.4.3 重要的生物碱	336	16.2 有机硅化合物	379
小知识 有机发光材料	337	16.2.1 硅的成键特征	379
习题	339	16.2.2 有机硅化合物的基本类型及反应	380
第 14 章 碳水化合物	341	16.2.3 有机硅烷偶联剂	383
14.1 单糖	341	16.3 有机磷化合物	385
14.1.1 葡萄糖的结构	342	16.3.1 有机磷化合物的制法	385
14.1.2 果糖的结构	346	16.3.2 有机磷化合物的性质	386
14.1.3 单糖的化学性质	347	16.3.3 有机磷的生化作用	388
14.1.4 重要的单糖及其衍生物	350	16.4 有机硫化合物	389
14.2 低聚糖	351	16.4.1 有机硫化合物的分类	389
14.2.1 蔗糖	351	16.4.2 有机硫化合物的制备	390
14.2.2 麦芽糖	352	16.4.3 有机硫化合物的性质	391
14.2.3 纤维二糖	352	16.5 有机钛化合物	394
14.2.4 乳糖	353	16.5.1 有机钛化合物的分类	394
14.3 多糖	353	16.5.2 原钛酸酯的制法和性质	395
14.3.1 淀粉	353	16.5.3 钛酸酯偶联剂	395
14.3.2 纤维素	355	习题	398
14.3.3 糖原	356	第 17 章 有机合成	400
小知识 I 环糊精	357	17.1 有机合成的意义	400
小知识 II 超分子化学	357	17.2 有机合成设计	400
习题	358	17.2.1 有机合成设计基础	400
第 15 章 氨基酸、蛋白质和核酸	360		
15.1 氨基酸	360		

17.2.2	基本碳骨架的建立	403
17.2.3	导向基的使用	405
17.2.4	保护基的使用	407
17.2.5	反应选择性的利用	407
17.2.6	立体化学的控制	408
17.2.7	运用逆合成法的有机合成设计 示例	409
17.3	绿色化学和有机合成	410
17.3.1	基本概念	410
17.3.2	绿色有机合成设计	412
习题		416
第18章 高分子化合物		418
18.1	高分子的基本概念	418
18.2	高分子化合物的分类	418
18.3	高分子化合物的命名	419
18.4	高分子化合物的特性	420
18.4.1	相对分子质量大、具有多分散性	420
18.4.2	复杂的分子链型	421
18.4.3	高分子链的柔顺性与良好的机械强度	421
18.4.4	良好的绝缘性能	421
习题		429
习题参考答案		431
附录 中英文对照词汇		477
参考文献		485
061	氨基酸	1.1.3.1
062	蛋白质	3.1.6.1
063	酶	3.1.6.1
064	核酸	3.1.6.1
065	核苷酸	3.1.6.1
066	脱氧核糖核酸	3.1.6.1
067	核糖核酸	3.1.6.1
068	单链DNA	3.1.6.1
069	双链DNA	3.1.6.1
070	单链RNA	3.1.6.1
071	双链RNA	3.1.6.1
072	核苷	3.1.6.1
073	核苷酸	3.1.6.1
074	核苷酸链	3.1.6.1
075	核苷酸单链	3.1.6.1
076	核苷酸双链	3.1.6.1
077	核苷酸三链	3.1.6.1
078	核苷酸四链	3.1.6.1
079	核苷酸五链	3.1.6.1
080	核苷酸六链	3.1.6.1
081	核苷酸七链	3.1.6.1
082	核苷酸八链	3.1.6.1
083	核苷酸九链	3.1.6.1
084	核苷酸十链	3.1.6.1
085	核苷酸十一链	3.1.6.1
086	核苷酸十二链	3.1.6.1
087	核苷酸十三链	3.1.6.1
088	核苷酸十四链	3.1.6.1
089	核苷酸十五链	3.1.6.1
090	核苷酸十六链	3.1.6.1
091	核苷酸十七链	3.1.6.1
092	核苷酸十八链	3.1.6.1
093	核苷酸十九链	3.1.6.1
094	核苷酸二十链	3.1.6.1
095	核苷酸二十一链	3.1.6.1
096	核苷酸二十二链	3.1.6.1
097	核苷酸二十三链	3.1.6.1
098	核苷酸二十四链	3.1.6.1
099	核苷酸二十五链	3.1.6.1
100	核苷酸二十六链	3.1.6.1
101	核苷酸二十七链	3.1.6.1
102	核苷酸二十八链	3.1.6.1
103	核苷酸二十九链	3.1.6.1
104	核苷酸三十链	3.1.6.1
105	核苷酸三十一链	3.1.6.1
106	核苷酸三十二链	3.1.6.1
107	核苷酸三十三链	3.1.6.1
108	核苷酸三十四链	3.1.6.1
109	核苷酸三十五链	3.1.6.1
110	核苷酸三十六链	3.1.6.1
111	核苷酸三十七链	3.1.6.1
112	核苷酸三十八链	3.1.6.1
113	核苷酸三十九链	3.1.6.1
114	核苷酸四十链	3.1.6.1
115	核苷酸四十一链	3.1.6.1
116	核苷酸四十二链	3.1.6.1
117	核苷酸四十三链	3.1.6.1
118	核苷酸四十四链	3.1.6.1
119	核苷酸四十五链	3.1.6.1
120	核苷酸四十六链	3.1.6.1
121	核苷酸四十七链	3.1.6.1
122	核苷酸四十八链	3.1.6.1
123	核苷酸四十九链	3.1.6.1
124	核苷酸五十链	3.1.6.1
125	核苷酸五十一链	3.1.6.1
126	核苷酸五十二链	3.1.6.1
127	核苷酸五十三链	3.1.6.1
128	核苷酸五十四链	3.1.6.1
129	核苷酸五十五链	3.1.6.1
130	核苷酸五十六链	3.1.6.1
131	核苷酸五十七链	3.1.6.1
132	核苷酸五十八链	3.1.6.1
133	核苷酸五十九链	3.1.6.1
134	核苷酸六十链	3.1.6.1
135	核苷酸六十一链	3.1.6.1
136	核苷酸六十二链	3.1.6.1
137	核苷酸六十三链	3.1.6.1
138	核苷酸六十四链	3.1.6.1
139	核苷酸六十五链	3.1.6.1
140	核苷酸六十六链	3.1.6.1
141	核苷酸六十七链	3.1.6.1
142	核苷酸六十八链	3.1.6.1
143	核苷酸六十九链	3.1.6.1
144	核苷酸七十链	3.1.6.1
145	核苷酸七十一链	3.1.6.1
146	核苷酸七十二链	3.1.6.1
147	核苷酸七十三链	3.1.6.1
148	核苷酸七十四链	3.1.6.1
149	核苷酸七十五链	3.1.6.1
150	核苷酸七十六链	3.1.6.1
151	核苷酸七十七链	3.1.6.1
152	核苷酸七十八链	3.1.6.1
153	核苷酸七十九链	3.1.6.1
154	核苷酸八十链	3.1.6.1
155	核苷酸八十一链	3.1.6.1
156	核苷酸八十二链	3.1.6.1
157	核苷酸八十三链	3.1.6.1
158	核苷酸八十四链	3.1.6.1
159	核苷酸八十五链	3.1.6.1
160	核苷酸八十六链	3.1.6.1
161	核苷酸八十七链	3.1.6.1
162	核苷酸八十八链	3.1.6.1
163	核苷酸八十九链	3.1.6.1
164	核苷酸九十链	3.1.6.1
165	核苷酸一百链	3.1.6.1
166	核苷酸一百零一链	3.1.6.1
167	核苷酸一百零二链	3.1.6.1
168	核苷酸一百零三链	3.1.6.1
169	核苷酸一百零四链	3.1.6.1
170	核苷酸一百零五链	3.1.6.1
171	核苷酸一百零六链	3.1.6.1
172	核苷酸一百零七链	3.1.6.1
173	核苷酸一百零八链	3.1.6.1
174	核苷酸一百零九链	3.1.6.1
175	核苷酸一百一十链	3.1.6.1
176	核苷酸一百一十一链	3.1.6.1
177	核苷酸一百一十二链	3.1.6.1
178	核苷酸一百一十三链	3.1.6.1
179	核苷酸一百一十四链	3.1.6.1
180	核苷酸一百一十五链	3.1.6.1
181	核苷酸一百一十六链	3.1.6.1
182	核苷酸一百一十七链	3.1.6.1
183	核苷酸一百一十八链	3.1.6.1
184	核苷酸一百一十九链	3.1.6.1
185	核苷酸一百二十链	3.1.6.1
186	核苷酸一百二十一链	3.1.6.1
187	核苷酸一百二十二链	3.1.6.1
188	核苷酸一百二十三链	3.1.6.1
189	核苷酸一百二十四链	3.1.6.1
190	核苷酸一百二十五链	3.1.6.1
191	核苷酸一百二十六链	3.1.6.1
192	核苷酸一百二十七链	3.1.6.1
193	核苷酸一百二十八链	3.1.6.1
194	核苷酸一百二十九链	3.1.6.1
195	核苷酸一百三十链	3.1.6.1
196	核苷酸一百三十一链	3.1.6.1
197	核苷酸一百三十二链	3.1.6.1
198	核苷酸一百三十三链	3.1.6.1
199	核苷酸一百三十四链	3.1.6.1
200	核苷酸一百三十五链	3.1.6.1
201	核苷酸一百三十六链	3.1.6.1
202	核苷酸一百三十七链	3.1.6.1
203	核苷酸一百三十八链	3.1.6.1
204	核苷酸一百三十九链	3.1.6.1
205	核苷酸一百四十链	3.1.6.1
206	核苷酸一百四十一链	3.1.6.1
207	核苷酸一百四十二链	3.1.6.1
208	核苷酸一百四十三链	3.1.6.1
209	核苷酸一百四十四链	3.1.6.1
210	核苷酸一百四十五链	3.1.6.1
211	核苷酸一百四十六链	3.1.6.1
212	核苷酸一百四十七链	3.1.6.1
213	核苷酸一百四十八链	3.1.6.1
214	核苷酸一百四十九链	3.1.6.1
215	核苷酸一百五十链	3.1.6.1
216	核苷酸一百五十一链	3.1.6.1
217	核苷酸一百五十二链	3.1.6.1
218	核苷酸一百五十三链	3.1.6.1
219	核苷酸一百五十四链	3.1.6.1
220	核苷酸一百五十五链	3.1.6.1
221	核苷酸一百五十六链	3.1.6.1
222	核苷酸一百五十七链	3.1.6.1
223	核苷酸一百五十八链	3.1.6.1
224	核苷酸一百五十九链	3.1.6.1
225	核苷酸一百六十链	3.1.6.1
226	核苷酸一百六十一链	3.1.6.1
227	核苷酸一百六十二链	3.1.6.1
228	核苷酸一百六十三链	3.1.6.1
229	核苷酸一百六十四链	3.1.6.1
230	核苷酸一百六十五链	3.1.6.1
231	核苷酸一百六十六链	3.1.6.1
232	核苷酸一百六十七链	3.1.6.1
233	核苷酸一百六十八链	3.1.6.1
234	核苷酸一百六十九链	3.1.6.1
235	核苷酸一百七十链	3.1.6.1
236	核苷酸一百七十一链	3.1.6.1
237	核苷酸一百七十二链	3.1.6.1
238	核苷酸一百七十三链	3.1.6.1
239	核苷酸一百七十四链	3.1.6.1
240	核苷酸一百七十五链	3.1.6.1
241	核苷酸一百七十六链	3.1.6.1
242	核苷酸一百七十七链	3.1.6.1
243	核苷酸一百七十八链	3.1.6.1
244	核苷酸一百七十九链	3.1.6.1
245	核苷酸一百八十链	3.1.6.1
246	核苷酸一百八十一链	3.1.6.1
247	核苷酸一百八十二链	3.1.6.1
248	核苷酸一百八十三链	3.1.6.1
249	核苷酸一百八十四链	3.1.6.1
250	核苷酸一百八十五链	3.1.6.1
251	核苷酸一百八十六链	3.1.6.1
252	核苷酸一百八十七链	3.1.6.1
253	核苷酸一百八十八链	3.1.6.1
254	核苷酸一百八十九链	3.1.6.1
255	核苷酸一百九十链	3.1.6.1
256	核苷酸一百九十一链	3.1.6.1
257	核苷酸一百九十二链	3.1.6.1
258	核苷酸一百九十三链	3.1.6.1
259	核苷酸一百九十四链	3.1.6.1
260	核苷酸一百九十五链	3.1.6.1
261	核苷酸一百九十六链	3.1.6.1
262	核苷酸一百九十七链	3.1.6.1
263	核苷酸一百九十八链	3.1.6.1
264	核苷酸一百九十九链	3.1.6.1
265	核苷酸二百链	3.1.6.1
266	核苷酸二百零一链	3.1.6.1
267	核苷酸二百零二链	3.1.6.1
268	核苷酸二百零三链	3.1.6.1
269	核苷酸二百零四链	3.1.6.1
270	核苷酸二百零五链	3.1.6.1
271	核苷酸二百零六链	3.1.6.1
272	核苷酸二百零七链	3.1.6.1
273	核苷酸二百零八链	3.1.6.1
274	核苷酸二百零九链	3.1.6.1
275	核苷酸二百一十链	3.1.6.1
276	核苷酸二百一十一链	3.1.6.1
277	核苷酸二百一十二链	3.1.6.1
278	核苷酸二百一十三链	3.1.6.1
279	核苷酸二百一十四链	3.1.6.1
280	核苷酸二百一十五链	3.1.6.1
281	核苷酸二百一十六链	3.1.6.1
282	核苷酸二百一十七链	3.1.6.1
283	核苷酸二百一十八链	3.1.6.1
284	核苷酸二百一十九链	3.1.6.1
285	核苷酸二百二十链	3.1.6.1
286	核苷酸二百二十一链	3.1.6.1
287	核苷酸二百二十二链	3.1.6.1
288	核苷酸二百二十三链	3.1.6.1
289	核苷酸二百二十四链	3.1.6.1
290	核苷酸二百二十五链	3.1.6.1
291	核苷酸二百二十六链	3.1.6.1
292	核苷酸二百二十七链	3.1.6.1
293	核苷酸二百二十八链	3.1.6.1
294	核苷酸二百二十九链	3.1.6.1
295	核苷酸二百三十链	3.1.6.1
296	核苷酸二百三十一链	3.1.6.1
297	核苷酸二百三十二链	3.1.6.1
298	核苷酸二百三十三链	3.1.6.1
299	核苷酸二百三十四链	3.1.6.1
300	核苷酸二百三十五链	3.1.6.1
301	核苷酸二百三十六链	3.1.6.1
302	核苷酸二百三十七链	3.1.6.1
303	核苷酸二百三十八链	3.1.6.1
304	核苷酸二百三十九链	3.1.6.1
305	核苷酸二百四十链	3.1.6.1
306	核苷酸二百四十一链	3.1.6.1
307	核苷酸二百四十二链	3.1.6.1
308	核苷酸二百四十三链	3.1.6.1
309	核苷酸二百四十四链	3.1.6.1
310	核苷酸二百四十五链	3.1.6.1
311	核苷酸二百四十六链	3.1.6.1
312	核苷酸二百四十七链	3.1.6.1
313	核苷酸二百四十八链	3.1.6.1
314	核苷酸二百四十九链	3.1.6.1
315	核苷酸二百五十链	3.1.6.1
316	核苷酸二百五十一链	3.1.6.1
317	核苷酸二百五十二链	3.1.6.1
318	核苷酸二百五十三链	3.1.6.1
319	核苷酸二百五十四链	3.1.6.1
320	核苷酸二百五十五链	3.1.6.1
321	核苷酸二百五十六链	3.1.6.1
322	核苷酸二百五十七链	3.1.6.1
323	核苷酸二百五十八链	3.1.6.1
324	核苷酸二百五十九链	3.1.6.1
325	核苷酸二百六十链	3.1.6.1
326	核苷酸二百六十一链	3.1.6.1
327	核苷酸二百六十二链	3.1.6.1
328	核苷酸二百六十三链	3.1.6.1
329	核苷酸二百六十四链	3.1.6.1
330	核苷酸二百六十五链	3.1.6.1
331	核苷酸二百六十六链	3.1.6.1
332	核苷酸二百六十七链	3.1.6.1
333	核苷酸二百六十八链	3.1.6.1
334	核苷酸二百六十九链	3.1.6.1
335	核苷酸二百七十链	3.1.6.1
336	核苷酸二百七十一链	3.1.6.1
337	核苷酸二百七十二链	3.1.6.1
338	核苷酸二百七十三链	3.1.6.1
339	核苷酸二百七十四链	3.1.6.1
340	核苷酸二百七十五链	3.1.6.1
341	核苷酸二百七十六链	3.1.6.1
342	核苷酸二百七十七链	3.1.6.1
343	核苷酸二百七十八链	3.1.6.1
344	核苷酸二百七十九链	3.1.6.1
345	核苷酸二百八十链	3.1.6.1
346	核苷酸二百八十一链	3.1.6.1
347	核苷酸二百八十二链	3.1.6.1
348	核苷酸二百八十三链	3.1.6.1
349	核苷酸二百八十四链	3.1.6.1
350	核苷酸二百八十五链	3.1.6.1
351	核苷酸二百八十六链	3.1.6.1
352	核苷酸二百八十七链	3.1.6.1
353	核苷酸二百八十八链	3.1.6.1
354	核苷酸二百八十九链	3.1.6.1
355	核苷酸二百九十链	3.1.6.1
356	核苷酸二百九十一链	3.1.6.1
357	核苷酸二百九十二链	3.1.6.1
358	核苷酸二百九十三链	3.1.6.1
359	核苷酸二百九十四链	3.1.6.1
360	核苷酸二百九十五链	3.1.6.1
361	核苷酸二百九十六链	3.1.6.1
362	核苷酸二百九十七链	3.1.6.1
363	核苷酸二百九十八链	3.1.6.1
364	核苷酸二百九十九链	3.1.6.1
365	核苷酸三百链	3.1.6.1
366	核苷酸三百零一链	3.1.6.1
367	核苷酸三百零二链	3.1.6.1
368	核苷酸三百零三链	3.1.6.1
369	核苷酸三百零四链	3.1.6.1
370	核苷酸三百零五链	3.1.6.1
371	核苷酸三百零六链	3.1.6.1
372	核苷酸三百零七链	3.1.6.1
373	核苷酸三百零八链	3.1.6.1
374	核苷酸三百零九链	3.1.6.1
375	核苷酸三百一十链	3.1.6.1
376	核苷酸三百一十一链	3.1.6.1
377	核苷酸三百一十二链	3.1.6.1
378	核苷酸三百一十三链	3.1.6.1
379	核苷酸三百一十四链	3.1.6.1
380	核苷酸三百一十五链	3.1.6.1
381	核苷酸三百一十六链	3.1.6.1
382	核苷酸三百一十七链	3.1.6.1
383	核苷酸三百一十八链	3.1.6.1
384	核苷酸三百一十九链	3.1.6.1
385	核苷酸三百二十链	3.1.6.1
386	核苷酸三百二十一链	3.1.6.1
387	核苷酸三百二十二链	3.1.6.1
388	核苷酸三百二十三链	3.1.6.1
389		

第1章 绪论

1.1 有机化学的研究对象

有机化学是化学学科的一个重要分支，它的研究对象是有机化合物（简称有机物）。人类使用有机物已有漫长的历史，但是直到18世纪末才从动、植物中取得一系列较纯的有机物，进行较为系统的研究，并且人工合成出了一系列的有机物。通过近200年的努力，有机化学的发展取得了辉煌的成就。迄今已知有机物约1800多万种，人们把从生物体中得到的有机物与人工合成的有机物统称为有机物。

什么叫有机物呢？化学家在研究了大量的有机物之后，发现这些化合物在组成上有一个共同特点，它们都含有碳，多数含有氢，还有一些有机物含有氧、氮、硫、磷、卤素和金属等。所以化学家把有机物定义为碳化合物或碳氢化合物及其衍生物。所谓衍生物是一种化合物分子中的原子或原子团，直接或间接被其他原子或原子团所取代而衍生出来的产物。

因此，有机化学是研究碳化合物的化学，也可以说是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。

众所周知，无机物如碳酸、氢氰酸等都含有碳和氢，它们的盐也都含有碳，因此难于把有机物和无机物截然分开。

1.2 有机化合物的特点

与典型的无机化合物相比，有机化合物在结构上和性质上都有明显的特点。

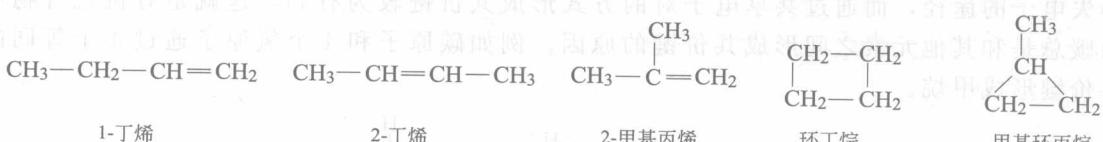
1.2.1 结构上的特点

有机化合物结构上有两大特点：一是以共价键相结合；二是同分异构现象普遍存在。

有机化合物中以共享电子对成键的碳原子，它既可以和其他元素相结合，而且碳原子之间也很容易互相结合成或长或短的碳链；碳原子之间可以以单键、双键或叁键相连接，也可以连接成直链或环状。人们还发现许多具有相同分子式的有机物，它们的性质却有很大的差异，深入研究才知道是因为它们分子结构不同，这种同分异构现象在有机化合物中是普遍存在的。例如，分子式 C_2H_6O 可以代表乙醇和甲醚。它们互为同分异构体。



又如， C_4H_8 可以代表下列五种不同的化合物，它们也互为同分异构体。



显然，一个有机化合物的碳原子数和原子种类愈多，同分异构体数目也愈多，例如，分子式为 $C_{15}H_{32}$ 的化合物，同分异构体数多达4347个。可见，同分异构现象的存在是有机化合物结构复杂、种类繁多的主要原因。

1.2.2 性质上的特点

与无机化合物相比，有机化合物在性质上具有如下明显的特点。

1.2.2.1 熔点较低，热稳定性差，容易燃烧

有机化合物在室温下常为气体、液体或低熔点的固体。一般固体有机物的熔点不超过400℃，而无机化合物的熔点一般都较高。有机物一般对热不稳定，有的在常温下稳定，高温下却会发生分解。

有机化合物都含有碳，大多数含有氢，所以容易燃烧，有不少有机物在空气中会逐渐氧化或变质；而无机物一般不易燃烧，在空气中都是稳定的。

1.2.2.2 难溶于水，易溶于有机溶剂

水是一种极性很强、介电常数很大的液体，根据“相似相溶”原理，水对极性强的物质是很好的溶剂。有机化合物一般极性较小或是非极性的，所以有机化合物大多难溶于水，而易溶于非极性或极性小的有机溶剂如苯、乙醚、丙酮、氯仿等。

1.2.2.3 反应速率较慢，副反应较多

有机化合物的反应速率较慢，往往需要几个小时、甚至几十个小时才能完成。为了加快反应，通常需要加热或加催化剂，有时还需加压。而无机物的反应往往是迅速、瞬间完成的。

此外，有机化合物分子是由多个原子结合而成的复杂分子，当它和一种试剂发生反应时，分子的各部分可能都受到影响，而不只局限于某一个特定部位。因此除主反应外，常伴随有不同的副反应，得到的产物往往是混合物，必须进行分离提纯才能得到纯净的产物。

必须指出的是，上述有机化合物的共同性质是指大多数有机化合物而言，不是绝对的。个别有机物如四氯化碳不但不易燃烧，而且曾经用来灭火；当有机化合物分子中含有能够与水形成氢键的羟基、羧基、氨基和磺酸基时，也能溶于水，例如酒精和糖都易溶于水；三硝基甲苯、苦味酸也能以爆炸的速度进行反应。

1.3 有机化合物中碳的价态和共价键的性质

1.3.1 有机化合物中碳的价态

在有机化合物中碳起着骨架的作用，下面简要介绍价键理论和分子轨道理论对碳的价态的描述。

1.3.1.1 价键理论

处于周期表中第ⅣA族的碳元素有4个价电子，需要得到4个电子才能形成稳定的八隅体。但是在得到第1个电子后，碳原子变成带1个负电荷，若想获得第2个电子，就会受到电荷的排斥而需要较大的能量，因此生成C⁴⁻是很困难的；反之，失去外层4个电子形成C⁴⁺同样也很困难，因为每个离去的电子必须克服碳正离子的引力。因此不通过得失电子的途径，而通过共享电子对的方式形成共价键较为有利，这就是有机化合物中的碳总是和其他元素之间形成共价键的原因。例如碳原子和4个氢原子通过4个等同的共价键形成甲烷。



碳原子在基态时核外电子排布是1s²2s²2p²，有2个未配对的p电子，似乎只能形成2价，

这与有机物中碳通常显 4 价不符。为了使碳原子的电子结构与它显示的价态相一致，因而引进激发态的概念，碳的一个 2s 电子激发到 2p 轨道上，从而使激发态的碳原子有 4 个未成对电子，显示出 4 价。但是由于其价电子的状态不同（1 个 2s 电子，3 个 2p 电子），所生成的键也应有区别，而实验证明碳的 4 价是等同的。为了解释这一矛盾，鲍林（L. Pauling）提出了原子轨道杂化理论，即 s 轨道和 p 轨道“混杂”形成新的杂化轨道。如图 1-1 所示。

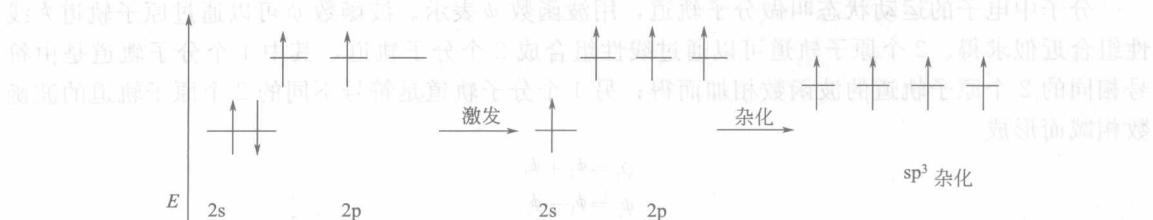


图 1-1 碳原子 2s 电子的激发和 sp^3 杂化

在反应过程中，碳原子可以不同的杂化方式形成三种杂化轨道。

① sp^3 杂化 1 个 2s 轨道和 3 个 2p 轨道形成 4 个 sp^3 杂化轨道；每个杂化轨道相当于 $\frac{1}{4}s$ 成分和 $\frac{3}{4}p$ 成分；这些杂化轨道分别指向正四面体的 4 个顶点，轨道之间的夹角为 $109^\circ 28'$ ，如图 1-2 所示。

② sp^2 杂化 1 个 2s 轨道和 2 个 2p 轨道杂化形成 3 个 sp^2 杂化轨道；每个杂化轨道相当于 $\frac{1}{3}s$ 成分和 $\frac{2}{3}p$ 成分；这些轨道全部分布在一个平面上，轨道之间的夹角为 120° ，未杂化的 2p 轨道垂直于 sp^2 杂化轨道平面，如图 1-3 所示。

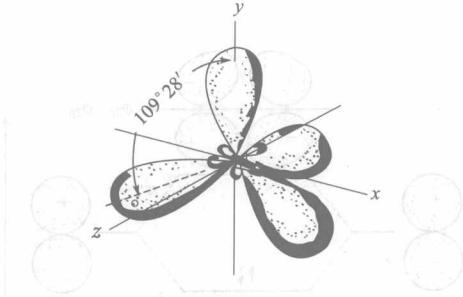


图 1-2 碳原子的 sp^3 杂化轨道

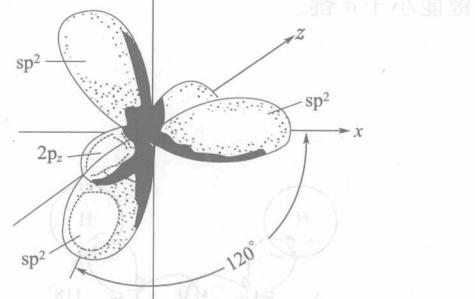


图 1-3 碳原子的 sp^2 杂化轨道

③ sp 杂化 1 个 2s 轨道和 1 个 2p 轨道杂化形成 2 个 sp 杂化轨道；每个杂化轨道相当于 $\frac{1}{2}s$ 成分和 $\frac{1}{2}p$ 成分；它们分别处于从原子核出发的一条直线的相反方向上，轨道之间的夹角为 180° ，两个未杂化的 2p 轨道分别处于相互垂直的平面上，如图 1-4 所示。

现代价键理论包含原子轨道重叠、轨道杂化以及电负性等概念，能解释共价键的方向性和饱和性等问题，对于现代化学的发展作出了重要贡献。有机化合物中各种类型的共价

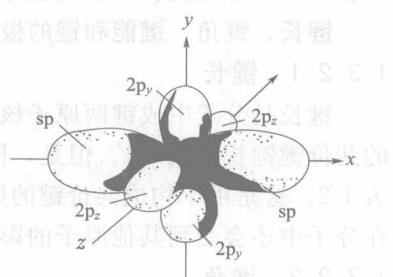


图 1-4 碳原子的 sp 杂化轨道

键将在以后的有关章节中分别讨论。

1.3.1.2 分子轨道理论

按照分子轨道理论，原子形成分子后，电子不再属于原子轨道，而是在一定的分子轨道中运动；价电子不再定域在个别原子之内，而是在整个分子中运动，并可以按原子中电子分布的原则（能量最低原理、泡利原理和洪特规则）来处理分子中的电子分布状态。

分子中电子的运动状态叫做分子轨道，用波函数 ψ 表示。波函数 ψ 可以通过原子轨道 ϕ 线性组合近似求得。2个原子轨道可以通过线性组合成2个分子轨道，其中1个分子轨道是由符号相同的2个原子轨道的波函数相加而得；另1个分子轨道是符号不同的2个原子轨道的波函数相减而形成。

$$\psi_1 = \phi_1 + \phi_2$$

$$\psi_2 = \phi_1 - \phi_2$$

ψ_1 中2个原子核之间的波函数增大，电子云密度也增大，能量较原来2个原子轨道的能量低，称为成键轨道。 ψ_2 中2个原子核之间的波函数减少，电子云密度也减少，能量比原来2个原子轨道的能量高，称作反键轨道。因此，电子填入分子轨道时首先填入成键轨道，1个分子轨道中可以填入2个自旋方向相反的电子。例如乙烯分子中，所有原子都共平面，2个碳原子以 sp^2 杂化轨道相互重叠，并以 sp^2 杂化轨道分别与4个氢原子的1s轨道相重叠，生成5个 σ 键：1个C—C键和4个C—H键，如图1-5所示。

在2个碳原子上各剩下1个2p轨道，它们组合成2个分子轨道：成键轨道 π 和反键轨道 π^* 。成键轨道的电子云分布在XY平面的上下，反键轨道的电子云在2个原子核之间有1个节面，如图1-6所示。在基态时，2个电子都在成键轨道上，这样生成的键叫做 π 键。 π 键的键能小于 σ 键。

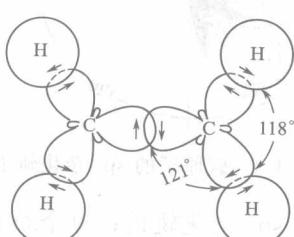


图1-5 乙烯分子中的 σ 键

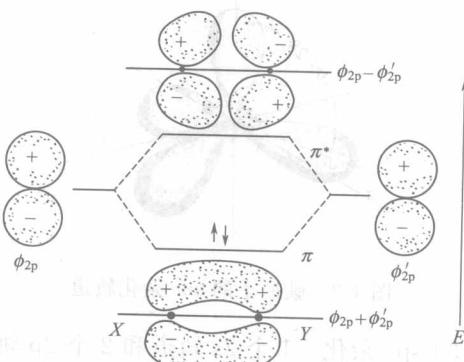


图1-6 乙烯分子中的 π 键能级

1.3.2 有机化合物中共价键的性质

键长、键角、键能和键的极性是表征共价键性质的物理量。

1.3.2.1 键长

键长是分子中成键两原子核之间的距离，键长单位为nm (10^{-7} cm)。有机化合物中常见的共价键键长见表1-1。但是，同一类型的共价键在不同的化合物中也会稍有差别，见表1-2。这是由于构成共价键的原子可采用不同的原子轨道或杂化轨道成键，而且成键的原子在分子中还会受到其他原子的影响。

1.3.2.2 键角

键角是指分子中两个共价键之间的夹角，例如：

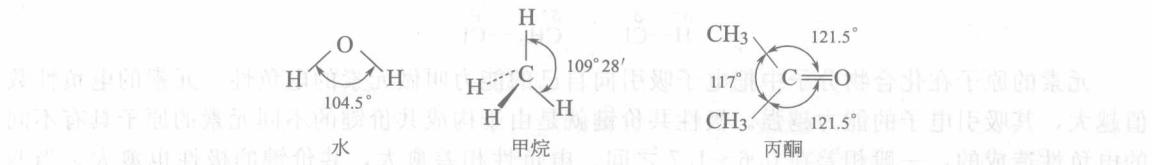


表 1-1 有机化合物中常见的共价键的键长与键能

共价键	键长/nm	键能/(kJ/mol)	共价键	键长/nm	键能/(kJ/mol)
C—H	0.109	415.3	C—O	0.143	359.8
C—F	0.141	485.3	C=O	0.122	736.4(醛)
C—Cl	0.177	338.9	C—S	0.182	748.9(酮)
C—Br	0.191	284.5	C—N	0.147	272.0
C—I	0.213	213.4	C=N	0.130	304.6
C—C	0.154	347.3	C≡N	0.116	615
C=C	0.134	610.9	O—H	0.096	889.5
C≡C	0.120	836.8	N—N	0.103	462.8
					390.8

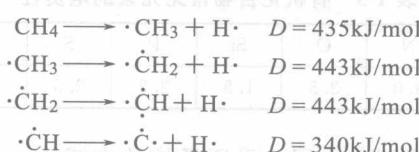
表 1-2 不同化合物中的 C—C 键长 (箭头所指)

键类型	化 合 物	键长/nm	键类型	化 合 物	键长/nm
sp^3-sp^3	$\text{H}_3\text{C}\downarrow\text{CH}_3$	0.154	sp^3-sp	$\text{H}_3\text{C}\downarrow\text{C}\equiv\text{CH}$	0.146
sp^3-sp^2	$\text{H}_3\text{C}\downarrow\text{CH}=\text{CH}_2$	0.150	sp^2-sp	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}\downarrow\text{C}\equiv\text{CH}$	0.143
sp^2-sp^2	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}\downarrow\text{CH}=\text{CH}_2$	0.148	$\text{sp}-\text{sp}$	$\text{HC}\equiv\text{C}\downarrow\text{C}\equiv\text{CH}$	0.138

甲烷分子中 $\angle \text{HCH}$ 的键角为 $109^{\circ}28'$, 但在其他烷烃的分子中, 由于碳原子所连接的原子或原子团的相互影响, 键角也稍有变化。如丙烷分子中的 $\angle \text{CCC}$ 的键角不是 $109^{\circ}28'$, 而是 112° 。

1.3.2.3 键能

在形成共价键的过程中体系所释放出的能量, 或共价键断裂过程中体系所吸收的能量称为键能, 单位为 kJ/mol, 有机化合物中常见的共价键键能参见表 1-1。对双原子分子来说, 键能也就是键的离解能。但是, 多原子分子的键能与键的离解能并不完全一致。例如甲烷分子中离解第 1 个~第 4 个 C—H 键的离解能分别如下。



这四个 C—H 键的平均键能为 415 kJ/mol 。一般来说, 有机物的键能愈小, 键就愈活泼而容易断裂; 反之, 键能愈大键就愈稳定。

1.3.2.4 键的极性和诱导效应

(1) 键的极性

当成键的两个原子相同时, 其电子云对称分布于两个原子之间, 这种键叫做非极性共价键。例如氢分子中的 H—H 键, 乙烷分子中的 C—C 键。当成键的两个原子不同时, 电子云则靠近其中电负性较强的原子, 使它带部分负电荷 (用 δ^- 表示), 而电负性较弱的原子则带部分正电荷 (用 δ^+ 表示), 这种键叫做极性共价键。例如:



元素的原子在化合物分子中把电子吸引向自己的能力叫做元素的电负性。元素的电负性数值越大，其吸引电子的能力越强。极性共价键就是由于构成共价键的不同元素的原子具有不同的电负性造成的，一般相差在 0.6~1.7 之间。电负性相差愈大，共价键的极性也愈大。当两种元素的电负性相差很大（1.7 以上）时，便以带正、负电荷的形式，通过静电引力而形成离子键。

共价键的极性大小主要取决于成键两原子电负性值之差，与外界条件无关，是本身的属性。共价键的极性由电偶极矩 μ 来度量，电偶极矩是正、负电荷中心的距离 d （单位为米，m）和正、负电荷中心之一所带电荷 q （单位为库仑，C）的乘积。

$$\mu = qd$$

电偶极矩的单位为库仑·米（C·m）。电偶极矩越大，键的极性也越大。电偶极矩是一个矢量，具有方向性，通常规定其方向由正到负，用箭头（→）表示，写在键的旁边。在双原子分子中，键的电偶极矩就是分子的电偶极矩；但对于多原子分子，分子的电偶极矩是由各共价键的电偶极矩的矢量和决定的。也就是说，多原子分子的极性不只决定于键的极性，也决定于各键在空间分布的方向，决定于分子的形状。例如四氯化碳分子中，C—Cl 键是极性键，但由于分子呈正四面体，4 个 C—Cl 键对称地分布于碳原子周围，各键的极性正好抵消，故四氯化碳是非极性分子， $\mu=0$ 。在氯甲烷分子中，由于 C—Cl 键的极性没有被抵消，所以氯甲烷是极性分子， $\mu=6.20 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ ，如图 1-7 所示。

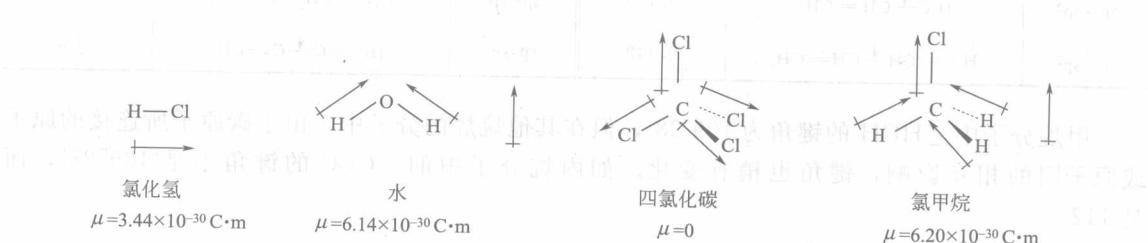


图 1-7 某些分子的电偶极矩

键的极性影响化学反应活性，分子的极性还影响化合物的熔点、沸点和溶解度等性质。表 1-3 列出了一些元素的电负性。

表 1-3 有机化合物常见元素的电负性

元素	H	C	N	O	Si	P	S	F	Cl	Br	I
电负性	2.2	2.5	3.0	3.5	1.8	2.2	2.5	4.0	3.0	2.9	2.6

对于杂化轨道，由于 s 电子层在内层，受原子核的束缚比 p 轨道大，所以在杂化轨道中 s 成分越多，轨道的电负性越大。 sp 、 sp^2 和 sp^3 杂化轨道中 s 成分分别占 50%、33% 和 25%，因此，杂化轨道的电负性大小具有以下结果：

$$s > sp > sp^2 > sp^3 > p$$

(2) 诱导效应

在研究有机化合物结构和性质时，考虑原子间的相互影响是十分重要的。当具有不同电负性的原子间成键时，分子中的电子云将朝着电负性较大的原子偏移（用“→”表示），这种作用不仅影响其直接相连的共价键的极性，而且还沿着分子链传递，影响到非直接相连的部分。由于这种电子云的移动是微小的，因此所产生的部分电荷用 δ^+ 或 δ^- 表示，更小的正电荷