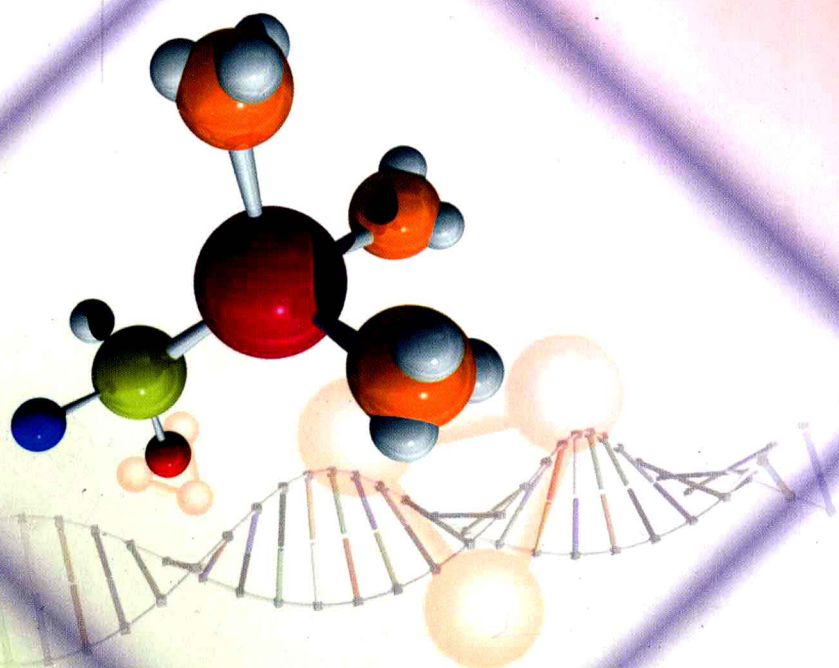


全国高等农林院校“十一五”规划教材  
全国高等农林院校基础类课程教材

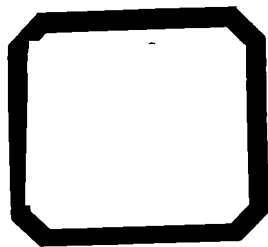
# 有机化学

第2版

张金桐 主编



中国林业出版社



高等农林院校“十一五”规划教材  
高等农林院校基础类课程教材

# 有机化学

第2版

张金桐 主编

中国林业出版社

## 图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学/张金桐主编. -2 版. —北京: 中国林业出版社, 2011. 3  
全国高等农林院校“十一五”规划教材 全国高等农林院校基础类课程教材  
ISBN 978-7-5038-6104-8

I. ①有… II. ①张… III. ①有机化学-高等学校-教材 IV. ①062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 033284 号

出版: 中国林业出版社 (100009 北京西城区德胜门内大街 7 号)

E-mail: forestbook@163.com 电话: 010-83222880

网址: <http://lycb.forestry.gov.cn>

发行: 中国林业出版社

印刷: 北京北林印刷厂

版次: 2004 年 7 月第 1 版 (共印 2 次)

2011 年 3 月第 2 版

印次: 2011 年 3 月第 3 次

开本: 787mm × 1092mm 1/16

印张: 22.25

字数: 540 千字

印数: 1~5 000 册

定价: 30.00 元

# 第1版前言

本教材是根据“面向21世纪课程教材”有机化学教学研讨会制定的“有机化学教学大纲”，以适应“面向21世纪高等农林院校有机化学课程体系和教学改革方案”的要求，参照已经多年使用的、由山西农业大学董雍年、丁起盛和康俊卿三位教授编写出版的《有机化学》（中国林业出版社，2001）一书，结合作者多年的教学经验和全国高等农业院校教学内容和课程体系改革的研究成果编写的。全书共十七章。可作为高等院校农、林、牧、水产等专业本科生的教材，也可供高等院校其他相关专业使用。

本教材吸取了近年来国内外教材的特点，以培养学生的科学思维能力，分析问题、解决问题和创新能力为目标，着力拓宽知识面，反映有机化学领域的最新技术和最新进展，以适应迅速发展的高等教育的需要。在编写过程中，考虑当前农林院校的教学实际和各学科发展的现状，本教材以有机化合物的结构和性质为主线，对各类化合物的物理化学性质及应用进行阐述，加强了有机化学基本理论、基本知识和基本技能的教学和训练，在重点介绍价键理论、电子效应的同时，适当地介绍了分子轨道理论。主要反应历程穿插结合在各类化合物化学反应中加以介绍。对构象和顺反异构等内容提前安排，以利于学生尽早树立有机化合物立体概念，较深入地理解有机化合物的结构、性质和反应历程内在联系。为体现生物学科的特点和后续课程的衔接，适当增加了碳水化合物、脂肪、蛋白质和核酸及次生物质的比重。有关波谱的基本知识、高分子化合物都另设专章介绍，以拓宽学生知识面，适应不同专业的需要（注有\*号的内容可作为选读内容）。

本教材在内容的选编和安排上注意了教材的系统性、科学性和完整性，由浅入深、循序渐进，注意联系农业科学实际，在叙述上力求深入浅出，在文字上力求通俗易懂，便于自学。每章除有综合性习题外，还附有适量的针对各章节重点和难点的思考题，以利于学生及时复习和巩固所学知识。

本教材由山西农业大学联合山西大同大学、山西师范大学及临汾学院共同编写，由张金桐任主编，李进民、董胜利任副主编，丁起盛任主审。由张金桐（第一、二章）、陈红兵（第三、十一章）、刘涌洲（第四、十章）、陈克民（第五章）、李锐（第六章）、古玲（第七章）、赵晋忠（第八、十七章）、贾俊仙（第九、十六章）、裴宝弟（第十二章）、李进民（第十三章）、董胜利（第十四章）和冀满祥（第十五章）执笔编写。全书由张金桐教授和丁起盛教授统一整理定稿。

在编写过程中，承蒙有关兄弟院校各级领导大力支持和参编者的紧密配合，特别是山西农业大学教务处和中国林业出版社为本书的问世做了大量工作。谨在此一并表示衷心感谢。

由于编者水平有限，书中错误和疏漏之处在所难免，恳请同行和读者批评指正。

编者

2004年5月1日

于山西太谷

## 第2版前言

本教材缘于山西农业大学董雍年、丁起盛和康俊卿三位教授编写出版的《有机化学》(中国林业出版社, 2001)一书, 根据“面向21世纪课程教材”有机化学教学研讨会制订的“有机化学教学大纲”, 结合多年的教学经验和课程体系改革的研究成果, 由张金桐教授主编出版了《有机化学》第1版(2004年)。本教材自第1版出版以来, 已经7年了, 深受使用过本书的高等农林院校的大学生、研究生以及相关学科工作者的欢迎, 为适应高等教育和现代科学的发展, 决定再版。

再版与第1版比较, 编写的体例没有变化, 编写的重点仍然是从加强基础的观点出发, 以培养学生的科学思维能力, 分析问题、解决问题和创新能力为目标, 着力拓宽知识面, 以适应当前农林院校各学科以及新增学科发展的需要。再版书的特点就是根据结构与功能统一对重点章节进行编排, 比如芳香烃的结构及其结构如何决定芳香烃在亲电取代反应中的行为作为第四章的主题。相继的几章介绍官能团的内容, 并按照芳香烃的安排加以叙述: 命名、结构、反应和其他应用。由于对结构和反应的侧重, 在介绍重要反应时结合反应机理, 使两者有机的统一起来, 有利于学生理解和记忆。

本教材第1版出版以后, 我们收到一些宝贵的建议, 在再版编写过程中, 尽可能采纳这些意见, 修改相应的错误和缺点, 为此谨向有关同志表示衷心感谢。同时为使本教材更加适应于农林院校, 参加编写的院校和编写作者进行了调整。

再版由山西农业大学联合山西大同大学、青岛农业大学和江西农业大学共同编写。主编: 张金桐; 副主编: 李进民, 赵晋忠; 参编: 张金桐(第一、二章)、陈红兵(第三、十一章)、张建刚(第四章)、陈金珠(第五章)、李锐(第六章)、徐鲁斌(第七章)、赵晋忠(第八、十七章)、贾俊仙(第九、十六章)、刘涌洲(十章)、李咏玲(第十二章)、李进民(第十三章)、王世飞(第十四章)和武鑫(第十五章)。在编写过程中, 承蒙有关兄弟院校各级领导大力支持和参编者的紧密配合, 特别是山西农业大学教务处和中国林业出版社为本书做了大量工作, 谨在此一并表示感谢。本版可能仍难免有错误之处, 恳请同行和读者批评指正。

编者

2011年2月

于山西太原

# 目 录

<b>第一章 绪 论</b> .....	(1)
<b>第一节 有机化合物和有机化学</b> .....	(1)
一、有机化学的发展, 有机化合物的定义 .....	(1)
二、有机化合物的特点 .....	(1)
<b>第二节 共价键</b> .....	(2)
一、共价键的量子力学基础 .....	(2)
二、碳原子的杂化轨道 .....	(3)
三、共价键的键型 .....	(4)
四、共价键的属性 .....	(5)
<b>第三节 有机化合物的分类</b> .....	(6)
一、按碳路分类 .....	(7)
二、按官能团分类 .....	(7)
<b>第四节 有机化合物的酸碱概念</b> .....	(8)
<b>第五节 研究有机化合物的一般程序和方法</b> .....	(9)
<b>第六节 有机化学与农业科学的关系</b> .....	(10)
习题一 .....	(11)
<b>第二章 饱和烃</b> .....	(12)
<b>第一节 烷 烃</b> .....	(12)
一、烷烃的同分异构和命名 .....	(12)
二、烷烃的物理性质 .....	(17)
三、烷烃的化学性质 .....	(18)
四、烷烃卤代反应的历程 .....	(19)
五、天然烷烃 .....	(20)
<b>第二节 环烷烃</b> .....	(21)
一、环烷烃的同分异构 .....	(21)
二、环烷烃的物理性质 .....	(26)
三、环烷烃的化学性质 .....	(26)
习题二 .....	(28)
<b>第三章 不饱和烃</b> .....	(29)
<b>第一节 烯烃和炔烃</b> .....	(29)
一、烯烃和炔烃的同分异构现象及命名 .....	(29)
二、烯烃和炔烃的物理性质 .....	(32)
三、烯烃和炔烃的化学性质 .....	(32)
<b>第二节 共轭二烯烃</b> .....	(40)

一、概 述 .....	(40)
二、共轭二烯烃的结构和共轭效应 .....	(41)
习题三 .....	(45)
<b>第四章 芳香烃 .....</b>	<b>(48)</b>
<b>第一节 单环芳烃 .....</b>	<b>(48)</b>
一、单环芳烃的异构和命名 .....	(48)
二、苯的结构 .....	(49)
三、苯及其同系物的物理性质 .....	(51)
四、苯及其同系物的化学性质 .....	(52)
五、苯环亲电取代反应的定位效应 .....	(56)
<b>第二节 稠环芳烃 .....</b>	<b>(60)</b>
一、萘 .....	(60)
二、蒽和菲 .....	(62)
三、其他稠环芳烃 .....	(63)
<b>第三节 非苯环芳烃 .....</b>	<b>(64)</b>
一、休克尔规则 .....	(64)
二、非苯环芳烃 .....	(64)
习题四 .....	(65)
<b>第五章 卤代烃 .....</b>	<b>(67)</b>
一、卤代烃概述 .....	(67)
二、卤代烃的物理性质 .....	(68)
三、卤代烷烃的化学性质 .....	(69)
四、亲核取代反应历程 .....	(71)
五、消除反应历程 .....	(73)
六、卤代烯烃和卤代芳烃 .....	(75)
七、重要的卤代烃 .....	(77)
习题五 .....	(78)
<b>第六章 醇、酚、醚 .....</b>	<b>(80)</b>
<b>第一节 醇 .....</b>	<b>(80)</b>
一、概 述 .....	(80)
二、醇的物理性质 .....	(82)
三、醇的化学性质 .....	(84)
四、重要代表物 .....	(89)
<b>第二节 酚 .....</b>	<b>(91)</b>
一、概 述 .....	(91)
二、酚的物理性质 .....	(92)
三、酚的化学性质 .....	(94)
四、重要化合物 .....	(97)
<b>第三节 醚 .....</b>	<b>(98)</b>

一、概 述	(98)
二、醚的物理性质	(99)
三、醚的化学性质	(100)
四、重要代表物	(101)
第四节 硫醇、硫酚及硫醚	(103)
一、概 述	(103)
二、硫醇与硫酚物理性质	(104)
三、硫醇和硫酚化学性质	(104)
四、硫 醚	(105)
习题六	(105)
<b>第七章 醛、酮、醌</b>	(108)
第一节 醛和酮	(108)
一、概 述	(108)
二、醛、酮的物理性质	(109)
三、醛、酮的化学性质	(110)
四、醛、酮重要代表物	(122)
第二节 醌	(124)
一、概 述	(124)
二、醌的性质	(125)
三、个别代表物	(126)
习题七	(127)
<b>第八章 羧酸及取代羧酸</b>	(129)
第一节 羧 酸	(129)
一、概 述	(129)
二、羧酸的物理性质	(130)
三、羧酸的化学性质	(132)
四、重要代表物	(137)
第二节 羧酸的衍生物	(139)
一、羧酸衍生物的命名	(139)
二、羧酸衍生物的物理性质	(140)
三、羧酸衍生物的化学性质	(141)
四、酯化和皂化的反应历程	(143)
五、重要代表物	(145)
第三节 取代羧酸	(145)
一、羟基酸	(146)
二、羧基酸	(151)
习题八	(155)
<b>第九章 含氮和含磷有机化合物</b>	(158)
第一节 胺	(158)



一、概 述 .....	(158)
二、胺的结构 .....	(160)
三、胺的物理性质 .....	(161)
四、胺的化学性质 .....	(162)
五、重要化合物 .....	(167)
<b>第二节 重氮和偶氮化合物</b> .....	(169)
一、重氮化合物 .....	(169)
二、偶氮化合物 .....	(171)
三、颜色与分子结构的关系 .....	(173)
<b>第三节 酰 胺</b> .....	(174)
一、酰胺的结构与命名 .....	(174)
二、酰胺的物理性质 .....	(175)
三、酰胺的化学性质 .....	(176)
四、碳酸酰胺 .....	(177)
五、磺胺类药物 .....	(179)
<b>第四节 其他含氮化合物</b> .....	(181)
一、硝基化合物 .....	(181)
二、腈类化合物 .....	(182)
<b>第五节 含磷有机化合物</b> .....	(183)
一、概 述 .....	(183)
二、有机磷农药 .....	(184)
习题九 .....	(186)
<b>第十章 旋光异构</b> .....	(187)
一、物质的旋光性 .....	(187)
二、旋光性与分子结构的关系 .....	(190)
三、含手性碳原子的旋光异构体 .....	(191)
四、不含手性碳原子的旋光异构体 .....	(199)
五、动态立体化学 .....	(200)
六、外消旋体的拆分 .....	(202)
习题十 .....	(204)
<b>第十一章 杂环化合物和生物碱</b> .....	(206)
<b>第一节 杂环化合物</b> .....	(206)
一、杂环化合物的分类和命名 .....	(206)
二、杂环化合物的结构和性质 .....	(209)
三、重要的杂环化合物及其衍生物 .....	(213)
<b>第二节 生物碱</b> .....	(221)
一、生物碱概述 .....	(221)
二、生物碱选述 .....	(222)
习题十一 .....	(224)

---

<b>第十二章 萜类和甾体化合物</b> .....	(226)
<b>第一节 萜 类</b> .....	(226)
一、萜类化合物的一般性质及其功用 .....	(227)
二、萜类化合物选述 .....	(227)
<b>第二节 甾体化合物</b> .....	(232)
一、概 述 .....	(232)
二、甾体化合物选述 .....	(233)
习题十二 .....	(237)
<b>第十三章 油脂和类脂</b> .....	(238)
<b>第一节 油 脂</b> .....	(238)
一、概 述 .....	(238)
二、油脂的物理化学性质 .....	(241)
<b>第二节 肥皂和表面活性剂</b> .....	(245)
一、肥 皂 .....	(245)
二、肥皂的表面活性 .....	(246)
三、表面活性剂 .....	(247)
<b>第三节 类 脂</b> .....	(248)
一、磷 脂 .....	(248)
二、蜡 .....	(250)
习题十三 .....	(251)
<b>第十四章 碳水化合物</b> .....	(253)
<b>第一节 单 糖</b> .....	(254)
一、概 述 .....	(254)
二、单糖的构型 .....	(255)
三、单糖的环状结构 .....	(257)
四、单糖的物理化学性质 .....	(262)
五、重要的单糖和糖的衍生物 .....	(270)
<b>第二节 低聚糖</b> .....	(272)
一、还原性双糖 .....	(272)
二、非还原性双糖和三糖 .....	(274)
<b>第三节 多 糖</b> .....	(275)
一、淀 粉 .....	(275)
二、糖 元 .....	(278)
三、纤维素 .....	(278)
四、半纤维素 .....	(279)
五、果胶质 .....	(280)
六、粘多糖 .....	(281)
习题十四 .....	(281)
<b>第十五章 蛋白质和核酸</b> .....	(283)

第一节 $\alpha$ -氨基酸 .....	(283)
一、概 述 .....	(283)
二、氨基酸的物理性质 .....	(287)
三、氨基酸的化学性质 .....	(288)
四、重要代表物 .....	(293)
第二节 蛋白质 .....	(294)
一、蛋白质的结构 .....	(295)
二、蛋白质的理化性质 .....	(300)
三、蛋白质的分类 .....	(305)
第三节 核 酸 .....	(306)
一、核 苷 .....	(306)
二、单核苷酸 .....	(307)
三、核 酸 .....	(308)
四、核酸的物理化学性质 .....	(310)
习题十五 .....	(311)
第十六章 高分子化合物 .....	(313)
一、概 述 .....	(313)
二、高分子化合物的合成 .....	(315)
三、高分子化合物的特性和影响其性能的因素 .....	(318)
四、高分子化合物的应用 .....	(320)
习题十六 .....	(325)
第十七章 波谱概述 .....	(326)
一、电磁波和有机化合物分子对电磁波的吸收 .....	(326)
二、紫外和可见光谱 (UV 和 VIS) .....	(328)
三、红外光谱 (IR) .....	(332)
四、核磁共振谱 (NMR) .....	(336)
五、质谱 (MS) .....	(341)
习题十七 .....	(342)
参考文献 .....	(344)

# 第一章 绪 论

有机化学是研究有机化合物的一门科学，它与人类的生活和工农业生产有着极为密切的关系。

农业生产是人类利用和改造大自然的具体体现。农业科学研究的具体对象—动物和植物的主要组成成分，除水以外，就当属各类有机化合物了。深入探讨这些物质在生物体内的转化规律以及它们和自然界的内在联系，是获取农业丰收的科学依据。因此，有机化学是农业院校的重点基础课程。

掌握有机化学的规律性，也有利于培养学生分析问题和解决问题的能力。

## 第一节 有机化合物和有机化学

### 一、有机化学的发展，有机化合物的定义

有机化合物这一名词是瑞典化学家柏察留斯 (J. J. Berzelius) 提出来的。有机化学作为一门独立的学科，是从 1828 年德国化学家武勒 (F. Wöhler) 从无机化合物氰酸铵 ( $\text{NH}_4\text{OCN}$ ) 合成出典型的有机化合物尿素 [ $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$ ] 才开始了有机化学发展新纪元。随后 1848 年科尔贝 (H. Kolbe) 合成了醋酸，1854 年贝特洛 (M. Berthelot) 合成了油脂，1861 年布特列洛夫 (Бутлеров) 合成了碳水化合物。在积累了大量实践经验的基础上，凯库勒 (A. Kekulé)、库帕 (A. Couper) 和布特列洛夫，分别提出了有机化合物的结构理论，其主要内容为：

(1) 碳原子是四价的，在有机化合物的分子中，碳原子彼此间可以结合成长链或结合成环；碳原子间不但可以用单键相互结合，而且可以彼此间结合成双键或三键。

(2) 在分子中，各原子间不是杂乱无章的堆积，而是按一定的顺序和方式相互结合着，称这种结合顺序和结合方式为化学结构。

(3) 物质的性质，不仅取决于它们的分子组成，而且与它们的化学结构有着密切的关系，因此我们可以根据分子的结构来预测它们的性质；也可以根据物质的性质来推测它的结构。

经典结构理论的建立，使有机化学得到了长足的发展，在此基础上，肖莱马 (K. Schorlemmer) 于 1874 年把有机化合物定义为“碳氢化合物 (烃) 及其衍生物”，研究有机化合物的组成、结构、性质、应用及其变化规律的科学为有机化学。

### 二、有机化合物的特点

有机化学之所以成为一门独立的学科而从化学中分支出来，是由于有机化合物有许多有别于无机化合物的特性所决定的，有机化合物的特性可归纳如下：

1. 组成和结构上的特点 有机化合物的组成元素比较简单,所有的有机化合物都含有碳,绝大多数有机化合物还含有氢元素;此外,参与有机化合物组成的元素主要的还有氧、氮、硫、磷、卤素等。

虽然有机化合物的组成元素比较简单,但由于有机化合物中广泛地存在着同分异构现象,因此,有机化合物的数量十分庞大,目前有机化合物的种类已达到1800余万种(而无机化合物仅有十余万种)。

2. 化学反应上的特点 由于有机化合物分子中,各原子之间是以共价键相结合,所以它们在化学性质上有以下共同特点:

(1) 绝大多数有机化合物都易燃烧,而且在燃烧产物中都有二氧化碳和水。

(2) 和无机化合物的离子交换反应不同,有机化学反应需要经过原有的共价键断裂和新的共价键形成的过程,所以有机化学反应一般比较慢,而且反应情况也比较复杂,经常伴随有副反应的发生和副产物的生成,这给提纯有机化合物带来许多困难。

3. 物理性质上的特点 以共价键相结合的有机化合物分子的极性一般比较小,分子间的引力又主要是较弱的色散力,因此在物理性质上表现出如下一些特点:

(1) 熔点、沸点比较低,一般有机化合物的熔点多在300℃以下,沸点多在350℃以下。

(2) 难溶于水而易溶于有机溶剂(相似相溶)。

## 第二节 共 价 键

### 一、共价键的量子力学基础

在海特勒(Heitler)和伦敦(London)处理氢分子离子( $H_2^+$ )的基础上,量子力学处理共价键时有两种近似方法,即价键法和分子轨道法。

1. 价键法 价键法的要点如下:

(1) 成键时如果两个原子都具有未配对电子且自旋反平行时,就可以偶合形成电子对,每一对电子的偶合就是一条共价键。如果偶合两对或三对电子,就是共价双键或三键。

(2) 一个电子与另一个电子偶合后,不能再与第三个电子配对偶合,这就是共价键的饱和性。

(3) 电子的配对偶合必然导致电子云的重叠,电子云重叠程度越大,形成的共价键也越稳定,所以共价键形成时,总是在尽可能的情况下形成最大程度的重叠,因此共价键具有方向性。

2. 分子轨道法 分子轨道法的要点如下:

(1) 原子在相互结合组成分子时,原子轨道也相应地转变为分子轨道,分子轨道的波函数可以用原子轨道的线性组合来表示,即:

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2$$

根据线性组合原则,两个原子轨道组成两个分子轨道。

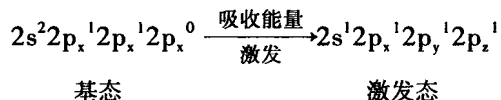
(2) 每一个分子轨道都有其相应的能级,在由两个原子轨道组成的两个分子轨道中,其中一个比低能级的原子轨道能级还低,称为“成键轨道”;另一个则比高能级的原子轨道能级还高,称为“反键轨道”。

(3) 分子中的电子按照保里不相容原理、能量最低原理和洪特(F. Hund)规则填充到

各个分子轨道中去。

## 二、碳原子的杂化轨道

1. 碳原子的基态和激发态 碳原子的电子构型为  $1s^2$ 、 $2s^2$ 、 $2p_x^1$ 、 $2p_y^1$ 、 $2p_z^0$ ，称为“基态”，它的外层只有 2 个未成对电子分处于 2 个 p 轨道上。当碳原子成键时，它首先要吸收一部分能量 ( $402 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 使 2s 轨道上的一个电子跃迁到 p 轨道上去，这一过程称为激发。激发后碳原子的电子构型称为激发态。



碳原子激发时虽然要消耗一部分能量，但通过激发以后，它由两个未成对电子变成四个未成对电子，可以多形成两条共价键，由此释放的能量（以形成 C—H 键为例，将多释放  $828 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）足以补偿激发所需的能量而且有余，使形成的分子更为稳定，所以碳原子的激发不仅是可能的，而且是必要的。

2. 碳原子的杂化轨道 1931 年，美国化学家鲍林 (L. Pauling) 提出了轨道杂化理论。这一理论认为激发态的碳原子在形成分子时，成键的电子云之间将产生排斥和干扰，称为微扰。微扰的结果又将使碳原子的电子构型（电子云或原子轨道的形状及空间分布状态）发生变化，这一过程称为杂化。杂化以后的原子轨道称为杂化轨道。可见，杂化是成键的必然结果，杂化和成键是同步进行的，不同的成键情况一定会造成不同的杂化情况；也可以说，每种不同的杂化形式也必然与不同的键型相适应。在化合物中，碳原子有如下的几种杂化形式：

(1)  $sp^3$  杂化：由 1 个 s 轨道和所有 3 个 p 轨道共同参与杂化形成 4 个能量相等的新轨道称为  $sp^3$  杂化，该轨道称为  $sp^3$  杂化轨道。每个  $sp^3$  杂化轨道含有 1/4 的 s 成分和 3/4 的 p 成分，它的轨道形状既不同于 s 轨道，也不同于 p 轨道，而是一种葫芦形，一头大，一头小。4 个  $sp^3$  杂化轨道的空间分布是轨道轴指向正四面体的四个顶点，轨道轴间的夹角为  $109^\circ 28'$ ，其几何构型为正四面体，如图 1-1 所示。

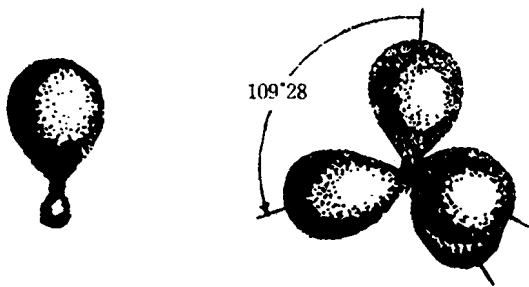


图 1-1  $sp^3$  杂化轨道

$sp^3$  杂化是碳原子最主要的杂化形式，如果碳原子以 4 条单键和其它原子成键时，碳原子都以  $sp^3$  杂化形式出现。

杂化是成键的必然结果，同时，杂化也更有利于原子间的成键。共价键的形成，其实是原子轨道的相互重叠，原子轨道的重叠程度愈大，共价键也就愈牢固。杂化轨道的电子云分布是一头大一头小，这就增大了它与其它原子轨道重叠成键的能力，如果以 s 轨道的成键能力为 1.0 计，则 p 轨道的成键能力为 1.73，而  $sp^3$  杂化轨道的成键能力则为 2.0，如图 1-2 所示。此外，4 个  $sp^3$  杂化轨道呈正四面体排布，也在最大程度上降低了电子云之间的相互排斥。

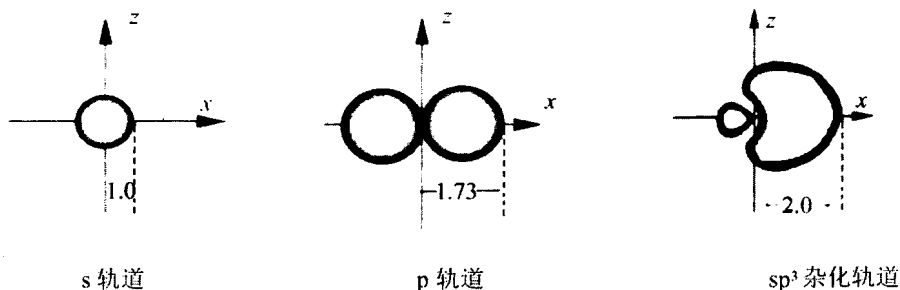
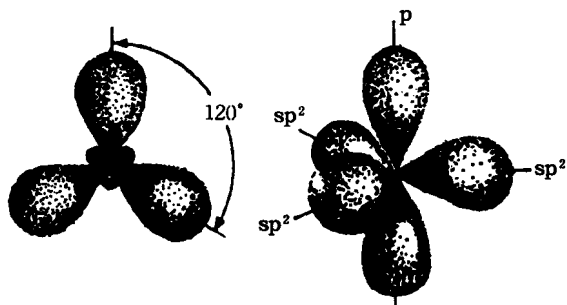


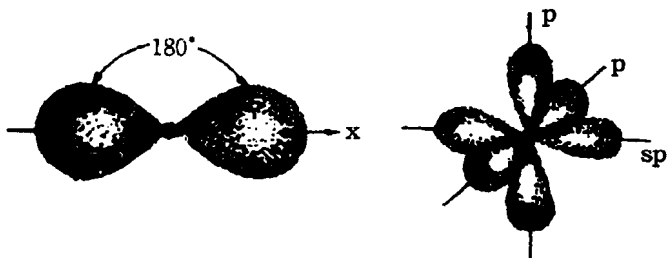
图 1-2 轨道的成键能力

(2)  $sp^2$  杂化: 当碳原子以 1 条双键 2 条单键与其它原子相键合时, 碳原子的杂化形式为  $sp^2$  杂化, 此外, 碳的正离子、碳的游离基 (自由基) 及处于共轭状态下的碳负离子也都属于  $sp^2$  杂化。 $sp^2$  杂化是由 1 个 s 轨道和 2 个 p 轨道共同杂化形成 3 个能量相等的  $sp^2$  杂化轨道, 还剩余 1 个 p 轨道未参与杂化。

每一个  $sp^2$  杂化轨道也是葫芦形, 3 个  $sp^2$  杂化轨道其对称轴共处于同一平面, 彼此间的夹角为  $120^\circ$ , 剩余的未参与杂化的 p 轨道垂直于杂化轨道的平面, 如图 1-3 所示。

图 1-3  $sp^2$  杂化

(3)  $sp$  杂化: 当碳原子以 1 条单键和 1 条三键与其它原子键合或以两条双键与其它两个原子键合时, 碳原子的杂化形式为  $sp$  杂化。 $sp$  杂化是由 1 个 s 轨道与 1 个 p 轨道杂化形成 2 个能量相等的  $sp$  杂化轨道, 剩余的 2 个 p 轨道未参与杂化。两个  $sp$  杂化轨道亦为葫芦形, 其对称轴为一轴线, 夹角为  $180^\circ$ , 且此对称轴垂直于剩余的 2 个 p 轨道所在的平面, 如图 1-4 所示。

图 1-4  $sp$  杂化所示

### 三、共价键的键型

存在于有机化合物中的共价键的键型主要有两种, 即  $\sigma$  (希腊字母, 读作 sigma) 键和  $\pi$  键。

1.  $\sigma$  键 原子轨道沿键轴方向互相重叠所形成的共价键称为  $\sigma$  键, 所以  $\sigma$  键也是轴对称的。任何轨道之间相互重叠成键, 只要成键电子云具有轴对称性, 就属于  $\sigma$  键,  $\sigma$  键的电子

称为 $\sigma$ 电子。由于 $\sigma$ 键电子云具有轴对称性，所以当成键的两个原子绕对称轴旋转时不会改变成键电子云的分布状态。所有的单键都属于 $\sigma$ 键，所以单键通常是可以内旋转的。

由于 $\sigma$ 键是原子轨道沿对称轴方向重叠，重叠程度较大，成键电子云密度集中于两个原子之间，因此 $\sigma$ 键也是比较稳定的共价键。

2.  $\pi$ 键 由p轨道沿轨道轴侧面平行重叠所形成的共价键称为 $\pi$ 键， $\pi$ 键的电子称为 $\pi$ 电子。 $\pi$ 键和 $\sigma$ 键不同，它的电子云密度不是集中在核轴连线上，而是垂直对称地分布在成键原子核所在平面的上下两方，而原子核所在平面上 $\pi$ 电子云的密度等于零，被称为节面。

由于 $\pi$ 键是由p轨道侧面平行重叠而成，重叠程度比较小，所以 $\pi$ 键不如 $\sigma$ 键稳定。也正由于此， $\pi$ 键不能独立存在，它只能和 $\sigma$ 键一起组成重键。双键是由1个 $\sigma$ 键和1个 $\pi$ 键组成的，三键则是由1个 $\sigma$ 键和2个 $\pi$ 键组成的。

#### 四、共价键的属性

共价键的属性，又称为共价键的键参数，参数就是描述物质性质的物理量，对键参数的了解是理解有机化合物结构和性质关系的重要依据。

1. 键长 成键原子核间的平衡距离称为键长，键长一般用纳米 (nm) ( $1\text{nm} = 10^{-7}\text{cm} = 10^{-9}\text{m}$ ) 表示。键长不仅和成键原子有关，分子中的其它基团也会对它产生影响使键长有所变化，表 1-1 所给出的数据只是典型键长。

2. 键角 共价键具有方向性。如果某一原子能形成两条或两条以上的共价键，则一定会有夹角，称两条共价键键轴间的夹角为键角。

键角主要受原子的杂化方式决定，但其它基团也会使键角发生一定程度的变化。

3. 键能 键能是度量化学键牢固强度的物理量。当原子间相互键合形成共价键时，将要释放能量；同样，要断裂共价键，就必须吸收能量。在 101.325kPa、25℃ 时把 1mol 理想气态分子 A—B 拆开成为理想气体状态的原子或原子团所需要的能量定义为该键的离解能，单位是  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

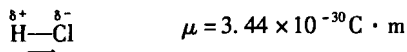
双原子分子，键能就是离解能；多原子分子，键能是各步离解能的平均值。

表 1 1 一些化学键的键长和键能

化学键	键长 (nm)	键能 ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	化学键	键长 (nm)	键能 ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
C—H	0.109	414.41	C—N	0.147	305.58
O—H	0.096	464.65	C=N	0.130	615.34
N—H	0.100	389.30	C≡N	0.116	891.62
C—C	0.154	347.44	C—F	0.138	485.58
C=C	0.134	611.16	C—Cl	0.176	339.07
C≡C	0.120	837.2	C—Br	0.194	284.65
C—O	0.143	359.99	C—I	0.214	213.49
C=O	0.122	749.29 (酮)	C—S	0.181	272.09

4. 键的极性 键的极性是度量成键电子云偏移度的物理量，键极性的大小一般用键的偶极矩 (键矩) 表示。偶极矩的国际单位是  $\text{C}\cdot\text{m}$ ，它的数值等于电量和正负电荷重心距离的乘积，即 “ $\mu = d\cdot e$ ”，偶极矩是一个向量，其方向是从正电荷指向负电荷，如：





键极性的<sub>大小</sub>，也可以粗略地用成键原子的电负性差值来估计，有机化合物分子中最常见元素的电负性数值如下：

C: 2.5	H: 2.1	O: 3.5	F: 4.0
Cl: 3.2	Br: 2.9	I: 2.7	S: 2.6

同种元素组成的双原子分子，由于它们的电负性相同，其正负电荷重心必然重合，这样的化学键称为非极性键，键矩等于零；不同元素原子间组成的化学键，由于元素的电负性不同，化学键的正电重心和负电重心不重合，使一端带部分正电荷，记为  $\delta^+$ ，另一端则带有部分负电荷，记为  $\delta^-$ 。这种正负电荷重心分离的化学键称为极性键，键矩不等于零（表 1-2）。显然，键的极性越大，它异裂形成离子的可能性也就越大。

表 1-2 一些化学键的键矩

化学键 $\delta^+ \quad \delta^-$	偶极矩 (C · m)	化学键 $\delta^+ \quad \delta^-$	偶极矩 (C · m)
H—C	$1.33 \times 10^{-30}$	H—I	$1.27 \times 10^{-30}$
H—N	$4.37 \times 10^{-30}$	C—N	$1.33 \times 10^{-30}$
H—O	$5.10 \times 10^{-30}$	C—O	$2.87 \times 10^{-30}$
H—S	$2.27 \times 10^{-30}$	C—Cl	$5.20 \times 10^{-30}$
H—Cl	$3.44 \times 10^{-30}$	C—Br	$4.94 \times 10^{-30}$
H—Br	$2.60 \times 10^{-30}$	C—I	$4.30 \times 10^{-30}$

5. 键的极化度 在外电场作用下，化学键的电子云分布状态将发生变化，称为极化，极化的结果将会产生诱导偶极。诱导偶极矩的大小与外电场强度 (F) 和键本身的性质有关，即  $\mu = \alpha F$ ，称  $\alpha$  为键的极化度，它是度量化学键在外电场作用下极化难易程度的物理量。

不同的键型和组成化学键的原子结构都对化学键的极化度有影响。 $\pi$  键由于其电子云分布在核平面的上、下两方，所以比起  $\sigma$  键来受核的束缚力较小，因此  $\pi$  键比  $\sigma$  键有更大的极化度。具有 18 电子层结构的原子组成的化学键比短周期元素原子组成的化学键有更大的极化度。

#### 【思考题 1-1】

1. 什么是原子轨道、分子轨道、杂化轨道、成键轨道和反键轨道？
2. 碳原子成键时有几种杂化形式？它们各与由碳原子形成的化合物的什么结构相对应？
3. 什么叫  $\sigma$  键？什么叫  $\pi$  键？它们是怎样形成的？它们彼此间有什么异同点？

### 第三节 有机化合物的分类

有机化合物数量众多，结构复杂，所以需要<sub>对有机化合物有一个科学的分类方法</sub>。现在通用的分类方法有两种，一种是按碳路的结构分类；另一种是按官能团分类。具体到某一化合物时，则需要把两种方法结合起来考虑。