

高等学校理工科化学化工类规划教材

有机化学

ORGANIC CHEMISTRY

高等学校化学化工类规划教材编审委员会 组编



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

高等学校理工科化学化工类规划教材

有机化学

ORGANIC CHEMISTRY

组 编 高等学校化学化工类规划教材编审委员会

主 编 陈 平

副主编 吴 爽 陈宏博

编 者 (按姓氏笔画排序)

于丽颖 李 颖 吴 爽

陈 平 陈宏博



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

有机化学 / 陈平主编 ; 高等学校化学化工类规划教材编审委员会组编. —大连 : 大连理工大学出版社, 2012. 7

ISBN 978-7-5611-7076-2

I. ①有… II. ①陈… ②高… 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(2012)第 149001 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

发行:0411-84708842 邮购:0411-84703636 传真:0411-84701466

E-mail:dutp@dutp.cn URL:<http://www.dutp.cn>

大连美跃彩色印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:185mm×260mm 印张:15.25 字数:359 千字
2012 年 7 月第 1 版 2012 年 7 月第 1 次印刷

责任编辑:于建辉

责任校对:庞 丽

封面设计:季 强

ISBN 978-7-5611-7076-2

定 价:28.00 元

前 言

为适应当前有机化学教学改革和培养面向 21 世纪科技人才的需求,按照教育部高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划的要求,编者结合多年的教学实践、教学研究、教学改革的经验 and 体会编写了本书。

本书是在陈宏博主编的《有机化学》(第三版,大连理工大学出版社出版)基础上编写的。编写本书的指导思想为:保证教材内容的科学性,针对不同专业学生对有机化学基本内容的需求,以基本理论、基本概念和基本反应为核心,突出结构与性质的内在关系,加强理论联系实际的内容,注重培养学生运用有机化学基本知识分析问题和解决问题的能力。

本书在内容组织上力求少而精,表述简明,通俗易懂,利于教与学。本书基本内容按照官能团分类,采用脂肪族和芳香族合编的方式,其中“有机化合物的红外光谱和核磁共振氢谱”的内容放于最后一章,此部分内容如何取舍可依据具体情况来定。

本书适用于普通高等院校应用化学、化学工程与工艺、化学、材料化学、环境工程、环境科学、生物工程等相关专业的有机化学教学(40~64 学时),也可作为其他相关专业的教学参考书。

本书第 1~7 章由陈平、李颖和陈宏博编写,第 8~13 章由吴爽、于丽颖和陈宏博编写。全书由陈平和陈宏博统稿,由陈平定稿。

本书的编写工作得到了辽宁石油化工大学化学与材料科学学院、大连理工大学出版社的大力支持和帮助,在此表示衷心的感谢。

限于编者的学识和水平,书中错误和不妥之处在所难免,敬请同行专家和读者批评指正。您有任何意见或建议,请通过以下方式与大连理工大学出版社联系:

邮箱 jclf@dlutp.cn

电话 0411-84707962 84708947

编 者

2012 年 7 月

目 录

第1章 绪 论 /1

- 1.1 有机化合物与有机化学 /1
- 1.2 有机化合物的特征与分类 /1
 - 1.2.1 有机化合物的一般特征 /1
 - 1.2.2 有机化合物的结构和构造式 /2
 - 1.2.3 有机化合物的分类 /2
- 1.3 共价键 /4
 - 1.3.1 共价键的形成 /4
 - 1.3.2 共价键的属性 /8
 - 1.3.3 诱导效应 /11
 - 1.3.4 共价键的断裂方式和有机反应的类型 /12

习题 /15

第2章 饱和烃 /16

- 2.1 饱和烃的分类、通式和同分异构 /16
 - 2.1.1 饱和烃的分类和通式 /16
 - 2.1.2 饱和烃的同分异构 /16
- 2.2 饱和烃的命名 /17
 - 2.2.1 链烷烃的命名 /18
 - 2.2.2 环烷烃的命名 /19
- 2.3 饱和烃的结构 /20
 - 2.3.1 sp^3 杂化碳原子和 σ 键的形成 /20
 - 2.3.2 环烷烃的结构 /20
- 2.4 饱和烃的构象 /21
 - 2.4.1 乙烷的构象 /22
 - 2.4.2 丁烷的构象 /23
 - 2.4.3 环己烷的构象 /24
 - 2.4.4 取代环己烷的构象 /25
- 2.5 饱和烃的物理性质 /26

2.6 饱和烃的化学性质 /28

- 2.6.1 氧化、裂化及异构化反应 /28
- 2.6.2 卤代反应 /30
- 2.6.3 小环环烷烃的加成反应 /32

习题 /33

第3章 不饱和烃 /35

3.1 烯烃和炔烃的结构 /35

- 3.1.1 sp^2 杂化碳原子和碳碳双键 /35
- 3.1.2 π 键的特性 /36
- 3.1.3 sp 杂化碳原子和碳碳三键 /36

3.2 不饱和烃的通式和同分异构 /37

- 3.2.1 构造异构 /37
- 3.2.2 顺反异构 /37

3.3 不饱和烃的命名 /38

- 3.3.1 烯基、炔基 /38
- 3.3.2 烯烃和炔烃的系统命名法 /38
- 3.3.3 烯炔的命名 /39
- 3.3.4 烯烃顺反异构的命名 /39

3.4 烯烃和炔烃的物理性质 /40

3.5 烯烃和炔烃的化学性质 /41

- 3.5.1 催化加氢 /42
- 3.5.2 亲电加成 /43
- 3.5.3 自由基加成——过氧化物效应 /49
- 3.5.4 氧化 /50
- 3.5.5 烯烃的 α -H反应 /52
- 3.5.6 炔烃的反应 /53

3.6 共轭二烯烃的分类 /55

3.7 共轭二烯烃的结构和

共轭体系 /55

3.7.1 1,3-丁二烯的结构和

共轭效应 /55

3.7.2 共轭体系的种类 /56

3.8 共轭二烯烃的性质 /58

3.8.1 1,4-加成反应 /58

3.8.2 双烯合成 /59

3.9 不饱和烃的聚合 /60

习题 /62

第4章 对映异构 /65

4.1 平面偏振光和物质的旋光性 /65

4.2 分子的手性和对称因素 /67

4.2.1 手性分子 /67

4.2.2 对称因素 /68

4.3 手性和对映体 /69

4.4 构型的表示方法和标记 /69

4.4.1 构型的表示方法 /69

4.4.2 构型和旋光方向的标记 /70

4.5 分子中有手性碳原子的

对映异构 /71

4.5.1 含有一个手性碳原子的

对映异构 /71

4.5.2 含有两个不同手性碳原子的

对映异构 /72

4.5.3 含有两个构造相同的手性

碳原子的对映异构 /73

习题 /73

第5章 芳 烃 /76

5.1 芳烃的分类和命名 /76

5.1.1 芳烃的分类 /76

5.1.2 芳烃的命名 /76

5.2 苯的结构和芳香性 /77

5.3 单环芳烃的物理性质 /78

5.4 单环芳烃的化学性质 /79

5.4.1 亲电取代反应概述 /79

5.4.2 亲电取代反应的类型 /80

5.4.3 苯环的氧化和加成反应 /83

5.4.4 烷基苯侧链上的反应 /84

5.5 苯环上亲电取代的定位规律 /85

5.5.1 两类定位基 /85

5.5.2 定位规律的理论解释 /86

5.5.3 二取代苯的定位规律 /88

5.5.4 定位规律在合成芳香族

化合物中的应用 /89

5.6 稠环芳烃 /90

5.6.1 稠环芳烃的结构和命名 /90

5.6.2 萘的性质 /91

5.6.3 蒽和菲的性质 /94

5.7 非苯芳烃——芳香性判断 /94

5.7.1 轮 烯 /95

5.7.2 芳香离子 /95

5.7.3 并联环(轮)多烯 /95

5.7.4 芳杂环化合物 /96

5.8 多官能团化合物的命名 /101

习题 /103

第6章 卤代烃 /107

6.1 卤代烃的分类和命名 /107

6.1.1 卤代烃的分类 /107

6.1.2 卤代烃的命名 /108

6.2 卤代烃的物理性质 /108

6.3 卤代烷的化学性质 /109

6.3.1 亲核取代反应 /110

6.3.2 消除反应 /119

6.3.3 卤代烃与金属的反应 /122

6.4 卤代烯烃和卤代芳烃 /124

6.4.1 乙烯型和苯基型

卤代烃 /125

6.4.2 烯丙型和苄基型

卤代烃 /126

习题 /130

第7章 醇、酚和醚 /133

7.1 醇和酚的分类和命名 /133

7.1.1 醇和酚的分类 /133

7.1.2 醇和酚的命名 /134

7.2 醇和酚的结构 /136

7.3	醇和酚的物理性质	/136
7.4	醇和酚的化学性质	/138
7.4.1	醇和酚的共同反应	/138
7.4.2	醇的反应	/142
7.4.3	酚的反应	/145
7.5	醌	/147
	习题	/148

第8章 醚和环氧化合物 /151

8.1	醚和环氧化合物的命名	/151
8.2	醚的物理性质	/151
8.3	醚的化学性质	/152
8.3.1	醚的碱性	/152
8.3.2	醚键断裂	/153
8.3.3	过氧化物的生成	/153
8.3.4	环氧化合物的开环	/154
	习题	/155

第9章 醛和酮 /157

9.1	醛和酮的分类和命名	/157
9.1.1	醛和酮的分类	/157
9.1.2	醛和酮的命名	/157
9.2	醛和酮的物理性质	/158
9.3	醛和酮的化学性质	/159
9.3.1	亲核加成	/159
9.3.2	α -氢的反应	/163
9.3.3	氧化和还原反应	/166
	习题	/168

第10章 羧酸及其衍生物 /171

10.1	羧酸及其衍生物的命名	/171
10.1.1	羧酸的命名	/171
10.1.2	羧酸衍生物的命名	/171
10.2	羧酸及其衍生物的 物理性质	/172
10.3	羧酸的化学性质	/174
10.3.1	酸性	/174
10.3.2	羧酸衍生物的生成	/175
10.3.3	还原反应	/177
10.3.4	脱羧反应	/178
10.3.5	α -H 的取代反应	/178

10.4	羧酸衍生物的化学性质	/179
10.4.1	水解、醇解和氨解	/179
10.4.2	与格氏试剂反应	/181
10.4.3	还原反应	/182
10.4.4	酯缩合反应	/182
10.4.5	酰胺的特性反应	/183
10.5	β -二羰基化合物	/184
10.5.1	乙酰乙酸乙酯的合成 及应用	/184
10.5.2	丙二酸二乙酯的合成 及应用	/186
	习题	/187

第11章 有机含氮化合物 /191

11.1	芳香族硝基化合物的 物理性质	/191
11.2	芳香族硝基化合物的 化学性质	/192
11.3	胺的分类和命名	/193
11.3.1	胺的分类	/193
11.3.2	胺的命名	/193
11.4	胺的物理性质	/194
11.5	胺的化学性质	/195
11.5.1	碱性	/195
11.5.2	烷基化、酰基化和 磺酰化	/196
11.5.3	与亚硝酸反应	/197
11.5.4	芳环上的亲电取代 反应	/197
11.5.5	胺的氧化	/198
11.6	季铵盐和季铵碱	/199
11.7	重氮盐的制备及在 有机合成中的应用	/200
11.7.1	放氮反应	/201
11.7.2	留氮反应	/202
11.8	腈类化合物	/204
11.8.1	腈的结构、分类和 命名	/204
11.8.2	腈的性质	/204

习题 /205

第12章 生物分子 /208

12.1 碳水化合物 /208

12.1.1 单糖 /208

12.1.2 二糖 /212

12.1.3 多糖 /214

12.2 蛋白质及核酸 /216

12.2.1 肽 /216

12.2.2 蛋白质 /217

12.2.3 核酸 /218

习题 /220

第13章 有机化合物的红外光谱和核磁共振氢谱 /222

13.1 红外光谱 /223

13.1.1 分子的两类振动与
红外吸收 /223

13.1.2 有机化合物的红外光谱
特征频率区域 /224

13.2 核磁共振氢谱 /227

13.2.1 核磁共振原理概述 /227

13.2.2 化学位移 /228

13.2.3 影响化学位移的因素 /229

13.2.4 自旋偶合与自旋裂分 /230

13.2.5 ^1H NMR 谱图解析 /232

习题 /234

绪 论

1.1 有机化合物与有机化学

有机化学(organic chemistry)是化学学科的一个分支,是研究有机化合物的来源、组成、结构、性质、合成以及应用的科学。

随着科学技术的发展,有机化学与各个学科互相渗透,形成了许多分支学科。比如天然有机化学、生物有机化学、海洋有机化学、有机合成化学、元素有机及金属有机化学、物理有机化学、应用有机化学、量子有机化学、有机分析化学等。这些分支学科拓展和丰富了有机化学的内容及研究领域。

有机化合物(organic compounds)一般是指碳氢化合物及其衍生物。碳氢化合物的衍生物是指在分子组成中除了含碳和氢两种元素之外,还含有其他元素的化合物,如含有 O、N、S、P、F、Cl、Br、I、Si、B 等非金属元素及 Li、Mg、Al、Zn、Fe、Sn、Cu、Cd、Pb、Hg 等金属元素。

在自然界中有机化合物的种类繁多,数目庞大,储量丰富,不但可从动、植物和石油、煤、天然气中获得。还可以通过人工合成的方法在实验室和工厂合成。有机化合物与人类的生存及社会的发展有密不可分的关系,人们日常生活中的衣、食、住、行等都离不开有机化合物,农业、化工、国防、能源、材料、交通、信息、医药、农药、染料、颜料和涂料以及日用化学品等行业都与有机化合物相关。

1.2 有机化合物的特征与分类

1.2.1 有机化合物的一般特征

(1)种类多:有机化合物结构复杂,同分异构现象普遍存在,导致有机化合物数量众多。例如乙醇和二甲醚为同分异构体,分子式都是 C_2H_6O ;又如分子式 $C_{10}H_{22}$ 的同分异构体数目可达 75 个。

(2)易燃烧:大多有机化合物完全燃烧生成二氧化碳和水,放出热量。

(3)熔、沸点低:有机化合物熔点一般不高于 $400^{\circ}C$,液体有机化合物的挥发性较大。

(4)难溶于水:有机化合物极性小,难溶于水,易溶于有机溶剂。

(5)反应慢:大多数有机反应速率较慢,为加快反应速度,可用光照、催化剂、加热等方法。

(6)副反应多:有机反应副反应多,产物较复杂,因此有机反应的后处理和提纯就是关键。常需采用蒸馏、重结晶等操作进行分离提纯。

但也有某些例外的情况:一些常见有机化合物如甲醛、乙醇、醋酸、葡萄糖等水溶性很好,苯酚或苯胺与溴水的反应十分迅速,有机阻燃剂不容易燃烧,苯甲醛与托伦试剂的银镜反应专一性很强,这些都是由有机化合物的结构特征所决定的。

1.2.2 有机化合物的结构和构造式

分子结构是指分子中各原子相互连接的次序、成键状态及彼此间的空间关系。分子的结构包括分子的构造、构型和构象。

构造(constitution)为分子中原子间的成键顺序,表示分子中原子间成键顺序的化学式则叫做构造式(constitutional formula)。表 1-1 为有机化合物构造式的表示方法。构造式可以在一定程度上反映分子的结构和性质,但不能表示空间构型,如甲烷分子是正四面体,而构造式所示的碳原子和四个氢原子却都在同一平面上。因此,要用构型式或构象式来表示分子的立体结构,这些与有机化合物立体概念相关的内容将在以后的章节中讨论。

表 1-1 有机化合物构造式的表示方法

化合物	短线式	缩简式	键线式
1-丁烯	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & -\text{C} & =\text{C} & -\text{C} & & \\ & & & & / & \backslash & \\ & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	
正丁醇	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{O} & -\text{H} \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & \end{array} $	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
乙醚	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} & \\ & & & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{O} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{H} \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} & \end{array} $	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	
正丁醛	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & =\text{O} & \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & & \end{array} $	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{O})$	
苯	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & & & & \\ & & & & & & \\ & \text{C} & =\text{C} & & & & \\ & / & \backslash & & / & \backslash & \\ \text{H} & -\text{C} & & \text{C} & -\text{H} & & \\ & \backslash & / & & \backslash & / & \\ & \text{C} & =\text{C} & & & & \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & & & & \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} $	

1.2.3 有机化合物的分类

有机化合物的数量庞大,其分类的方法有多种。因为有机化合物的结构(或构造)特点与其性质有密切关系,故一般按有机化合物分子的结构(或构造)采取两种分类方法。一种

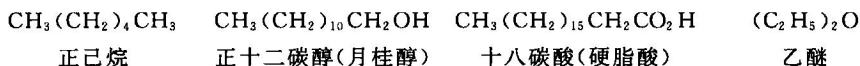
是按分子的碳架分类,另一种按分子中含有的官能团分类。

1. 按碳架分类

按构成分子的碳架不同,可将有机化合物分为以下4大类型。

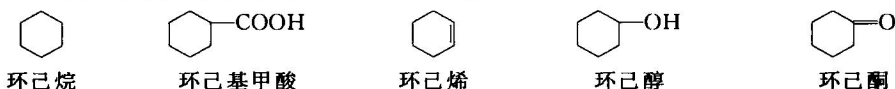
(1) 开链化合物

分子中碳原子相互连接成链状,称为开链化合物,又称脂肪族化合物。例如



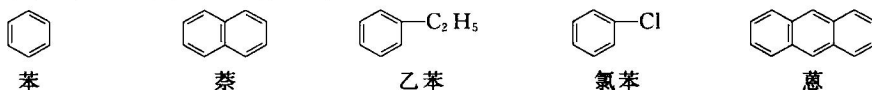
(2) 脂环(族)化合物

分子中碳原子相互连接形成环状结构。例如



(3) 芳香族化合物

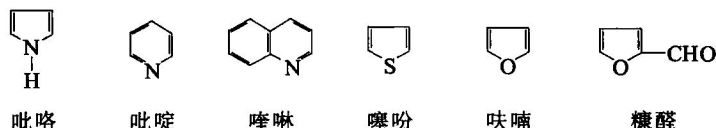
分子中含有苯环结构的化合物,其性质与脂环族化合物有明显不同。例如



(4) 杂环化合物

分子中形成环状骨架的原子除碳原子之外还含有其他杂原子(N、O、S等)的化合物。

例如



2. 按官能团分类

官能团是指分子中具有较高化学活性,容易发生反应的原子或基团。官能团代表着化合物的主要结构特征,决定着化合物的主要性质。含有相同官能团的化合物具有相同或相近的理化性质,它们属于同一类。常见的官能团及其类别见表1-2。

表 1-2 一些常见的官能团及化合物类别

化合物类别	化合物实例	官能团	官能团名称
羧酸	CH_3COOH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	羧基
磺酸	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺基
酯	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR} \end{array}$	烷氧甲酰基
酰卤	CH_3COCl	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{X} \end{array}$	卤代甲酰基
酰胺	CH_3CONH_2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	氨甲酰基

(续表)

化合物类别	化合物实例	官能团	官能团名称
腈	CH_3CN	$-\text{CN}$	氰基
醛	CH_3CHO	$-\text{CHO}$	醛基
酮	CH_3COCH_3	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{C})-\text{C}-(\text{C}) \end{array}$	酮基
醇(酚)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (PhOH)	$-\text{OH}$	羟基
硫醇(硫酚)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ (PhSH)	$-\text{SH}$	巯基
胺	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$-\text{NH}_2$	氨基
炔烃	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	炔基(三键)
烯烃	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	烯基(双键)
醚	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$	$(\text{C})-\text{O}-(\text{C})$	烃氧基(醚键)
芳烃	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$-\text{C}_6\text{H}_5$	苯基
卤代烃	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	$(\text{C}-\text{X})$	卤基(卤原子)
硝基化合物	CH_3NO_2 (PhNO ₂)	$-\text{NO}_2$	硝基
重氮化合物	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+\text{Cl}^-$	$(\text{C})-\text{N}_2^+\text{Cl}^-$	重氮官能
偶氮化合物	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	$(\text{C})-\text{N}=\text{N}-(\text{C})$	偶氮官能

有机分子中分别含有表 1-2 中的官能团时,构成不同类别的有机化合物,并有相应类别的名称。如果在一个化合物中有多个不同的官能团,化合物类别的母体名称一般取决于排序在前的官能团。

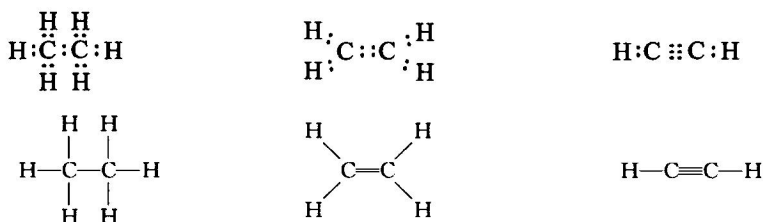
1.3 共价键

共价键是有机分子中最主要且最典型的化学键,原子之间以共价键相结合是有机化合物最基本的结构特征。

1.3.1 共价键的形成

共价键的概念是路易斯(Lewis G N)于 1916 年提出的。共价即电子对共用或共享,在氢分子的形成中,路易斯认为,两个氢原子各提供一个电子,这两个电子自旋反平行,形成电子对,通过共用这一对电子形成 $\text{H}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}:\text{H}$ 共价键而形成氢分子,其中每个氢原子的核外电子数达到惰性气体氦的稳定结构。

对于有机分子中的碳原子,因为其外层有 4 个价电子,可通过与其他原子(C、H、O、N、S、P、F、Cl、Br、I、Si、B 等)共用电子对,形成 4 个共价键,使碳原子达成稳定的外层八电子结构;一个碳原子和另一个碳原子共用一对电子形成单键,共用两对电子形成双键,共用三对电子形成三键;例如,在乙烷、乙烯、乙炔分子中分别存在碳碳单键、双键、三键,并都有碳氢单键,在这些分子中每个碳原子的外层电子数都是 8 个。



由共用电子对形成共价键的概念来描写分子中原子之间的成键情况是比较直观而且方便的,一直被采用至今。但它对共价键形成的本质没能进一步说明。随着量子化学的建立和不断发展,人们对共价键的形成在理论上有了进一步的认识。根据量子力学对 Schrödinger 方程的不同近似处理,对共价键的形成可有不同的理论解释,但常用的是价键理论和分子轨道理论。

1. 价键理论

价键理论认为,共价键的形成是成键原子的价电子层原子轨道(电子云)相互交盖的结果,在轨道交盖区域内,自旋反平行的两个电子配对为两个成键原子共有,形成共价键,并由此使两原子核之间的排斥力最大限度减小,从而降低了体系的内能。

碳原子是四价的,碳原子核外电子分布为 $1s^2 2s^2 2p^2$ 。由于 $2s$ 层和 $2p(2p_x, 2p_y, 2p_z)$ 层能级不同,碳原子核外 4 个价电子在形成 4 个共价键时,每个电子所处的原子轨道可能相同,也可能不同,即在有机化合物中,碳原子所形成的 4 个共价键可以是相同的,也可以是不同的。这取决于成键碳原子的原子轨道杂化状态。

碳原子轨道的 sp^3, sp^2, sp 杂化

已知甲烷中的 4 个碳氢共价键是等性的。这就要求碳原子所提供的 4 个价电子应分别处于相同能级的 4 个等价的原子轨道中。原子轨道杂化理论的假定是:在甲烷中碳原子的 4 个等价原子轨道是由 $2s$ 和 $2p_x, 2p_y, 2p_z$ 4 个原子轨道经“混杂”后“重新组合”形成的 4 个等价的原子轨道,称为 sp^3 杂化轨道,每个 sp^3 杂化轨道中原来的 $2s$ 和 $2p$ 轨道成分所占份额相同, sp^3 杂化轨道的能级高于 $2s$ 而低于 $2p$ 。除 sp^3 杂化之外,碳原子轨道还有 sp^2 和 sp 杂化方式,分别形成 3 个 sp^2 杂化轨道和 2 个 sp 杂化轨道,相应地在 sp^2 杂化的碳原子中保留了一个 $2p_y$ 轨道,而在 sp 杂化的碳原子中,保留了 $2p_y$ 和 $2p_z$ 轨道。在碳原子的 sp^3, sp^2, sp 杂化轨道中, s 轨道成分依次增加,杂化轨道形成共价键的能力依次增强,而轨道的能级依次下降(图 1-1~图 1-3)。



图 1-1 碳原子的基态及不同杂化态的价电子分布与能级图示

碳原子不同杂化轨道所构成的几何形状不同,杂化轨道轴之间的角度也不同。 sp^3 杂化为四面体型,碳原子位于其中心, sp^3 轨道轴夹角是 109.5° ; sp^2 杂化为平面三角形,碳原子位于中心, sp^2 轨道轴夹角是 120° ,没参与杂化的 $2p_z$ 轨道与 sp^2 轨道轴所在平面垂直; sp 杂化为直线型,两个 sp 轨道轴的夹角是 180° ,没有参与杂化的两个 $p(2p_y, 2p_z)$ 轨道相互垂直(图 1-2 和图 1-3)。

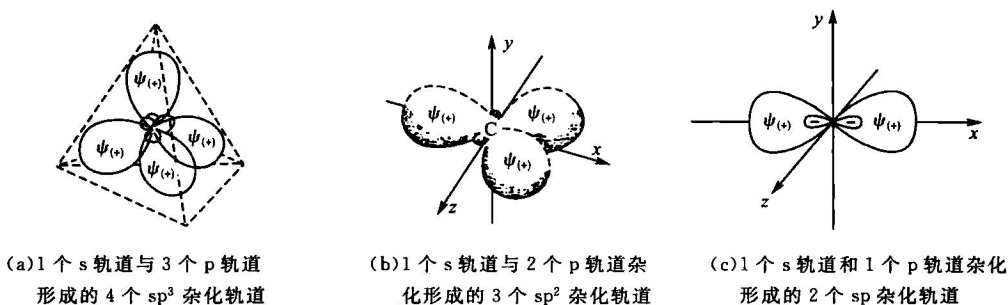


图 1-2 碳原子不同杂化轨道的构型

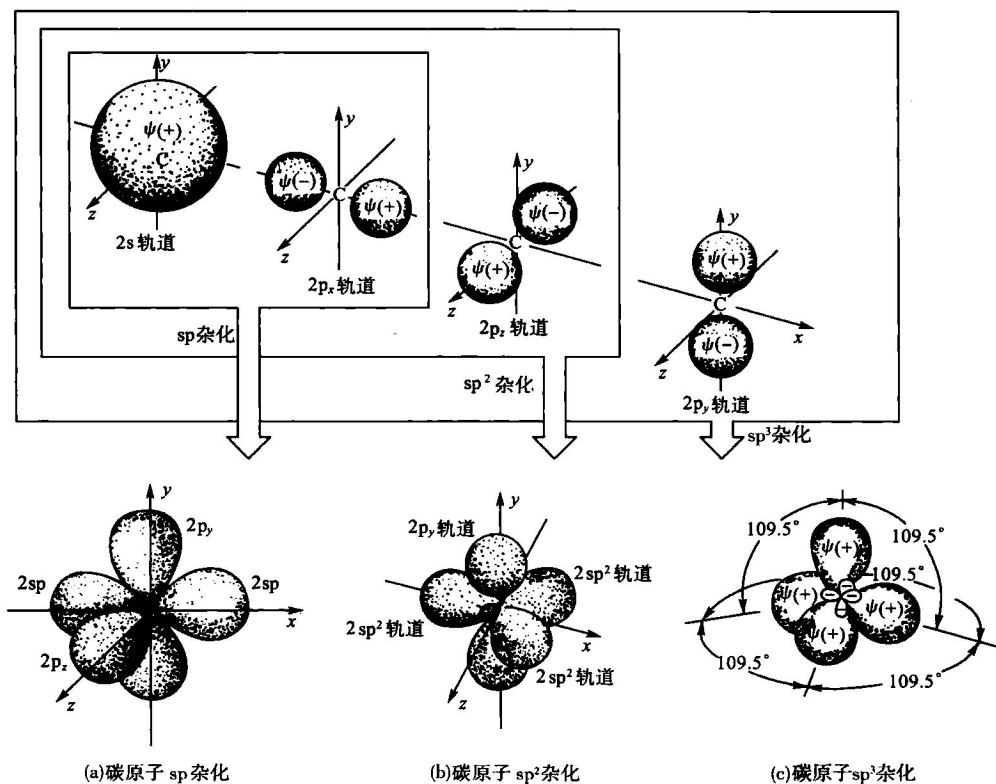
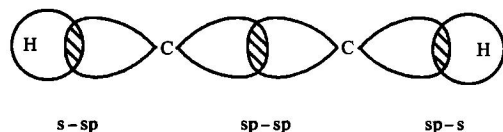
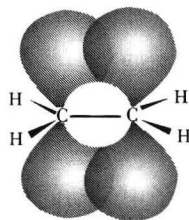


图 1-3 碳原子不同杂化态的示意图

两个碳原子的杂化轨道沿轴对称方向以“头对头”方式相互重叠,在重叠区域内共用自旋反平行的一对电子,形成 C—C σ 键;没有参与杂化的 p 轨道之间以轴向平行“肩并肩”方

式相互重叠,并在重叠区域内共用自旋反平行的一对 p 电子,形成 C—C π 键。如图 1-4、图 1-5 所示。

图 1-4 乙炔分子中的 σ 键图 1-5 乙烯分子中的 π 键

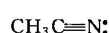
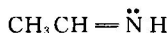
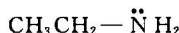
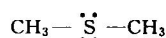
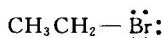
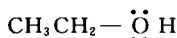
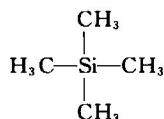
sp^3 杂化的碳原子其 4 个 sp^3 轨道用于形成 4 个 σ 键, sp^2 杂化的碳原子其 3 个 sp^2 轨道和未杂化的 $2p_y$ 轨道分别用于形成 3 个 σ 键和 1 个 π 键, sp 杂化的碳原子其 2 个 sp 轨道和 2 个未杂化的 $2p$ 轨道($2p_y, 2p_z$)分别用于形成 2 个 σ 键和 2 个 π 键。例如

H_3C-CH_3 有 1 个 $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ σ 键和 6 个 $C_{sp^3}-H_{1s}$ σ 键

$H_2C=CH_2$ 有 1 个 $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ σ 键, 1 个 $C_{2p}-C_{2p}$ π 键, 4 个 $C_{sp^2}-H_{1s}$ σ 键

$HC\equiv CH$ 有 1 个 $C_{sp}-C_{sp}$ σ 键, 2 个 $C_{2p}-C_{2p}$ π 键, 2 个 $C_{sp}-H_{1s}$ σ 键

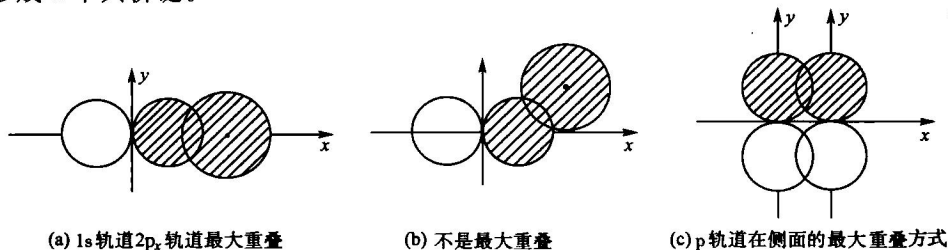
在有机化合物中,不但存在 C—C、C—H σ 键,还可存在 C—O、C—N、C—X、C—S、C—Si、C—B 等 σ 键。 sp^2 杂化的碳原子可与 C、O、N、S 等原子形成一个 σ 键和一个 π 键而构成双键, sp 杂化的碳原子还可与 N 原子形成一个 σ 键和两个 π 键而构成三键。例如



根据价键理论,成键电子对处于成键原子之间,是定域的观点。价键理论的主要内容是:

(a) 如果两个原子各有一个未成对电子且自旋反平行,它们就可配对,形成一个共价键(即单键),如果两个原子各有两个或三个未成对电子,两两配对后就可以形成双键或三键。

(b) 一个原子的未成对电子一经配对,就不能再与其他原子的未成对电子配对,此为共价键的饱和性。即一个具有 n 个未成对电子的原子可以与 n 个只有一个未成对电子的原子结合,形成 n 个共价键。

图 1-6 $2p$ 轨道与 $1s$ 轨道及 $2p$ 轨道之间的重叠

(c)两个相互成键的原子,其轨道交盖越多,或电子云重叠越多,形成共价键越强,成键后体系的稳定性越好。因此,轨道的交盖应尽可能地在电子云密度最大的区域发生,此为共价键的方向性。如图 1-6 所示。

2. 分子轨道理论

分子轨道理论认为,原子轨道中可成键单电子进入分子轨道中配对,形成化学键,成键电子不再定域于两个成键原子之间,而是在整个分子内运动的,是离域的。分子轨道是成键电子在整个分子中运动的状态函数,用 ψ 表示。分子轨道也有一定的能级,分子中的价电子根据能量最低原理、Pauli 原理和 Hund 规则逐级排布在不同的分子轨道中。

分子轨道(ψ)可以通过原子轨道波函数(ϕ)的线性组合近似地导出。分子轨道有成键轨道和反键轨道。成键轨道能量低,反键轨道能量高。在基态时,两个自旋反平行的价电子优先占据成键轨道,反键轨道是空着的。如图 1-7 所示为氢分子基态时分子轨道的电子排布。

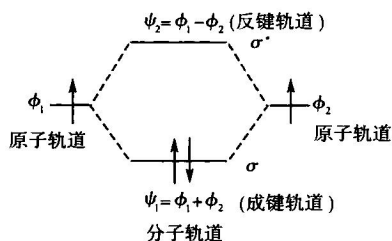


图 1-7 氢分子基态时分子轨道的电子排布

由原子轨道组成分子轨道应满足一定的条件:

- (a)能级相近的原子轨道才能有效地组合成分子轨道;
- (b)原子轨道的对称性相同(即位相相同)时,才能组合成有效的分子轨道,此为轨道的对称性匹配;
- (c)原子轨道相互交盖的程度越大,形成的成键分子轨道越稳定。

“形成共价键的电子是分布在整个分子之中的”,这是分子轨道理论的观点。由分子轨道理论来描述离域体系(如苯分子、共轭二烯等),有不可替代的优势,使分子结构的“确切性”和“模糊性”合一。但由价键理论的定域观点描述分子的成键则比较直观、形象,易于理解,故价键理论至今仍适用于常见有机分子的结构。

1.3.2 共价键的属性

有机化合物中,共价键的属性是指键长、键能、键角和键的极性(偶极矩)等键参数,这些物理量可用于说明共价键的性质。

(1) 键长

分子中两个相互成键原子核间的距离称为键长。理论上可用量子力学方法近似计算出键长,实际上可通过 X-射线衍射实验方法来测定键长。常见共价键的键长见表 1-3。

表 1-3 常见共价键键长

共价键	键长/nm	共价键	键长/nm	共价键	键长/nm
C—H	0.110	C—C	0.154	C—F	0.141
O—H	0.097	C=C	0.134	C—Cl	0.177
N—H	0.103	C≡C	0.120	C—Br	0.191
C—N	0.147	C=N	0.128	C—I	0.212
C—O	0.143	C=O	0.121	C≡N	0.116

键长与成键原子半径大小、成键方式有关。相同原子之间,单键、双键、三键的键长依次减小,同类型的共价键中,键长越短,键的强度越大。在不同的化合物中,同类型共价键的键长略有不同。

(2) 键能

两个成键原子在形成共价键的过程中释放出的能量或共价键断裂形成两个原子的过程中所吸收的能量称为键能(单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。气态的双原子分子的键能与键的解离能相同,在多原子分子中,两者不一致。例如,甲烷中各 C—H 键的解离能依次为



甲烷 C—H 键的键能是以上 4 个解离能的平均值:

$$(423 + 439 + 448 + 347) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 4 = 414 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

键能大小可反映出成键两原子形成共价键的强度,键能越大则键越牢固。在不同的化合物中,同类型共价键的解离能略有不同,其键能也不同。表 1-4 列出了一些常见共价键的平均键能。

表 1-4

常见共价键的平均键能

($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 25℃, 气相)

H	C	N	O	F	S	Cl	Br	I	
436.0	414.2	389.1	464.4	568.2	347.3	431.8	366.1	298.2	H
	347.3 ^①	305.4 ^②	359.8 ^③	472 ^④	272.0	350 ^⑤	293 ^⑥	239 ^⑦	C
		163.2 ^⑧	221.8	272.0	192.5	192.5			N
			196.6	188.3	497.9	217.6	200.8	234.3	O
①C=C	610.9, C≡C	836.8		154.8					F
②C=N	615.0, C≡N	891.2			251.0	255.2	217.6		S
③C=O	736.4(醛), 748.9(酮), 803.3(二氧化碳)					242.7			Cl
④在 CH ₃ X 中							192.5		Br
⑤N=N	418.4, N≡N	944.7						150.6	I

利用平均键能或解离能可以估算有机反应的焓变,由此可判断反应的热效应。一般来说,产物分子中键能总和与反应物分子中键能总和的差值可视为反应热,在化学反应中,当新键生成所放出的能量大于旧键断裂所吸收的能量时,为放热反应, $\Delta H^\ominus$ 为负值;反之,为吸热反应, $\Delta H^\ominus$ 为正值。