

目 录

第一章 绪论1	第七节 卤代反应历程40
第一节 有机化学的研究对象1	一、甲烷的氯代历程.....40
一、有机化合物和有机化学.....1	二、卤素对甲烷的相对反应活性.....41
二、有机化学的产生和发展.....2	三、过渡态.....43
三、有机化学的重要性.....3	四、烷烃对卤代反应的相对活性与烷基游离基的稳定性.....45
第二节 共价键一些基本概念4	第八节 烷烃的制备47
一、价键理论.....4	一、偶联反应.....47
二、分子轨道理论.....5	二、还原反应.....48
三、共价键的键参数.....8	第九节 烷烃的来源及其主要用途49
四、共价键的断裂.....11	一、甲烷.....49
第三节 研究有机化合物的一般步骤12	二、其他烷烃.....50
第四节 有机化合物的分类14	习题.....50
习题.....16	第三章 单烯烃53
第二章 烷烃18	第一节 烯烃的结构53
第一节 烷烃的同系列及同分异构现象18	第二节 烯烃的同分异构及命名55
一、烷烃的同系列.....18	第三节 烯烃的物理性质59
二、烷烃的同分异构现象.....19	第四节 烯烃的化学性质60
三、伯、仲、叔和季碳原子.....21	一、催化氢化.....60
第二节 烷烃的命名法22	二、亲电加成.....61
一、普通命名法.....22	1. 与酸的加成.....62
二、烷基.....23	2. 卤化.....63
三、系统命名法.....23	3. 与乙硼烷的加成.....64
第三节 烷烃的构型27	三、氧化反应.....65
一、碳原子的四面体概念及分子模型.....27	四、聚合反应.....68
二、碳原子的 sp^3 杂化.....28	第五节 烯烃的亲电加成反应历程和 Markovnikov 规则68
三、烷烃分子的形成.....29	一、烯烃的亲电加成反应历程.....68
第四节 烷烃的构象31	二、Markovnikov 规则的解释和碳正离子的稳定性.....70
一、乙烷的构象.....31	三、游离基型的加成反应.....73
二、正丁烷的构象.....33	第六节 烯烃的制备74
第五节 烷烃的物理性质34	一、经由消除反应的合成方法.....74
第六节 烷烃的化学性质37	二、炔烃的还原.....76
一、氧化.....37	第七节 乙烯和丙烯76
二、热裂.....37	
三、卤代反应.....38	

一、乙烯和丙烯	76
二、乙烯氢和烯丙氢	76
第八节 石油	77
一、石油的组成	77
二、石油的常减压蒸馏	78
三、石油的二次加工	79
四、石油化工	79
习题	81
第四章 炔烃和二烯烃	84
第一节 炔烃	84
一、炔烃的结构	84
二、炔烃的命名	86
三、炔烃的物理性质	86
四、炔烃的化学性质	87
1. 催化氢化	87
2. 亲电加成	88
3. 与HCN等的反应	89
4. 水化	89
5. 氧化	90
6. 聚合	90
7. 炔化物的生成	91
五、乙炔	92
六、炔烃的制备	93
第二节 二烯烃	94
一、二烯烃的分类及命名	94
二、二烯烃的结构和性质	96
三、共轭效应	98
四、丁二烯和异戊二烯	99
五、共轭二烯烃的化学特性	101
第三节 速度控制和平衡控制	103
习题	105
第五章 脂环烃	107
第一节 脂环烃的分类及命名	107
第二节 脂环烃的性质	109
第三节 脂环的结构	112
一、张力学说和环丙烷的结构	112
二、环丁烷和环戊烷的构象	113
三、燃烧热和非平面结构	114
四、环己烷的构象	115
五、脂环化合物的顺反异构	119
第四节 脂环烃的制法	120

一、分子内偶联方法	121
二、Diels-Alder反应	122
三、脂环烃之间的转化	123
习题	124
第六章 对映异构	127
第一节 物质的旋光性	127
一、平面偏振光和旋光性	127
二、旋光仪和比旋光度	129
第二节 对映异构现象与分子结构的 关系	131
一、对映异构现象的发现	131
二、手性和对称因素	133
三、产生旋光性的原因	136
第三节 含一个手性碳原子化合物的对 映异构	139
一、对映体	139
二、外消旋体	140
三、构型表示方法	140
第四节 含两个手性碳原子化合物的对 映异构	143
一、含两个不相同手性碳原子的化合物	143
二、含两个相同手性碳原子的化合物	144
第五节 构型的 <i>R</i> 、 <i>S</i> 命名规则	145
第六节 环状化合物的立体异构	150
第七节 不含手性碳原子化合物的对映 异构	152
一、丙二烯型化合物	152
二、单键旋转受阻的联苯型化合物	152
第八节 外消旋体的分拆	153
第九节 亲电加成反应的立体化学	155
习题	158
第七章 芳烃	162
第一节 苯的结构	162
第二节 芳烃的异构现象及命名	166
第三节 单环芳烃的性质	168
一、物理性质	168
二、亲电取代反应	169
1. 硝化反应	169
2. 卤代反应	171
3. 磺化反应	173

4. Friedel-Crafts 反应	174
5. 苯环的亲电取代反应历程	178
三、加成反应	179
1. 加氢	180
2. 加氯	181
四、氧化反应	181
第四节 苯环的亲电取代定位效应	182
一、取代基定位效应——三类定位基	182
二、定位基的解释	184
三、取代定位效应的应用	188
第五节 几种重要的单环芳烃	189
一、苯	189
二、甲苯	190
三、二甲苯	191
四、乙苯和乙烯苯	191
五、异丙苯	192
第六节 多环芳烃	192
一、联苯	192
二、萘	192
三、蒽	194
四、菲	195
五、其他稠环烃	196
第七节 非苯系芳烃	197
一、Hückel 规则	197
二、非苯芳烃	198
第八节 芳烃的来源	200
一、炼焦副产回收芳烃	201
二、石油的芳构化	201
习题	202
第八章 现代物理实验方法的应用	205
第一节 电磁波谱的一般概念	205
第二节 紫外和可见光吸收光谱	207
一、紫外光谱及其产生	207
二、Lambert-Beer 定律和紫外光谱图	208
三、紫外光谱与有机化合物分子结构的 关系	210
第三节 红外光谱	212
一、红外光谱图的表示方法	212
二、红外光谱的产生、与有机化合物分子结构 的关系	212
三、红外光谱解析举例	219

第四节 核磁共振谱	221
一、基本知识	221
二、屏蔽效应和化学位移	222
三、峰面积与氢原子数目	224
四、峰的裂分和自旋偶合	225
五、磁等同和磁不等同的质子	227
第五节 质谱	233
习题	234
第九章 卤代烃	240
第一节 卤代烃的分类、命名及同分异构 现象	240
第二节 卤代烃的性质	242
一、一卤代烷	242
1. 物理性质	242
2. 光谱性质	243
3. 化学性质	244
二、一卤代烯烃和一卤代芳烃	249
1. 分类	250
2. 物理性质	250
3. 化学性质	250
三、多卤化合物的工业用途	253
四、有机氟化物的特性	253
第三节 卤代烃的制法	255
一、由烃制备	255
二、由醇制备	257
三、卤化物的互换	257
第四节 亲核取代反应历程	258
一、两种历程 S_N2 与 S_N1	259
二、 S_N1 和 S_N2 的立体化学	261
三、影响亲核取代反应活性的因素	266
第五节 重要的卤代烃	272
一、三氯甲烷	272
二、四氯化碳	273
三、氯苯	273
四、氯乙烯	273
五、二氟二氯乙烷	274
六、四氟乙烯	274
习题	275
第十章 醇、酚、醚	278
第一节 醇	278

一、醇的结构、分类及命名	278
二、醇的物理性质	280
三、醇的光谱性质	282
四、醇的化学性质	284
1. 与活泼金属作用	284
2. 与氢卤酸反应	286
3. 脱水反应	287
4. 酯的生成	290
5. 氧化和脱氢	291
6. 二元醇的反应	292
五、醇的制备	293
六、重要的醇	296
第二节 消除反应	299
一、 β -消除反应	300
二、 α -消除反应	308
第三节 酚	310
一、酚的结构及命名	310
二、酚的物理性质	311
三、酚的光谱性质	312
四、酚的化学性质	312
五、重要的酚	317
第四节 醚	319
一、醚的结构及命名	319
二、醚的物理性质	320
三、醚的化学性质	321
四、醚的制备	323
五、重要的醚	325
六、大环多醚	328
习题	330
第十一章 醛和酮	334
第一节 醛、酮的分类、同分异构及命名	334
第二节 醛、酮的物理性质和光谱性质	335
第三节 醛、酮的化学性质	339
一、加成反应	339
1. 与氢氰酸的加成反应	340

2. 与 Grignard 试剂的加成反应	340
3. 与亚硫酸氢钠的加成反应	341
4. 与醇的加成反应	342
5. 与氨及其衍生物的加成反应	343
6. 与磷叶立德的加成反应	344
7. 与 Schiff 试剂的反应	345
二、还原反应	346
1. 催化氢化	346
2. 用金属氢化物加氢	346
3. Meerwein-ponndorf-verley 还原法	347
4. 直接还原成烃	348
三、氧化反应	349
四、歧化反应	350
五、 α -H 的活性	350
1. 互变异构	351
2. 卤代反应	352
3. 羟醛缩合反应	352
4. 醛酮的其他缩合反应	354
第四节 亲核加成反应历程	356
一、简单的亲核加成反应历程	356
二、复杂的亲核加成反应历程	359
三、羰基加成反应的立体化学	359
第五节 醛、酮的制法	361
一、氧化或脱氢法	362
二、羧酸及其衍生物还原法	363
三、偕二卤代物水解法	364
四、Friedel-Crafts 酰化法	364
五、芳环甲酰化法	365
第六节 有机氧化还原反应	366
一、氧化剂	366
二、还原剂	368
第七节 重要的醛酮	370
第八节 不饱和羰基化合物	374
一、乙烯酮	374
二、 α, β -不饱和醛酮	376
三、醌	378
习题	381

第一章 绪 论

第一节 有机化学的研究对象

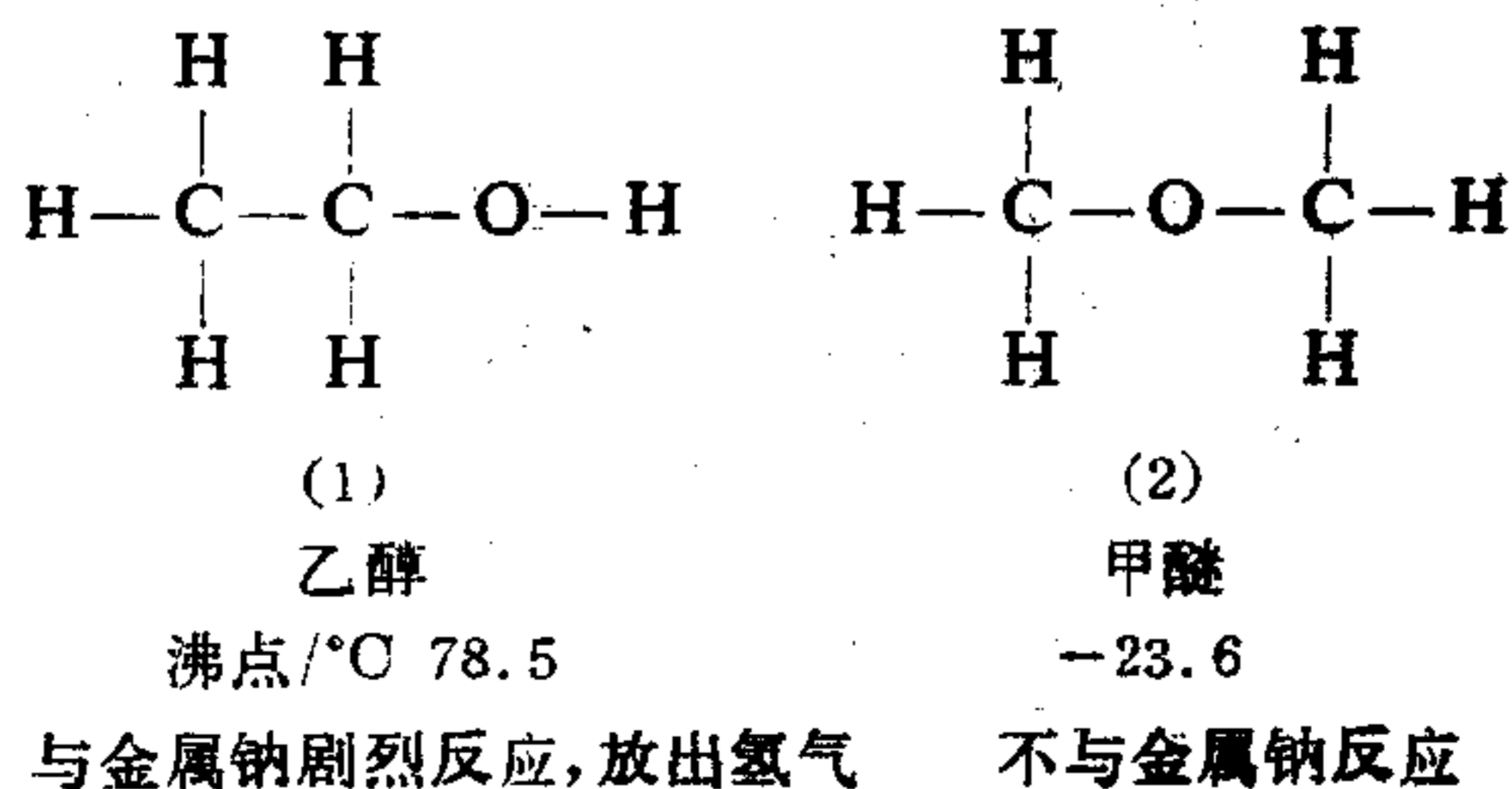
一、有机化合物和有机化学

有机化学是化学科学的一个分支，是与人类生活有着极其密切关系的一门学科。它研究的对象是有机化合物，有机化合物简称为有机物。什么是有机化合物呢？十九世纪初，有机物都是从生物体中分离出来的，有机物的涵义是“有生机之物”。到了十九世纪中期，人工合成了不少有机化合物。人们把不论是从生物体取得的，还是合成来的，统称为有机物。

自从 Lavoisier, A. L. (1743~1794) 和 Von Liebig, J. F. (1803~1873) 创造有机化合物的分析方法之后，发现有机化合物均含有碳元素，绝大多数的还含氢元素，此外，很多的有机化合物尚含有氧、氮等元素。于是，Gmelin, L. (1788~1853)、Kekulé, A. (1829~1896) 认为碳是有机化合物的基本元素，把碳化合物称为有机化合物，把有机化学定义为碳化合物的化学。后来，Schorlemmer, C. (1834~1892) 在此基础上发展了这个观点，这就是碳的四个价键除自相连接外，其余与氢结合，于是就形成了各种各样的烃，其他碳化合物都是由别的元素取代烃中的氢衍生出来的，因此，把有机化学定义为研究烃及其衍生物的化学。

为什么要把有机化学作为独立的一门学科来研究呢？其主要原因是由于有机化合物的种类极多，而且很重要；其次是因有机化合物具有与典型无机化合物不同的共同特性。

现在已知有机化合物有七百万种以上，而且还不断增加，几乎每天都有新的有机化合物合成或被发现。究其原因，首先由于构成有机化合物的主体碳原子互相结合的能力很强，一个有机化合物分子中碳原子的数目可以很多，连接的方式又可以多样化；其次是，在有机化合物中普遍存在着同分异构现象。什么是同分异构现象呢？例如我们熟知的乙醇，其分子式为 C_2H_6O ，同时又是甲醚的分子式。但它们的化学结构不同：(1) 为乙醇的构造式，(2) 为甲醚的构造式。两者的



性质不同，属于两类化合物。

同分异构现象是有机化学中极为普遍而且很重要的现象。具有相同的分子式而结构不同的化合物称为同分异构体,这种现象称为同分异构现象。同分异构现象在无机化学中较为罕见。在有机化学中不能只用分子式来表示某一有机化合物,必须使用构造式或结构式。

有机化合物与典型的无机化合物在性质上有着不同的共同特性,过去人们常用有机化合物这些特性来初步区别无机物。但随着科学的进步,有机化合物和无机化合物之间并无截然不同的界线。现将有机化合物的共同特性叙述如下:

(1) 有机化合物一般可以燃烧。而大多数无机化合物则不易燃烧;

(2) 有机化合物的熔点较低,一般不超过 400°C , 而无机化合物一般熔点较高,难于熔化;

(3) 有机化合物大多数难溶于水,易溶于非极性或极性小的有机溶剂中。然而,也有一些有机化合物在水中有较大的溶解度;

(4) 有机化合物反应速度较慢,通常要加热,或加催化剂,副反应也较多。而很多无机化合物溶液反应瞬间即告完成。随着新的合成方法的出现,改善反应条件,加快有机化合物的反应速度也是很有希望的。例如,游离基反应就是以爆炸方式进行的。

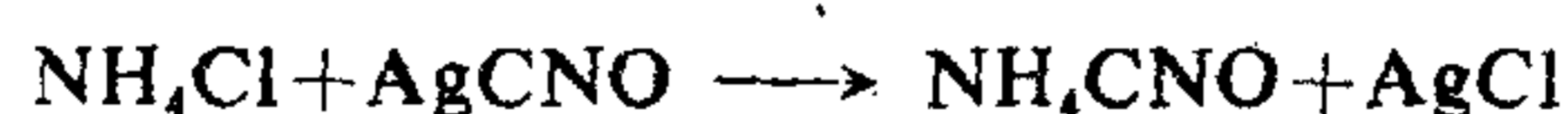
必须再次指出,上述有机化合物的共同性质是指大多数的有机化合物来说的,不是绝对的。如四氯化碳不但不易燃烧而且可作灭火剂。

二、有机化学的产生和发展

科学的产生和发展都是与当时社会生产水平和科学水平相联系着的。十八世纪欧洲工业革命之后,社会的需要,科学技术的进步,分离提纯有机物的技术进展很快,先后分离出酒石酸(1769)、乳酸(1780)、奎宁(1820)等等。随着有机物纯品的增加,分析技术的发展,测定了不少有机化合物的组成,这对于认识有机化合物无疑是一个重要阶段。但还未能用人工方法合成出有机物,因而当时盛行的“生命力”论认为有机物是由有机体内的生命力制造出来的,实验室里不能制造出来。可是,科学总是前进的,1828年 Wöhler, F. (1800~1882) 蒸发氰酸铵溶液得到了尿素:



氰酸铵是一种无机化合物,尿素是一种有机化合物,氰酸铵可由氯化铵和氰酸银反应制得。



尿素的人工合成,提供了一个从无机物人工制成有机物的一个例证,动摇了“生命力”论的基础。以后又陆续合成了不少有机物,如1845年 Kolbe, A. W. H. (1818~1884) 合成了醋酸,1854年 Berthelot, P. E. M. (1827~1907) 合成了属于油脂的物质,等等。从此人们确信人工合成有机物是完全可能的。

从十九世纪初期至五十年代有机化学成为一门学科。为了研究有机物,需要进行分子结构的研究和合成工作,在人们对有机物的组成和性质有了一定的认识的基础上, Kekulé' 和 Couper, A. S. (1831~1892) 于1858年独立地指出有机化合物分子中碳原子都是四价的,而且互相结合

成碳链,这一概括构成了有机化学结构理论的基础。接着在1861年 Буглеров, A. M. (1828~1886)提出了化学结构的概念:结构是原子在分子中结合的序列;一定的有机化合物具有一定的结构;化合物的结构决定了该化合物的性质,而化合物的结构又是从该化合物的性质推导而来;分子中各原子之间存在着相互的影响。1865年 Kekulé' 提出了苯的构造式。1874年 Van't Hoff, J. H. (1852~1911)和 Le Bel, J. A. (1847~1930)分别提出碳四面体构型的学说,建立了分子的立体概念,说明了旋光异构现象。1885年 Von Baeyer, A. (1835~1917)提出张力学说。至此,经典的有机结构理论基本上建立起来了。

到了本世纪初,在物理学一系列新发现的推动下,建立了价键理论。三十年代量子力学原理和方法引入化学领域以后,建立了量子化学,使化学键理论获得了理论基础,阐明了化学键的微观本质,从而出现了诱导效应、共轭效应的理论及共振论。自六十年代起,由于现代物理方法应用到测定分子结构上,使有机化学面貌一新,六十年代合成维生素 B₁₂ 过程中发现分子轨道守恒原理,使人们对有机化学过程有了比较深入的认识。

本世纪初 Fischer, E. 确定了许多糖的结构,从蛋白质水解产物分离出氨基酸,开创了研究生命物质。从此,很多类型的复杂分子的结构一一被阐明,如胆甾醇、血红素、叶绿素等,其中有很多具有强烈的生理作用,为其他学科提出了大量研究课题。有机化学家们不仅努力合成与天然物完全相同的分子,还用天然物分子作为模式,改造出许多新型分子,使其某种特性能远远超过天然分子。近年来,有机化学界正积极利用电子计算机进行有机合成的设计工作。

我国是最早的文明古国之一。古代对天然有机物的利用如植物染料、酿酒、制醋、中草药等方面都有卓越的成就,为人类作出了贡献。但在解放前由于受封建主义的统治,使我国现代科学包括有机化学都很落后。

解放后,在中国共产党的领导下,我国科学事业得到迅速的发展。就有机化学来说,1965年我国成功地用化学方法实现了具有生物活性的蛋白质——牛胰岛素的全合成,为人工合成蛋白质迈出了可喜的一步。最近又完成了酵母 t-RNA 的全合成工作。目前我国有机化学研究工作从复杂的天然产物的全合成、抗癌药物、物理有机化学到金属有机化学等领域正在展开,并取得了一定的进展。同时建立了有机合成工业。

三、有机化学的重要性

有机化学与人民生活、国民经济和国防建设等方面都有密切的关系。这些部门的发展都离不开有机化学的成就。有机化学是有机化学工业的理论基础。有机化学和有机化学工业愈发展,对人类文明的贡献也就愈大。人们除了研究天然有机化合物之外,十九世纪后期至二十世纪初的有机化学工业是以煤为基础的,应用炼焦副产品煤焦油中的芳烃来发展染料、合成药物和香料等,应用焦炭做成电石,生产乙炔,从而合成了许多有机化合物。第二次世界大战之后,石油成为有机化工原料的新来源,目前已占了很大的比重。当今许多有机化学家进行复杂分子的合成,其目的就是寻找新的合成方法,提高合成的技巧,获得新的分子。在合成过程中往往还能发现重大的规则,为我们的生活领域开辟了合成新物质的途径。

有机化学对其他学科的发展也是有影响的,尤其是对生物学和医学。例如,生物化学就是有机化学与生物学相结合的一门学科,它已从分子水平上来研究许多生物问题。再如研制药物,进一步探索生命的奥秘等等,都需要有坚实的有机化学知识。

我国正在积极进行四个现代化建设,同时也正在准备迎接世界范围的新技术革命浪潮。展望未来,我们觉得一定要进一步综合开发各种资源,设法研制各种新材料,向海洋,向空间进军,这些无疑也都需要有机化学深入的发展。既然有机化学是一门基础学科,我们殷切地期望读者一定要努力学好有机化学,完成历史赋予我们的光荣使命!

第二节 共价键一些基本概念

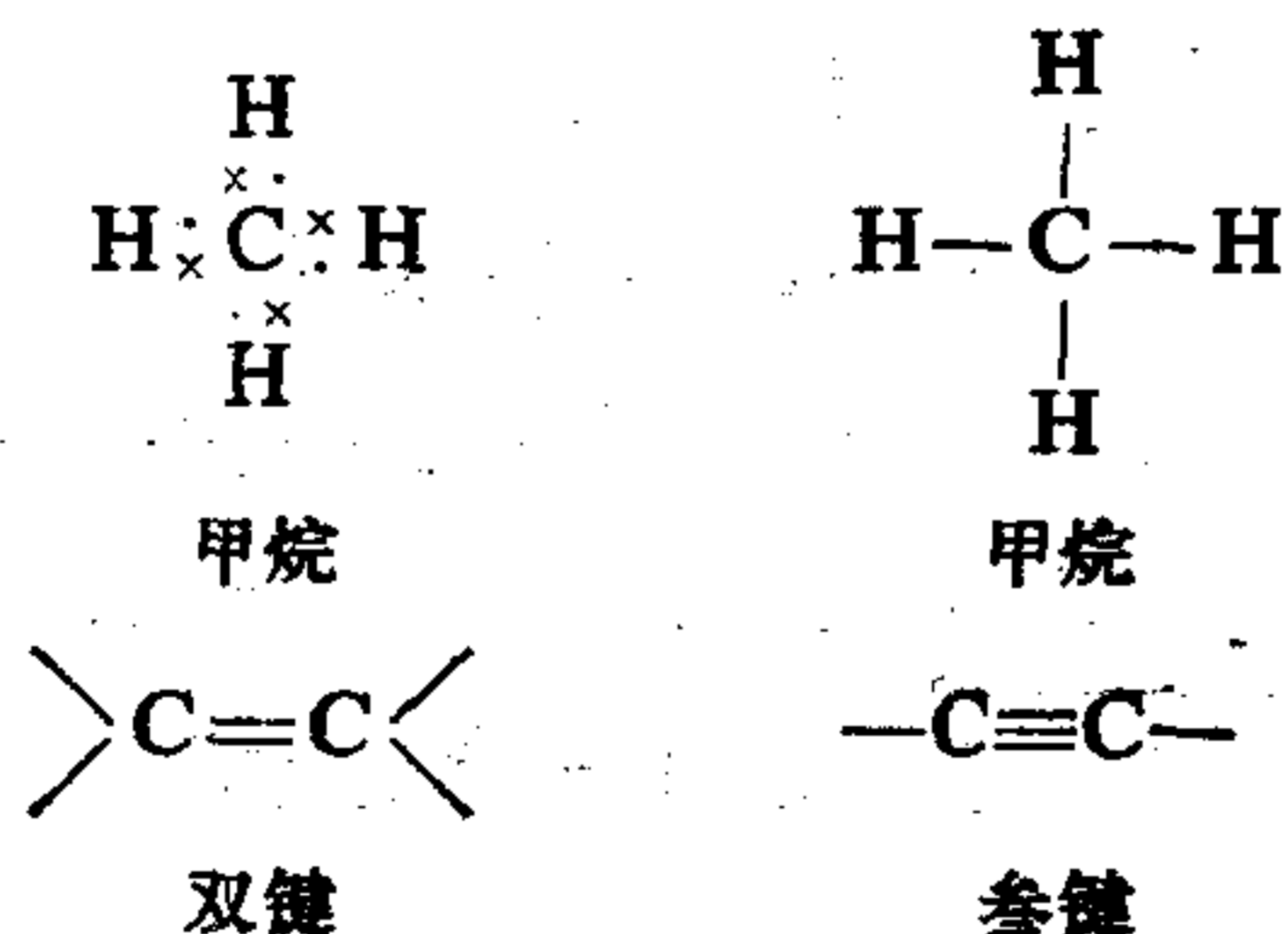
有机化合物中的原子都是用共价键结合起来的。

对共价键本质的解释,其中最常用的是价键理论和分子轨道理论。

一、价键理论

价键理论的主要内容如下:

1. 价键的形成可看作是原子轨道的重叠或电子配对的结果。成键的电子只处于以此化学键相连的原子的区域内。两个原子如果都有未成键的电子,并且自旋相反,就能配对,也就是原子轨道可重叠形成共价键。重叠的部分越大,所形成的共价键越牢固。由一对电子形成的共价键叫做单键,用一条短直线表示。如果两个原子各有二个或三个未成键的电子,构成的共价键则为双键或叁键。



2. 共价键的饱和性 一般情况下,原子的价键数目等于它的未成键的电子数,当原子的未成键的一个电子与某原子的一个电子配对之后,就不能再与第三个电子配对了,这就是共价键的饱和性。

3. 共价键的方向性 成键时,两个电子的原子轨道发生重叠,重叠部分的大小决定共价键的牢固程度。 p 电子的原子轨道在空间具有一定的取向,只有当它以某一方向互相接近时,才能使原子轨道得到最大的重叠,生成的分子的能量得到最大程度的降低,形成稳定的分子。现以H和Cl为例,如图1-1所示,(1)H沿 x 轴向Cl接近,重叠最大,结合稳定;(2)H沿另一方向接近Cl,重叠较少,结合不稳定;(3)H沿 y 轴向Cl接近,不能结合。

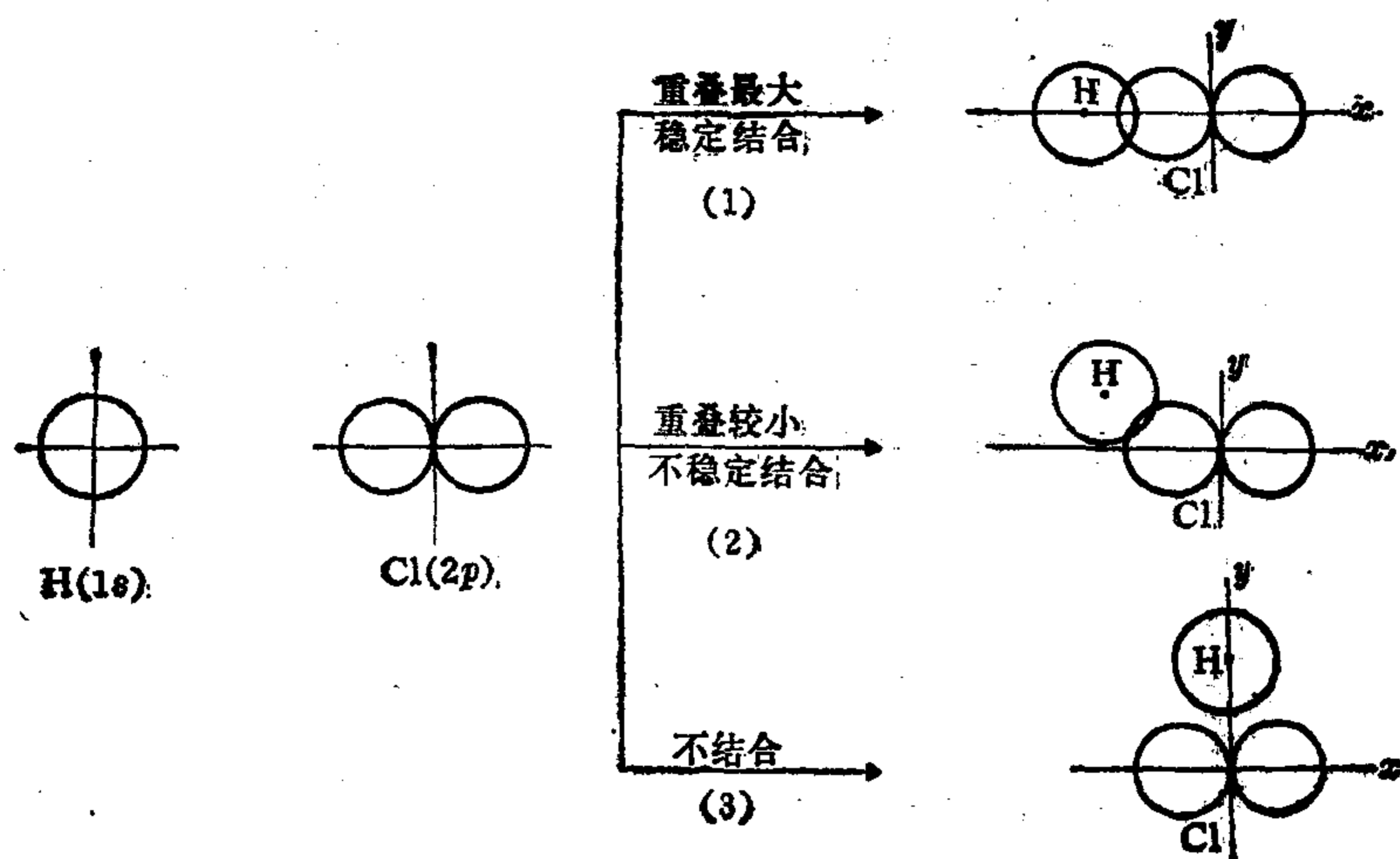


图 1-1 s 和 p 电子原子轨道的三种重叠情况

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。

二、分子轨道理论

分子轨道理论是在 1932 年提出来的,它从分子的整体出发去研究分子中每一个电子的运动状态,认为形成化学键的电子是在整个分子中运动的。通过薛定谔方程的解,可以求出描述分子中的电子运动状态的波函数 ψ 。 ψ 称为分子轨道。每一个分子轨道 ψ 有一个相应的能量 E , E 近似地表示在这个轨道上的电子的电离能。各分子轨道所对应的能量通常称为分子轨道的能级,分子的总能量为各电子占据着的分子轨道能量的总和。

求解分子轨道 ψ 很困难,一般采用近似解法,其中最常用的方法是把分子轨道看成是所属原子轨道的线性组合,这种近似的处理方法叫做原子轨道线性组合法,用英文的缩写字母 LCAO 表示 (Linear Combination of Atomic Orbitals), 简称为 LCAO 法。波函数的近似解需要复杂的数学运算,将在《结构化学》课程中介绍,这里只介绍求解结果所得的直观图形,以期达到了解共价键形成的过程。

分子轨道理论认为化学键是原子轨道重叠产生的,当任何数目的原子轨道重叠时就可以形成同样数目的分子轨道。定域键重叠的原子轨道数是两个,结果组成两个分子轨道,其中一个比原来的原子轨道的能量低,叫成键轨道,另一个叫反键轨道,比原来的原子轨道的能量高。

现以最简单的氢分子形成过程为例,如果氢分子由 H_A 原子的原子轨道 ψ_A 和 H_B 原子的原子轨道 ψ_B 线性组合成氢分子轨道有 ψ_1 和 ψ_2 , 其近似表示如下:

$$\psi_1 = c_1\psi_A + c_2\psi_B$$

$$\psi_2 = c_1\psi_A - c_2\psi_B$$

在 ψ_1 轨道中,其中原子 A 和 B 的原子轨道 ψ_A 和 ψ_B 的符号相同,即波函数的位相相同,这两个

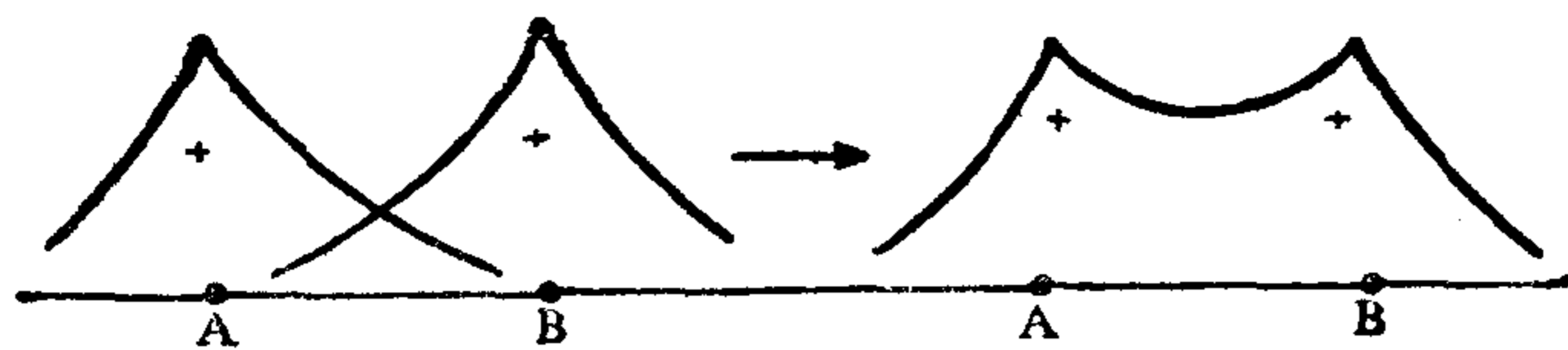


图 1-2 位相相同的波函数相互作用结果的示意图

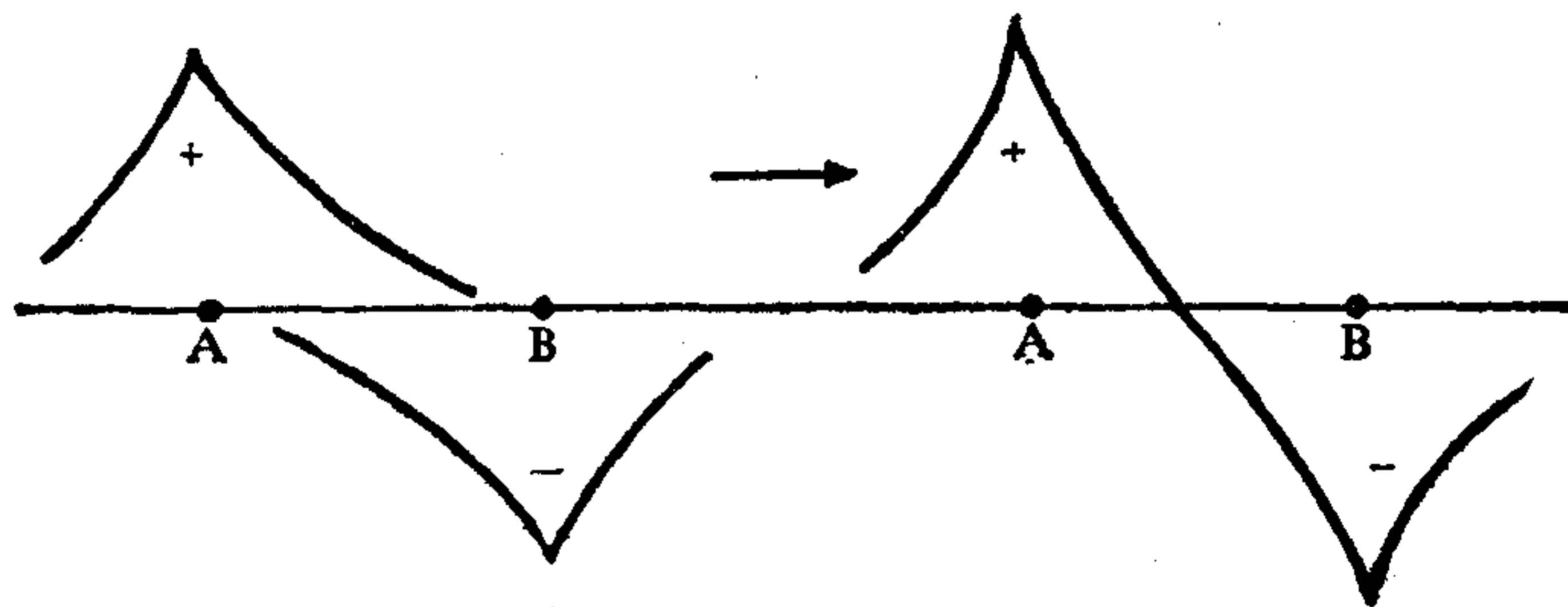


图 1-3 位相不同的波函数相互作用结果的示意图

波相互作用的结果，使两个原子核之间有相当高的电子几率，显然抵消了原子核相互排斥的作用，原子轨道重叠达到最大程度，把两个原子结合起来，因此 ψ_1 被称为成键轨道。当 ψ_A 和 ψ_B 的符号相反，即波函数位相不同时，这两个波相互作用的结果，使两个原子核之间的波函数值减小或抵消，在原子核之间的区域，电子几率为零，也就是说，在原子核之间没有电子来结合它们，两个原子轨道不重叠，故不能成键， ψ_2 称为反键轨道。

从图 1-4 中可见，两个电子从 $1s$ 轨道转入氢分子的分子轨道 ψ_1 时，体系的能量大大降低，

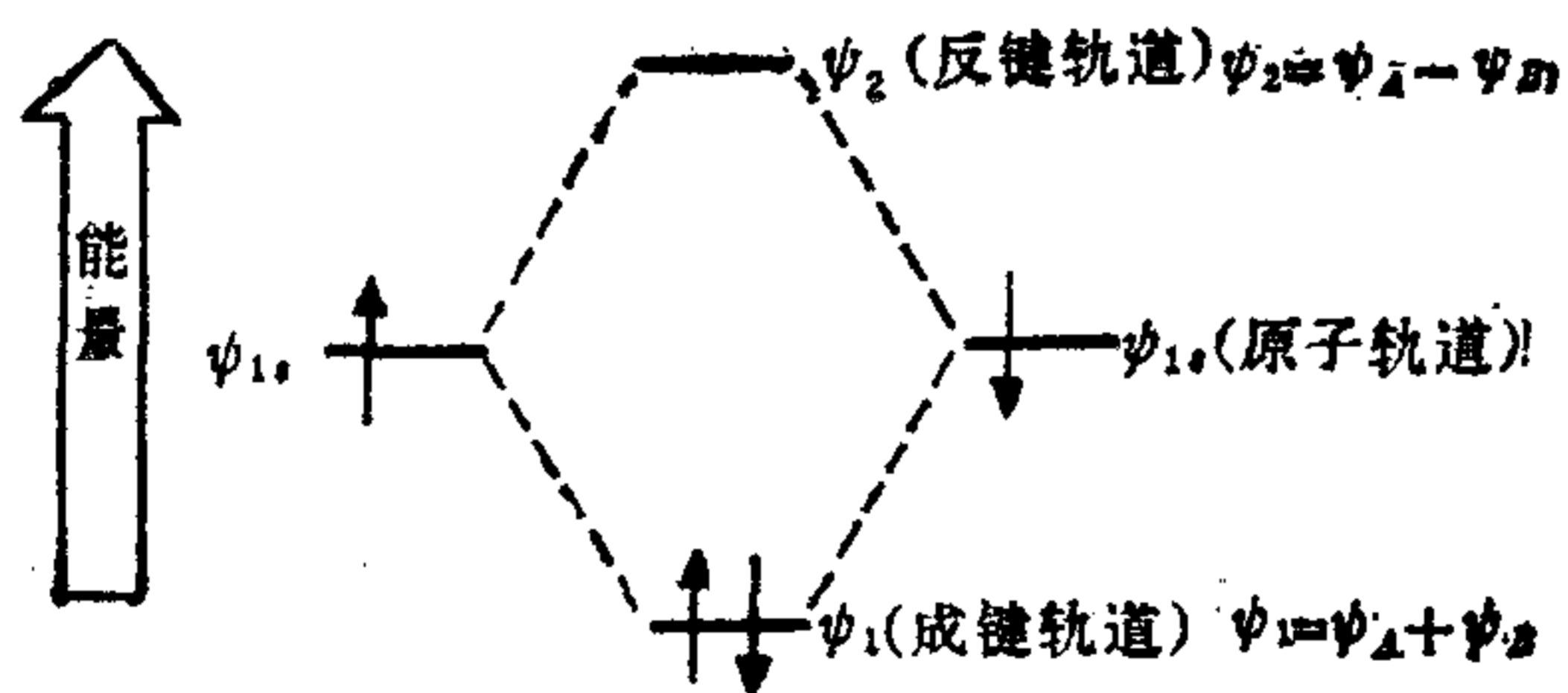


图 1-4 氢分子轨道能级图

这样，成键轨道 ψ_1 的能量低于氢原子的 $1s$ 态电子的能量。相反，反键轨道 ψ_2 的能量则高于氢原子的 $1s$ 态电子的能量。所以，氢原子形成氢分子时，一对自旋相反的电子进入能量低的成键轨道中，电子云主要集中于两个原子之间从而使氢分子处于稳定的状态。反键轨道恰好相反，电子云主要分布于两个原子核的外侧，有利于核的分离而不利于原子的结合。所以，当电子进入反键轨道时，反键轨道的能量高于原子轨道，则体系不稳定，氢分子自动离解为两个氢原子。

每一个分子轨道最多只能容纳两个自旋方向相反的电子，从最低能级的分子轨道开始，逐个地填充电子。

综上所述,由原子轨道组成分子轨道时,必须符合三个条件,

1. 对称匹配的条件 从上面的讨论中我们已经清楚地认识到组成分子轨道的原子轨道的符号(即位相)必须相同,才能匹配组成分子轨道。否则,就不能组成分子轨道。现在再举一个例子,如 s 轨道和 p_y 轨道沿 x 轴接近重叠时,在 x 轴上方的原子轨道的波函数的符号均为正值,故重叠部分为正值;而 p_y 轨道在 x 轴下方的部分为负值,但 s 轨道的符号为正值,这样 s 轨道和 p_y 轨道的符号相反,重叠部分恰好抵消,就不会有效地组成分子轨道而成键,即是不符合对称匹配的条件(见图 1-5)。所以,参加成键的各原子轨道是对称匹配还是不匹配,将决定其线性组合成分子轨道的可能性有还是无的问题。

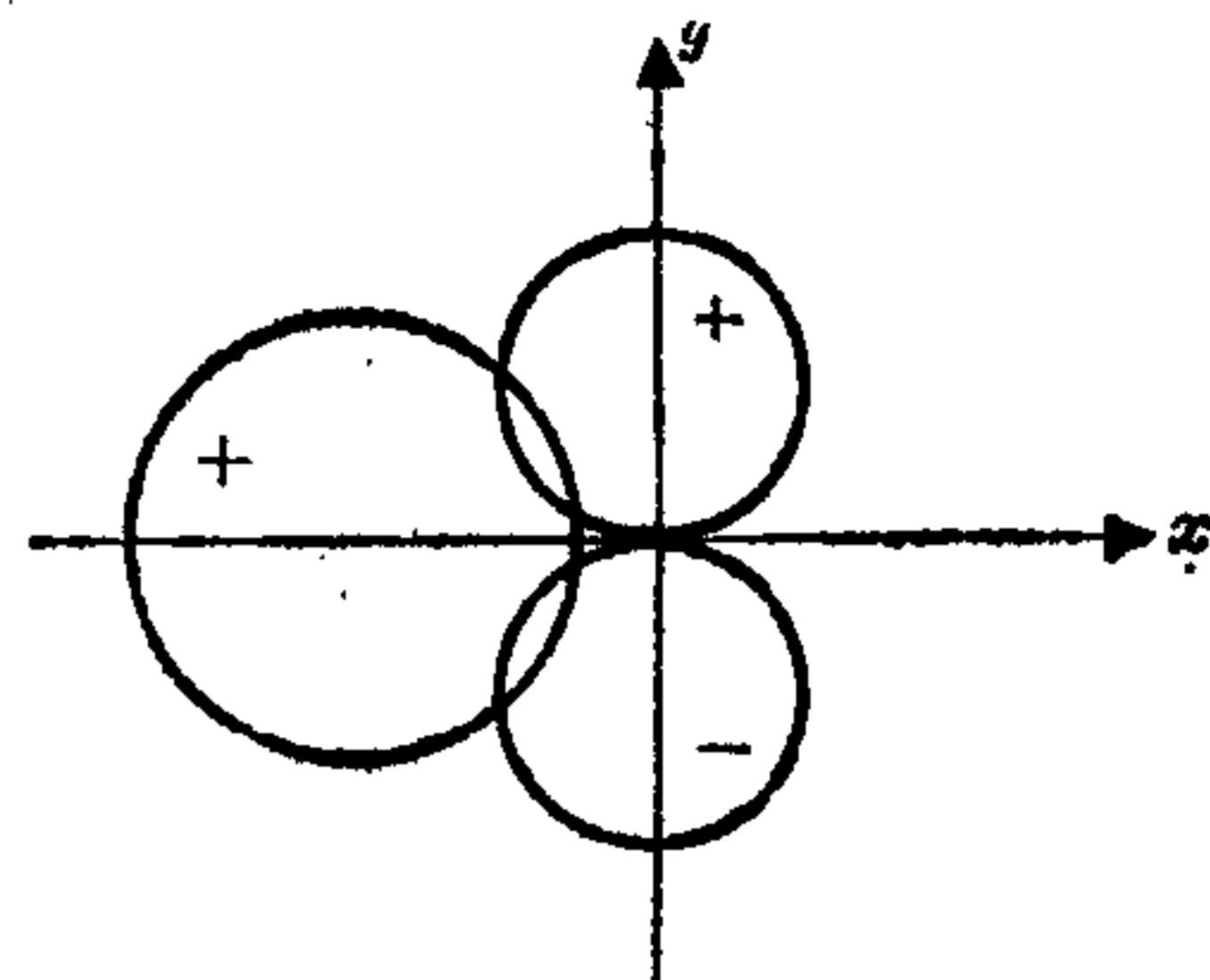


图 1-5 对称性不好的原子轨道重叠

2. 原子轨道重叠的部分要最大的条件 原子轨道重叠的部分最大时,才能使所形成的键稳定。

3. 能量相近的条件 成键的原子轨道的能量要相近,能量差愈小就愈好,这样才能够最有效地组成分子轨道,才能解释不同原子轨道所形成的共价键的相对稳定性。

条件 2 和 3 是决定线性组合得多或少以及组合效率的高或低的问题,所以,在这三个条件中,条件 1 起着重要的作用。

根据分子轨道的对称性可将分子轨道分为 σ 轨道和 π 轨道。例如,氢原子形成氢分子时所形成的分子轨道称为 σ 轨道。 s 轨道为球形对称的,如以 x 轴为键轴,是呈圆柱形对称,形成的分子轨道,还保留着对轴呈圆柱形对称的特性,即沿键轴旋转,它的形状和符号都不变。这种分子轨道称为 σ 轨道,如 $s-s$,见图 1-6。由 $1s-1s$ 形成的 σ 分子轨道用 σ_{1s} 表示; $s-2p_z$ 以 σ_{2p} 表示;反键 σ 分子轨道用 σ^* 表示,如 $\sigma^*_{1s}, \sigma^*_{2p}$ 。

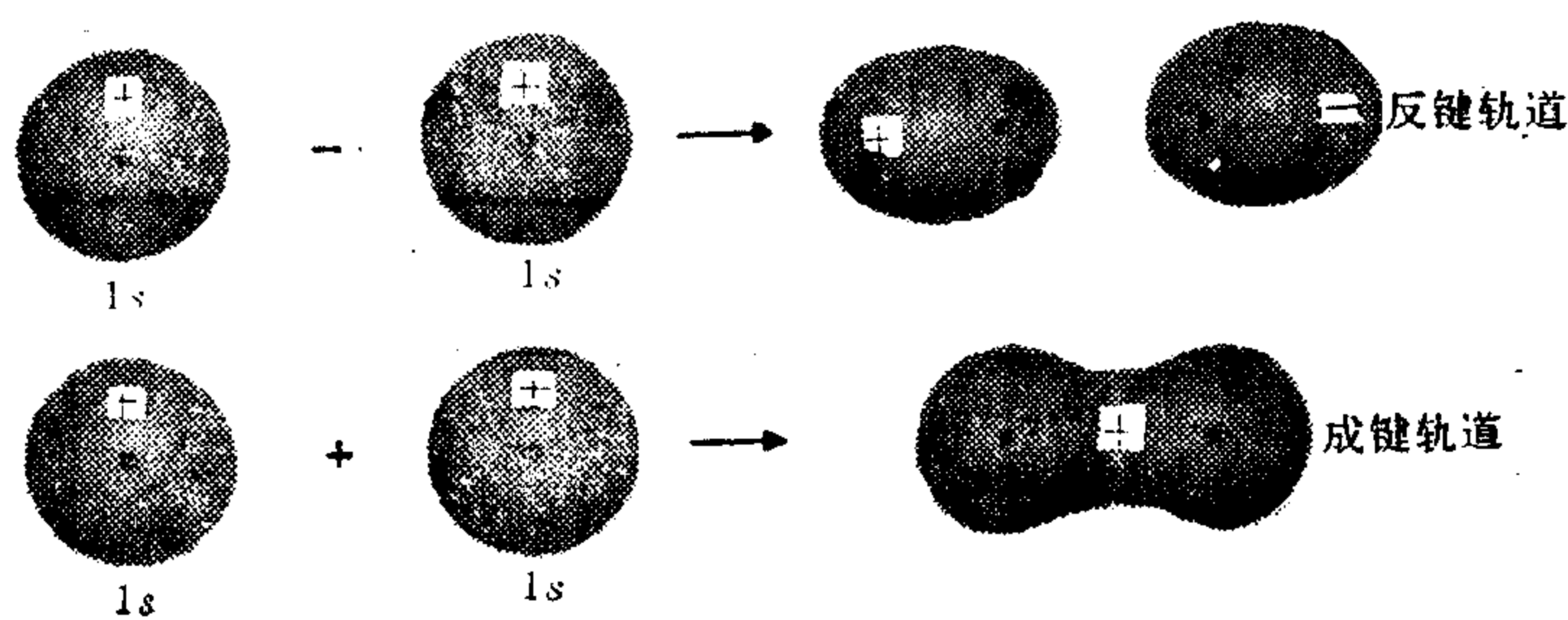


图 1-6 σ 轨道的示意图

当由两个相互平行的 p 轨道在侧面重叠形成分子轨道时,如 p_z-p_z 或 p_y-p_y ,所形成的分子轨道,还保留着对称面,即有节面,这种分子轨道叫做 π 轨道。 π 轨道的特点是,电子云集中在键轴的上面和下面,通过键轴的参考平面可把电子云分成两半,这种把原子轨道或分子轨道分割为符号相反的两半部的参考平面,称为原子轨道或分子轨道的节面。在节面上电子云等于零,见图

1-7。成键 π 轨道的符号为 $\pi_x 2p, \pi_y 2p$, 反键 π 轨道用 $\pi_x^* 2p, \pi_y^* 2p$ 表示。

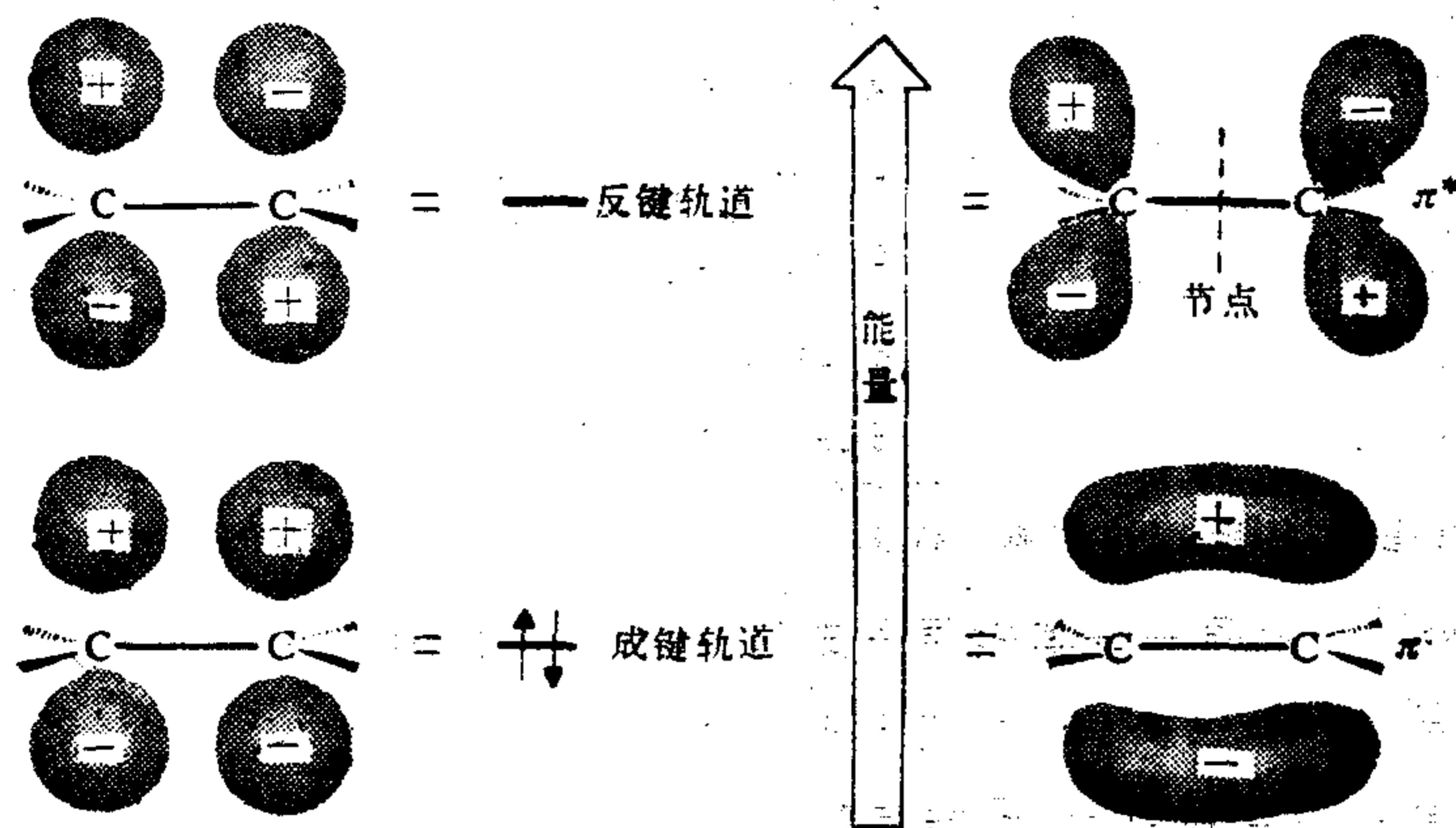


图 1-7 π 轨道的示意图

三、共价键的键参数

共价键的重要性质表现于键长、键角、键能和键矩等物理量。

1. 键长 形成共价键的两个原子之间存在着一定的吸引力和排斥力,使原子核之间保持着一定的距离,这个距离称为键长。键长的单位为 nm。一定的共价键的键长是一定的。例如, C—H 键的键长为 0.109nm, C—C 键的键长为 0.154nm。表 1-1 中的为常见的共价键的键长。

表 1-1 一些共价键的键长

键	键长/nm	键	键长/nm
C—H	0.109	C=C	0.134
C—C	0.154	C=O	0.122
C—Cl	0.176	C≡C	0.120
C—Br	0.194	C=N	0.130
C—I	0.214	C≡N	0.116
N—H	0.103	C—N	0.147
O—H	0.097		

同一类型的共价键的键长在不同的化合物中可能稍有差别,因为构成共价键的原子在分子中不是孤立的,而是相互影响的。表 1-2 列出了不同化合物中 C—C 键的键长。

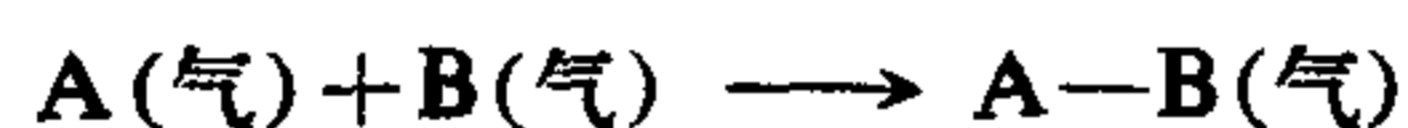
表 1-2 在不同化合物中的 C—C 键长

键 类 型	化 合 物*	键长/nm
sp^3-sp^3	$H_3C \downarrow - CH_3$	0.1530
sp^3-sp^2	$H_3C \downarrow - CH=CH_2$	0.1510
sp^2-sp^2	$H_2C=CH \downarrow - CH=CH_2$	0.1466
sp^3-sp	$H_3C \downarrow - C \equiv CH$	0.1456
sp^2-sp	$H_2C=CH \downarrow - C \equiv CH$	0.1432
$sp-sp$	$HC \equiv C \downarrow - C \equiv CH$	0.1374

* 表中所列的数值是指箭头所指的共价键的键长。

2. 键角 两价以上的原子与其他原子成键时,两个共价键之间的夹角称为键角。例如,甲烷(CH_4)分子中 $\angle HCH$ 为 $109^\circ 28'$,而在其他烷烃分子中,由于碳原子连结的情况不尽相同,互相影响的结果,使其分子中的 $\angle HCH$ 稍有变化。如丙烷分子中 $\angle C-CH_2-C$ 就不是 $109^\circ 28'$,而是 112° 。键角的大小是随着分子结构的不同而有所改变。键角反映了分子的空间结构。

3. 键能 当 A 和 B 两个原子(气态)结合生成 A—B 分子(气态)时,放出的能量称为键能。

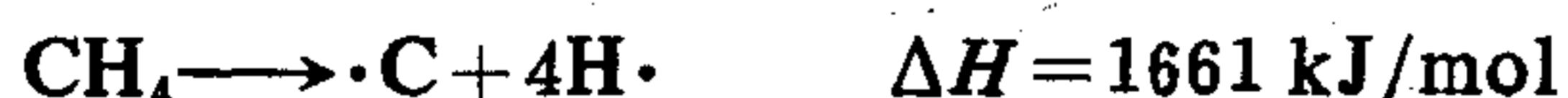
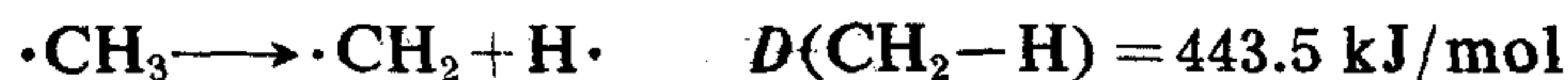


显然,要使 1 mol A—B 双原子分子(气态)共价键解离为原子(气态)时所需要的能量也就是键能,或叫键的离解能。即是说共价键断裂时,必须吸热, ΔH 为正值。形成共价键时放热, ΔH 为负值。

键能的单位为 kJ/mol。



对于多原子的分子中共价键的键能一般是指同一类的共价键的键离解能的平均值。例如,从下面所列的甲烷四个 C—H 键的离解能的大小,可以看出这四个 C—H 键的离解能是不相同的。



故 $E(C-H) = 1661/4 = 415.3 \text{ kJ/mol}$

在多原子的分子中共价键的键能和离解能是不相同的。

常见共价键的键能见表 1-3。

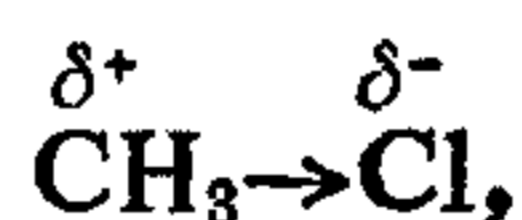
表 1-3 一些共价键的键能

键	键能 kJ/mol	键	键能 kJ/mol
C—H(平均)	415.3	H—N	390.8
C—C	345.6	N—N	163.2
C=C	610	N=N	418.4
C≡C	835.1	N≡N	944.7
C—O	357.7	N—O	200.8
C=O 醛	736.4	O—H	462.8
酮	748.9	S—H	347.3
C—N	304.6	S—O	497.9
C=N	615	F—F	154.8
C≡N	889.5	H—F	564.8
C—F	485.3	Cl—Cl	242.2
C—Cl	338.9	H—Cl	431
C—Br	284.5	Br—Br	188.3
C—I	217.6	H—Br	368.2
C—B	372.4	I—I	150.6
C—S	272	H—I	298.7
H—H	436		

不同化合物的 C—H 键的第一次离解能是不相同的。见表 3-3 所列的数值。

通常键能愈大,键愈牢固。

4. 键矩 当由两个相同的原子形成共价键时,电子云对称地分布在两个原子核之间,在两核正中位置的电子出现的几率密度最大。当由不相同的原子成键时,由于电负性的差异,使电子云靠近电负性较大的原子一端,于是在这种分子中,电负性较大的原子具有微负电荷(或叫部分负电荷),电负性较弱的原子则具有微正电荷,前者用 δ^- 表示,后者用 δ^+ 表示,例如 C—Cl 键的电子云偏于氯原子。



这样的键有一个键矩,其定义为正、负电荷中心的电荷(e)与正负电荷中心之间的距离(d)的乘积:

$$\text{键矩 } \mu = ed$$

键矩是用来衡量键极性的物理量,为一矢量,有方向性的,通常规定其方向由正到负,用箭头表示。由于分子中原子距离数量级为 10^{-8}cm ,电子电荷数量级为 $4.8 \times 10^{-10}\text{e. s. u.}$,键矩的单位采用 Debye。

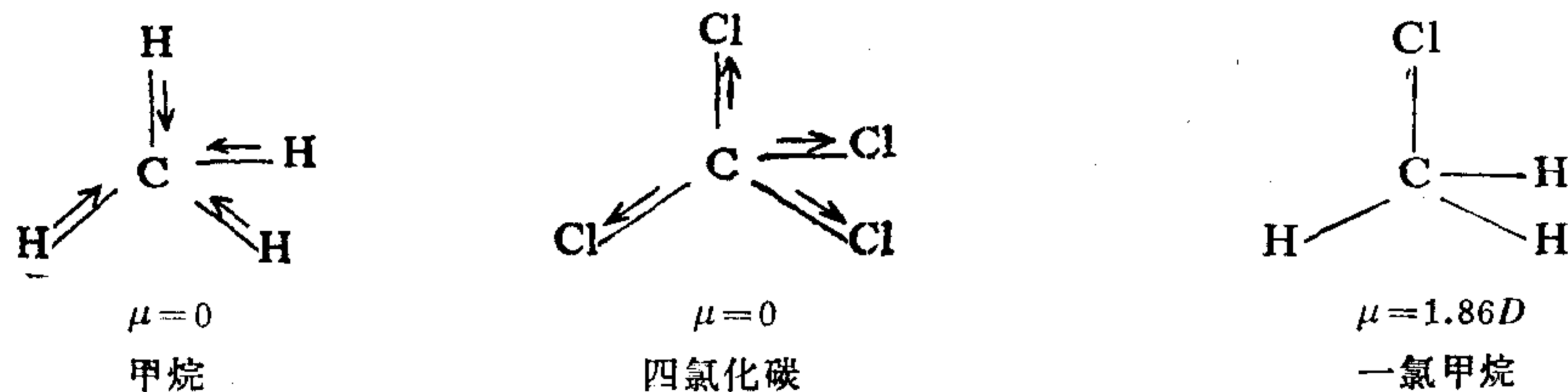
$$\therefore 1\text{D} = 10^{-18}\text{e. s. u.}$$

表 1-4 列举了一些极性键的键矩数值。有机化合物中一些常见的共价键矩在 $0.4 \sim 3.5\text{D}$ 。

表 1-4 一些共价键的键矩(单位: D)

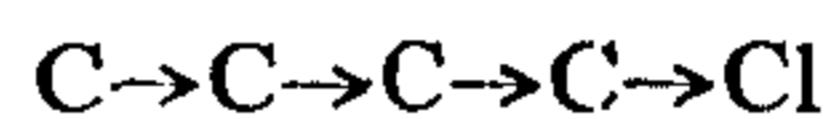
键	键 矩	键	键 矩
C—H	0.4	N—H	1.3
C—O	0.74	C—N	0.22
C—Cl	1.46	H—O	1.5
C—Br	1.38	C=O	2.3
C—I	1.19	C≡N	3.5

分子的偶极矩是各键的键矩向量和。甲烷和四氯化碳是对称分子,各键矩向量和为零,故为非极性分子。氯甲烷分子中 C—Cl 键矩未被抵消, $\mu = 1.86D$, 为极性分子。



所以,键的极性和分子的极性是不相同的,某一共价键表现有极性,而整个分子可能无极性,如上面所提及的四氯化碳;也可能有极性如一氯甲烷。

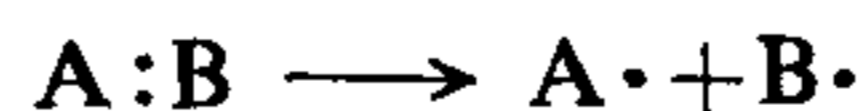
共价键极性的产生是与成键原子的电负性有密切关系。象 C—Cl 键,由于氯原子的电负性较强,键上的电子云不是平均地分布,而是偏于氯原子。当氯取代碳链上的氢时,如下式,氯原子的电负性不只影响 C—Cl,而且可以影响不直接相连的部分,沿着分子的碳链依次传递



向电负性所决定的方向而“转移”,只不过这种影响随着距离增大而迅速下降乃至消失,经过三个原子以后,影响就极弱了,超过五个原子便没有了。由于原子的电负性不同引起的极性效应,是通过静电诱导而影响到分子的其他部分,这种作用称为诱导效应。诱导效应是一种静电作用,是一种永久性效应,没有外界电场的影响也存在。由于电负性不同,如卤素、硝基、氰基等为吸电子的原子或原子团。烷基的诱导效应的方向决定于烷基与什么样原子或原子团相连,即当与电负性比烷基强的原子或原子团相连时,则为供电子的诱导效应。

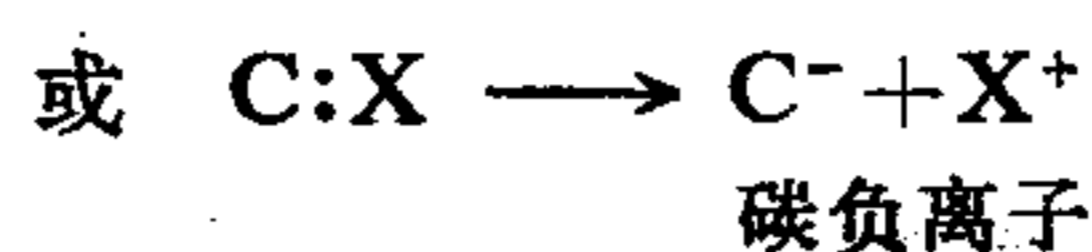
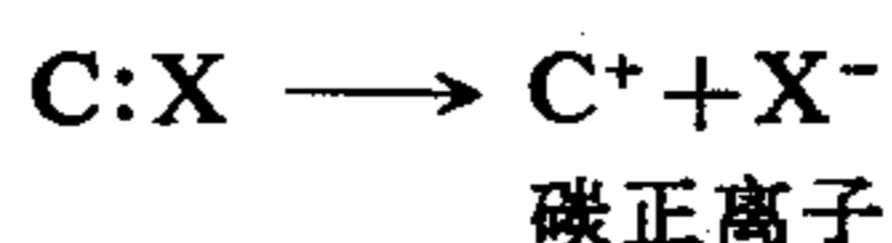
四、共价键的断裂

共价键的断裂可能有两种方式。一种方式是成键的一对电子平均分给两个原子或原子团。



这种断裂方式称为均裂。均裂生成的带单电子的原子或原子团称为游离基或称为自由基,如 $CH_3\cdot$ 叫甲基游离基,通常用 $R\cdot$ 表示。在表示游离基时,必须写上一点意味着一个孤立单电子。

共价键断裂的另一种方式是异裂, 异裂有两种情况:



异裂生成了正离子和负离子, 这种经过异裂生成离子的反应称为离子型反应。有机化合物经由离子型反应生成的有机离子有碳正离子或碳负离子, 普通用 R^+ 表示碳正离子, 用 R^- 表示碳负离子, CH_3^+ 叫甲基碳正离子, CH_3^- 叫甲基碳负离子。

游离基、碳正离子、碳负离子都是有机反应进程中生成的活性中间体, 往往在生成的一瞬间就参加化学反应。但已能测定或证明其存在。

游离基反应一般在光和热的作用下进行; 离子型反应一般在酸-碱或极性物质(包括极性溶剂)催化下进行。

离子型反应根据反应试剂的类型不同, 又可分为亲电反应和亲核反应。

在反应过程中接受电子或共用电子(这些电子原属于另一反应物分子的)的试剂称为亲电试剂 (electrophilic reagent) 或称为亲电体 (electrophiles)。例如金属离子和氢质子都是亲电试剂。由于它们缺少电子, 容易进攻反应物上带部分负电荷的位置, 由这类亲电试剂进攻而发生的反应称为亲电反应 (electrophilic reaction)。

反之, 有一类试剂如氢氧根负离子能供给电子, 进攻反应物中带部分正电荷的碳原子而发生反应, 这种试剂称为亲核试剂 (nucleophilic reagent) 或称为亲核体 (nucleophiles)。由亲核试剂进攻而发生的反应叫做亲核反应 (nucleophilic reaction)。

当然, 亲电试剂与亲核试剂是相对的。

第三节 研究有机化合物的一般步骤

研究一个新的有机化合物一般是要经过下列步骤的。

1. 分离提纯 研究一个新的有机物首先要把它分离提纯, 保证达到应有的纯度。分离提纯的方法很多, 常用的有重结晶法、升华法、蒸馏法、色层分析法以及离子交换法等。

2. 纯度的检定 纯有机化合物有固定的物理常数, 例如熔点、沸点、比重和折射率等。测定有机化合物的常数就可以检定其纯度, 纯有机化合物的熔点距很小, 不纯的则没有恒定的熔点。

3. 实验式和分子式的确定 提纯后的有机化合物, 就可以进行元素定性分析, 确定它是由哪些元素组成的, 接着做元素定量分析, 求出各元素的重量比, 通过计算就能得出它的实验式。实验式是表示化合物分子中各元素原子的相对数目的最简单式子, 不能确切表明分子的真实的原子个数。因此, 必须进一步测定其分子量, 从而确定分子式。

例如, 3.26g 样品燃烧后, 得到 4.74g CO_2 和 1.92g H_2O , 实验测得其分子量为 60。

样品	CO ₂	H ₂ O
3.26 g	4.74 g	1.92 g

$$\text{碳重量} = \text{CO}_2\text{重量} \times \frac{\text{C原子量}}{\text{CO}_2\text{分子量}} = 4.74 \times \frac{12}{44} = 1.29 \text{ g}$$

$$\frac{\text{碳重量}}{\text{样品重量}} \times 100 = \frac{1.29}{3.26} \times 100 = 39.6\% (\text{C})$$

$$\text{氢重量} = \text{H}_2\text{O重量} \times \frac{\text{H原子量} \times 2}{\text{H}_2\text{O分子量}} = 1.92 \times \frac{2}{18} = 0.213 \text{ g}$$

$$\frac{\text{氢重量}}{\text{样品重量}} \times 100 = \frac{0.213}{3.26} \times 100 = 6.53\% (\text{H})$$

$$(\text{O})\% = 100 - (39.6 + 6.53) = 53.87\%$$

然后求出原子数目比:

$$\text{C: } \frac{39.6}{12} = 3.30 \quad 3.30/3.30 = 1$$

$$\text{H: } \frac{6.53}{1} = 6.53 \quad 6.53/3.30 = 1.98$$

$$\text{O: } \frac{53.87}{16} = 3.37 \quad 3.37/3.30 = 1.02$$

$$1:1.98:1.02 \approx 1:2:1$$

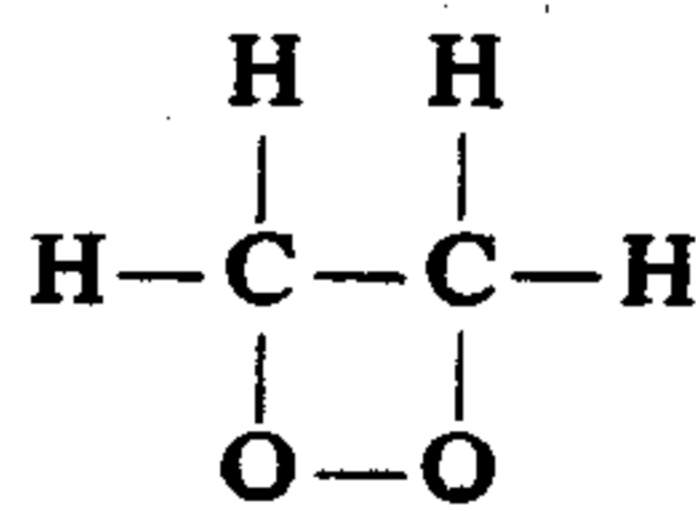
这个样品的实验式为 CH₂O。通过实验测得其分子量为 60, 故这个样品的分子式应为:

$$(\text{CH}_2\text{O})_n = 60$$

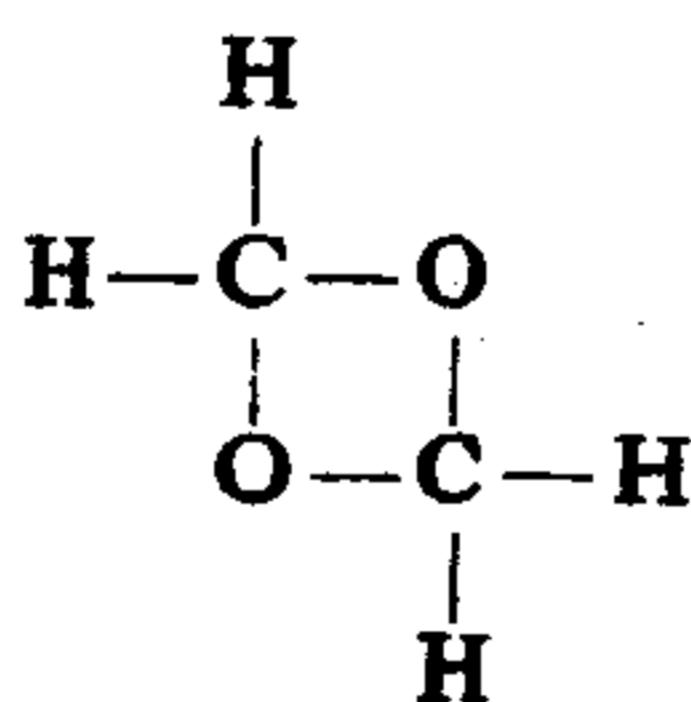
$$(12 + 1 \times 2 + 16)_n = 60$$

$$n = 2$$

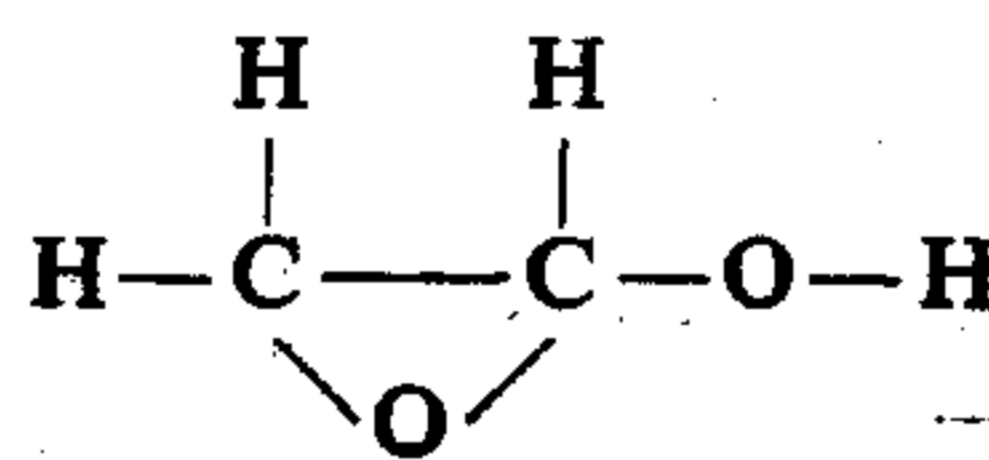
这个化合物的分子式为 C₂H₄O₂。至于 C₂H₄O₂ 分子中原子间的排列可以有以下几种:



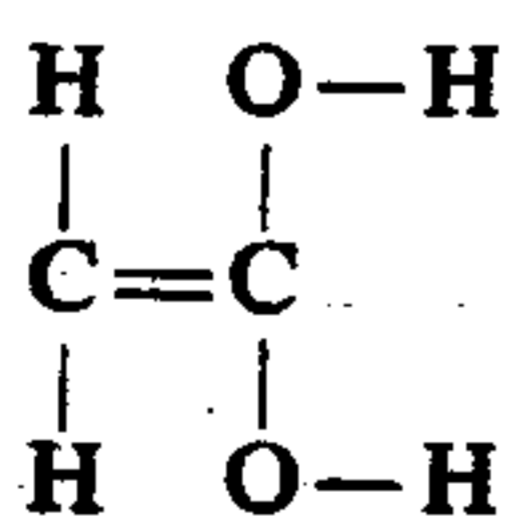
(1)



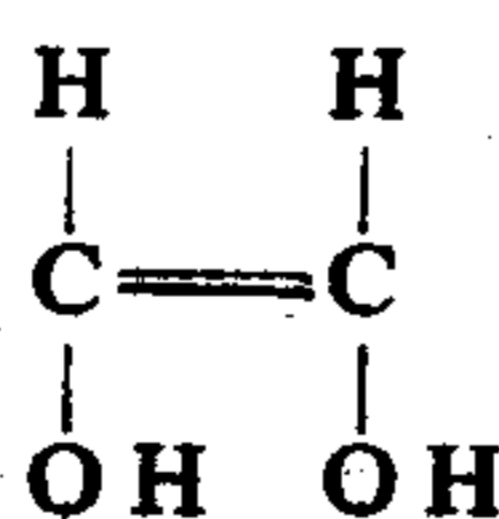
(2)



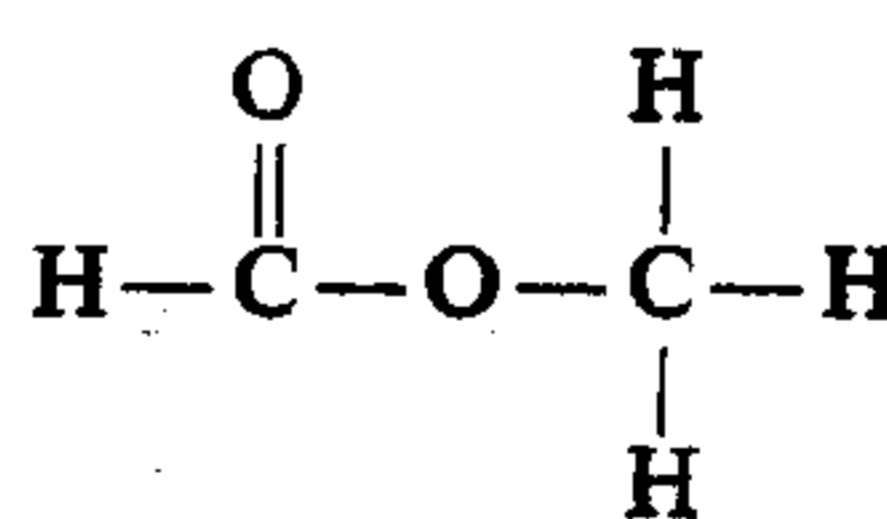
(3)



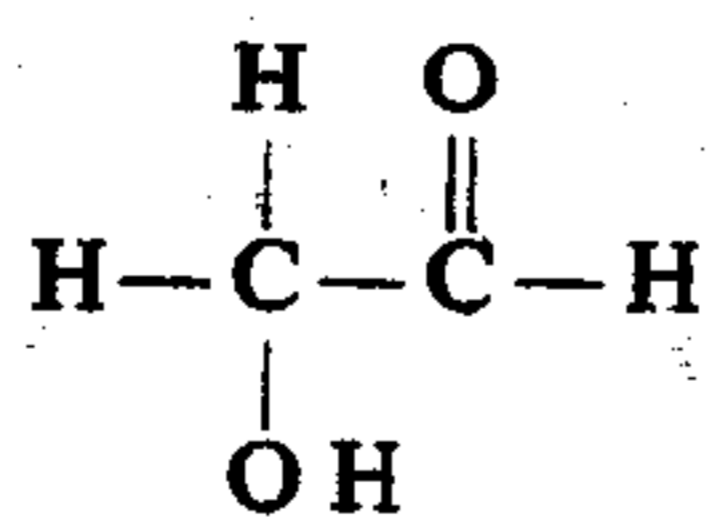
(4)



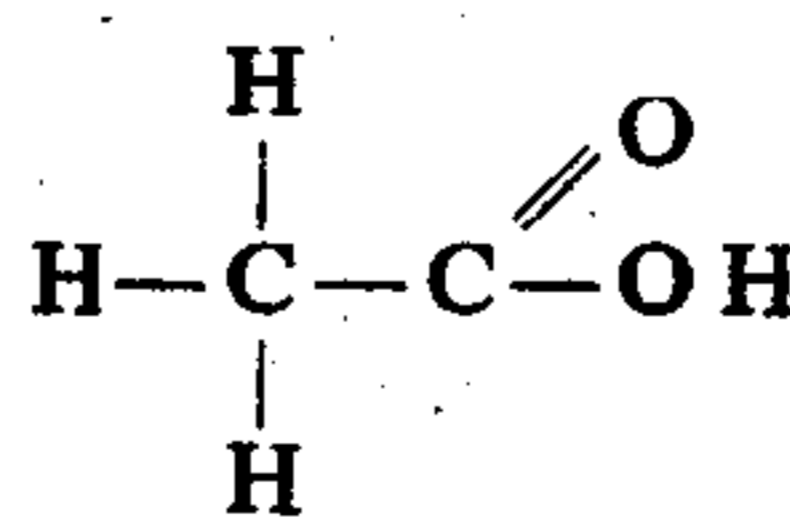
(5)



(6)



(7)



(8)

然后再经化学方法和现代物理方法证明它的构造式为(8)式。