

面向21世纪课程教材·供临床、基础、预防、护理、口腔、药学等专业用

有机化学

张付利 主编



 海洋出版社

面向 21 世纪课程教材

• 供临床、基础、预防、护理、口腔、药学等专业用

有机化学

主 编 张付利

副主编 李省 高飞 王鸽子 王守斌

编 委 汤昆 王倩

海洋出版社

2006 年 · 北京

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学/张付利主编. —北京: 海洋出版社. 2006. 9

ISBN 7-5027-6665-0

I. 有… II. 张… III. 有机化学—医学院校—教材 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 104253 号

责任编辑: 阎 安

责任印制: 刘志恒

海洋出版社 出版发行

<http://www.oceanpress.com.cn>

(100081 北京市海淀区大慧寺路 8 号)

郑州市毛庄印刷厂印制 新华书店发行所经销

2006 年 9 月第 1 版 2006 年 9 月第 1 次印刷

开本: 889mm×1194mm 1/16 印张: 17.25

字数: 480 千字 印数: 1—3500 册

定价: 33.80 元

发行部: 62147016 邮购部: 68038093 总编室: 62114335

海洋版图书印、装错误可随时退换

前 言

有机化学是医学类各专业的重要基础课。为了提高教学质量,培养高素质的医学类人才和加强 21 世纪教材建设,根据河南大学“十一五”教材规划和有机化学教学大纲的要求,融合了我们多年医学、药学等专业的教学经验,编写了这套教材,供临床、基础、预防、护理、口腔、药学等专业使用。

21 世纪是生命科学主导的世纪,各学科间的界限越来越模糊。面向时代要求,本书在编写时,坚持“三基”(基本理论、基本知识、基本技能)、“五性”(思想性、科学性、先进性、启发性、适应性)的原则,着重突出了基础理论的教学,特别是结构和性质之间关系的教学,力争让学生在全面掌握有机化学知识的基础上,增强自学能力,以适应跨学科专业研究的需要;同时注重与医学类各专业后续课程的联系和渗透,具有鲜明的专业针对性和知识内容的可读性。

参加本书编写工作的有河南大学张付利(第 3, 8, 15 章)、李省(第 4, 7, 14 章)、高飞(第 1, 2 章)、王鸽子(第 9, 10, 11 章)、王守斌(第 12, 13 章)、汤昆(第 5, 6 章),河南医药技师学院王倩(第 9, 10, 11 章)。

尽管本书出版前做了大量的工作,但由于水平有限,疏漏和错误在所难免,不妥之处,恳请批评指正。

编 者

2006 年 8 月

目 次

第一章 绪论	1
第一节 有机化合物与有机化学	1
一、有机化学的发展	1
二、有机化合物和有机化学	1
三、有机化合物的特点	2
四、有机化学与生命科学的关系	2
第二节 有机化合物的结构	3
一、经典结构理论	3
二、近代共价键理论	3
三、分子的结构	10
第三节 有机化合物的分类和反应类型	13
一、有机化合物的分类	13
二、有机化合物的反应类型	14
第四节 有机化学中的酸碱概念	15
一、阿仑尼乌斯理论(电离理论)	15
二、勃朗斯德理论(酸碱质子理论)	15
三、路易斯理论(酸碱电子理论)	16
第五节 研究有机化合物的一般方法	16
一、分离提纯	16
二、元素分析	17
三、实验式和分子式的确定	17
四、结构式的测定	17
习题	17
第二章 链烃	18
第一节 烷烃	18
一、烷烃的结构	18
二、烷烃的同分异构现象和命名	19
三、烷烃的物理性质	25
四、烷烃的化学性质	26
第二节 烯烃	29
一、烯烃的结构(碳碳双键)	29
二、烯烃的命名和异构现象	29
三、烯烃的物理性质	32
四、烯烃的化学性质	32
第三节 炔烃和二烯烃	44

一、炔烃的结构	44
二、炔烃的异构和命名	44
三、炔烃的物理性质	45
四、炔烃的化学性质	45
五、共轭二烯烃	47
习题	53
第三章 环烃	55
第一节 脂环烃	55
一、脂环烃的分类和命名	55
二、脂环烃的物理性质	56
三、脂环烃的化学性质	56
四、环烷烃的结构和构象	57
第二节 芳香烃	61
一、苯系芳烃	62
二、多环芳烃和非苯芳烃	76
习题	80
第四章 对映异构	83
一、平面偏振光和旋光性	83
二、对映异构体和手性	84
三、手性和物质结构的关系	85
四、含一个手性碳原子的化合物	86
五、含两个手性碳原子的化合物	89
六、外消旋体的拆分	91
七、手性分子的生物作用	92
习题	93
第五章 卤代烃	95
一、卤代烃的分类和命名	95
二、卤代烃的物理性质	96
三、卤代烃的化学性质	96
四、亲核取代反应的反应机理及其影响因素	99
五、消除反应的反应机理及其影响因素	102
六、不饱和卤代烃的取代反应	104
习题	106
第六章 醇、酚和醚	108
第一节 醇	108
一、醇的结构、分类和命名	108
二、醇的物理性质	110
三、醇的化学性质	111
四、硫醇	117
第二节 酚	119

一、酚的结构、分类和命名	119
二、酚的物理性质	120
三、酚的化学性质	120
第三节 醚和环氧化合物	122
一、醚的结构、分类和命名	122
二、醚的物理性质	123
三、醚的化学性质	124
四、环氧化合物和冠醚	125
五、硫醚	128
习题	129
第七章 醛、酮、醌	132
第一节 醛和酮	132
一、醛、酮的结构、分类和命名	132
二、醛、酮的物理性质	134
三、醛、酮的化学性质	134
第二节 醌	143
习题	145
第八章 羧酸和取代羧酸	147
第一节 羧酸	147
一、羧酸的分类和命名	147
二、羧基的结构	148
三、羧酸的物理性质	148
四、羧酸的化学性质	149
第二节 羟基酸	153
一、羟基酸的分类、结构和命名	153
二、羟基酸的物理性质	154
三、羟基酸的化学性质	154
四、重要的羟基酸	155
第三节 羧基酸	157
一、羧基酸的分类和命名	157
二、羧基酸的化学性质	157
三、重要的羧基酸	158
习题	159
第九章 羧酸衍生物	161
一、羧酸衍生物的命名	161
二、羧酸衍生物的物理性质	162
三、化学性质	163
四、乙酰乙酸乙酯	166
五、碳酸衍生物	167
习题	170

第十章 胺	173
一、胺的分类和命名	173
二、胺的结构	175
三、胺的物理性质	176
四、胺的化学性质	177
五、生源胺类和苯丙胺类化合物	182
习题.....	183
第十一章 杂环化合物和生物碱	185
第一节 杂环化合物.....	185
一、杂环化合物的分类和命名	185
二、六元杂环化合物	186
三、五元杂环化合物	189
四、稠杂环化合物	192
第二节 生物碱.....	194
一、生物碱的分类与命名	194
二、生物碱的一般性质	194
习题.....	197
第十二章 糖类	199
第一节 单糖.....	199
一、单糖的结构	199
二、单糖的物理性质	203
三、单糖的化学性质	203
四、重要的单糖及其衍生物	206
第二节 二糖和多糖.....	208
一、二糖	208
二、多糖	210
习题.....	213
第十三章 氨基酸、蛋白质和核酸	215
第一节 氨基酸.....	215
一、氨基酸的结构、分类和命名.....	215
二、物理性质	217
三、化学性质	217
第二节 多肽和蛋白质.....	219
一、多肽的结构和命名	219
二、肽键平面	220
三、蛋白质的分子结构	221
四、蛋白质的性质	224
第三节 核酸.....	225
一、核酸的分类	225
二、核酸的基本物质组成	226

三、核酸的结构	226
四、基因与遗传密码	231
五、核酶	232
习题	233
第十四章 油脂和脂类	235
第一节 油脂	235
一、油脂的组成、结构和命名	235
二、油脂的物理性质	237
三、油脂的化学性质	237
第二节 磷脂和糖脂	239
一、甘油磷脂	239
二、鞘磷脂	240
三、糖脂	241
四、磷脂与细胞膜	241
第三节 甾族化合物	242
一、甾族化合物的基本结构	242
二、重要的甾族化合物	244
习题	249
第十五章 有机波谱学简介	250
第一节 红外光谱	250
一、基本原理	250
二、分子的振动和红外吸收频率	251
三、振动自由度和红外吸收峰	252
四、红外光谱图	252
五、化学键的特征吸收频率	253
六、IR 图谱的应用简介	253
第二节 核磁共振谱	254
一、基本原理	254
二、化学位移	255
三、自旋偶合和自旋裂分	257
四、峰面积	259
五、 ^1H NMR 在有机化学中的应用	259
六、碳谱简介	260
第三节 质谱	261
一、基本原理	262
二、质谱图	262
三、MS 图谱解析	264
习题	265
参考文献	267

第一章 绪 论

第一节 有机化合物与有机化学

一、有机化学的发展

有机化学研究的对象是有机化合物。

历史上,认为物质分为两大类。一类是动植物,一类是矿物。

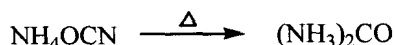
动植物是有生命的物质,属有生机之物,简称为有机物 (Organic compounds); 而矿物无生命,属无生机之物,简称为无机物 (Inorganic compound)。

因为前期得到的所谓有机化合物基本源于动植物,化学上便产生了“有机”这样一个名不符实的错误概念,将错就错,沿用至今。

“有机化学”一词最早由瑞典化学家贝采里乌斯 (J.J.Berzelius) 在 1806 年提出。当时许多化学家都相信,生物体内存在着所谓的“生命力”,生物体内的有机物由神秘的生命力制造,不可能在实验室用无机物合成,这就是所谓的“生命力说”。在这种错误学说统治下,有机化学的发展几乎陷于停顿。

“生命力说”的推翻由尿素的合成开始。

1828 年,德国化学家魏勒 (F. Wohler) 首先加热无机物氰酸氨合成了有机物尿素。



他在写给贝采里乌斯的信中说:“我告诉您,我已经能够制造出尿素,而且不求助于动物(无论是人或是狗)的肾。”这个重要发现并未引起当时在化学研究中占主导地位的保守学派的重视,他们坚持认为:合成作为动物排泄物的简单的尿素不足以推翻生命力说。

1845 年,柯尔柏 (A. Kolbe) 合成了醋酸。

1854 年,贝赛罗 (P. E. M. Berthelot) 合成了油脂。

脂肪属于生物体内广泛存在的物质,它的合成,意味着“生命力说”即将被彻底推翻。

1856 年,英国人柏琴 (W. H. Perkin) 制造出合成染料苯胺紫 (mauvein),染料开始由天然转向人工合成。

至此,有机化学才从生命力说的阴影中走了出来,成为一门快速发展的重要学科。

应该强调的是,中国是世界上首先研究应用有机物的少数国家之一。公元前 3000 年左右,中国已经出现了酿造技术的雏形;公元前 69—61 年,中国开始使用天然气煮制井盐;中国最早有关石油的记录源于三千多年前的《易经》(“泽中有火”,“上火下泽”)。而宋朝沈括所著《梦溪笔谈》中,则系统记载了液态石油的用途,并预言:“此物必大行于世”。中国在造纸、蚕丝、漆器、染料、酒曲等方面的使用也一度领先于世界水平。可惜由于历代封建统治者的思想禁锢,中国的有机化学在相当长的一段时间内,处于与我们这样一个大国极不相称的落后状态,这是我们应该永远记取的惨痛教训。

二、有机化合物和有机化学

近代研究证实,构成有机化合物的主要元素是碳和氢,近代理论把有机化合物定义为碳氢化

合物及其衍生物，并把研究碳氢化合物及其衍生物的化学称为有机化学。

有机化合物中除了含有 C、H 两种元素外，还常常含有 N、O、S、P 等。例如生物体内的糖类、氨基酸和蛋白质、核糖核酸与脱氧核糖核酸等等。

个别有机物中不含碳，像硅烷 (SiH_4)；还有的有机物不含氢，像四氯化碳 (CCl_4)；而含有碳氢的碳酸 (H_2CO_3) 却属于无机物。因此，不能仅仅从字面上理解有机化合物和有机化学，本质上，有机化合物定义的是一大类具有特殊结构、特殊性质的特定物质。

三、有机化合物的特点

1. 元素组成简单、分子种类繁多

绝大多数有机化合物的元素组成较简单，一般仅包含碳、氢、氧、氮、硫、磷、卤素等等（但大多数元素都能与碳元素结合）。而有机化合物的数量却非常庞大，已知的有机化合物已超过 2000 万种，并且以每年数十万种的速度递增。

普遍存在于有机物中的同分异构现象，是有机化合物数目繁多的重要原因之一。

2. 较易燃烧

大多数有机化合物都可以燃烧，燃烧后分子中的碳氢元素最终生成二氧化碳和水。但也有例外，比如四氯化碳，不仅不能燃烧，而且还可以灭火。

有机化合物的易燃特性与其结构有关，有机化合物多为共价化合物，且分子组成中碳氢比例较高。

3. 难溶于水，易溶于有机溶剂

物质溶解的难易由溶质和溶剂间的分子间力决定，而分子间力的大小由分子结构决定。

水是极性溶剂，大多数有机化合物极性较弱，不溶或难溶于水。但极性较强的有机物也能溶于水，个别的还可以与水混溶，象甲酸、乙酸、甲醇、乙醇等等。

根据“相似相溶”的原则，极性较弱的有机化合物一般较易溶于极性相对较小的有机溶剂。

4. 熔点较低，热稳定性差

熔点的高低也和分子间力有关，有机分子中存在的作用力主要是弱于静电引力的范德华 (Van der waals) 力，所以大多数有机化合物的熔点较低，一般不超过 400°C 。大部分有机物热稳定性差，受热易分解。

5. 化学反应速度慢，产物复杂

大多数有机物以分子状态存在，分子间发生的化学反应，常常会涉及到共价键的断裂，所以有机化学反应速度慢，时间长，一般需要加热或使用催化剂来加速反应（当然，个别有机反应速度也很快，比如一些挥发性易燃有机物形成的爆炸性气体，爆燃时反应速度极快，瞬间即可完成）。此外，有机物的分子结构复杂，分子中活性中心相对较多，反应很难局限在某一特定部位，这使反应结果相对复杂，多数伴有副反应发生，主产物收率一般较低。

由于产物复杂，正常情况下，书写有机反应方程式时不要求配平，仅要求写出主要产物。

四、有机化学与生命科学的关系

近代有机化学发展的一个重要趋势是与生命科学的结合。随着生命科学的进展，近年来，复杂生命现象的研究已进入分子水平。从 DNA 的双螺旋结构到人类基因组计划，有机化学的理论和方法在生命科学的发展中起了重要作用。美国著名生物化学家、诺贝尔生理学 and 医学奖获得者阿瑟·科恩伯格 (Arthur Kornberg) 指出：“现今分子生物学的成就其实属于化学”，“生命实际上是一个化学过程”，“人类的形态和行为就如同它的起源，它与环境的相互作用和它的命运一样，都是由一系列各负其责的化学反应来决定的”，“生命的许多方面都可用化学语言来表达，这是一个真正的世界语”。尤其在人类基因组工作框架图的组装完成后，人们的注意力开始转向后基因组

计划,从序列基因(Sequence Genomics)转移到结构基因(Structural Genomics)和功能基因(Functional Genomics),进而影响到化学学科,给化学家提出众多的问题和挑战,同时也给有机化学的进一步发展提供了新的契机。

目前,与化学有关的生命科学方面的研究较多地集中在如下几个方面:1. 研究信息分子和受体识别的机制;2. 发现自然界中分子进化和生物合成的基本规律;3. 作用于新的生物靶点的新一代治疗药物的前期基础研究;4. 发展提供结构多样性分子的组合化学;5. 对于复杂生物体系进行静态和动态分析的新技术等等。

生命科学中的化学问题已成为当今有机化学研究中的重大前沿课题之一。

第二节 有机化合物的结构

有机化合物和无机化合物最根本的区别是:无机物的性质主要由组成分子的元素种类决定,而有机物的性质则主要由分子的结构决定。近代观点认为:所谓分子结构,是指分子的组成、分子中原子间的结合顺序和方式、分子的空间排布、以及分子的电子云分布和化学键的构成等等。

一、经典结构理论

经典结构理论建立于 19 世纪中叶,做出重大贡献的科学家有:凯库勒(A.Kekule)、古柏尔(A.Couper)、范霍夫(J.H.Van't Hoff)、勒贝尔(J.A.Le Bel)以及布特列洛夫(A.M.Butleroff)等等。

经典结构理论的基本要点是:

- (1) 碳为四价,四个价键是等同的、不可区分的;
- (2) 碳原子之间可以自行结合成键,这些共价键可以是单键,也可以是双键和三键;
- (3) 饱和碳原子的四个价键可以用一个四面体来表示,四个价键指向四面体的四个顶点,键间互呈 $109^{\circ}28'$ 左右的夹角(图 1-4 (b));
- (4) 结构决定性质。

经典结构理论的建立为近代共价键理论的发展奠定了基础。

二、近代共价键理论

(一) 原子轨道和电子云

1. 波粒二象性与测不准原理

经典理论中,物质存在两大形态,一是实物,一是波。

实物可抽象为一个粒子,即所谓的“质点”;波则是和实物性质截然不同的另类物质,不同频率的波状态不同,像光波、电磁波、声波等等。

粒子具有“独占性”,某一粒子占有某一空间后,另一粒子就不可能同时再占有该空间;而波具有“叠加性”,两束光可以同时通过同一空间。

经典理论认为:物质只能以一种形态存在,是粒子就不能是波,是波就不能是粒子,波粒不能兼备,这称为排斥律。

粒子和波的状态(主要是存在状态和能量状态)可以用经典理论(牛顿力学、波动方程等)准确描述。

20 世纪初,光的“波粒二象性”的揭示,最终导致了“物质波”概念的出现,宣告了排斥律在微观体系无效。

象光一样,微观粒子同样具有波粒二象性。例如电子,它的可叠加性、衍射等表现出了波的特性,而电子流的存在又显示出它的粒子性。

波粒二象性是微观粒子的基本属性,是不可分割的,离开“二象性”而孤立强调粒性或波性

都是不恰当的。

伴随着波粒二象性出现的是测不准现象，测不准现象可以用测不准原理来描述：具有波性的粒子不能同时具有确定的坐标和能量。本质上，测不准原理是对微观体系的一种限制，它限制了经典力学的使用范围，由于测不准性质的存在，经典理论无法正确描述微观体系的状态，进而导致量子力学的出现，并带来了波函数、轨道、电子云等一系列新的概念。

2. 原子轨道与电子云

像牛顿力学一样，量子力学要描述的仍然是微观粒子的状态，主要是存在状态和能量状态。量子力学中电子的状态用波（轨道）函数来描述，考虑到旧概念的影响，波（轨道）函数仍然简称为轨道。例如，原子轨道就是用来特指描述原子中电子状态的波（轨道）函数，用 ϕ 来表示；同理，描述分子中电子状态的波函数就称为分子轨道，用 ψ 表示。与经典波不同，物质波是概率波，它遵从统计规律，它的存在状态要用概率密度来描述。

不同的轨道代表了不同的状态。例如，原子轨道中的 S 轨道，它限定了电子填入 S 轨道时概率分布（出现）最高的区域（绕原子核呈球形对称），以及填入轨道后电子的能量状态（例如 $1S$ 轨道的轨道能量低于 $2S$ 轨道）等等。

电子云是表征电子存在状态的重要概念，它形象的描述了电子在原子核外出现的概率密度。有机化学中，我们重点应该注意电子云的分布形状、疏密和界面图的大小，这些状态会给有机化合物的性质带来决定性的影响。

碳原子处于第二周期，有机化学中讨论最多的原子轨道是 $2S$ 轨道和 $2P$ 轨道，图 1-1 给出 $2S$ 轨道和 $2P$ 轨道的空间分布(形状、伸展方向等)。

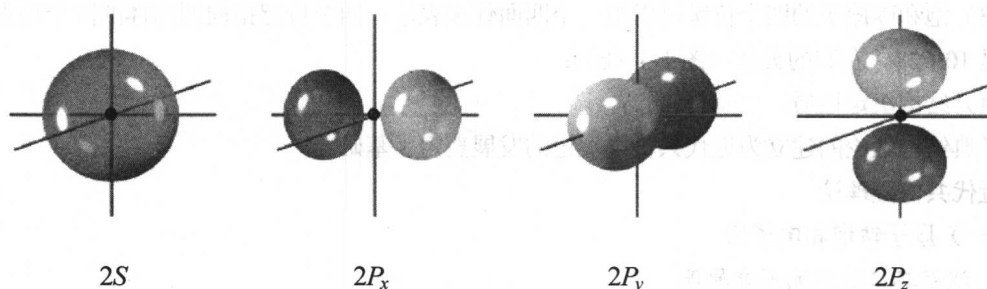


图 1-1 $2S$ 轨道和 $2P$ 轨道的空间分布

分布形状相同的轨道，层数越高轨道能越高。例如： $E_{2S} > E_{1S}$ ；同一层内， P 轨道的轨道能大于 S 轨道。例如： $E_{2P} > E_{2S}$ 。

应该强调的是，填入轨道前，所有的电子都是等同的、不可区分的，电子只有填入轨道后才显示出差别。例如：同一个电子，填入 $2P$ 轨道就是 $2P$ 电子，填入 $2S$ 轨道就是 $2S$ 电子，而 $2P$ 电子的能量高于 $2S$ 电子，空间概率分布也不相同。

(二) 价键理论

我们可以近似的理解化学键为把原子结合在一起的强作用力。根据结合方式不同，化学键可以分为共价键和离子键等等。在有机化合物中，普遍存在的主要是共价键。

价键理论（Valence Bond Theory）是处理共价键问题的重要理论之一，简称价键（VB）法或电子配对法。

价键理论认为，共价键的形成是电子配对（原子轨道重叠）的结果（见图 1-2）。配对电子首先要满足下列两个基本条件：

- (1) 成键两电子必须各自未成对且自旋方向相反；
- (2) 成键时原子轨道应该能达到最大程度的重叠。

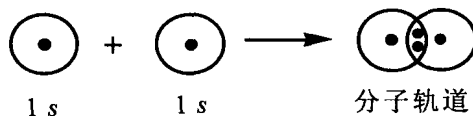


图 1-2 共价键形成示意

价键理论的三大特点是：

- (1) 定域性：自旋反平行的两个电子属于成键二原子共同所有（共享），电子对在两核之间出现的几率最大；
- (2) 饱和性：原子间的未成对电子只能两两配对，所以元素原子的共价数等于该原子的未成对电子数。可以理解为：价键数 = 元素原子未成对电子数；
- (3) 方向性：原子轨道具有方向性（ s 、 p 等），所以成键时原子轨道在一定方向上交盖，才能满足最大重叠的要求，由此导致了共价键具有方向性（见图 1-3）。

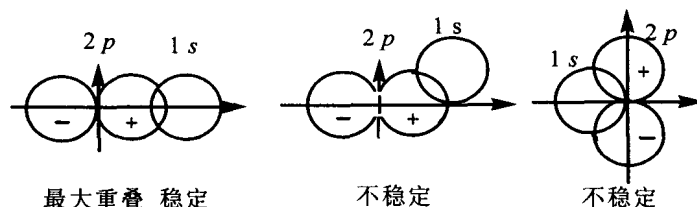


图 1-3 共价键的方向性

注意：① 分子稳定的原因是：分子中的原子在生成共价键后，通过共享电子对满足了八隅律（octet rule）的要求；② 配位键生成时，成键的电子对仅由其中一个原子提供。即成键原子的一方提供孤对电子，另一方仅提供空轨道。

价键理论形象直观，简单易用，但是它把成键电子定域在成键原子之间，仅从生成化学键的局部考虑化学键的形成，忽视了局部成键对整个分子体系的影响，因而具有一定的局限性。

（三）杂化轨道理论

为了合理解释碳原子呈四价的原因，鲍林（Pauling）提出了杂化轨道理论（hybrid orbital Theory）。

杂化轨道理论认为：为了满足成键的需要，能级相近的（价电子）原子轨道可以重新组合成新的（价电子）原子轨道——这种新组合成的原子轨道称为杂化轨道。

原子轨道的杂化是为了满足化学键生成的需要，杂化前后原子轨道的数目不变（轨道数守恒），但杂化后新轨道的伸展方向，形状和能态发生了变化，变化后更有利于共价键的生成。

碳原子价电子轨道的杂化形式包括： sp^3 sp^2 sp 。

1. sp^3 杂化

碳原子的价电子层填有 4 个电子： $2s^2 2p^2$ ，原子轨道在杂化时首先要激发[见图 1-4 (a)]，激发过程中 $2s$ 轨道的一个电子跃迁到能量较高的空的 $2p$ 轨道，然后一个 $2s$ 轨道和三个 $2p$ 轨道进行杂化（故称为 sp^3 杂化），得到四个 sp^3 杂化轨道[见图 1-4 (b)]。可以看出，杂化前后轨道数不变（守恒），轨道间夹角 $109^\circ 28'$ （左右）。

应该强调的是，激发是杂化的需要，而杂化则有利于共价键的生成。

2. sp^2 杂化

sp^2 杂化是由一个 $2s$ 轨道和二个 $2p$ 轨道之间的重组，杂化后形成三个 sp^2 杂化轨道。杂化过程同样经历了一个激发态[图 1-5 (a)]。与 sp^3 相比， sp^2 杂化时只有两个 P 轨道参与，杂化后原子中还保留了一个未参与杂化的 P 轨道（可以生成 π 键）。

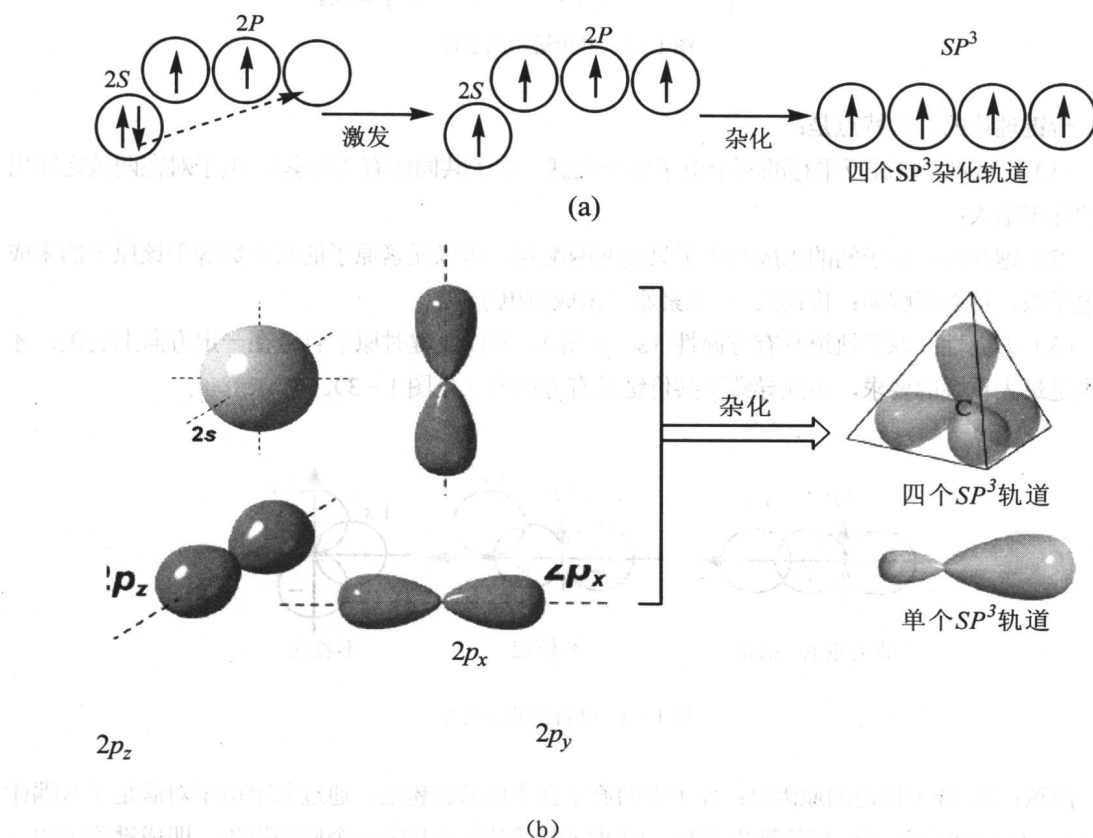


图 1-4 sp^3 杂化轨道

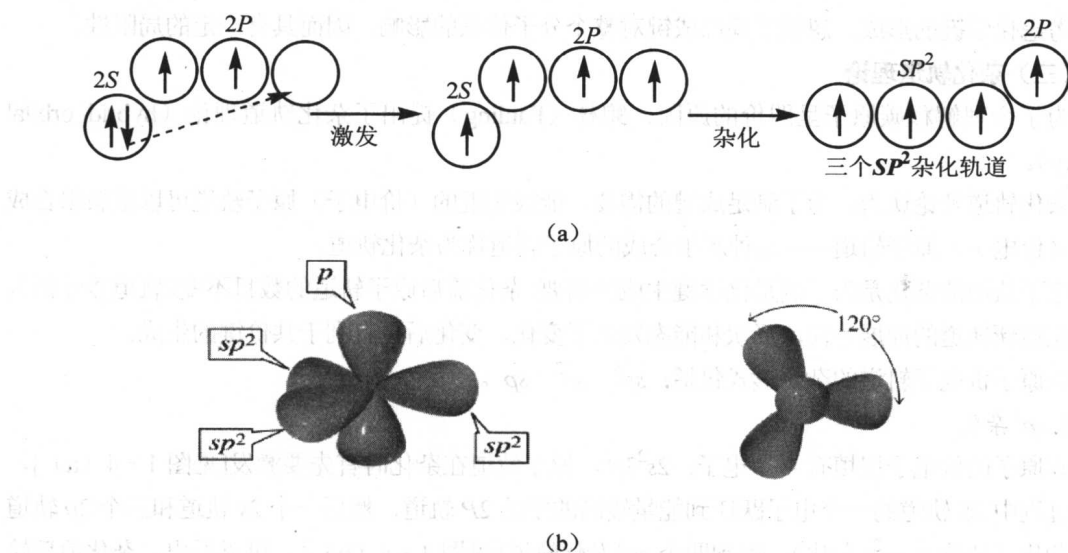


图 1-5 sp^2 杂化轨道

三个 sp^2 杂化轨道间呈平面三角形分布，轨道夹角为 120° ，未杂化的 P 轨道垂直于三个杂

化轨道固定的平面（图 1-5b）。

3. sp 杂化

sp 杂化是由激发态的一个 $2s$ 轨道和一个 $2p$ 轨道参与的杂化（图 1-6 (a)），杂化后得到二个 sp 杂化轨道（图 1-6 (b)）。

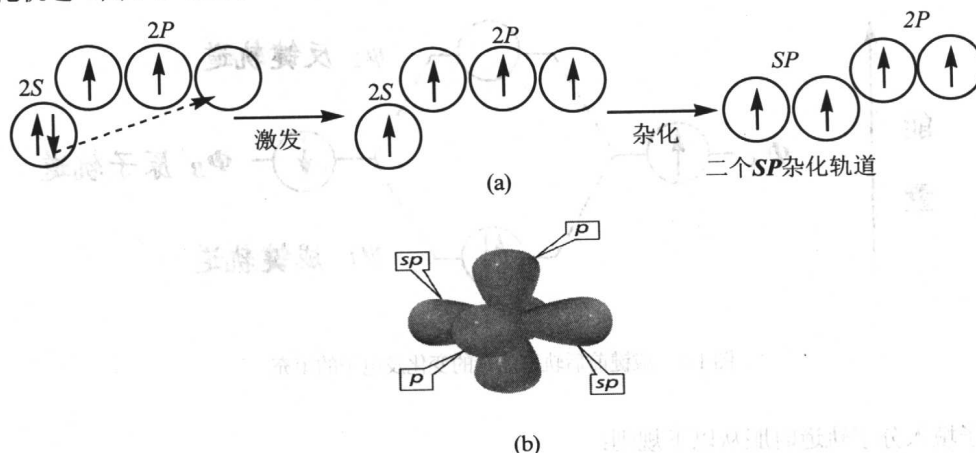


图 1-6 sp 杂化轨道

与 sp^3 杂化和 sp^2 杂化相比， sp 杂化只有一个 P 轨道参与了杂化，保留了二个未参与杂化的 P 轨道。新生成的两个杂化轨道间夹角 180° ，呈直线型。两个未参与杂化的 P 轨道相互垂直，且分别垂直于两个杂化轨道的轴线。

原子轨道杂化的结果使原子的成键能力增强，成键后体系能量降低，有利于达到最稳定的分子状态。

(四) 分子轨道理论简介

分子轨道理论 (Molecular orbital theory) 又称为分子轨道法 (简称 MO 法)，是采用线性变分法处理分子体系的另一类近似方法。MO 法从分子整体的角度出发讨论共价键的形成，分子中电子的状态用波 (轨道) 函数 Ψ 来描述， Ψ 称为分子轨道 (molecular orbital)。

分子轨道可以近似的用原子轨道的线性组合 (Linear combination of atomic orbitals) 来表示，简称为 LCAO。

例如：A 和 B 两个原子，原子轨道为别为 ϕ_a 和 ϕ_b ，成键时，二者线性组合成两个分子轨道 Ψ_1 和 Ψ_2 ，成键前后的轨道总数是相等的，即，成键前后轨道数守恒。

$$\begin{aligned}
 A + B &\longrightarrow AB \\
 C_a \phi_a + C_b \phi_b &= \Psi_1 \\
 C_a \phi_a - C_b \phi_b &= \Psi_2
 \end{aligned}$$

可以看出，分子轨道是有区别的，一类分子轨道由两个波函数相加组合 (即同相位组合) 而成，例如 Ψ_1 。这类分子轨道轨道能低于成键前原子轨道的能量，如果价电子填入，对共价键的生成有帮助，所以称为成键轨道；

另一类是由两个波函数相减 (反相位) 组合的分子轨道，例如 Ψ_2 ，这类轨道的轨道能高于成键前原子轨道的能量，如果价电子填入，对成键起破坏作用，所以称为反键轨道。

成键前后轨道能量的变化及电子填充情况见图 1-7。

需要说明的是，如果组合前后轨道的能量没有变化，这样的分子轨道对化学键的稳定性影响不大，称为非键轨道。非键轨道同样会出现在某些原子成键的过程中。

分子轨道理论中化学键生成的三个原则是：

(1) 对称性匹配。所谓对称性，指的是波函数的位相。只有位相相同的原子轨道组合才能形

成有效的分子轨道（即位相正的部分和正的部分，负的部分和负的部分的组合）；

（2）能量相近。原子轨道的轨道能越接近越有利于有效的组合；

（3）最大重叠。最大重叠是构成稳定化学键的必要条件。

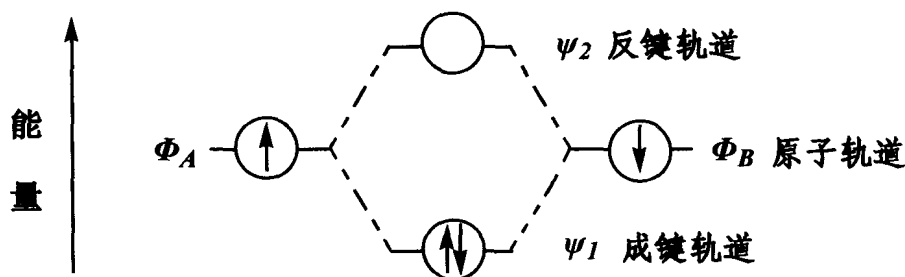


图 1-7 成键前后轨道能量的变化及电子的填充

电子填入分子轨道时服从以下规则：

（1）每一个分子轨道只能容纳两个自旋相反的电子（保理原理）；

（2）电子填充时根据分子轨道能量的不同由低到高依次填入，优先填入能量最低的分子轨道（能量最低原理）；

（3）等价轨道（即并存的、轨道能完全相同的轨道，如： $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ ）均占（洪特规则）。

分子轨道理论从分子的整体出发讨论化学键，处理时充分考虑了多核和多电子的因素，认为分子中所有的电子均在整个分子范围内出现（离域），这一点比价键理论更全面，也更抽象。它与价键理论互为补充，广泛应用于不同的分子体系中。

（五）共价键的重要参数

1. 键长 (bond length)

分子中两原子核间的平衡距离称为键长，一些常见共价键的键长见表 1-1。

表 1-1 常见共价键的键长与键能

共价键	键长 /pm	键能 /kJ·mol ⁻¹	共价键	键长 /pm	键能 /kJ·mol ⁻¹
H—F	92	570	H—H	74	436
H—Cl	127	432	C—C	154	346
H—Br	141	366	C=C	134	602
H—I	161	298	C≡C	120	835
F—F	141	159	N—N	145	159
Cl—Cl	199	243	N=N	110	946
Br—Br	228	193	C—H	109	415
I—I	267	151	O—H	96	464

2. 键能(Bond Energy)

在 298 K 和 100 kPa 下将 1mol 气态双原子分子断裂成 2 mol 气态原子所需要的能量称为离解能。

对双原子分子来说：键能 = 离解能；在多原子分子中，键能指分子中同类键的离解能的平均值。