

有机化学

湖南大学出版社

065
56

有机化学

长沙教师进修学院	湖南师范大学	湘西自治州教师进修学院
株洲教师进修学院	安徽教育学院	零陵师范专科学校
郴州教师进修学院	江苏教育学院	连云港教育学院
湘潭教师进修学院	徐州教育学院	潍坊教育学院

合 编

江苏工业学院图书馆
藏书章

湖南大学出版社

内 容 简 介

本书是根据一九八四年教育部颁发的“中学教师进修高等师范专科化学专业有机化学教学大纲”编写的。

全书共十八章，分为三部分：第一部分是烃类，第二部分是烃的衍生物，第三部分为专论。在各章中以基本知识和基本原理为主，适当反映了新的化学理论和成就。根据大纲的要求，每章开始有学习要求，重点、难点之处有例题、问题，章末有习题，书末附有参考答案。

本书供教师进修学院、教育学院和师范专科学校化学专业作教材，也可供职工大学、业余大学和函授大学相应专业以及从事化学工作的教师和科研人员参考。

有 机 化 学

长沙教师进修学院等十二院校合编

湖南大学出版社出版

湖南省新华书店发行

湖南师大印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 22.5 字数 590,000

印数 0001—2500

1986年4月第1版 1986年5月第1次印刷

书号 13412·5 定价 5.20元

前 言

本书是根据一九八四年四月教育部颁发的“中学教师进修高等师范专科化学专业有机化学教学大纲”编写的，供教师进修学院、教育学院和师范专科学校化学专业作教材，也可供职工大学、业余大学和函授大学相应专业以及从事化学工作的教师和科研人员参考。

本书是按官能团体系编排的，全书共十八章，分为三部分：第一部分是烃类，第二部分是烃的衍生物，第三部分为专论。以基本知识和基本原理为主，适当反映了新的化学理论和成就。编写时根据分子轨道理论、现代价键理论和电子效应来阐明各类化合物的结构和性质。各类反应历程紧密结合在各类化合物的反应中。内容安排上尽量注意系统性、逻辑性和完整性，努力做到密切联系中学化学的实际。文字叙述上力求精炼、通俗易懂，以便于自学。

根据大纲的要求，每章开始有学习要求，重点、难点之处有例题、问题，章末有习题，书末附有参考答案。

教学全书内容约需128学时。函授面授70学时，自学220学时。书中打*号部分可由教师取舍。

本书是由长沙教师进修学院、湖南师范大学、湘西土家族苗族自治州教师进修学院、株洲教师进修学院、安徽教育学院、零陵师范专科学校、郴州教师进修学院、江苏教育学院、连云港教育学院、湘潭教师进修学院、徐州教育学院、潍坊教育学院等十二所院校合编。由张国干主编，参加编写的有（按姓氏笔划顺序）：丁昌增、王玉标、王玉枚、向孙萱、孙良诚、李菊仁、沈开惠、张国干、庞雪亭、黄定欧、郭智明、蒋廷芝、潘振卿。本书经过油印稿、初稿、修改稿等过程。初稿于1985年8月在“全国教育学院有机化学教研会第二次会议”（合肥）上作了介绍，听取了意见，大会定为交流教材。同年12月在湖南省高师函授化学学术研讨会（长沙）上进行了讨论和修改，1986年1月湖南、安徽、江苏、山东、辽宁五省部分高等院校的有机化学教师在上海再次进行了讨论和修改。其它一些兄弟院校的同志如宝鸡教育学院杨莲爱、武汉教育学院贺聿治、萍乡教育学院乐山、宜昌师范专科学校方秉万、益阳师范专科学校贺洛夫、昌吉教育学院张泽民、重庆教育学院永川分院王恕称、本溪教育学院王春海、湖南教育学院张恒安、杨靖鸣等同志提出了不少宝贵意见和建议。田宏富、张润珠、陈宴斌、郭顺钦等同志曾参予油印稿有关章节的编写工作。在此，一并表示衷心的感谢。最后由湖南师范大学杨永甲副教授审阅。由于我们水平有限，书中缺点错误在所难免，敬希读者批评指正。

编 者

1986年4月

目 录

第一章 绪论	1	第五节 烷烃的物理性质	23
第一节 有机化合物和有机化学	1	一、物理状态	24
第二节 有机化合物的特点	1	二、沸点	24
第三节 有机化学的任务	2	三、熔点	25
第四节 共价键理论	3	四、溶解性	25
一、原子轨道	3	第六节 烷烃的化学性质	26
二、原子的电子构型	4	一、裂化	26
三、共价键理论	4	二、卤代	26
四、共价键的属性	5	三、氧化	28
第五节 研究有机化合物的一般步骤		第七节 有机反应历程	28
和方法	8	一、均裂和异裂反应	28
一、分离和提纯	8	二、卤代反应历程	29
二、纯度的检验	8	三、游离基的稳定性	30
三、实验式和分子式的确定	8	第八节 甲烷及烷烃的来源	30
四、构造式的确定	9	一、甲烷	30
第六节 有机化合物的分类	9	二、烷烃的来源	31
一、按碳架分类	10	习题	31
二、按官能团分类	10	第三章 烯烃	33
习题	11	第一节 烯烃的结构	33
第二章 烷烃	13	一、碳原子的 sp^2 杂化轨道	33
第一节 烷烃的同系列和同分异构现象	13	二、 π 键的形成	34
一、烷烃的通式、同系列	13	三、 π 键的特性	34
二、同分异构现象	13	第二节 烯烃的异构及命名	35
三、碳原子和氢原子的类型	15	一、烯烃的异构	35
第二节 烷烃的命名	15	二、烯烃的命名	37
一、烷基	15	第三节 烯烃的物理性质	40
二、普通命名法	16	第四节 烯烃的化学性质	41
三、衍生物命名法	16	一、加成反应	41
四、系统命名法	17	二、氧化反应	44
第三节 烷烃的构型	19	三、聚合反应	46
一、碳原子的四面体概念	19	四、 $\alpha-H$ 的取代反应	47
二、碳原子的 sp^3 杂化	19	第五节 烯烃的亲电加成反应历程	48
三、 σ 键	20	一、亲电加成反应历程	48
第四节 烷烃的构象	21	二、马科尼科夫规则的解釋和诱导效应	49
一、乙烷的构象	21	三、碳正离子的稳定性	51
二、正丁烷的构象	23	第六节 乙烯和丙烯	52

一、乙烯	52	* 第六节 多环脂烃	83
二、丙烯	53	一、十氢萘	83
第七节 有机化合物的氧化还原反		二、蒽类	84
应方程式的配平	53	三、甾族化合物	84
习题	55	习题	84
第四章 炔烃和二烯烃	57	第六章 芳香烃	86
第一节 炔烃的结构	57	第一节 苯的结构	86
一、叁键碳原子的 Sp 杂化轨道	57	一、凯库勒 (kekule) 环状结构的概念	86
二、碳碳叁键的组成	58	二、苯分子结构的现代观点	87
第二节 炔烃的同分异构及命名	59	第二节 单环芳烃的同分异构及命名	88
一、炔烃的同分异构	59	一、同分异构	88
二、炔烃的命名	59	二、命名	89
第三节 炔烃的物理性质	60	第三节 单环芳烃的物理及化学性质	90
第四节 炔烃的化学性质	60	一、单环芳烃的物理性质	90
一、加成反应	60	二、单环芳烃的化学性质	90
二、氧化反应	63	第四节 苯环上亲电取代反应历程	94
三、聚合反应	63	一、卤代反应历程	95
四、炔化物的生成	64	二、硝化反应历程	95
第五节 乙炔	65	三、磺化反应历程	96
一、乙炔的性质	65	四、烷基化反应历程	96
二、乙炔的制法	65	五、酰基化反应历程	97
三、乙炔的用途	66	第五节 苯环的亲电取代定位规律	97
第六节 二烯烃	67	一、两类定位基	97
一、二烯烃的分类	67	二、定位规律的解释	98
二、共轭二烯烃的结构	67	三、定位规律的应用	100
三、共轭二烯烃的性质	69	第六节 重要的单环芳烃	101
习题	72	一、苯	101
第五章 脂环烃	73	二、甲苯	101
第一节 脂环烃的分类和命名	73	三、二甲苯	101
一、脂环烃的分类	73	四、苯乙烯	101
二、脂环烃的命名	73	第七节 多核芳烃	102
第二节 脂环烃的物理和化学性质	75	一、联苯	102
一、环烷烃的物理性质	75	二、萘	102
二、环烷烃的化学性质	75	三、蒽	103
三、环烯烃的化学性质	76	四、菲	104
第三节 碳环的结构 (张力和无张力环)	77	* 第八节 非苯芳烃和休克尔规则	104
第四节 脂环烃的立体化学	79	一、休克尔 (E-Huckel) 规则	104
一、顺反异构	79	二、非苯芳烃	104
二、环己烷的构象	80	第九节 石油和煤	105
第五节 环己烷、环戊二烯	82	一、石油	105
一、环己烷	82	二、煤	106
二、环戊二烯	83	习题	107
		第七章 对映异构	109

第一节 物质的旋光性	109	一、单分子消除反应历程 (E1)	135
一、平面偏振光和旋光性	109	二、双分子消除反应历程 (E2)	136
二、旋光仪和比旋光度	110	三、与亲核取代反应的竞争	136
第二节 对映异构现象与分子结构		第五节 一卤代烯烃和一卤代芳烃	137
的关系	111	一、分类	137
一、对映异构现象的发现	111	二、性质	138
二、手性	112	第六节 一卤代烃的制法	139
三、对称因素	112	一、由烃制备	139
第三节 含有一个手性碳原子化合物的		二、由醇制备	140
对映异构	114	第七节 重要的卤代烃	141
一、对映体	114	一、三氯甲烷 (氯仿)	141
二、外消旋体	114	二、四氯化碳	141
三、构型表示方法	115	三、氯乙烯	142
第四节 含有两个手性碳原子化合物的		四、氯苯	142
对映异构	119	第八节 有机氯化物	142
一、含有两个不相同手性碳原子的		二、氟里昂	143
化合物	119	二、四氟乙烯	143
二、含有两个相同手性碳原子的		习题	143
化合物	120	第九章 醇、酚、醚	145
• 第五节 环状化合物的立体异构	121	第一节 醇的结构, 分类及命名	145
一、环丙烷的衍生物	121	一、醇的结构	145
二、环己烷的衍生物	121	二、醇的分类	145
• 第六节 不含手性碳原子化合物的		三、醇的命名	146
对映异构	122	第二节 醇的物理性质	147
一、联苯型化合物	122	第三节 醇的化学性质	148
二、丙二烯型化合物	122	一、与活泼金属作用	149
第七节 外消旋体的拆分	123	二、与氢卤酸反应	149
• 第八节 亲电加成的立体化学	123	三、脱水反应	151
习题	125	四、酯的生成	152
第八章 卤代烃	126	五、氧化和脱氢	153
第一节 卤代烃的分类、命名及		六、二元醇的反应	155
同分异构	126	第四节 醇的制法	156
一、分类	126	一、卤代烷水解	156
二、命名	126	二、醛、酮还原	157
三、同分异构	127	三、由格氏试剂合成	157
第二节 卤代烃的性质	128	四、硼氢化-氧化反应	158
一、物理性质	128	第五节 重要的醇	158
二、化学性质	129	一、甲醇	158
第三节 亲核取代反应历程	131	二、乙醇	159
一、单分子历程 (S _N 1)	132	三、乙二醇	160
二、双分子历程 (S _N 2)	132	四、甘油	160
三、影响亲核取代反应速度的因素	133	第六节 酚	161
第四节 消除反应历程	135	一、酚的分类与命名	161

二、酚的结构	162
三、酚的物理性质	162
四、酚的化学性质	162
五、酚的制法	166
六、重要的酚	167
第七节 醚	168
一、醚的结构和命名	168
二、醚的性质	168
三、醚的制法	170
四、重要的醚	171
第八节 硫醇及硫醚	172
一、硫醇	172
二、硫醚	172
习题	173

第十章 醛、酮

第一节 醛、酮的结构、分类 及命名	157
一、醛、酮的结构	173
二、醛、酮的分类	176
三、醛、酮的同分异构	176
四、醛、酮的命名	176
第二节 醛、酮的物理性质	177
第三节 醛、酮的化学性质	178
一、亲核加成	178
二、 α -H的反应	184
三、氧化和还原反应	187
四、品红醛试验	189
第四节 亲核加成反应历程	190
一、亲核加成反应历程	190
二、加成-消除反应历程	191
第五节 醛、酮的制法	192
一、烃类的氧化	192
二、傅-克酰基化反应	192
三、醇的氧化和去氢	192
第六节 重要的醛、酮	193
一、甲醛	193
二、乙醛	194
三、苯甲醛	194
四、环己酮	195
第七节 不饱和醛、酮	195
一、乙烯酮	195
二、 α 、 β -不饱和醛、酮	196
三、醌	197

第八节 β -二酮的互变异构现象	198
习题	199

第十一章 羧酸

第一节 羧酸的结构、分类和命名	201
一、羧酸的分类	201
二、羧酸的命名	201
第二节 一元羧酸的物理性质	202
第三节 一元羧酸的化学性质	203
一、酸性	203
二、羧基上羟基的取代反应	204
三、脱羧反应	206
四、羧基的还原	206
五、 α -氢的卤代	206
第四节 一元羧酸的制法	207
一、氧化法	207
二、腈的水解	207
三、用格氏试剂合成	208
第五节 重要的一元羧酸	208
一、甲酸	208
二、乙酸	209
三、苯甲酸	209
四、高级脂肪酸	209
第六节 诱导效应和共轭效应	210
一、诱导效应	210
二、共轭效应	212
第七节 二元羧酸的性质和重要 代表物	214
一、物理性质	214
二、化学性质	214
三、个别二元羧酸	216
第八节 取代酸	218
一、卤代酸	218
二、羟基酸	219
三、羧基酸	222
习题	223

第十二章 羧酸衍生物

第一节 羧酸衍生物的分类及命名	224
一、羧酸衍生物的分类	224
二、命名	224
第二节 酰氯的制法和性质	225
一、酰氯的制法	225
二、酰氯的性质	226
第三节 酸酐的制法和性质	227

一、酸酐的制法	227
二、酸酐的性质	227
第四节 羧酸酯	228
一、酯的物理性质	228
二、酯的化学性质	229
三、酯的水解反应历程	231
第五节 油脂、肥皂和合成洗涤剂	233
一、油脂	233
二、肥皂	234
三、合成洗涤剂	235
第六节 乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯 在合成上的应用	236
一、乙酰乙酸乙酯	236
二、丙二酸二乙酯	238
第七节 酰胺的制法和性质	239
一、酰胺的制法	239
二、酰胺的性质	240
第八节 碳酸衍生物	242
一、碳酰氯	242
二、碳酰胺	242
三、氨基甲酸酯	244
习题	244

第十三章 含氮有机化合物

第一节 含氮化合物的分类	245
第二节 硝基化合物	245
一、硝基化合物的分类、命名 和结构	245
二、硝基化合物的制备	246
三、硝基化合物的性质	247
四、重要的硝基化合物	250
第三节 胺	251
一、胺的分类与命名	251
二、胺的物理性质	252
三、胺的化学性质	253
四、季铵盐的性质	257
五、胺的来源及制法	257
六、重要的胺	258
第四节 重氮化合物和偶氮化合物	259
一、重氮甲烷	259
二、芳香族重氮盐的制备	260
三、重氮盐的反应	260
四、偶氮化合物及偶氮染料	261
习题	263

第十四章 杂环化合物

第一节 杂环化合物的分类和命名	264
第二节 五元杂环化合物	266
一、结构	266
二、性质	266
三、糠醛 (α -呋喃甲醛)	270
第三节 六元杂环化合物	270
一、血红素	270
二、叶绿素	271
三、维生素 B ₁₂	271
第四节 六元杂环化合物	271
一、吡啶	271
二、嘧啶	273
第五节 稠杂环化合物	273
一、喹啉	273
二、吲哚	274
三、嘌呤	275
第六节 生物碱简介	276
一、烟碱	276
二、麻黄碱	276
三、金鸡纳碱	276
四、咖啡碱和茶碱	276
习题	278

第十五章 碳水化合物

第一节 碳水化合物	278
第二节 单糖	278
一、单糖的立体构型	279
二、单糖的环状结构	280
三、单糖的构象	282
四、单糖的化学性质	283
五、糖苷	287
六、重要的单糖	287
第三节 双糖	288
一、非还原性双糖	289
二、还原性双糖	289
第四节 多糖	290
一、淀粉	290
二、糖元	291
三、纤维素	291
习题	293

第十六章 蛋白质 核酸

第一节 蛋白质的意义和分类	294
第二节 α -氨基酸	294

一、 α -氨基酸的结构、分类与命名	294	第一节 电磁波谱的一般概念	326
二、 α -氨基酸的性质	296	一、电磁波	326
三、 α -氨基酸的制法	298	二、电磁波谱	326
第三节 多肽的结构	299	第二节 红外光谱	327
一、多肽的组成和命名	299	一、基本原理	327
二、多肽结构的确定	300	二、红外光谱的表示方法	328
三、多肽的生理作用	302	三、特征红外吸收频率与指纹区	329
第四节 蛋白质	302	四、简单典型图谱介绍	329
一、蛋白质的空间结构	302	第三节 核磁共振谱	331
二、蛋白质的性质	303	一、核磁共振的基本原理	331
三、酶	305	二、化学位移	331
第五节 核酸简介	306	三、化学位移的表示方法	332
一、核酸的水解	306	四、自旋偶合	334
二、核酸的组成	306	习题	336
三、核酸的性质与功能	307	参考答案	337
习题	307	第一章 绪论	337
第十七章 合成高分子化合物	309	第二章 烷烃	337
第一节 概述	309	第三章 烯烃	338
一、高分子化合物的涵义	309	第四章 炔烃和二烯烃	338
二、高分子化合物的特点	309	第五章 脂环烃	339
三、高分子化合物的分类	310	第六章 芳香烃	340
四、高分子化合物的命名	310	第七章 对映异构	341
第二节 高分子化合物的结构和性能的关系	311	第八章 卤代烃	342
一、高分子链的几何形态	311	第九章 醇、酚、醚	342
二、高分子链的柔顺性	312	第十章 醛、酮	344
三、高聚物的聚集状态	312	第十一章 羧酸	345
四、高聚物的力学状态	312	第十二章 羧酸衍生物	346
第三节 高分子的合成反应	314	第十三章 含氮有机化合物	347
一、加聚反应	314	第十四章 杂环化合物	348
二、缩聚反应	316	第十五章 碳水化合物	349
第四节 塑料	318	第十六章 蛋白质 核酸	349
一、塑料的分类和组成	318	第十七章 合成高分子化合物	349
二、几种常见的塑料	318	* 第十八章 测定有机化合物结构的波谱法	350
第五节 合成纤维	320		
第六节 橡胶	322		
一、天然橡胶	323		
二、合成橡胶	323		
第七节 离子交换树脂	324		
习题	325		
* 第十八章 测定有机化合物结构的波谱法	326		

第一章 绪 论

学 习 要 求

1. 了解有机化学所研究的对象以及在四化建设中的重要作用。
2. 在复习化学理论的基础上,初步掌握有机结构理论的基本要点。
3. 了解有机化合物的分类方法。

第一节 有机化合物和有机化学

有机化学的研究对象是有机化合物。人们吃的粮食,穿的衣服,用的物品,大多是有机化合物,它与我们人类的生活关系密切。

早在十八世纪初期,科学家开始从生物体中分离提取了酒石酸、苯甲酸、尿酸、乳酸、苹果酸、甘油等。十九世纪时,对从植物中提取的咖啡、叶绿素、奎宁、胡萝卜素进行了分析研究,化学家将这种从有生命的生物体中获得的物质称为有机化合物。由于宗教思想的影响,认为有机化合物是在“生命力”作用下生成的。直到1828年韦勒(Wöhler)在实验室里加热无机物氰酸铵得到有机物尿素,1845年高尔伯(Kolbe)用碳、硫、氯气等无机物制得有机物醋酸,才彻底动摇了“生命力”学说。

既然生物来源并不是确定有机化合物的标志,那末它与无机化合物的本质区别是什么呢?科学实验证明,组成有机化合物的元素并不多,主要含有碳元素,其中绝大多数还含氢元素,有些还含有氧、氮、卤素、硫及磷等元素。在性质上也有许多与无机化合物不同的特征。

因此,凯库勒(A·Kekulé 1829~1896)等提出有机化合物是含碳化合物,认为有机化学是研究碳化合物的化学。不过,有一些含碳化合物,例如一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐、氰化物(如NaCN)、氰酸盐和硫氰酸盐(如 NH_4OCN 、 NH_4SCN 等)以及金属碳化物(如 CaC_2 、 Al_4C_3)等,它们具有无机化合物的典型性质,属无机化学的研究范畴。稍后,肖莱马(K·Schorlemmer 1834~1892)等提出有机化合物主要是碳氢化合物及其衍生物,认为有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。实际上不少有机物与烃类并没有直接的衍生关系。这两个定义虽不完全确切,但从组成上基本概括了有机化合物的特征。有机化学作为一门独立的科学将近二百年了,它与无机化学没有不可逾越的鸿沟。

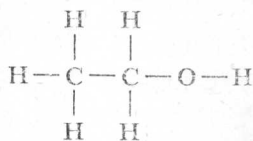
第二节 有机化合物的特点

大量科学实验证明,有机化合物与无机化合物之间,没有绝对的界限。例如:可以由无机化合物合成有机化合物,也可以由有机化合物分解成为无机化合物,二者是互相变化,互相联系的。由于碳在元素周期表中第二周期第四主族,恰在电负性极强的卤素和电负性极弱的碱金属之间,这个特殊位置决定了有机化合物具有某些特点。其主要特点分述如下:

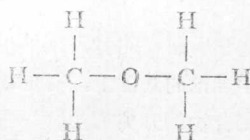
1. 有机化合物种类多,目前无机物只有五万余种,有机物却有四百多万种,而且现

在仍在继续增长。这是什么原因呢？

首先在于构成有机化合物的主体碳原子相互结合的能力很强，结合的方式很多，碳原子间可以共价键相互连成链状，也可以连接成环状；还可以用一对、二对或三对电子相结合，分别形成碳碳单键（ $C-C$ ）、碳碳双键（ $C=C$ ）、碳碳叁键（ $C\equiv C$ ）。其次是同分异构现象非常普遍，往往同一个分子式可以代表许多性质完全不同的化合物。例如，众所周知的 C_2H_6O 就代表了乙醇和甲醚这两种不同的化合物，它们具有相同的分子式而结构和性质明显不同。



乙醇



甲醚

凡是分子式相同，只是分子中各种原子的排列次序不同的化合物称为同分异构体。

2. 大多数有机化合物易于燃烧 煤和各种石油加工产品都是有机化合物，燃烧后产生二氧化碳和水，同时放出热量；与此相反，大多数无机化合物却不易燃烧。但是，不能将这一特征绝对化，如四氯化碳是有机物，却不易燃烧，而能作灭火剂；黄磷是无机物，它在空气中却能自燃。

3. 绝大多数有机化合物的熔点较低 一般有机物的熔点在 $40\sim 300^\circ\text{C}$ 之间，很少超过 400°C 。而无机物却高得多，像氯化钠这种常见的无机物，熔点高达 808°C 。这是由于有机物属分子晶体，分子晶体的晶格之间靠分子间的作用力。无机物多数属于离子晶体或原子晶体，其晶格之间是离子间或原子间的作用力，它比分子间的作用力要强得多。

4. 一般有机化合物难溶于水，易溶于有机溶剂 极性较大的有机物如乙醇、乙酸等易溶于水，甚至可以任意比例与水互溶，而极性小或非极性的有机物则难溶于水，却易溶于有机溶剂。

5. 有机反应速度慢且副反应多 无机反应多为离子反应，瞬间即可完成，且产物较简单。一般有机反应为分子反应，而且只有那些具有一定能量的分子才能发生反应，反应速度较慢。有机物分子发生反应时，往往可能有几个反应部位，伴有若干副反应，产物比较复杂，造成主要产物的产率，很少能达到百分之百。

第三节 有机化学的任务

以有机化合物为研究对象的有机化学，其主要任务是研究有机物的结构、性质及其变化的规律，发现新的有机物、有机物新的性质、新的有机反应，以便利用它们为人类谋福利。例如有机合成就是利用廉价易得的原料，经过一步或几步有机反应来制造人类需要的物质。有机化学的发展将促进有机合成发展，反过来有机合成的发展又会推动有机理论的进一步提高。

有机化学研究的另一任务是为其它学科的发展提供理论基础。生物学、生物化学、医学等无不与有机化学密切相关，分子生物学的分子就是有机化合物。生命过程也是一个与有机化学密切相关的问题，1965年9月我国科学家完成了牛胰岛素的人工合成，1981年年底又完成了酵母丙氨酸转移核糖核酸的人工合成，为揭开生命奥秘，防治疾病，造福于人类迈出了可喜的一步。

有机化学是学习化学的一门基础课，有机化学的基本知识和实验技能对各专业都是攀登科学技术高峰必不可少的基础知识。因此，我们要刻苦地学好有机化学。

第四节 共价键理论

共价键是有机化合物分子中最普遍的一种典型键，因此在有机化学中要着重加以研究。下面就共价键理论作简单介绍。

一、原子轨道

化学反应是原子外层电子运动状态发生改变的结果。核外电子，作为微观世界的一个基本粒子，有自己特殊的运动规律。它和光量子一样，也具有粒子性和波动性，一九二五年薛定谔用波动方程描述了电子的运动行为。通过对薛定谔波动方程求解，可以得到一个包含三维空间坐标 x 、 y 、 z 的函数解 ψ ， ψ 称为波函数，是描述核外电子运动的状态函数，因此，也叫做原子轨道。

波函数 ψ 既然是空间坐标 x 、 y 、 z 的函数式，那么在给定条件下就可画出一定三维空间的图形。这样，给一组参数（量子数）求解波函数，就可以得到一个合理解，而且形象化为一定的图形。如

当 $n = 1$ ， $l = 0$ ， $m = 0$ 时得到的是球状的、圆心对称的图形，称 $1s$ 轨道。

当 $n = 2$ ， $l = 0$ ， $m = 0$ 时，也是圆心对称的球状图形，称为 $2s$ 轨道，形状与 $1s$ 轨道相似。

当 $n = 2$ ， $l = 1$ ， $m = \pm 1, 0$ 时，这样得到三个哑铃形状的图形，称为 $2p$ 轨道，（见图 1—1）。

.....

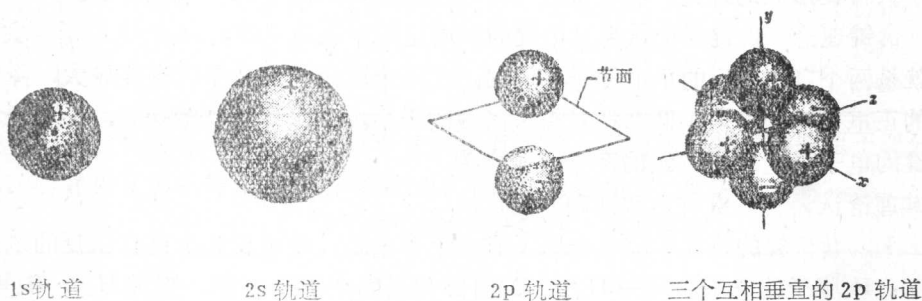


图 1—1 s 轨道和 p 轨道

在有机化学中常见的是 s 轨道和 p 轨道。图中的正、负号是解波函数的结果，是代数符号，表示函数在不同位相，不代表电荷。原子轨道的正、负符号在决定两个原子轨道之间是成键还是反键时起着关键的作用。大家知道 s 轨道是球形， p 轨道是哑铃形（或称双球形）。哑铃形两球中间有一个平面表示节面，在节面上 $\psi = 0$ 。节面上电子云密度也等于零。

波函数 ψ 和原子轨道是同一个概念，也有人称 ψ 为轨道函数。应该注意，这里原子轨道的含义同行星轨道、火车的铁轨等宏观物体轨道的概念是不同的，只是一个状态函数。

原子轨道也可以用电子的几率密度 ψ^2 ，即电子云的概念来说明。电子高速围绕原子核运动，就象蒙在核外的带负电的云，称为电子云。电子云体现了电子在核外某处出现的几率的大小，电子出现几率大的地方电子云密度也大。用 ψ^2 作出的图形和用 ψ 作出的图形是相近的，所不同的只是作为单位体积内电子出现的几率 ψ^2 是正值，作出的图形， ψ^2 的形状比 ψ 的形状要“瘦”一些。

二、原子的电子构型

一个原子的核外电子在各个轨道中的排布即为该原子的电子构型。电子排布遵守“三原理”：

1. 保里不相容原理 在一个原子中不可能容纳四个量子数完全相同的电子。在一个原子轨道中只能容纳两个自旋相反的电子，不能容纳自旋相同的电子。

2. 能量最低原理 在遵守保里原理的前提下，电子尽可能占据能量最低的轨道。也就是说，电子首先进入 $1s$ 轨道，然后依次进入 $2s$ 、 $2p$... 等较高级的轨道。

3. 洪特规则 能量相同的轨道称作简并轨道。在简并轨道中排布电子时，平行自旋的电子数目越多越稳定。例如，碳原子中的 2 个 p 电子的排布应该是： $\uparrow\uparrow\uparrow$ ，而不是： $\uparrow\downarrow$ 。

碳、氮、氧原子的电子构型（基态）如下：

	1s	2s	2p	
碳	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^2$
氮	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^3$
氧	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^4$

三、共价键理论

关于共价键形成的理论，有价键法和分子轨道法两种量子力学处理方法。

1. 价键理论 价键理论认为共价键的形成是原子轨道重叠，或者说电子云交盖的结果，也就是两个自旋相反的单电子配对成键，在两个原子核间电子云密度较大，降低了两个核之间的正电排斥，增加了两个核对负电区域的吸引，整个体系能量降低，形成稳定的共价键。成键的电子只定域于成键的两个原子之间。

价键理论认为共价键有饱和性和方向性。

(1) 共价键的饱和性 一个原子有几个单电子，便可和几个自旋相反的电子配对成键。例如： H 原子的电子和另一 H 原子的自旋相反的电子配对后，形成 H_2 ， H_2 则不能再与第三个原子配对了，所以不可能有 H_3 生成。也就是说，未成对电子成对了，就饱和了。

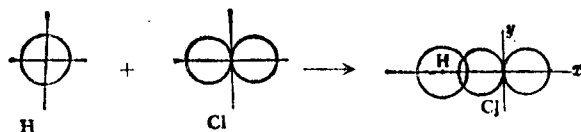
(2) 共价键的方向性 原子轨道在空间是有一定取向的，除 s 轨道成球形对称之外。其它 p 、 d 、 f 轨道都有着一定的空间伸展方向。因此，除了 s 轨道与 s 轨道成键没有方向限制外，为了形成稳定的共价键，原子轨道的重叠只有沿着一定的方向进行，才可能达到最大限度的重叠，使生成的分子的能量变得最低，形成稳定的分子。

鲍林 (Pauling) 提出的轨道杂化理论是价键理论的发展，将在后续章节中介绍。

例题 1-1 试用价键理论评述氯化氢分子是怎样形成的？

答：具有未成对电子的氯原子 ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) 氢原子 ($1s$) 相互接近时，若氯原子的 $3p_z$ 轨道和氢原子的 $1s$ 轨道上的电子自旋相反，则 $3p_z$ 轨道和 $1s$ 轨道沿键轴的方向相互接近，最大限度地重叠，电子在

核间的几率大，对两核的吸引力也增大。两个成键原子达到了稳定的惰性元素的电子构型，从而形成稳定的氯化氢分子。



问题 1—1 试用价键理论评述氟分子是怎样形成的。

2、分子轨道理论 分子轨道理论是1932年提出来的，它从分子的整体出发来研究分子中每一个电子的运动状态，认为共价键的形成是成键原子的原子轨道相互接近相互作用而重新组合成整体的分子轨道的结果。分子轨道是电子在整个分子中运动的状态函数，与价键理论所不同的是原子组成分子后，电子不再属于个别原子，而是在整个分子中运动。分子轨道可以近似地看成是原子轨道线性组合而成。在这个线性组合中有多少原子轨道就有多少分子轨道。

四、共价键的属性

键长、键角、键能、键的极性等都是共价键所表现出来的性质，现分述如下：

1. 键长 键长是指成键原子的核间距离。键长的单位为 $\text{\AA}$ (Angstrom, $1 \text{\AA}$ 等于 10^{-10} 米)。不同原子形成的共价键的键长是不同的。表 1—1 中的为常见共价键的键长。

表 1—1 一些共价键的键长

键	键长 $\text{\AA}$	键	键长 $\text{\AA}$
C—H	1.09	C=C	1.34
C—O	1.54	C=O	1.22
C—Cl	1.76	C—O	1.43
C—Br	1.94	C≡C	1.20
C—I	2.14	C=N	1.30
N—H	1.03	C≡N	1.16
O—H	0.97	C—N	1.47

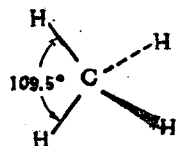
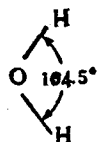
同一类型的共价键在不同的化合物中往往稍有差别，因为构成共价键的原子在分子中不是孤立的，而是相互影响的。表 1—2 列出了不同化合物中 C—C 键的键长。

表 1—2 在不同化合物中的 C—C 单键的键长*

键类型	化 合 物	键 长
sp^3-sp^3	H_3C-CH_3	1.54
sp^3-sp^2	$H_3C-CH=CH_2$	1.50
sp^2-sp^2	$H_2C=CH-CH=CH_2$	1.48
sp^3-sp	$H_3C-C\equiv CH$	1.46
sp^2-sp	$H_2C=CH-C\equiv CH$	1.43
$sp-sp$	$HC\equiv C-C\equiv CH$	1.38

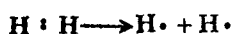
• 表中所列的数值是指箭头所指的共价键的键长。

2. 键角 键角是指两个共价键之间的夹角。如水分子中氢氧键与氢氧键之间的键角为 104.5° ，甲烷分子中碳氢键与碳氢键之间的键角为 109.5° 。



3. 键能 共价键形成时放出的能量，或共价键断裂时所吸收的能量称为键能。键能的单位为千焦/摩。

双原子分子的键能就是它的键离解能。在1大气压下， 25°C 时，1摩尔双原子分子（气态）离解为原子（气态）所需要的能量就是该分子的离解能，通常用焓变 ΔH 来表示，吸热为“+”，放热为“-”。例如：



$$\Delta H = +435 \text{ 千焦/摩}$$

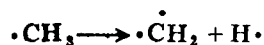


$$\Delta H = -435 \text{ 千焦/摩}$$

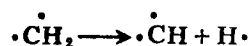
多原子分子的每个共价键的离解能并不一致。如甲烷中每个C—H键离解时所需能量是不同的：



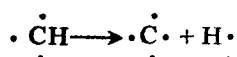
$$\Delta H(\text{CH}_3 - \text{H}) = +435 \text{ 千焦/摩}$$



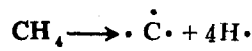
$$\Delta H(\text{CH}_2 - \text{H}) = +443 \text{ 千焦/摩}$$



$$\Delta H(\text{CH} - \text{H}) = +443 \text{ 千焦/摩}$$



$$\Delta H(\text{C} - \text{H}) = +340 \text{ 千焦/摩}$$



$$\Delta H = +1661 \text{ 千焦/摩}$$

而C—H键键能是取其平均值 $E(\text{C}-\text{H}) = 1661/4 = 415 \text{ 千焦/摩}$ 。一般在多原子分子中共价键的键能是指同一类的共价键的离解能。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(千焦/摩)	键	键能(千焦/摩)
C—H	411	C—F	485
C—C	345	C—Cl	340
C=C	610	C—Br	286
C≡C	835	C—I	218
C—O	361	C—N	307
C=O 醛	736	N—H	391
酮	748	O—H	464

表 1—4 不同化合物中 C—H 键能(千焦/摩)

化 合 物	键 能	化 合 物	键 能
$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$	435	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	384
$\begin{array}{c} \\ \text{H}_2\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	460	$=\text{C}-\text{H}$	451
$\begin{array}{c} \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	426	$\equiv\text{C}-\text{H}$	535

利用共价键的键能可以计算反应中的热效应。

计算公式: $\Delta H = \Sigma \text{反应物分子中的键能} - \Sigma \text{产物分子中的键能}$

例题 1—2 计算氢与氯反应生成氯化氢的热效应。

解: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$

破裂的键 $\text{H}:\text{H}$ 435
 $\text{Cl}:\text{Cl}$ 244

生成的键 $\text{H}:\text{Cl}$ 431
 431

679千焦/摩

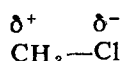
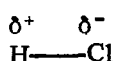
862千焦/摩

$$\Delta H = 679 - 862 = -183 (\text{千焦/摩})$$

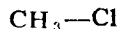
答, 反应热为 -183 千焦/摩。负号表示反应是放热的。

问题 1—2 计算甲烷燃烧生成 CO_2 和 H_2O 的热效应。

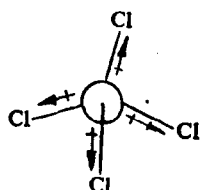
4. 键的极性 在对称共价键 $\text{A}-\text{A}$ 中, 电子云在两个原子间对称分布, 正电荷中心与负电荷中心叠合, 这样的共价键没有极性, 称为非极性共价键, 如 $\text{H}-\text{H}$ 键, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ 中的 $\text{C}-\text{C}$ 键等。在非对称共价键 $\text{A}-\text{B}$ 中, 由于成键原子的电负性不同, 吸引电子的能力就不同, 电子云在成键原子间并不是对称分布的, 在电负性较强的原子一端电子云密度较大, 带部分负电荷, 一般用 δ^- 表示, 另一端电子云密度较小, 带部分正电荷, 以 δ^+ 表示, 这样的键具有极性, 称为极性共价键。如



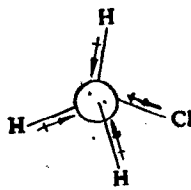
键的极性是以偶极矩来量度的。偶极矩为电荷(q)与正负电荷中心之间的距离(d)的乘积, 用 qd 来表示, 单位为德拜 (Debye), 简称为 D 。 $D = 10^{-18}$ 静电单位 $\times$ 厘米。偶极矩是向量, 是有方向性的, 一般用箭头加一直线表示, 箭头指向带负电原子的一边。如:



多原子分子的偶极矩是各个键的偶极矩的向量和。例如 $\text{C}-\text{Cl}$ 键的 $\mu = 2.3D$, 而 CCl_4 的 $\mu = 0$, 是非极性分子。 CH_3Cl 的 $\mu = 1.86D$ 为极性分子。



$$\mu = 0$$



$$\mu \approx 1.86 D$$

图 1—3 CCl_4 、 CH_3Cl 的偶极矩