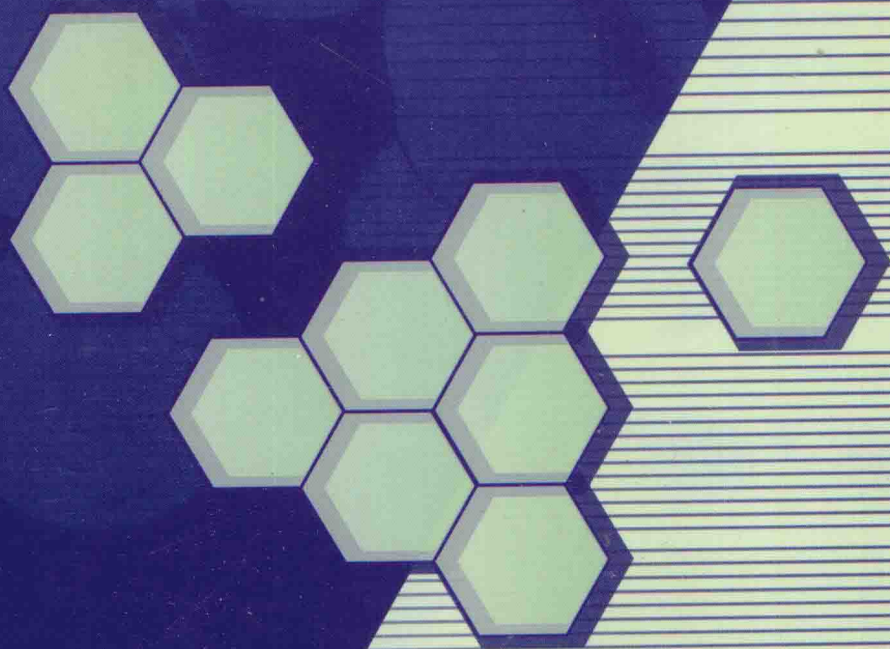


全国高等师范院校化学类规划教材

# 有机化学 (上册)

主 编 成 莹

副主编 邢国文 自国甫 杨海波



科学出版社

全国高等师范院校化学类规划教材

# 有机化学

(上册)

主 编 成 莹

副主编 邢国文 自国甫 杨海波



062  
021

科学出版社  
北京

## 内 容 简 介

本书根据四年制化学类师范生教学基本要求编写而成,具有鲜明的专业针对性。全书分上、下两册,共 16 章。本书按照有机化合物官能团分类进行章节编排,各类化合物的制备、化学反应和反应机理穿插于相关章节之中,强调知识的完整性和连贯性,章末附有习题,书末附有习题参考答案。本书上册 8 章主要介绍烷烃,烯、炔,芳香烃,卤代烃,醇、酚、醚的命名、制备方法、化学性质和在合成中的应用,以及光学异构和有机波谱的基本知识与理论。下册 8 章主要介绍周环反应的基本概念和各种反应,醛、酮、羧酸及其衍生物、含氮化合物、芳杂环化合物和生物碱、糖类、氨基酸、蛋白质和核酸等有机化合物的命名、制备、性质和应用,并简单介绍了有机合成的基本方法。

本书可作为综合性师范院校化学专业的本科生教材,也可作为其他院校相关专业的教材或教学参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

有机化学(上册)/成莹主编. —北京:科学出版社,2011.5  
全国高等师范院校化学类规划教材  
ISBN 978-7-03-030923-5

I. ①有… II. ①成… III. ①有机化学-师范大学-教材 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 076622 号

责任编辑:丁 里 王国华 / 责任校对:张凤琴

责任印制:张克忠 / 封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京市农林印务有限公司印刷

科学出版社出版 各地新华书店经销

\*

2011 年 5 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2011 年 5 月第一次印刷 印张:18 1/4

印数:1—4 000 字数:462 000

定价:38.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 前 言

有机化学是高等师范院校四年制化学类师范生必修的基础课程之一。本书由北京师范大学联合华东师范大学、湖南师范大学编撰而成。全书采用按官能团种类分章、基本反应机理穿插于相关章节的编排方式,强调知识的完整性和连贯性,章末附有习题,书末附有习题参考答案。

本书编写的特点是:

(1) 在整体编排上注意与中学有机化学知识的衔接,内容上保持适当的深度和广度,为学生将来从事中学化学教学或进一步科研深造奠定坚实的基础。

(2) 介绍各种重要有机物的结构、命名、性质、反应、制备和用途,以及有机合成的基本概念和方法,使学生熟悉有机官能团相互转换的方法并能用以解决一般的合成问题。

(3) 将立体化学的基本知识集中介绍,并与各章节具体有机化合物的学习相结合,使学生可以熟练地书写构造式、构型式、构象式等结构表达式,理解加成、取代、消除、重排等典型有机反应中的立体化学问题。

(4) 将重要反应过程和基本反应机理在相应章节中做重点阐述,使学生理解反应的能线图、过渡态、中间体、速率控制和平衡控制等基本概念,掌握书写重要反应机理的具体过程。

(5) 鉴于紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱在有机化合物结构表征中的重要用途,本书在“有机波谱”一章中对上述谱学方法进行简单介绍,使学生初步掌握不同类型有机化合物的谱学特征,以及通过有机波谱确定简单有机化合物结构的方法。

(6) 本书给出关键有机化合物、有机反应和有机化学术语的英文名称,为学生阅读相关有机化学英文文献提供有益的帮助。

全书共 16 章,分上、下两册。上册 8 章主要介绍烷烃,烯、炔,芳香烃,卤代烃,醇、酚、醚,以及光学异构和有机波谱的基本知识和理论;下册 8 章介绍周环反应、醛、酮、羧酸及其衍生物、含氮化合物、芳杂环化合物和生物碱、糖类、氨基酸、蛋白质和核酸的基本概念和各种反应,并简要阐述了有机合成的方法与应用。上册主编成莹,副主编邢国文、自国甫、杨海波,统稿成莹、邢国文;下册主编何兰,副主编段新方、卢忠林、李华民,统稿何兰、卢忠林。参加编写的有(按姓氏拼音排序):上册,艾林(第二章)、段新方(第五章)、何兰(第三章)、李华民(第八章)、卢忠林(第六章)、杨海波(第一、七章)、自国甫(第四章);下册,邓桂胜(第十章)、段新方(第十四章)、焦鹏(第九章)、李华民(第十六章)、李敏峰(第十章)、申秀民(第十一章)、邢国文(第十五章)、张占斌(第十二章)、自国甫(第十三章)。

参加本书编写的大多数是长期在教学一线工作的骨干教师。在本书编写过程中,我们参阅了相关的文献,并将其列于书后的参考文献中,在此向这些文献的作者表示感谢。

由于编者水平有限,书中的错误和疏漏在所难免,敬请使用本书的老师和学生批评指正。

编 者

2010 年 11 月

# 目 录

## 前言

<b>第一章 绪论</b> .....	1
第一节 有机化学的研究对象.....	1
第二节 有机化学的产生和发展.....	1
第三节 化学键和价键理论.....	2
一、原子中的电子.....	2
二、离子键.....	3
三、共价键.....	3
四、价键理论.....	4
第四节 分子轨道理论与分子形状.....	7
一、分子轨道理论.....	7
二、分子形状.....	9
第五节 共振论.....	11
第六节 电子效应、立体效应和溶剂化效应.....	13
一、电子效应.....	13
二、立体效应.....	14
三、溶剂化效应.....	15
第七节 有机反应类型.....	15
第八节 有机化合物的分类.....	16
一、按碳架分类.....	16
二、按官能团分类.....	17
习题.....	18
<b>第二章 烷烃</b> .....	21
第一节 烷烃的同系列和同分异构现象.....	21
第二节 烷烃与环烷烃的普通命名法和系统命名法.....	23
一、烷烃的普通命名法.....	23
二、烷烃的系统命名法.....	24
三、环烷烃的命名.....	27
第三节 烷烃的结构.....	27
一、甲烷的结构.....	27
二、乙烷的结构.....	28
第四节 烷烃的构象.....	29
一、乙烷的构象.....	29
二、丁烷的构象.....	30
第五节 烷烃的物理性质.....	31

第六节 烷烃的化学性质 .....	32
一、卤代反应 .....	32
二、氧化反应 .....	34
三、裂解反应 .....	34
第七节 烷烃的来源、制备与用途 .....	34
一、武兹反应 .....	35
二、科瑞-赫思反应 .....	35
三、烯烃的氢化 .....	36
四、卤代烃的还原反应 .....	36
第八节 环烷烃 .....	36
一、物理性质 .....	36
二、化学性质 .....	37
三、环烷烃的顺反异构现象 .....	37
四、环己烷的构象和构象分析 .....	37
五、取代环己烷与多环烷烃的构象 .....	38
六、环烷烃的来源、制备与用途 .....	38
习题 .....	39
<b>第三章 烯、炔</b> .....	40
第一节 烯烃 .....	40
一、单烯烃的结构、同分异构现象 .....	40
二、单烯烃的命名 .....	43
三、烯烃的制备 .....	44
四、烯烃的物理性质 .....	45
五、烯烃的化学性质 .....	47
第二节 二烯烃 .....	63
一、二烯烃的结构、分类与命名 .....	63
二、二烯烃的稳定性 .....	64
三、共轭体系和共轭效应 .....	65
四、共轭二烯烃的性质 .....	69
第三节 炔烃 .....	76
一、炔的结构、异构体与命名 .....	77
二、炔烃的制备 .....	78
三、炔烃的性质 .....	81
习题 .....	88
<b>第四章 芳香烃</b> .....	93
第一节 苯的结构 .....	93
一、凯库勒结构式 .....	93
二、苯的共振结构 .....	94
三、价键理论对苯分子结构的解释 .....	94
四、分子轨道理论对苯分子结构的解释 .....	94

第二节 芳香烃的分类与命名 .....	95
一、芳香烃的分类 .....	95
二、芳香烃的命名 .....	95
第三节 单环芳烃的物理性质 .....	97
第四节 单环芳烃的化学性质 .....	97
一、亲电取代反应 .....	97
二、加成反应 .....	102
三、氧化反应 .....	102
第五节 苯环上亲电取代反应的定位规律 .....	102
一、取代基定位规律 .....	102
二、取代基定位规律的解释 .....	104
三、取代基定位规律在合成中的应用 .....	108
第六节 芳香亲核取代反应 .....	108
第七节 多环芳烃 .....	111
一、联苯 .....	111
二、萘 .....	112
三、蒽和菲 .....	113
四、其他稠环芳烃 .....	115
五、富勒烯 .....	115
第八节 芳香性与休克尔规则 .....	116
一、休克尔规则 .....	116
二、非苯芳烃 .....	117
三、芳香性杂环化合物 .....	118
习题 .....	118
<b>第五章 卤代烃</b> .....	<b>122</b>
第一节 卤代烃的分类、命名和结构 .....	122
一、卤代烃的分类 .....	122
二、卤代烃的命名 .....	122
三、卤代烃的结构 .....	123
第二节 卤代烃的性质 .....	123
一、物理性质 .....	123
二、光谱性质 .....	124
三、化学性质 .....	124
第三节 一卤代烯烃和一卤代芳烃 .....	128
一、分类 .....	128
二、物理性质 .....	128
三、化学性质 .....	128
第四节 多卤代烃 .....	129
第五节 氟代烃 .....	129
第六节 亲核取代反应的机理 .....	130

一、 $S_N2$ 机理	131
二、 $S_N1$ 机理	131
三、 $S_N2$ 机理和 $S_N1$ 机理的立体化学	132
四、影响亲核取代反应速率的因素	134
第七节 卤代烃的制备	136
一、由烃制备	136
二、由醇制备	137
三、卤化物的互换	137
第八节 重要的卤代烃	137
一、三氯甲烷	137
二、四氯化碳	137
三、甲状腺素	138
四、DDT	138
习题	138
第六章 醇、酚、醚	141
第一节 醇	141
一、醇的结构、分类和命名	141
二、醇的物理性质	143
三、醇的化学性质	144
四、一元醇的制备	148
五、重要的醇	151
第二节 酚	152
一、酚的结构、分类和命名	152
二、酚的物理性质	153
三、酚的化学性质	154
四、重要的酚	157
五、酚的制备	158
第三节 醚	159
一、醚的结构、分类和命名	159
二、醚的物理性质	160
三、醚的化学反应	161
四、醚的制备	162
五、重要的醚	163
第四节 硫醇、硫酚和硫醚	165
一、硫醇	165
二、硫酚	166
三、硫醚	166
习题	167
第七章 光学异构	170
第一节 平面偏振光、旋光仪和比旋光度	170



一、平面偏振光、对映体和外消旋体 .....	170
二、旋光仪、比旋光度 .....	172
第二节 含一个手性碳原子的化合物 .....	173
一、对映异构体与手性 .....	173
二、对映异构现象的预测 .....	174
三、手性中心及表示方法 .....	174
四、手性分子的判别 .....	176
第三节 分子构型及其标记法 .....	177
一、基团优先次序规则 .....	177
二、构型及 <i>R</i> 、 <i>S</i> 标记法 .....	178
第四节 含有多个手性碳原子的化合物 .....	178
一、非对映体、外消旋体的化学拆分 .....	178
二、内消旋化合物 .....	180
三、含多个手性碳化合物构型标记 .....	180
四、光学异构体的数目 .....	181
第五节 无手性碳的手性分子 .....	181
一、含手性轴的化合物 .....	181
二、含手性面的化合物 .....	182
第六节 相对构型和绝对构型 .....	182
习题 .....	183
第八章 有机波谱 .....	186
第一节 电磁波谱的一般概念 .....	186
一、电磁波的波长、频率和能量 .....	186
二、吸收光谱的产生和类型 .....	186
第二节 紫外-可见光谱 .....	187
一、紫外光谱的基本原理 .....	187
二、紫外光谱的表示方法 .....	189
三、常见有机化合物的紫外-可见光谱吸收特征 .....	189
四、紫外光谱在有机结构分析上的应用 .....	191
第三节 红外光谱 .....	194
一、概述 .....	194
二、红外光谱的基本原理 .....	194
三、红外光谱与分子结构的关系 .....	196
四、红外光谱的吸收强度 .....	198
五、基团频率与红外光谱的分区 .....	199
六、各类有机化合物的红外光谱特征 .....	203
七、红外光谱图的解析 .....	215
八、红外光谱仪器及测定技术 .....	216
第四节 核磁共振 .....	218
一、核磁共振的基础知识 .....	218

---

二、屏蔽效应和化学位移 .....	221
三、自旋偶合与偶合常数 .....	228
四、积分曲线和峰面积 .....	231
五、几种常用的简化谱图的实验技术 .....	232
六、 $^1\text{H}$ NMR 谱图的解析 .....	235
七、 $^{13}\text{C}$ NMR 谱图的解析 .....	236
八、二维核磁共振谱简介 .....	242
<b>第五节 质谱</b> .....	<b>244</b>
一、质谱的基本原理 .....	244
二、质谱数据的表示方法 .....	246
三、有机质谱中离子的主要类型 .....	247
四、离子的基本裂解方式和规律 .....	252
五、质谱解析的一般程序 .....	255
习题 .....	256
<b>习题参考答案</b> .....	<b>260</b>
<b>参考文献</b> .....	<b>279</b>

# 第一章 绪 论

## 第一节 有机化学的研究对象

有机化学(organic chemistry)是研究有机化合物(organic compound)的来源、结构、制备、性质、应用及其相关理论的科学,又称为碳化合物(carbon compound)的化学。

有机化学的研究对象是有机化合物,简称有机物(organiacs)。大部分有机化合物是由碳和氢两种元素组成的,有些还含有氮、卤素、氧、硫、磷等元素。有机物中除了碳、氢原子外,其他原子可通称为杂原子。含有杂原子的有机物可看作碳氢化合物中一个或多个氢原子被其他原子或原子团取代而得的化合物,称为碳氢化合物的衍生物。因此,有机化合物可以定义为“碳氢化合物及其衍生物”,而有机化学则是研究碳氢化合物及其衍生物的科学。

“有机化学”这一名词于 1806 年首次由瑞典化学家贝采里乌斯(Berzelius)提出,当时是作为“无机化学”的对立物而命名的。200 多年来,有机化学已经发展成为一门具有完整科学体系的独立学科。有机化学的蓬勃发展,一方面是由于有机化合物数目非常庞大,并且种类繁多,据统计,目前有机化合物已有几千万种,并且每年以几万到几十万的速度增长,而已有的无机化合物却只有几万种;另一方面是由于有机化合物具有重要的应用价值,大量有机物在医药、农药、染料、材料和其他化工行业得到广泛应用。

典型的有机化合物与无机化合物在物理和化学性质上有明显的差别。下面列举了有机物不同于无机物的一些特点:

(1) 有机化合物大多数都容易燃烧。人们常用的燃料大多都是有机化合物,如天然气、石油、汽油等。

(2) 有机化合物大多数熔点和沸点较低。有机化合物在常温下多为气体、液体或低熔点的固体,有机化合物的熔点一般不会超过 400 °C。另外,纯净的有机化合物大多具有固定的熔点;若混有杂质,熔点一般会降低。因此在鉴别有机化合物或者检验有机化合物纯度时,熔点是一个很重要的参数。

(3) 有机化合物一般难溶于水而易溶于有机溶剂。无机物则大多易溶于水。人们常利用这一溶解度的差异,将混在有机物中的无机物杂质用水洗的方法除去。

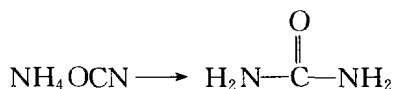
(4) 有机化合物之间的反应速率一般都比较慢。大多数无机反应的速率很快,如离子反应、酸碱反应有时在瞬间便能完成。但有机物间的反应往往是缓慢的,一般需要几小时甚至几天才能完成。因此,在进行有机反应时,常采用加热、加催化剂或光照等手段加速反应。当然也有少数有机化学反应进行得很快,如有机炸药的爆炸等。

## 第二节 有机化学的产生和发展

有机化学作为一门科学是在 19 世纪产生的,但是,有机化合物在生产和生活中的应用则由来已久。有机(organic)一词来源于有机体(organism),即“有生命的物质”,以区别非生物或矿物质等无机物。当时由于人们缺乏对化合物的认识,因此赋予有机化合物很多神秘色彩,认

为有机化合物不能通过人工方法合成,而只能从有“生命力”的动植物有机体中得到,这就是以瑞典化学权威贝采里乌斯为代表的“生命力”学说的观点。由于人们认识的局限性和对权威的迷信,“生命力”学说统治化学界达半个世纪之久,严重阻碍了有机化学的发展。

1828年,德国化学家韦勒(Wöhler)一次有价值的意外发现打破了有机化学与无机化学之间的假想屏障。当他加热无机化合物氰酸铵时,分离得到了一种人们所熟知的哺乳动物泌尿排泄物——尿素。



这一发现说明有机化合物可以在实验室中由无机物合成。随后,柯尔伯(Kolbe)在1845年合成了乙酸,贝特罗(Berthelot)在1856~1863年制得了乙炔和甲烷等。陆续合成的一系列有机化合物彻底否定了“生命力”学说。但由于有机化合物与无机化合物在性质和研究方法上都有所不同,因此,源于“生命力”学说的“有机化学”这个名称仍保留下来,并沿用至今。

19世纪初期,已经成功发展了定量测定有机化合物组成的方法。通过分析许多有机化合物,人们发现有机物都含有碳元素,大多数还含有氢元素。19世纪中期以后,人们开始把有机化合物看作碳化合物,把有机化学看作碳化合物的化学,这也是目前通用的有机化学的定义。

1865年,德国化学家凯库勒(Kekulé)提出:在绝大多数有机化合物中,碳为四价。在此基础上发展了有机化合物结构学说,结构学说对有机化学的发展起到了很大的推动作用。

1874年,荷兰化学家范特霍夫(van't Hoff)和法国化学家勒贝尔(Le Bel)总结前人所得的一些事实,首次提出了碳原子的立体概念。他们指出:饱和碳原子的四个价指向以碳为中心的四面体的四个顶点,开创了从立体观点研究有机化合物的立体化学(stereochemistry)。

1917年美国化学家路易斯(Lewis)提出价键的电子理论。1931年休克尔(Hückel)用量子化学的方法解决不饱和化合物和芳香烃的结构问题,从而建立了价键理论,为化学键提出了一个数学模型。

有机化学与人们的生活密切相关,随着它的不断发展,人类的生活发生了巨大变化。各种有机化合物的出现,给人类生活带来了极大的便利。例如,高分子化合物的出现,为人们的生活提供了很多有用的材料;有机染料的出现,使人们的生活变得绚丽多彩等。但是,有机制品在给人类带来便利的同时也带来了一些危害。例如,有些有机化合物是有毒的,它们进入江河湖泊会毒害或毒死水中生物而引起生态破坏;大规模使用塑料引起“白色污染”等。如今有机化学还面临着一些极其迫切的重要课题:如何大大降低有机化学迅速发展带来的污染问题?能否大力提高有机化学工业上的转化率,以减少原料的消耗?这些问题虽然已有不少得到了解决,但总体来看,工作仅仅停留在初始阶段,还有待继续努力。

### 第三节 化学键和价键理论

要理解有机化学,必须对化学键的相关知识有所了解。在阐述化学键和价键理论之前,首先介绍一下原子结构的相关知识。

#### 一、原子中的电子

化学反应之所以能够发生是因为分子中电子的行为,分子中各原子核外价电子的排列方

式对分子的化学变化起决定性作用。

任何元素的原子都包含一定数目的质子和电子,原子的最外电子层称为价层,价层中的电子称为价电子。周期表中每一个主族(氦除外)原子的价层电子数都等于它的族序数。所以,锂、钠、钾(第一主族)有一个价电子;碳族(第四主族)有四个价电子;卤素(第七主族)有七个价电子;惰性气体(氦除外)有八个价电子;氦有两个价电子。

1961年,科塞尔(Kossel)发现,当一个原子失去或得到价电子成为离子后,如果该离子电子总数与其原子序数最近的惰性气体的电子总数相等,则该离子是最稳定的。因此,带有一个价电子的钾原子(共有19个电子)倾向于失去一个电子变成钾离子,与相近的惰性气体氩原子(共有18个电子,氦除外)具有相同的电子数。带有七个价电子的氯原子(共有17个电子)倾向于得到一个电子变成具有18个电子结构的氯离子。因为惰性气体的价层有八隅电子(有八个电子),所以其他原子倾向于得到或失去价电子转化为与惰性气体具有相同的8电子构型的离子,这就是著名的八隅规则(octet rule)。由八隅规则可知,当原子价层中含有八个电子结构时是最稳定的。与氦邻近的元素遵循的相应规则称为“二隅规则”。

对于不同的原子来说,其达到与其相应的惰性气体电子构型的难易程度是不同的。周期表中从右到左、从上到下,原子失去电子转化成正离子的能力依次增强。所以,位于周期表最左边一列的碱金属最倾向于以正离子的形式存在(铯的倾向力最强)。同时,周期表中原子得到电子转化为负离子的能力从左到右、从下到上依次增强。所以,位于周期表最右边一列的卤素最易转化为负离子(氟最容易转化)。需要注意的是,惰性气体不在上述趋势的考虑范围之内。

## 二、离子键

通常在无机化合物中,组成化合物的原子以离子形式存在,这类化合物称为离子化合物(ionic compound)。氯化钾是一种常见的离子化合物,氯化钾的晶体结构如图1-1所示。

在氯化钾晶体中,由于正、负电荷的静电吸引力,每个正离子都被负离子包围着,同时每个负离子也都被正离子包围着。氯化钾晶体及其他离子化合物中正、负离子间的静电吸引力是一种很稳固的作用力,这种吸引力也称离子键(electrovalent bond)。离子键没有方向性,即正离子对其相邻的任一负离子都有相同的吸引力,同时负离子对其相邻的任一正离子也都有相同的吸引力。

当离子化合物溶解在水中时,它会溶解成自由离子(其周围被水包围)。离子化合物的溶液的导电性表明自由离子的存在。可见,当离子化合物溶解在水中时,离子键遭到了破坏。总的来说,离子键具有以下特征:离子键是阴、阳离子之间的静电吸引力;离子键没有方向性,即在空间没有优先定位;当离子化合物溶解在水中时,离子键会被破坏;位于元素周期表相对末端的原子之间最易形成离子键。

## 三、共价键

与大部分无机化合物不同,有机化合物通常不含有离子键。有机化合物中将原子连接在一起的键间作用力与氯化钾中的键间作用力有何不同呢?1916年美国化学家路易斯提出原子的电子可以配对成键,使原子能够形成一种稳定的惰性气体的电子结构。而这种两个或多

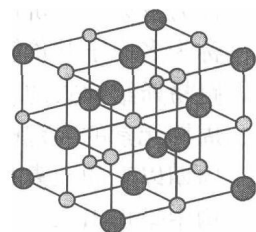
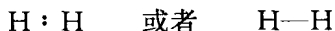


图1-1 氯化钾的晶体结构示意图  
在该物质中钾和氯以离子形式存在: ● K<sup>+</sup> ○ Cl<sup>-</sup>

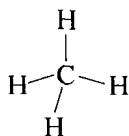
个原子通过共用电子对产生的一种化学键就称为共价键(covalent bond)。下面是一些与共价键相关的知识。

最简单的共价键例子就是氢分子中两个氢原子之间的键。

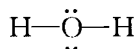


符号“:”和“—”表示共用电子对;共用电子对是共价键的精髓,也称为成键电子(bonding electron)。用“:”和“—”符号表示键合电子对的分子结构称为路易斯结构式(Lewis structure)。在氢分子中,一对键合电子将两个氢原子连接在一起,两个氢原子共享共价键中的这一对电子。因为每个氢原子的电子会被两个氢原子核同时吸引,所以即使电子之间互相排斥,键合作用还是能够发生。

共价化合物的另一个例子是最简单的有机化合物甲烷。甲烷是由碳的四个价电子分别与一个氢价电子配对形成的含有四个 C—H 共价键的分子。



水是另一种类型的共价化合物。氧有六个价电子,其中有两个电子分别与两个氢的价电子配对形成两个 O—H 共价键,剩余四个未成键价电子。一般情况下,在路易斯结构式中未成键的电子对以一对小圆点表示,并称为孤对电子(lone pair electron)。



H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和 H<sub>2</sub>O 分子这些例子都说明:在共价化合物中,成键电子数和孤对电子数之和满足八隅规则。通常两个原子间的一对电子表示共价单键(single bond),两对电子表示双键(double bond),三对电子表示叁键(triple bond)。

共价键可以分为双原子共价键和多原子共价键。有两个原子共用若干个电子对形成的共价键称为双原子共价键,大多数共价键属于这一类。由多个原子共用若干个电子对形成的共价键称为多原子共价键,如 1,3-丁二烯的 π 键即为四个原子共用四个 π 电子形成的共价键。

路易斯结构式的书写规则可以总结为以下几点:①氢原子只能共用两个电子;②周期表中第二周期元素的成键电子和孤对电子之和小于或等于八个(八隅规则);③某些情况下,周期表第二周期以下的元素其成键电子和孤对电子之和可多于八个,如 PCl<sub>5</sub>;④非价电子不在路易斯结构中呈现出来。

路易斯结构式是在经验基础上提出来的共价结合的分子模型,它为大多数化学家所接受,目前仍普遍使用。

#### 四、价键理论

路易斯的“八隅体”理论虽然基本上解释了共价键的饱和性,初步揭示了共价键与离子键的区别,但是它未能完全揭示共价键的本质和特性。

随着量子力学的发展,科学家开始尝试从量子的视角看化学键。1927年,德国物理学家海特勒(Heitler)和伦敦(London)合作用量子力学的薛定谔(Schrödinger)方程来研究最简单的氢分子。计算的结果表明:两个氢原子的两个电子在原子轨道上互换位置可以使体系的能量降低。当两个氢原子接近时,自旋方向相反的两个价电子的电子云会在原子之间发生重叠,形成氢分子的成键状态,在氢分子的成键状态时,原子间有最大的电子云密度。即当两个氢原

子足够接近时,如果两个电子自旋方向相反,就会形成两个原子共有的电子云,而且这一体系的能量小于两个氢原子的能量和,那么两个氢原子就一定可以形成一个氢分子。海特勒和伦敦用薛定谔方程求解出来的结果与实验数据非常接近,因此这成为处理共价键第一个成功的方法,这种方法称为价键法(valence bond method),是共价键的一种近似的处理方法。

海特勒和伦敦建立氢分子成键理论之后,便将其推向其他双原子分子和多原子分子,并提出了价键理论(valence bond theory),其要点如下:

(1) 在两个原子的价层轨道上,为了增强体系的稳定性,不成对电子可以通过自旋反平行的方式配对成键,形成最多数目的化学键。自旋方向相反的两个电子绕核做高速运动,并属于成键原子所共有。电子对在两核之间出现的概率最大,即共价键的定域性。

(2) 在原子或分子中,已经配对的电子不能再与其他原子中的不成对电子成键,一个原子可能与其他原子形成的共价键数取决于该原子的不成对电子数,这就是共价键的饱和性。所以一个具有  $n$  个未成对电子的原子 A 可以和  $n$  个只具有一个未成对电子的原子 B 结合形成  $AB_n$ 。

(3) 共价键的稳定性取决于原子轨道的重叠程度,两个原子轨道重叠越大,形成的键越稳定,在原子轨道电子云密度最大的方向上,两个原子轨道可能发生最大程度的重叠。原子轨道只有沿着一定方向重叠,才能保证成键原子轨道对称性的一致,因此要尽可能在电子云密度最大的地方重叠。这就是共价键的方向性。

根据原子轨道最大重叠原理,成键时轨道之间可有两种不同的重叠方式,从而形成两种类型的共价键—— $\sigma$  键和  $\pi$  键。

### 1. $\sigma$ 键

如果原子轨道沿键轴方向按“头碰头”的方式发生重叠,则键轴是成键原子轨道的对称轴,即原子轨道绕着键轴旋转时,图形和符号均不发生变化。这种共价键称为  $\sigma$  键。 $\sigma$  键的基本特点是成键电子的电子云在连接两个原子的键轴周围呈圆柱形对称,没有通过键轴的节面。例如, $s-s$ 、 $s-p_x$ 、 $p_x-p_x$  均为  $\sigma$  键(图 1-2)。

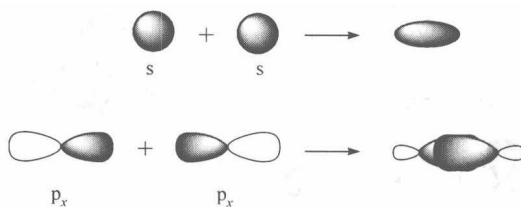


图 1-2  $\sigma$  键示例

### 2. $\pi$ 键

如果原子轨道按“肩并肩”的方式发生重叠,则成键的原子轨道对通过键轴的一个节面呈反对称性,也就是成键轨道在该节面上下两部分图形一样,但符号相反。这种共价键称为  $\pi$  键(图 1-3)。 $\pi$  键的电子云重叠程度比较小,没有  $\sigma$  键稳定。

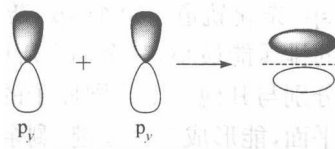


图 1-3  $\pi$  键示例

通常共价单键都是  $\sigma$  键,共价双键包括一个  $\sigma$  键和  $\pi$  键;共价叁键包括一个  $\sigma$  键和两个互相垂直的  $\pi$  键。

除了上述讨论的最简单的  $\sigma$  键和  $\pi$  键以外,还有很多其他类型的共价键,如共轭体系中的大  $\pi$  键、金属配合物中的反馈键和  $\delta$  键等。其中,多个原子的轨道采用“肩并肩”方式重叠,其中成键电子属于所有原子共有,这类共价键称为大  $\pi$  键(离域  $\pi$  键),如苯环的  $\pi$  键等。

价键理论揭示了共价键的本质,解释了共价键的特点,但在解释分子的空间结构时却遇到了困难。例如,C 原子基态电子结构中有两个未成对电子,应只生成两个共价键,但却形成了四面体结构;水分子  $\text{H}_2\text{O}$  的两个 O—H 键键角不是  $90^\circ$ ,而是  $104.5^\circ$ 。这些问题都是价键理论所不能解释的。

为此,鲍林(Pauling)提出了杂化的概念。杂化轨道理论在成键能力、分子的空间构型等方面丰富和发展了现代价键理论。杂化轨道理论认为:在成键过程中,由于原子间的相互影响,同一原子中几个能量相近的不同类型原子轨道(波函数)可以进行线性组合,重新分配能量和确定空间方向,组成数目相等的新的原子轨道,这种轨道重新组合的过程称为杂化(hybridization),杂化后形成的新轨道称为杂化轨道(hybrid orbital)。杂化轨道理论的要点如下:①孤立的原子不可能发生杂化,只有在形成分子的过程中才会发生杂化;②杂化轨道的角度波函数在某个方向的值比杂化前的大得多,更有利于原子轨道间最大限度地重叠,因而杂化轨道比原来轨道的成键能力强;③在杂化前后,原子轨道的数目保持不变;④杂化轨道之间在空间取最大夹角分布,以便使相互间的排斥能最小,形成的键最稳定。所以不同类型的杂化轨道之间的夹角不同,成键后所形成的分子就具有不同的空间构型。

碳原子的常见杂化类型有  $\text{sp}^3$  杂化、 $\text{sp}^2$  杂化和  $\text{sp}$  杂化。

$\text{sp}^3$  杂化是由一个 s 轨道与三个 p 轨道组合成四个  $\text{sp}^3$  杂化轨道的过程,所形成的轨道称为  $\text{sp}^3$  杂化轨道。每个  $\text{sp}^3$  杂化轨道含有  $1/4$  的 s 轨道成分和  $3/4$  的 p 轨道成分。为使轨道间的排斥能最小,四个  $\text{sp}^3$  杂化轨道间的夹角均为  $109^\circ 28'$ ,四个  $\text{sp}^3$  杂化轨道能形成四个  $\sigma$  键, $\sigma$  键稳定,可自由旋转。当碳原子四个  $\text{sp}^3$  杂化轨道分别与其他四个相同原子的轨道重叠成键后,就形成正四面体构型的分子。甲烷就是这类分子的最简单例子,这也圆满地解释了为什么甲烷是正四面体结构(图 1-4)。

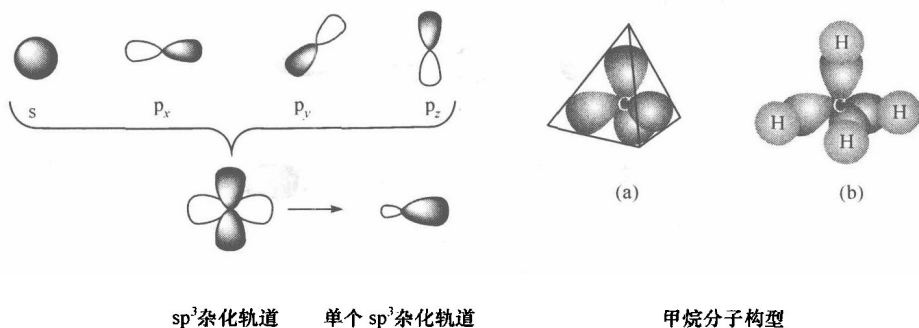
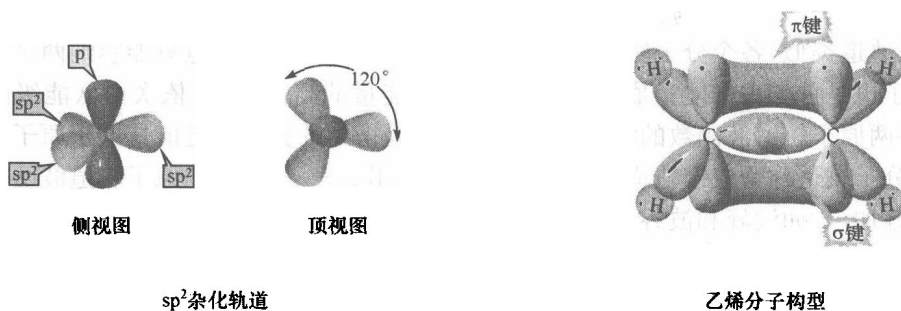


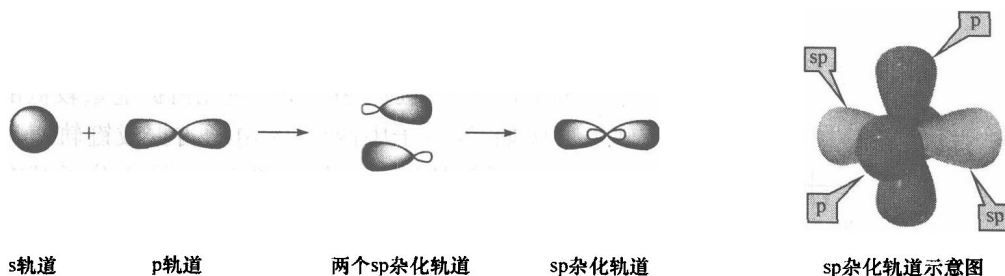
图 1-4  $\text{sp}^3$  杂化轨道示意图及甲烷分子构型

$\text{sp}^2$  杂化是由一个 s 轨道与两个 p 轨道组合成三个  $\text{sp}^2$  杂化轨道的过程,所形成的轨道称为  $\text{sp}^2$  杂化轨道。每个  $\text{sp}^2$  杂化轨道含有  $1/3$  的 s 轨道成分和  $2/3$  的 p 轨道成分。为使轨道间的排斥能最小,三个  $\text{sp}^2$  杂化轨道呈正三角形分布,夹角为  $120^\circ$ 。当碳原子三个  $\text{sp}^2$  杂化轨道分别与其他三个相同原子的轨道重叠成键后,就形成正三角形构型的分子。三个杂化轨道共平面,能形成三个  $\sigma$  键,剩余的未杂化 p 轨道可形成  $\pi$  键,形成  $\pi$  键后,双键不能自由旋转。例如,乙烯分子为正三角形构型,且双键不能自由旋转(图 1-5)。



图 1-5  $sp^2$  杂化轨道及乙烯分子构型示意图

$sp$  杂化是由一个  $s$  轨道与一个  $p$  轨道组合成两个  $sp$  杂化轨道的过程, 所形成的轨道称为  $sp$  杂化轨道。每个  $sp$  杂化轨道均含有  $1/2$  的  $s$  轨道成分和  $1/2$  的  $p$  轨道成分。为使相互间的排斥能最小, 轨道间的夹角为  $180^\circ$ 。当碳原子两个  $sp$  杂化轨道与其他原子轨道重叠成键后, 就形成直线形分子。两个杂化轨道共直线, 能形成两个  $\sigma$  键, 两个碳原子未杂化的四个  $p$  轨道可形成两个  $\pi$  键, 即碳原子之间形成叁键, 叁键不能自由旋转(图 1-6), 如乙炔分子。

图 1-6  $sp$  杂化轨道形成过程及示意图

价键理论着眼于成键原子间最外层轨道中未成对电子在形成化学键时的贡献, 成功地解释了共价分子的空间构型, 因此得到了广泛的应用。但此理论也具有一定局限性。例如, 它不能解释  $H_2^+$  这样的单电子键以及特殊的三中心二电子键等, 同时对单键、双键交替出现的多原子分子形成的共价键(共轭双键)也无法形象地表示。而此后发展起来的分子轨道理论能比较满意地解释这些现象。

#### 第四节 分子轨道理论与分子形状

##### 一、分子轨道理论

20 世纪二三十年代, 马利肯(Mulliken)等创立了以量子力学处理氢分子共价键的方法, 并推广到比较复杂的共价键分子, 从而建立了解释共价键的另一种理论——分子轨道理论(molecular orbital theory)。他们利用该理论阐明了分子的共价键本质和电子结构, 解决了许多价键理论不能解决的问题。

原子轨道(atomic orbital)是描述整个原子中电子运动的状态函数, 用  $\phi$  表示。分子轨道(molecular orbital)是描述整个分子中电子运动的状态函数, 用  $\psi$  表示。分子轨道理论中目前最广泛应用的是原子轨道线性组合法。多少个原子轨道线性组合, 则形成多少个分子轨道。例如, 氢分子轨道波函数  $\psi$  可用两个氢原子的  $1s$  轨道线性组合得到两个分子轨道: