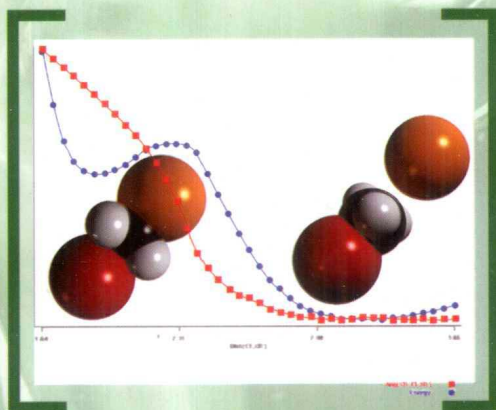


全国应用型本科院校化学课程统编教材

有机化学

Organic Chemistry

马文英 吕亚臻 李玲 主编



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>

有机化学

主 编 马文英 吕亚臻 李 玲
副主编 杨建奎 余申义 房 方 陈奇丹
编 委 (按姓氏笔画排序)
马文英 王 锦 王福东 吕亚臻
李 玲 李德永 杨东生 杨建奎
吴玉兰 余申义 张 凤 陈奇丹
房 方 赵 群 罗华云 郭冰之
盛文兵 喻 鹏

华中科技大学出版社
中国·武汉

内 容 提 要

本书是为应用型本科院校学生编写的有机化学教材,编写本书是对应用型本科院校学生有机化学课程教学内容改革的一次大胆尝试。全书共分为 19 章,主要介绍了烃、烃衍生物及功能化合物的基本概念、基本理论和基本反应等有机化学知识。本书的特点:内容少而精,尽量增加应用知识,在内容编排方面力求适合教师讲授和学生自学。

本书适用于应用型本科药学、农学、生物学、化工及应用化学专业学生有机化学课程的教学。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/马文英 吕亚臻 李玲 主编. —武汉:华中科技大学出版社,2011.2
ISBN 978-7-5609-6770-7

I. 有… II. ①马… ②吕… ③李… III. 有机化学-高等学校-教材 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 236743 号

有机化学

马文英 吕亚臻 李玲 主编

策划编辑:王新华

责任编辑:徐 航

封面设计:潘 群

责任校对:朱 霞

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)87557437

录 排:武汉正风天下文化发展有限公司

印 刷:通山金地印务有限公司

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:22

字 数:570 千字

版 次:2011 年 2 月第 1 版第 1 次印刷

定 价:38.00 元



本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换
全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务
版权所有 侵权必究

全国应用型本科院校化学课程统编教材
编委会

(排名不分先后)

- 李青山 吉林大学珠海学院,教授
潘祖亭 武汉大学东湖分校,教授
李向荣 浙江大学城市学院,教授
孙延一 电子科技大学中山学院,教授
矫庆泽 北京理工大学珠海学院,教授
卢昌义 厦门大学嘉庚学院,教授
钱晓良 华中科技大学文华学院,教授
熊双贵 北京中医药大学东方学院,教授
李伟 南京中医药大学,教授
陈昭国 武汉理工大学华夏学院,教授
尹权 中南民族大学工商学院,教授
张龙 长春工业大学,教授
曹枫 湖州师范学院,教授
黄朝表 浙江师范大学,教授
李克华 长江大学工程技术学院,教授
王允祥 浙江农林大学,教授
罗永明 江西中医学院,教授
孙庆杰 青岛农业大学,教授
黄建华 河南科技学院,教授
李峰 湖南文理学院,教授
高之清 聊城大学东昌学院,教授
刘灿明 湖南农业大学,教授
唐星华 南昌航空大学,教授
王玉田 辽宁医学院,教授
郦文思 成都理工大学工程技术学院,教授

前 言

教材是体现教学内容和教学要求的知识载体,是提高教学质量的重要保证。民办学院或独立学院学生选用重点和普通院校学生使用的教材显然不是十分合适,因此编写一本适合于三本院校本科生使用的有机化学教材一直是任课教师长久的期待。在华中科技大学出版社的大力支持下,北京理工大学珠海学院、太原科技大学化学与生物工程学院、湖南中医药大学、湖南农业大学、南京中医药大学和吉林大学珠海学院六所院校共同合编了这本《有机化学》教材,为探索教学内容的改革做出了大胆的尝试。

本书是编者根据应用型本科生的培养目标和教学大纲,结合教师多年教学经验与教学中遇到的难题编写而成的,选编了适用于药学、农学、生物学、应用化学及工科各专业学生必须掌握的知识体系,着重介绍了有机化学的基础理论和基本原理等内容,并力求做到简明扼要。本书的主要特点是:①内容少而精,与重点高校使用的教材相比,本书减少了复杂的结构、反应机制等纯理论部分的介绍,以学生学得懂、易掌握为宗旨。②尽量增加应用知识,特别是近年来有机化学发展前沿的相关知识,以利于培养学生创新能力。③在内容编排方面力求详略得当,先易后难,由浅入深;语言的运用方面做到通俗易懂,言简意赅,以利于教师讲授和学生自学。

参加本书编写的有北京理工大学珠海学院马文英、余申义、郭冰之老师,太原科技大学化学与生物工程学院吕亚臻、李德永老师,湖南中医药大学李玲、盛文兵、王福东老师,湖南农业大学杨建奎、喻鹏、王锦、罗华云、张凤老师,南京中医药大学房方、吴玉兰、赵群老师,吉林大学珠海学院陈奇丹、杨东生老师。由于水平有限,疏漏和错误在所难免,请老师和同学们提出宝贵意见。

编 者

2010年9月

目 录

第 1 章 有机化学简介	(1)
1.1 有机化合物和有机化学	(1)
1.2 有机化合物的化学键	(4)
1.3 分子的极性、分子间力和氢键	(10)
1.4 有机化学中的酸碱理论.....	(11)
1.5 如何学好有机化学.....	(12)
习题	(12)
第 2 章 烷烃	(14)
2.1 烷烃的通式、同系列	(14)
2.2 烷烃的构造异构和命名.....	(14)
2.3 烷烃的结构.....	(17)
2.4 烷烃的物理性质.....	(20)
2.5 烷烃的化学性质.....	(21)
2.6 烷烃的来源.....	(24)
2.7 重要的烷烃.....	(25)
习题	(25)
第 3 章 单烯烃	(27)
3.1 单烯烃的结构.....	(27)
3.2 单烯烃的同分异构现象和命名.....	(28)
3.3 单烯烃的物理性质.....	(30)
3.4 单烯烃的化学性质.....	(31)
3.5 烯烃的制备.....	(39)
3.6 重要的烯烃.....	(40)
习题	(40)
第 4 章 炔烃和二烯烃	(42)
4.1 炔烃.....	(42)
4.2 二烯烃.....	(47)
习题	(52)
第 5 章 脂环烃	(54)
5.1 脂环烃的分类和命名.....	(54)
5.2 脂环烃的物理性质.....	(55)
5.3 环烷烃的化学性质.....	(56)
5.4 环烷烃的结构和稳定性.....	(57)
5.5 环烷烃的立体化学.....	(59)
习题	(61)

第 6 章 芳烃	(62)
6.1 芳烃的分类、命名及结构	(62)
6.2 芳烃的物理性质	(65)
6.3 芳烃的化学性质	(66)
6.4 苯环上取代反应的定位规律	(72)
6.5 多环芳烃	(77)
6.6 休克尔规则	(82)
习题	(86)
第 7 章 旋光异构	(88)
7.1 分子模型的平面表示方法	(88)
7.2 物质的旋光性	(90)
7.3 对映异构和分子结构的关系	(91)
7.4 含有手性原子化合物的对映异构	(94)
7.5 不含手性碳原子化合物的对映异构	(99)
7.6 立体化学在研究反应历程中的应用	(100)
7.7 外消旋体的拆分	(101)
习题	(102)
第 8 章 红外光谱、核磁共振谱和质谱	(104)
8.1 红外吸收光谱	(104)
8.2 核磁共振谱	(110)
8.3 质谱	(115)
习题	(116)
第 9 章 卤代烃	(118)
9.1 卤代烃的分类与命名	(118)
9.2 卤代烃的结构	(120)
9.3 卤代烃的物理性质	(120)
9.4 卤代烃的化学性质	(121)
9.5 亲核取代反应机理	(124)
9.6 卤代烃的消除反应机理	(127)
9.7 不饱和卤代烃	(128)
9.8 卤代烃的制备	(131)
9.9 重要的卤代烃	(132)
习题	(133)
第 10 章 醇、酚、醚	(136)
10.1 醇	(136)
10.2 酚	(148)
10.3 醚和环氧化合物	(157)
习题	(162)
第 11 章 醛和酮	(165)
11.1 醛、酮的分类和命名	(165)

11.2	醛、酮的结构	(167)
11.3	醛、酮的物理性质	(167)
11.4	醛、酮的化学性质	(168)
11.5	醛、酮的制备方法	(179)
11.6	重要的醛、酮	(181)
11.7	α, β -不饱和羰基化合物	(182)
	习题	(183)
第 12 章	羧酸及其衍生物	(186)
12.1	羧酸	(186)
12.2	羧酸衍生物	(191)
	习题	(196)
第 13 章	取代羧酸	(198)
13.1	卤代酸	(198)
13.2	羟基酸	(200)
13.3	羧基酸	(202)
	习题	(203)
第 14 章	含氮化合物	(206)
14.1	硝基化合物	(206)
14.2	胺	(210)
	习题	(235)
第 15 章	杂环化合物	(238)
15.1	杂环化合物的分类和命名	(238)
15.2	六元杂环化合物	(243)
15.3	五元杂环化合物	(255)
15.4	生物碱	(266)
	习题	(269)
第 16 章	糖类	(272)
16.1	糖的分类	(272)
16.2	单糖	(273)
16.3	低聚糖	(284)
16.4	多糖	(287)
	习题	(290)
第 17 章	氨基酸、蛋白质、酶和核酸	(291)
17.1	氨基酸	(291)
17.2	多肽	(296)
17.3	蛋白质	(297)
17.4	酶	(303)
17.5	核酸	(304)

习题	(306)
第 18 章 类脂化合物	(308)
18.1 油脂、磷脂和蜡	(308)
18.2 萜类化合物	(314)
18.3 甾体化合物	(317)
习题	(320)
第 19 章 含硫和含磷有机化合物	(321)
19.1 含硫有机化合物	(321)
19.2 含磷有机化合物	(330)
习题	(337)
参考文献	(339)

第 1 章 有机化学简介

1.1 有机化合物和有机化学

1.1.1 有机化合物

有机化合物是指除 CO、CO₂、碳酸盐、氰酸和氢氰酸等以外的所有含碳化合物。绝大多数有机化合物都含有氢,有的还含有氧、硫、氮、磷及卤素等元素。

最初人们把那些从有生命的机体(如动物、植物)中分离出来的物质称为有机化合物,而把从无生命的矿物质中获得的物质称为无机化合物。瑞典化学家柏则里(J. J. Berzelius)提出:“有机物只能存在于生物的细胞中,受一种特殊的力量作用,才能产生。”这是 17 世纪盛行的“生命力”学说的主要观点。因为就当时发现的一些有机化合物而言的确如此,如尿素取自动物尿液,谷物发酵可获得乙酸和乙醇,白蚁能分泌出甲酸,动物尸体的腐败能产生戊二胺,等等。

1824 年,柏则里的学生、年轻的德国化学家魏勒(F. Wöhler)在蒸发氰酸铵的水溶液时得到了尿素,从而开创了由无机物合成有机化合物历史的先河。此后,科学家们合成出许多有机化合物:如德国化学家柯尔伯(H. Kolbe)于 1845 年用木炭和水合成了乙酸;法国化学家贝特罗(P. E. M. Berthelot)于 1854 年合成了油脂;俄国的布特列洛夫(A. M. Butlerov)于 1861 年合成了糖类化合物等。大量事实证明,有机化合物也源于无生命的矿物质,“生命力”学说因此不攻自破。

1.1.2 有机化学

人们将研究有机化合物的组成、结构、性质及变化规律的自然科学称为有机化学。

作为一门独立的二级学科,有机化学主要研究含碳化合物的组成、内部结构、物理和化学性质、合成方法、有机物之间的相互转变及根据这些事实归纳出来的规律和理论等。随着科技的进步,有机化学进入了一个飞速发展的时代,已成为化学的一个重要分支。目前,有机化学已经成为一门实验技术日趋完善、研究方法日趋多样、基础理论日趋成熟的学科。

1.1.3 有机化合物的特性

与无机物相比,有机化合物具有如下特性:

(1) 数量庞大,组成、结构复杂。

目前,科学家们发现的无机化合物只有数十万种,而现已发现的由碳、氢、氧、硫、氮、磷等数十种元素和极少数金属元素组成的有机化合物超过了 1 000 万种,且数量还在与日俱增,每年合成出来的有机化合物就有约 15 万种。

虽然组成有机化合物的元素种类并不多,但碳原子相互结合能力很强,结合方式也多种多样。有机化合物一个分子可以含碳的数目几乎没有限制,同分异构现象也极为普遍。有机物如油脂、甾族类、维生素、生物碱及大分子化合物等,分子庞大,组成结构相当复杂。

(2) 易燃烧。

汽油、苯、乙醇、氯仿、乙酸乙酯、化纤和塑料制品等，绝大多数有机化合物容易燃烧，且燃烧成气体后无残渣，这都与其主要组成元素均含有碳和氢是分不开的。这也是有机化合物与无机化合物的显著差别之一。

(3) 熔点、沸点低。

固体有机物的熔点通常在 400 °C 以下，如葡萄糖为 146.5 °C，蔗糖为 186 °C，比无机物的熔点要低许多。液态有机物沸点较低，如乙酸为 117.9 °C，乙醇为 78.5 °C，氯丙烷为 46.6 °C，而乙醚只有 34 °C。

有机化合物中，原子间多为共价键，化合物的聚集状态主要靠分子间力，结合力较弱，且有机化合物多为分子晶体，故常温常压下熔、沸点较低。纯净的有机物有固定的熔点和沸点，因此熔点和沸点作为重要的物理常数可用于有机物的定性检验。

(4) 难溶于水。

水是强极性溶剂，而大多数有机化合物是弱极性或非极性物质，依据“相似相溶”的原则，有机化合物易溶于有机溶剂而难溶于水。

(5) 不导电。

有机化合物多为非电解质，故不导电。

(6) 有机化学反应速率慢、副产物多。

一些有机化学反应即使在加热、光照、催化等条件下仍要数小时、数天甚至更长时间才能完成。有机化合物中，各原子间主要以共价键相连，发生化学反应时要破坏旧键形成新键，因此反应速率慢。

有机化合物分子常由多个原子组成，发生化学反应时不局限于一个固定部位，常常可以在几个部位同时发生，故得到较多的副产物。一般在有机合成中，主产物产率能达到 60%~70% 已经是很高的了，而无机化学反应往往有更高的产率。

1.1.4 有机化合物的同分异构现象

在有机化学中，分子式相同而结构不同的有机化合物比比皆是。科学家把这种分子式相同而结构不同的现象称为同分异构，把分子式相同结构不同的化合物互称为同分异构体。为了研究的方便，也为了更确切地描述有机化合物的结构特征，又把分子中原子的连接次序和化学键的键合性质称为构造，把分子中的原子或基团在空间的特定排列形式称为构型。构造与构型同属于结构的范畴。构造异构和立体异构是最常见的异构现象，详尽的讨论将在后面的相关章节里进行。

1.1.5 有机化合物的分类

为了方便对数目庞大、种类繁多、结构复杂的有机化合物进行系统的研究，科学家们把有机化合物按以下两种方式进行分类。

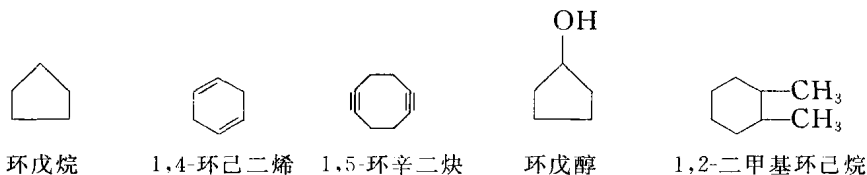
1. 按碳架结构分类

依据碳架结构的不同，有机化合物可以分为四类。

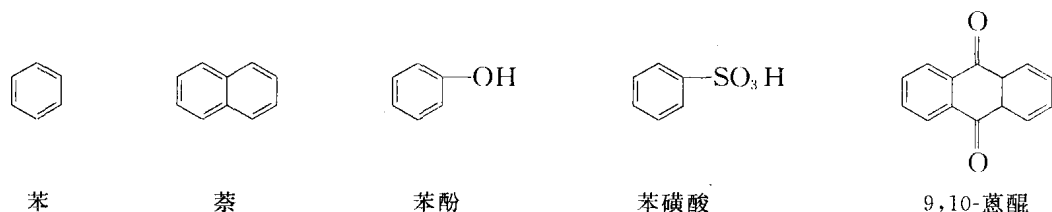
(1) 开链化合物(脂肪族)。脂肪族化合物具有此种链状结构，因此开链化合物又称为脂肪族化合物。开链化合物分子中的碳原子相互连接成链状结构，碳原子之间可以是饱和的单键，也可以形成不饱和的双键或三键，如：



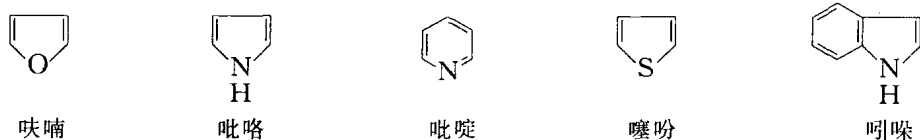
(2) 脂环(族)化合物。分子中碳原子连成环状,其性质与脂肪族化合物相似的有机化合物,称为脂环化合物。环中的化学键可以是单键、双键或三键。如:



(3) 芳香族化合物。分子中含有苯环或其他芳香环的有机化合物,称为芳香族化合物。芳香族化合物具有芳香性,与脂环族化合物有本质上的差别,是一类具有特殊结构的环状化合物。如:



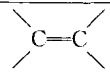
(4) 杂环化合物。碳环分子中有杂原子(如 N、O、S 等)参与成环的有机化合物,称为杂环化合物。绝大多数药物和半数以上的其他有机化合物是杂环化合物。常见的杂环化合物如:



2. 按官能团分类

有机化合物的性质除了与其碳架结构有关外,还和分子内某些特殊原子或原子团有关。这些能决定化合物基本性质的原子或原子团称为官能团,又称功能基。含有相同官能团的化合物性质十分接近,将其归为一类。按官能团不同进行分类,对于有机化合物的研究十分方便。表 1-1 列举了按官能团分类时常见有机化合物的类别与官能团。

表 1-1 常见有机化合物的类别与官能团

化合物类别	化合物举例	官能团构造	官能团名称
烯烃	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$		双键
炔烃	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	三键
卤代烃	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{X}$	$-\text{X}(\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$	卤基(卤原子)
醇和酚	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$-\text{OH}$	羟基
醚	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	$(\text{C})-\text{O}-\text{(C)}$	醚键
醛	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{H}$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}(-\text{CHO})$	醛基

续表

化合物类别	化合物举例	官能团构造	官能团名称
酮	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	$(\text{C})-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{(C)}$	酮基
羧酸	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$	$-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}(-\text{COOH})$	羧基
腈	CH_3-CN	$-\text{CN}$	腈基
胺	CH_3-NH_2	$-\text{NH}_2$	氨基
硝基化合物	CH_3-NO_2	$-\text{NO}_2$	硝基
硫醇	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{SH}$	$-\text{SH}$	巯基
磺酸	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{SO}_3\text{H}$	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺酸基

1.2 有机化合物的化学键

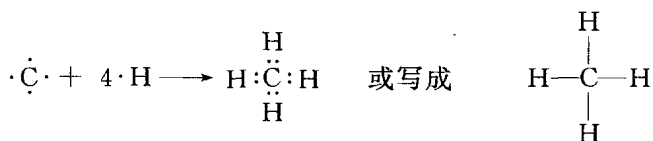
有机化合物多为碳氢化合物及其衍生物。有机化合物分子中主要的化学键是共价键, 具体而言最常见的就是碳氢原子间的共价键。共价键理论在无机化学中已讨论得很深入, 这里只做简单回顾。

1.2.1 共价键的形成

经典共价键概念是 1916 年由美国科学家路易斯(G. N. Lewis)提出的。路易斯认为, 分子中的每一个原子都有形成与稀有气体具有相同电子结构的趋势, 以求得自身的稳定。而达到这种稳定结构不一定依靠电子的转移来完成, 也可以通过共用电子对的形式来实现。例如:



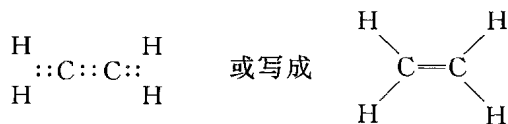
$\text{H}:\text{H}$ 称为路易斯电子结构式, 简称路易斯式。 $\text{H}-\text{H}$ 称为短线式或价键式。这是有机化学中最常用的表示分子的式子。再如:



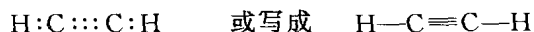
碳原子 氢原子 甲烷分子

碳原子外层轨道由于具有 4 个电子, 故可与 4 个氢原子提供的 4 个单电子配对, 形成具有 4 个共价键的甲烷分子。甲烷分子中的碳原子具有 8 电子构型, 符合八隅律。每个氢原子都与碳共用一对电子, 达到了与氦一样稳定的 2 电子构型。

碳与氢之间共用一个电子对, 通常皆为共价单键, 也称饱和共价键。若碳与碳之间共用两对或三对电子, 还可以形成共价双键和共价三键。如:



乙 烯



乙 炔

经典共价键理论虽然能够描述一些简单分子的结构,但对共价键形成的本质却无法作出圆满解释,对 BF_3 、 PCl_5 等缺电子和多电子化合物的讨论也遇到了困难。因此化学家们又提出了现代共价键理论。

1. 现代价键理论

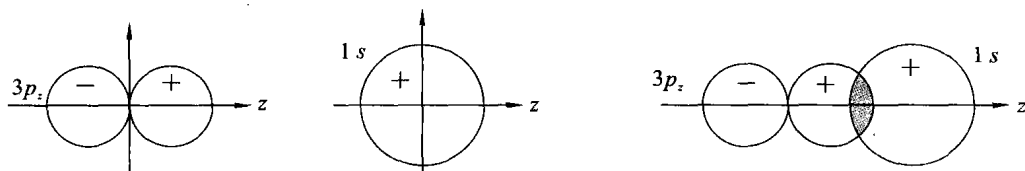
1927年,海特勒(W. Heitler)和伦敦(F. London)两位科学家用量子力学的方法处理 H_2 , 解决了两个氢原子间化学键的本质问题,并将对 H_2 的处理结果推广到其他分子中,使共价键理论从经典的路易斯理论发展到今天的现代价键理论(valence bond theory, 简称 VB 法)。

现代价键理论认为,共价键是由成键原子的原子轨道之间相互重叠(或称交盖)而形成的。双原子分子中,两个原子轨道上自旋反平行(即自旋相反)的两个电子在轨道重叠区域内为两个原子所共用,因此增加了两原子核间的引力,减少了两核之间的斥力,降低了体系的能量而形成共价键。

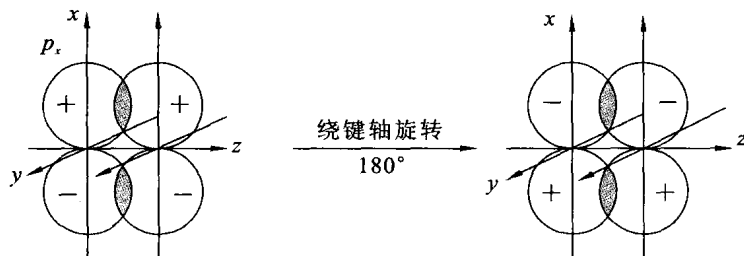
由于除 s 轨道以外,其他成键的原子轨道形状各异,均非球形对称,故原子轨道重叠面积的大小与重叠时的空间取向有关,这使共价键具有明显的方向性。又由于一个原子的未成对电子若与另一个原子的未成对电子配对,就不能再与第三个电子配对,因此共价键又具有饱和性。

成键的两个原子核间的连线称为键轴。按成键轨道与键轴的关系,共价键分为两种类型:一种是 σ 键,另一种是 π 键。

σ 键:将成键轨道沿键轴旋转任意角度,轨道的图形及符号均不改变,即 σ 键的键轴是成键轨道的任意多重轴。形象化地描述其成键过程, σ 键可看成是成键轨道的“头碰头”重叠而成的。 HCl 分子中的 σ 键如图 1-1 所示。

图 1-1 HCl 分子的 σ 键

π 键:成键轨道绕键轴旋转 180° 时,图形复原,但符号相反。形象化地描述 π 键的成键过程,可以看成 π 键是成键轨道“肩并肩”重叠而成的,如图 1-2 所示。

图 1-2 π 键的原子轨道重叠方式及对称性

价键理论既无法解释 CH_4 分子的空间构型,也无法解释在讨论 BF_3 、 PCl_5 等分子的形成原因时所遇到的困难。1931年,鲍林(L. Pauling)又提出了杂化轨道理论,成功地解释了价键理论遇到的难题,并运用这个理论较好地说明了分子构型等问题。

2. 杂化轨道理论

杂化轨道理论在无机化学中已经作过详尽介绍。有机化学中以碳的杂化最为重要,因此这里以碳原子为例,通过对碳原子杂化过程的讨论,对杂化轨道理论作一些简单回顾。杂化轨道理论认为,碳原子的价电子构型虽为 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$,但形成有机化合物分子时,基态原子吸收一定的能量首先进行电子跃迁,形成 $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ (激发态)。然后能量相近的 $2s$ 轨道与 $2p$ 轨道进行重新组合(称为杂化),组合成能量相等的几个新轨道(称为杂化轨道)。杂化轨道的数目与参加杂化的原子轨道的数目相同,每个杂化轨道中有一个单电子,故能与另外含有自旋方向相反单电子的原子轨道成键。

在有机化合物中,碳原子轨道的杂化方式有三种类型,即 sp^3 杂化、 sp^2 杂化和 sp 杂化。

(1) sp^3 杂化。激发态碳原子的 $2s$ 轨道与三个 $2p$ 轨道进行杂化,形成四个能量相等的 sp^3 杂化轨道,此过程称为 sp^3 杂化。所得到的四个 sp^3 杂化轨道中,每个轨道占有一个电子,故碳原子是 4 价的。每个 sp^3 杂化轨道占有 $1/4 s$ 轨道成分和 $3/4 p$ 轨道成分。轨道图形如图 1-3(a) 所示。为使成键轨道之间排斥力最小,四个 sp^3 杂化轨道力图相距最远,故采取的空间排布方式是以碳原子为中心, sp^3 杂化轨道分别指向正四面体的四个顶点,同时两个轨道对称轴之间的夹角保持 109.5° ,如图 1-3(b) 所示。

有机化合物烷烃中的碳原子(和其他原子以单键相连的碳)常采取 sp^3 杂化方式,故被称为 sp^3 杂化碳原子。

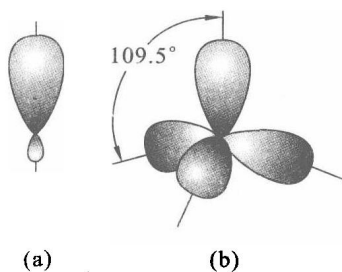


图 1-3 碳原子的 sp^3 杂化轨道

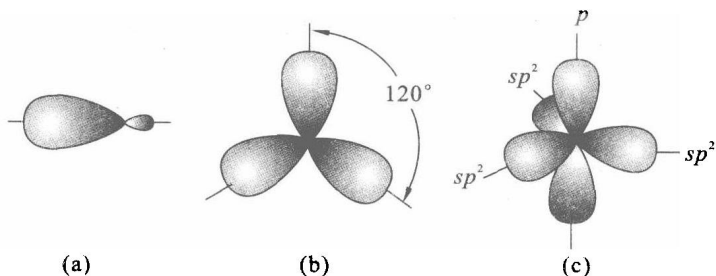


图 1-4 碳原子的 sp^2 杂化轨道

(2) sp^2 杂化。激发态碳原子的 $2s$ 轨道与两个 $2p$ 轨道进行杂化,组成三个能量相等的 sp^2 杂化轨道,此过程称为 sp^2 杂化。每个 sp^2 杂化轨道中占有 $1/3 s$ 轨道成分和 $2/3 p$ 轨道成分。碳原子的一个 p 轨道未参与杂化。 sp^2 杂化轨道形状与 sp^3 杂化轨道类似,如图 1-4(a) 所示。为减小轨道间的相互斥力,三个 sp^2 杂化轨道对称分布于碳原子周围,并处于同一平面,轨道对称轴间夹角为 120° ,呈平面三角形,如图 1-4(b) 所示。未参加杂化的 p 轨道垂直于该平面,如图 1-4(c) 所示,若其与另一原子平行的 p 轨道进行“肩并肩”重叠,则可形成共价双键,使得碳原子的价态仍为 4 价。

在有机化合物中,与双键相连的碳原子常采取 sp^2 杂化,被称为 sp^2 杂化碳原子。如羰基化合物、烯烃等与双键相连的碳均为 sp^2 杂化。

(3) sp 杂化。激发态碳原子的 $2s$ 轨道仅与一个 $2p$ 轨道进行杂化,组成两个能量相等的 sp 杂化轨道,此过程称为 sp 杂化。碳原子中另两个 $2p$ 轨道未参与杂化。每个 sp 杂化轨道中,各占有 $1/2 s$ 轨道成分和 $1/2 p$ 轨道成分。 sp 杂化轨道形状与 sp^3 、 sp^2 杂化轨道相似,如图 1-5(a) 所示。两个 sp 杂化轨道为减小相互斥力,其对称轴夹角为 180° ,呈直线形分布,如图 1-5(b) 所示。两个未参与杂化的 $2p$ 轨道的对称轴之间相互垂直,如图 1-5(c) 所示。这两

个 p 轨道若同与之相平行的另一原子的两个 p 轨道相互“肩并肩”重叠,则可形成三键化合物。三键相连的碳原子价态依然保持 4 价。

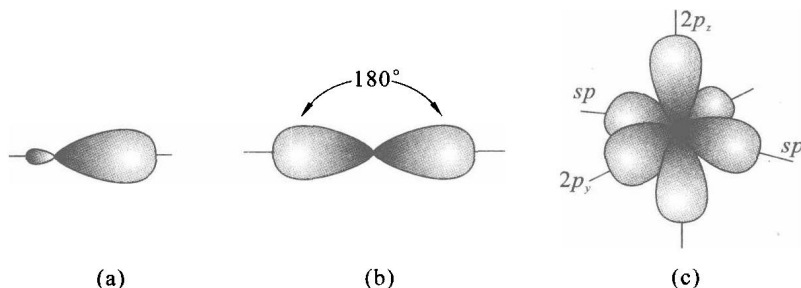


图 1-5 碳原子的 sp 杂化轨道

在有机化合物中,与三键相连的碳原子采取 sp 杂化,被称为 sp 杂化碳原子,如 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 、炔烃的三键碳等均采取 sp 杂化。

3. 分子轨道理论

分子轨道是从分子整体的角度研究电子的运动状态。分子轨道理论认为,原子形成分子后,电子不再受某个原子独自约束,而是在整个分子内运动,这种运动可看做是离域的。与原子轨道相似的是,每个分子轨道也有特定的空间形状、大小和一定的能级。原子轨道电子排布的基本原理和规则依然适用于分子轨道中电子的排布。

分子轨道是由原子轨道线性组合而成的。有几个原子轨道参加组合,相应的就可以组合成几个分子轨道。分子轨道中,核间电子云密度增大的轨道称为成键分子轨道,核间电子云密度减小的轨道称为反键分子轨道,分别用 Ψ 和 Ψ^* 表示。分子轨道由于原子轨道重叠方式的差异,仍然有 σ 轨道和 π 轨道之分,这一点与价键理论中价键的类型十分相近。反键轨道则用 σ^* 和 π^* 表示。

H_2 形成分子轨道时,两个氢原子的 s 轨道重新组合,形成 σ 成键和 σ^* 反键轨道。通常基态下, H_2 的两个电子都填入 σ 成键轨道中, σ^* 反键轨道中则是空的,如图 1-6 所示。

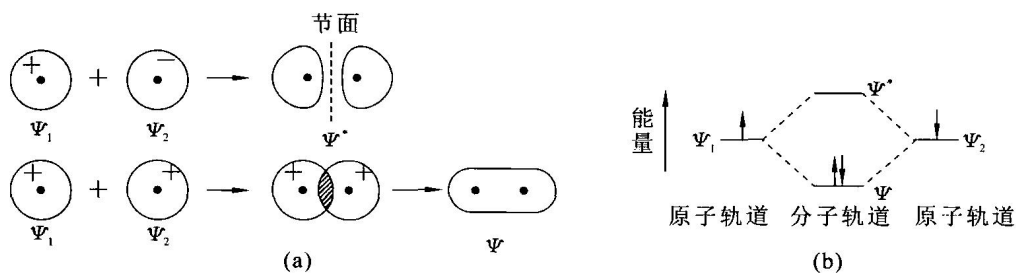


图 1-6 氢原子形成的 σ 分子轨道与 H_2 轨道能级图

在分子轨道理论中,原子轨道组成分子轨道时必须满足能量相近、最大重叠和对称性匹配(即对称性相同或位相相同)三个基本原则。

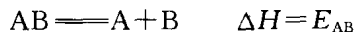
在有机化学中,价键理论和分子轨道理论都能有效地处理有机化合物的分子结构问题。价键理论通常是以定域的观点,即从电子对为两个原子所共用的角度来处理分子;而分子轨道理论则从“形成共价键的电子是分布于整个分子中”的离域观点来解释问题的。前者较直观形象,易于理解,故运用较多,后者通常用以讨论离域体系。

1.2.2 共价键的属性

共价键的属性可由量子力学的计算进行定量描述,也可用几个常用的物理量简单地加以描述,这些物理量称为键参数。

1. 几个常用的键参数

(1) 键能。键能指形成共价键体系所释放的或拆开共价键体系所吸收的能量。如:



对于双原子分子,键能 E_{AB} 等于分子 AB 的解离能 D_{AB} 。而对于多原子分子来说,键能则为平均解离能。例如:



三个解离能的数值不同, $D_1 > D_2 > D_3$, N—H 键的键能若以 E_{N-H} 表示,则 $E_{N-H} = \frac{1}{3}(D_1 + D_2 + D_3) = 375.3 \text{ kJ/mol}$ 。

键能反映了共价键的强度。键能越大,共价键越牢固。表 1-2 列举了常见共价键的键能。

表 1-2 常见共价键的键能

共价键	键能/(kJ/mol)	共价键	键能/(kJ/mol)
C—C	347	C—Cl	339
C—H	414	C—Br	285
C—N	305	C—I	218
C—O	360	C=C	611
C—F	485	C≡C	837

(2) 键长。分子中成键的两原子核间的平均距离称为键长。常见共价键的键长如表 1-3 所示。键长越小,键越强。不同化合物中,相同键的键长可能不同,键能也不一致,如 CH_3OH 与 C_2H_6 中均有 C—H 键,但它们的键能和键长各不相同,这是受其他键相互影响的结果。

表 1-3 常见共价键的键长

共价键	键长/nm	共价键	键长/nm
C—C	0.154	C—Cl	0.177
C—H	0.109	C—Br	0.191
C—N	0.147	C—I	0.212
C—O	0.143	C=C	0.134
C—F	0.141	C≡C	0.120

(3) 键角。分子中键与键之间的夹角称为键角。键角是决定分子几何构型的重要因素。键角的大小与成键的中心原子有关,也随着分子结构不同而改变。如 H_2S 分子中, H—S—H 键角为 92° ,这决定了 H_2S 的分子为“V”字形结构。 CO_2 分子中, O—C—O 键角为 180° ,所以