

高等学校试用教材

有机化学

上册

吉林师范大学 华南师范学院 上海师范学院
江苏师范学院 广西师范学院 合编

人民教育出版社

高等学校试用教材

有机化学

上册

吉林师范大学 华南师范学院 上海师范学院
江苏师范学院 广西师范学院 合编

及含

高等学校试用教材
有 机 化 学
上 册

吉林师范大学 华南师范学院 上海师范学院
江苏师范学院 广西师范学院 合编

人民教育出版社
新华书店北京发行所发行
国营五二三厂印装

开本 787×1092 1/16 印张 20.25 字数 459,000
1979年12月第1版 1980年6月第1次印刷
印数 00,001—21,500
书号 13012·0416 定价 1.50 元

前 言

有机化学是化学系的一门基础理论课。七十年代国内外编写的教材主要有两种编排方式：一种是按照官能团体系讲授各类化合物的结构、性质和合成方法；另一种是除了按照官能团体系外把反应历程另列一部分，作较深入的探讨。前者流行多年，可能国内教师较为熟悉。本书是按照这一种体系编排而编写的。供师范院校作试用教材，也可供其他院校参考、试用。

全书共分三部分：第一部分是烃类，第二部分是烃的衍生物，第三部分是专论，主要讲天然的和合成的高分子化合物。其中16、17、21、22等各章可根据各校具体情况少讲或不讲。

本书主要根据分子轨道理论、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讲授；把立体化学部分尽早提前讲授，使学生一开始就树立化合物的空间观念，便于深入理解化合物的结构和反应历程。

书中对生命过程中产生的重要有机化合物也作了适当介绍。

本书是由吉林师范大学、华南师范学院、上海师范学院、江苏师范学院和广西师范学院等五所院校的有机化学教师共同编写的。参加具体编写工作的有：马岳民、张振权（以上吉林师大），曾昭琼、梁致诚、黄建兴、叶桂燧、杨世柱、杜汝励（以上华南师院），王运武、张绣礼（以上上海师院），陈克潜、李文退（以上江苏师院），李干孙、周飞雄（以上广西师院）等。

本书初稿经师范院校《有机化学》审稿会审查。参加审稿的单位有：北京师大、南开大学、南京大学、兰州大学、上海师大、华中师院、陕西师大、昆明师院、江西师院、哈尔滨师院、南京师院、西南师院、河北师大、安徽师大等院校。会上代表们对书稿提出了详细的修改意见，其他一些兄弟院校的同志也提出了不少宝贵的意见和建议。在此，我们表示衷心的感谢。会后，原编写执笔的同志根据审稿会的意见作了认真、仔细的修改，最后并经马岳民、曾昭琼先后统一整理、补充、修改、定稿的。但我们的水平较低，加以成稿时间仓促，书中缺点错误在所难免，希望提出批评指正。

编 者

1979年11月

目 录

第一章 绪论1	第二节 烯烃的同分异构及命名41
第一节 有机化学的研究对象.....1	第三节 烯烃的物理性质44
一、有机化合物和有机化学.....1	第四节 烯烃的化学性质45
二、有机化学的产生和发展.....2	一、加成反应.....45
三、有机化学的主要任务.....3	二、氧化反应.....47
第二节 化学键4	三、聚合反应.....49
一、原子轨道.....4	四、 α -氢原子的取代反应.....49
二、共价键.....6	第五节 烯烃的亲电加成反应历程50
第三节 研究有机化合物的一般步骤11	一、烯烃的亲电加成反应历程.....50
第四节 有机化合物的分类13	二、马科尼科夫规则的 解释和诱导效应51
习题.....15	三、碳正离子的稳定性.....53
第二章 烷烃16	四、过氧化物对烯烃和溴化氢加成的影响.....54
第一节 烷烃的同系列及同分异构现象.....16	第六节 乙烯和丙烯55
一、烷烃的同系列.....16	第七节 石油55
二、烷烃的同分异构现象.....17	一、石油的组成.....55
三、碳原子和氢原子的类型.....19	二、石油的常减压蒸馏.....56
第二节 烷烃的命名19	三、石油的二次加工.....56
一、普通命名法.....20	四、石油化工.....57
二、烷基.....20	习题.....59
三、系统命名法.....21	第四章 炔烃和二烯烃60
第三节 烷烃的构型23	第一节 炔烃60
一、碳原子的四面体概念及分子模型.....23	一、炔烃的结构.....60
二、碳原子的 sp^3 杂化.....24	二、炔烃的命名.....62
三、烷烃的分子结构.....25	三、炔烃的物理性质.....62
第四节 烷烃的构象27	四、炔烃的化学性质.....63
一、乙烷的构象.....27	五、乙炔.....66
二、正丁烷的构象.....27	第二节 二烯烃67
第五节 烷烃的物理性质28	一、二烯烃的分类及命名.....67
第六节 烷烃的化学性质31	二、二烯烃的结构和性质.....68
第七节 卤代反应历程34	三、丁二烯和异戊二烯.....72
一、甲烷的氯代历程.....34	第三节 共轭效应72
二、卤素对甲烷的相对反应活性.....35	习题.....73
三、游离基的稳定性.....36	第五章 脂环烃75
第八节 甲烷37	第一节 脂环烃的分类及命名75
习题.....38	第二节 脂环烃的性质77
第三章 单烯烃39	第三节 脂环的结构79
第一节 烯烃的结构.....39	第四节 脂环化合物的立体化学82

一、脂环化合物的顺反异构	82
二、环己烷的构象	82
第五节 环己烷和环戊二烯	85
第六节 多环化合物	87
一、十氢萘的构象	87
二、金刚烷	88
三、桥环及一些新型的多环化合物	89
习题	89
第六章 芳烃	91
第一节 苯的结构	91
第二节 苯的同系物的异构现象及命名	94
第三节 苯系芳烃的性质	95
一、苯系芳烃的物理性质	95
二、苯系芳烃的化学性质	96
第四节 苯环的亲电取代反应历程	101
一、磺化反应	101
二、烷基化反应	101
第五节 苯环的亲电取代定位规律	103
一、取代定位规律	103
二、取代定位规律的解释	105
三、取代定位规律的应用	107
第六节 苯系芳烃	109
第七节 多苯芳烃	111
一、联苯	111
二、蒽	111
三、萘	112
四、菲	113
五、其他稠环烃	113
第八节 非苯系芳烃	114
一、休克尔规则	114
二、非苯芳烃	115
第九节 芳烃的来源	116
一、炼焦副产回收芳烃	116
二、石油的芳构化	117
第十节 烃类小结	118
习题	120
第七章 现代物理实验方法的应用	122
第一节 电磁波谱的一般概念	122
第二节 紫外和可见光吸收光谱	124
一、紫外光谱图的表示方法	124
二、紫外光谱与有机化合物分子结构的关系	125
第三节 红外光谱	127
一、红外光谱图的表示方法	127

二、红外光谱与有机化合物分子结构的关系	128
第四节 核磁共振谱	132
一、基本知识	132
二、化学位移	133
三、自旋偶合	135
第五节 质谱	137
习题	138
第八章 卤代烃	143
第一节 卤代烃的分类、命名及同分异构	143
第二节 一卤代烷	144
一、物理性质	144
二、光谱性质	145
三、化学性质	147
四、亲核取代反应历程	150
第三节 一卤代烯烃和一卤代芳烃	154
一、物理性质	154
二、化学性质	154
第四节 一卤代烃的制法	157
一、由烃制备	157
二、由醇(ROH)制备	159
三、卤化物的互换	159
第五节 重要的卤代烃	160
第六节 有机氟化物	161
一、有机氟化物的性质	161
二、重要有机氟化物的制法和用途	163
习题	163
第九章 对映异构	165
第一节 物质的旋光性	165
一、平面偏振光和旋光性	165
二、旋光仪和比旋光度	166
第二节 对映异构现象与分子结构的关系	168
一、对映异构现象的发现	168
二、手性和对称因素	170
三、产生旋光性的原因	173
第三节 含一个手性碳原子化合物的对映异构	175
一、对映体	175
二、外消旋体	176
三、构型表示方法	177
第四节 含两个手性碳原子化合物的对映异构	179
一、含两个不相同手性碳原子的化合物	179
二、含两个相同手性碳原子的化合物	180

第五节 相对构型和绝对构型	181	二、 α -消除反应	257
第六节 环状化合物的立体异构	186	第三节 酚	258
第七节 不含手性碳原子化合物的对映异构	188	一、酚的结构及命名	258
一、丙二烯型化合物	188	二、酚的物理性质	259
二、单键旋转受阻的联苯型化合物	189	三、酚的化学性质	259
三、把手化合物	189	四、重要的酚	263
第八节 外消旋体的分析	190	第四节 醚	266
第九节 亲电加成反应的立体化学	191	一、醚的结构及命名	266
习题	195	二、醚的物理性质	267
第十章 有机反应进程	198	三、醚的化学性质	268
第一节 反应速度理论	198	四、醚的制备	269
一、碰撞理论	198	五、重要的醚	271
二、过渡状态理论	200	习题	274
第二节 有机反应活性中间体	203	第十二章 醛和酮	277
一、碳正离子	205	第一节 醛、酮的分类、同分异构及命名	277
二、碳游离基	206	第二节 醛、酮的物理性质和光谱性质	278
三、碳负离子	207	第三节 醛、酮的化学性质	282
第三节 相对反应活性	208	一、加成反应	282
一、烷烃卤代反应的取向	208	二、氧化还原反应	286
二、烯烃加成反应的方向	211	三、 α -氢的反应	288
第四节 速度控制与平衡控制	212	第四节 亲核加成反应历程	292
第五节 饱和碳原子上的亲核取代反应	215	一、简单的加成反应历程	292
一、亲核取代反应历程的研究方法	215	二、复杂的加成反应历程	294
二、影响亲核取代反应活性的因素	222	三、羰基加成反应的立体化学	295
三、亲核取代反应的竞争反应	227	第五节 醛、酮的一般制法	296
习题	228	一、氧化或脱氢	296
第十一章 醇、酚、醚	230	二、从羧酸制造醛、酮的方法	297
第一节 醇	230	第六节 重要的醛、酮	298
一、醇的结构、分类及命名	230	第七节 不饱和羰基化合物	301
二、醇的物理性质	232	一、乙烯酮	302
三、醇的光谱性质	233	二、 α , β -不饱和醛、酮	303
四、醇的化学性质	235	三、醌	304
五、醇的制备	243	第八节 有机氧化还原反应	307
六、重要的醇	246	一、有机氧化还原反应式的配平	308
第二节 消除反应	248	二、铬酸氧化	309
一、 β -消除反应	249	三、有机物的还原	310
		四、有机电解氧化还原	312
		习题	314

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

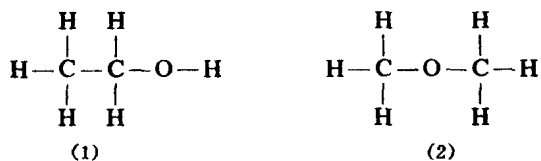
有机化学的研究对象是有机化合物,有机化合物往往简称为有机物。有机物的本义就是“有生机之物”。最初,人们把来源于动物、植物的物质叫做有机物,后来,把不论是从有机体取得的,还是由人工合成的,统称为有机物。实际上,有机物这个名称,早已失去了它的原意,只因习惯使用了,故依然沿用着。

组成有机化合物的元素主要有碳元素,绝大多数的有机化合物中还含有氢元素,除碳、氢元素以外,许多有机化合物中尚含有氧、氮、硫、磷和卤素等元素。

迄今,关于有机化合物和有机化学的涵义主要有两种说法。凯库勒(A. Kekulé 1829~1896)等把碳化合物称为有机化合物,认为有机化学是研究碳化合物的化学;肖莱马(K. Schorlemmer 1834~1892)等则把有机化合物看作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。

如果将有机化合物和无机化合物作一比较,一般的有机化合物具有下列两方面的特点:

1. 有机化合物与无机化合物在组成和结构上有所不同正如前所述,构成有机化合物的元素种类并不多,可是,有机化合物的数量却非常之多,究其原因,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,一个有机化合物的分子中碳原子数目可以很多,其连接的方式又是多样的,如可以连成很长的链或者成环。其次,有机化合物中同分异构现象很普遍。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 C_2H_6O 就代表了乙醇和甲醚这两种不同的化合物。(1)式为乙醇的构造式,而甲醚的构造式则为(2)式。



具有相同的分子式而结构和性质不同的化合物叫做同分异构体,这种现象叫做同分异构现象。这在无机化学中并不多见。

由于碳元素在周期表中处于特殊的位置,它不易失去或得到电子而成为正离子或负离子,常以共价键的方式与氢或其他元素结合,这就是典型有机化合物的结构特征。

2. 典型的有机化合物与典型的无机化合物在性质上有明显的差异。总的来看,一般的有机化合物在性质上具有如下特点:

(1) 容易燃烧 大多数的无机化合物不易燃烧。一般的有机化合物都可以燃烧,碳氢化合

物还可烧尽, 最终产物为二氧化碳和水。过去人们常利用这一点来初步区别有机化合物和无机化合物。

(2) 热稳定性较差 典型的无机化合物受热不易分解, 沸点和熔点都比较高, 如氯化钠的熔点为 808°C , 沸点为 1478°C 。而有机化合物受热则较易分解, 熔点较低, 常在 400°C 以下(熔点可用 m. p. 表示, 沸点可用 b. p. 表示)。由于典型的无机化合物是离子化合物, 晶格能较大, 需要较大的能量才能破坏晶格, 故熔点都很高。而以共价键结合的有机化合物晶体, 它的结构单元则往往是分子, 其分子间的作用力较弱, 因此表现出熔点较低。

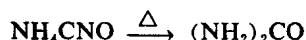
(3) 大多数不溶于水(或难溶于水) 水是一种介电常数较大的化合物, 故极性较强的无机化合物就容易溶解于水中。而有机化合物一般为非极性或极性较弱的化合物, 所以, 有机化合物多数都不溶或者难溶于水, 而易溶于有机溶剂中。然而, 某些有机化合物(如乙醇、乙酸等)因分子中含有极性较强的基团, 在水中的溶解度也就较大。

(4) 反应较慢且较复杂 无机反应, 一般都是离子反应, 往往瞬间可以完成, 产物亦较简单。有机反应, 多数是分子间反应, 只有当分子具有一定能量时才能起反应, 故需要一定的时间; 又因有机分子比较复杂, 能起反应的部位不局限于分子的某一部分, 常常可在几个部位同时发生, 有时得到的产物又会继续与原料或试剂起反应。所以, 有机反应较慢且较复杂。除了主要产物外, 常还有副产物生成, 产率较低, 很少达到 100% 的。为了加速反应或提高产率, 在考虑分子内在因素的同时, 对于反应的温度、压力、催化剂……等都要给予充分的注意。当然, 也有些有机反应是以爆炸方式进行的。

以上的特点只是相对于典型的无机物而言的。自从出现了金属有机化合物、络合物等以后, 有机化合物和无机化合物的界线便越来越难划分了。

二、有机化学的产生和发展

科学的产生和发展都是和当时社会生产水平和科学水平相联系着的。作为一门学科的有机化学形成于十九世纪。十八世纪欧洲工业革命之后, 科学技术的进步, 社会的需要, 分离提纯有机物的技术进展很快, 先后分离出了酒石酸(1769)、草酸(1776)、乳酸(1780)等, 并测定了不少有机化合物的组成, 这些对于认识有机物更加深入一步。但是对于有机体内如何形成有机物尚缺乏认识, 有些学者提出了“生命力”论, 认为有机物是靠神秘的“生命力”在活体内才能制造, 决不可能在实验室中用化学方法从无机物制得。“生命力”论者把有机合成划为禁区。但科学总是前进的, 1828 年德国化学家维勒(F. Wöhler 1800~1882) 冲破了“生命力”论的束缚, 在实验室里将无机物氰酸铵溶液蒸发, 得到了有机物尿素。



继维勒工作之后, 先后合成了醋酸、油脂、糖, 证明人工合成有机物是完全可能的, “生命力”论终被抛弃。

有机化学的迅速发展是在十九世纪下半叶开始的。那时, 人们对有机物的组成和性质有了一定的认识, 在此基础上, 德国化学家凯库勒和英国库帕(A. S. Couper 1813~1892) 在 1858 年提出有机化合物分子中碳原子是四价及碳原子之间相互连接成碳链的概念, 成为研究有机物

分子结构的最原始和最基础的理论。随后 1861 年俄国化学家布特列洛夫 (Бутлеров 1828~1886) 对有机化合物的结构提出了较完整的概念, 指出了原子之间存在着相互的影响。1865 年凯库勒又提出了苯的构造式。1874 年荷兰化学家范荷夫 (Van't Hoff 1852~1911) 和法国化学家勒贝尔 (Le Bel 1847~1930) 建立了分子的立体概念, 说明了对映异构和几何异构现象。到此, 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, 提出了电子成对的化学键的价键观点, 特别是到了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, 使化学键的观点获得了理论基础, 阐明了化学键的微观本质, 从而出现了诱导效应、立体效应和共轭效应的理论。自六十年代起, 由于各波段 (可见、紫外、红外等) 各种分子光谱的应用, 对分子结构的测定提供了有力的手段。直到六十年代对共轭体系总结出了分子轨道对称守恒原理, 才使得有机化学发展到了重要阶段, 合成了一些复杂的有机化合物, 例如, 维生素 B₁₂ 等。

可见近七十年来合成有机化学的成就, 超过整个十九世纪的许多倍, 每年出现的新化合物在十五万种以上, 据估计有机化合物已约有四百万种之多。

我国是世界上最早的文明古国之一。我国古代对天然有机化学的利用如植物染料、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。但解放前由于受封建统治的压迫和摧残, 使我国的现代科学包括有机化学和有机化工都比较落后。

解放后, 在中国共产党和毛主席的领导下, 我国科学事业得到迅速的发展, 就有机化学而言, 已初步建立了有机合成工业。在科学研究方面, 1965 年我国成功地在世界上首次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极为重要的一步。目前, 我国有机化学研究工作正在一条广阔的战线上展开, 从复杂的天然产物如美登木的全合成、抗癌植物喜树化学成分等的研究, 到金属有机化学和物理有机化学等领域, 都已取得了一定的进展。

三、有机化学的主要任务

有机化学是一门基础理论课程, 是实验科学, 是有机化学工业的理论基础。有机化学的成就和有机化学工业的发展, 对于创造日益增加的物质财富, 推动国民经济各个部门和科学技术的发展都将起着十分重要的作用。从维勒合成尿素迄今不过一百多年, 有机化学的面貌日新月异。有机化合物的来源, 不限于从动植物体提取, 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, 一方面应用煤焦油中的芳烃来发展染料、合成药物、香料、炸药等有机化学工业, 另一方面通过电石、乙炔发展高分子化学工业。第二次世界大战后, 石油逐渐成为有机化工原料的新来源, 目前石油所提供的有机化工原料已占全部化工原料的 80% 以上。

同时, 有机化学又是生物学和医学的基础, 除了水外, 有生命的有机体主要是由有机化合物组成的。《分子生物学》的分子就是有机化合物。生命过程说到底, 也是一个与有机化学非常密切相关的问题。从本世纪六十年代开始人工合成叶绿素、胰岛素、维生素 B₁₂、前列腺素等重要生理活性物质, 这些成就大大促进了医学和生物学的发展。在药物中, 有机药物占比例很大, 而且它们的结构很复杂, 为了掌握药物的性质及合成路线, 必须熟悉有机化学。

有机化学是学习化学的一门基础课,是攀登科学技术高峰的必不可少的基础知识,为了加速实现四个现代化,我们一定要以辩证唯物主义作为指导思想,扎扎实实地、刻苦地学好有机化学这门基础课;努力完成历史赋予我们的光荣使命。

第二节 化 学 键

本节对化学键的本质先作一般的介绍,以后各章还将进一步讨论。

一、原子轨道

大家都知道,化学反应是原子外层电子运动状态发生改变的结果。核外电子运动情况十分复杂,电子的运动既具有微粒性又具有波动性,和宏观物体的运动有着本质的区别,不能用牛顿运动定律 $F=ma$ 来描述的,而要用量子力学的薛定谔方程才能描述。通过对薛定谔方程的解,可以求出描述原子中的电子运动状态的波函数 ψ ,这些波函数就称为原子轨道。

1. 原子轨道的角度分布 为了确定某个电子的运动状态需用四个量子数,这四个量子数之间的关系见表 1-1。

表 1-1 四个量子数

名 称	符 号	可 能 的 数 值	主 要 规 定 的 性 质
主量子数	n	1, 2, 3, ……	原子轨道的大小和能量
角量子数	l	0, 1, 2, …… $n-1$	原子轨道的形状
磁量子数	m	0, $\pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$	原子轨道的空间取向
自旋量子数	m_s	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	电子自旋的方向

当量子数 n, l, m 取不同的数值时,波函数的计算公式便不相同。据此,所绘出的原子轨道也就不一样,通常用 s, p, d, f 来表示不同类型的原子轨道。在 $n=1$ 的能层中,原子轨道只有一种,称为 $1s$ 态。在 $n=2$ 的能层中,原子轨道有两种,即 $2s$ 态和 $2p$ 态。在 $n=3$ 的能层中,有 $3s$ 态、 $3p$ 和 $3d$ 态。量子数与态的关系如表 1-2 所示。

表 1-2 量子数与态的关系

n	1	2		3		
l	0	0	1	0	1	2
m	0	0	-1, 0, +1	0	-1, 0, +1	-2, -1, 0, +1, +2
态	$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$

问题 1-1 试写出碳原子和硫原子的电子排布。

在图 1-1 中所表示的是 s 轨道,它是以原子核为中心的球面,即沿轨道对称轴旋转任何角度,轨道的位相不变,没有方向性。 p 轨道沿着 x, y, z 三个方向伸展,分别称为 p_x, p_y, p_z 轨道,三个对称轴是相互垂直的,每个 p 轨道都由两个球组成,原子核则处于两球之间,波函数的符号在一球中为+,在另一球中则为一。图中的正、负号是表示波函数在不同位相的符号,不代表电荷。

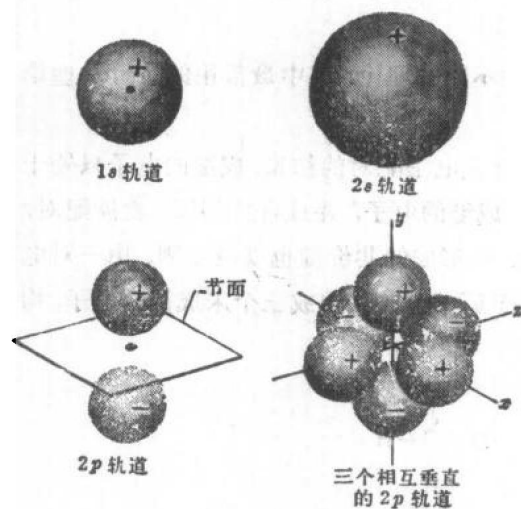


图 1-1 2s 和 2p 轨道的角度分布图

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。电子云(ψ^2)的角度分布都是正值, 不过电子云的形状比原子轨道形状要“瘦”一些, 例如, p 电子的原子轨道的角度分布是两个相切的球面, 而其电子云的形状则象两个鸡蛋(见图 1-2)。

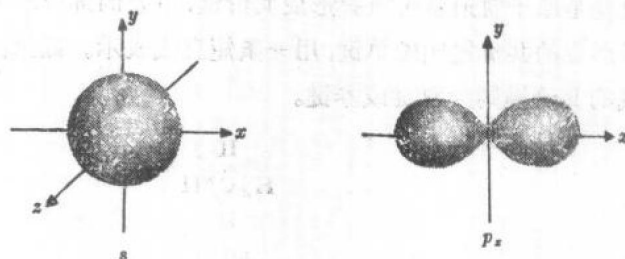


图 1-2 s 电子云和 p 电子云分布示意图

3d 轨道比较复杂共有 5 个, 其电子云见图 1-3。

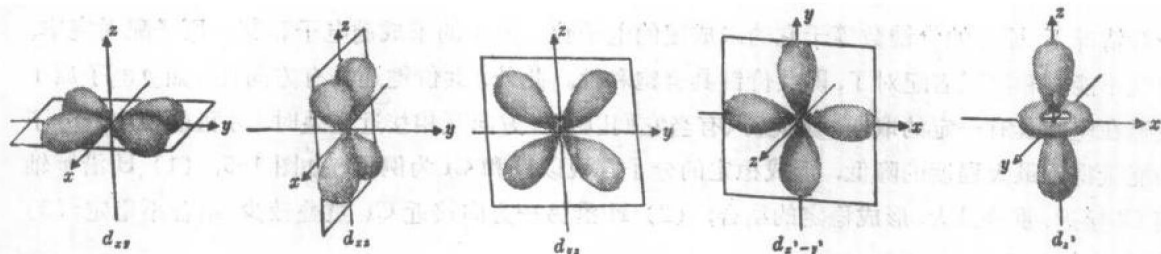


图 1-3 3d 电子云

电子自旋的方向有顺时针和逆时针, 通常用向上和向下的箭头来表示如 $\uparrow$ 和 $\downarrow$ 。自旋量子数反映的就是这种运动状态。

任何一个原子轨道只能被两个电子所占据, 而这两个电子必须自旋相反。自旋相同的电子倾向于尽可能地彼此远离。电子要占据能量较高的轨道, 只有在能量较低的轨道被填满以后, 才有可能; 同时, 一个轨道要填满两个电子的话, 只有在能量与它相同的其他轨道都被一个电子占据后, 才有可能。这些规定, 称做保里 (W. Pauli) 不相容原理。这个“原理”在决定分子构型和性质中起着最主要的作用。

2. 原子轨道的能级 电子运动状态不同, 反映出原子轨道能量不同, 各种原子轨道能量的大小比较。可以图 1-4 表示。

常把能级比较接近的原子轨道列为一组。例如, $1s$; $2s$ $2p$; $3s$ $3p$; $4s$ $3d$ $4p$; $5s$ $4d$ $5p$; ……。在各组内的原子轨道之

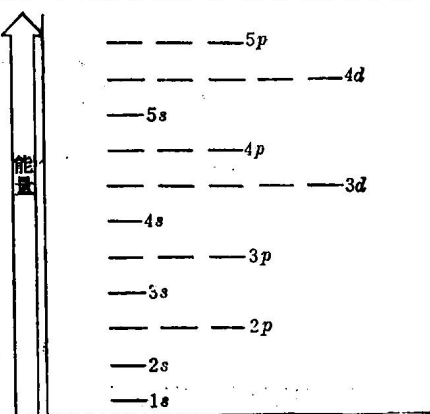


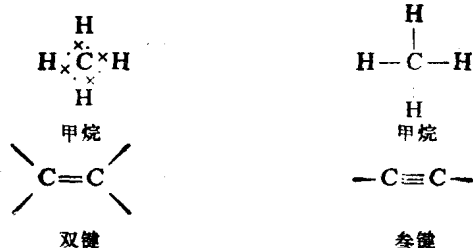
图 1-4 原子轨道能级比较图

间的能量的差别较小或者说比较接近,而相邻能级之间的能量差别则较大。

二、共价键

对共价键本质的解释,由于出发点不同,产生了几种不同的理论,其中最常用的是价键理论和分子轨道理论。

1. 价键理论 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,也就是原子轨道就可重叠形成共价键,重叠的部分越大,所形成的共价键也就越牢固,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。



一般情况下,原子的价键数等于它的未成键的电子数。原子的未成键电子和某一原子配对完毕,它就不能再和第三者配对了,即共价键具有饱和性。此外,共价键还具有方向性,如 p 电子原子轨道在空间具有一定的取向,因此,只有当它们以某一方向互相接近重叠时,才可能使生成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 为例子,如图 1-5, (1) H 沿 x 轴向 Cl 接近,重叠最大,形成稳定的结合; (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。

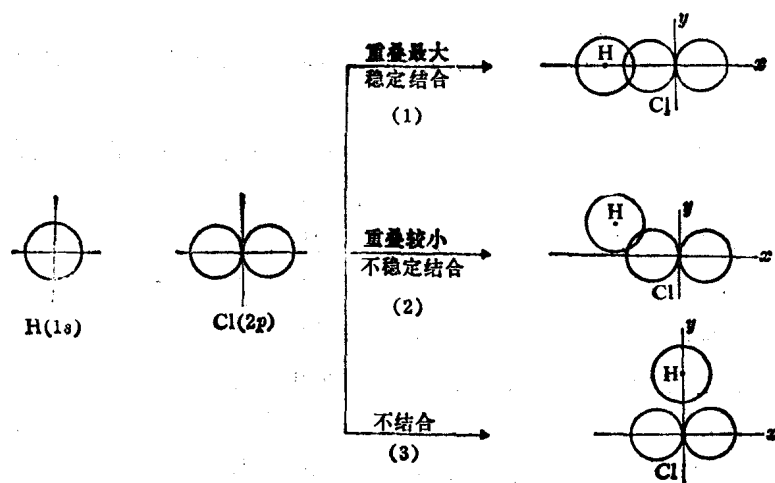


图 1-5 s 和 p 电子原子轨道的三种重叠情况

现代价键理论包含一套关于原子轨道重叠、轨道杂化以及电负性等概念,能解释共价键的方向性和饱和性等问题,对于现代化学的发展作出了贡献。

2. 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。

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:

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

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

ψ_A 和 ψ_B 的符号相同, 即波函数的位相相同, 这两个波相互作用的结果, 使两个原子核之间的波函数值增大, 电子几率密度增大, 原子轨道重叠达到了最大的程度, 便形成了共价键, 这个轨道 (ψ_1) 叫做成键轨道 (见图 1-6)。

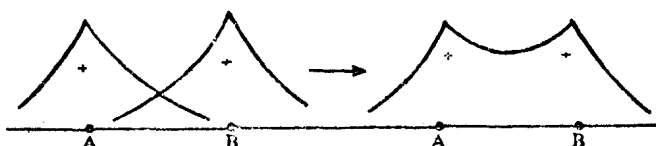


图 1-6 位相相同的波函数相互作用结果的示意图

当 ψ_A 和 ψ_B 的符号相反时, 即波函数的位相不同, 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), 两个原子轨道不重叠, 故不能成键, 这个轨道叫做反键轨道, 用 ψ_2 表示 (见图 1-7)。

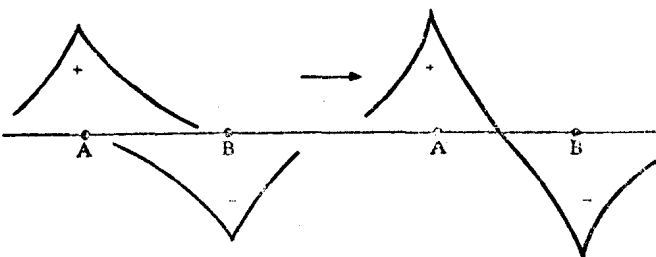


图 1-7 位相不同的波函数相互作用结果的示意图

从图 1-8 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, 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

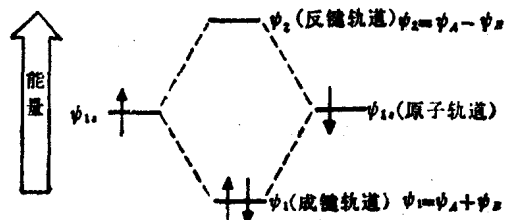


图 1-8 氢分子轨道能级图

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。

综上所述,由原子轨道组成分子轨道时,必须符合三个条件,这就是成键三原则:

(1) 对称匹配的原则 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_x 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_x 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_x 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原则(见图 1-9)。

(2) 能量接近的原则 成键的原子轨道的能量要相近,能量差愈小愈好,这样才能够最有效地组成分子轨道。这个原则便能解释不同原子轨道所形成的共价键的相对稳定性。

(3) 原子轨道重叠的部分要最大的原则 原子轨道重叠的部分要最大,愈大愈好,才能使所形成的键稳定。

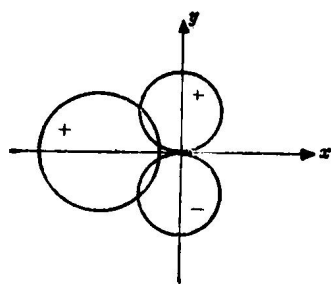


图 1-9 对称性不好的原子轨道重叠

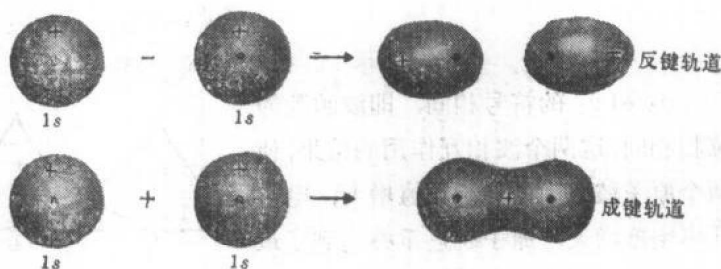
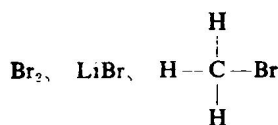


图 1-10 σ 轨道的示意图

问题 1-2 试画出 $2p_x$ 和 $2p_x$ 轨道成键的示意图。

问题 1-3 指出下列化合物中的非极性共价分子和极性共价分子? 并划出电子云偏移的方向。其中是否有离子化合物? 它是哪一个?



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叫做 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。这种分子轨道叫做 σ 轨道,如 $s-s$,见图 1-10。由 $1s-1s$ 形成的 σ 分子轨道用 σ_{1s} 表示; $s-2p_x$ 以 σ_{2p} 表示;反键 σ 分子轨道用 σ^* 表示,如 $\sigma_{1s}^*, \sigma_{2p}^*$ 。

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_x-p_x 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。在节面上电子云密度等于零,

见图 1-11。成键 π 轨道的符号为 π_{2p} , π_{2p} , 反键 π 轨道用 π_{2p}^* , π_{2p}^* 表示。

3. 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, 这个距离叫做键长。键长的单位为 $\text{\AA}$ 。不

同的共价键的键长是不相同的, 例如, C—H 键的键长为 $1.09\text{\AA}$, C—C 键的键长为 $1.54\text{\AA}$ 。表 1-3 中的为常见的共价键的键长。

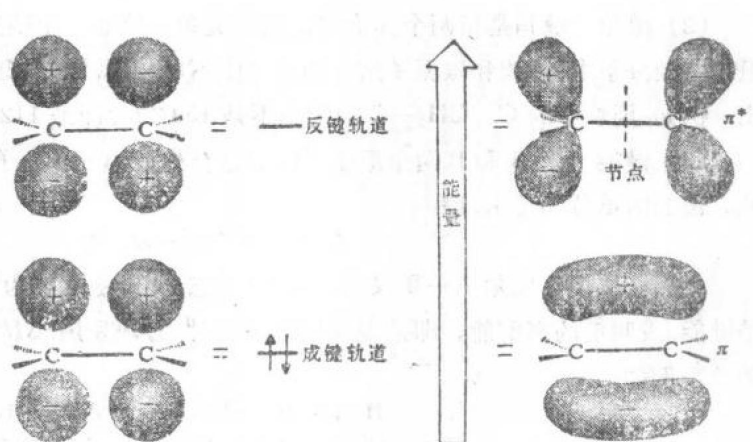


图 1-11 π 轨道的示意图

表 1-3 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—C	1.54	C=O	1.22
C—Cl	1.76	C $\equiv$ C	1.20
C—Br	1.94	C=N	1.30
C—I	2.14	C $\equiv$ N	1.16
N—H	1.03	C—N	1.47
O—H	0.97		

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 1-4 列出了不同化合物中 C—C 键的键长。

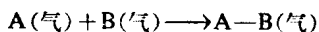
表 1-4 在不同化合物中的 C—C 键长

键 类 型	化 合 物*	键 长 $\text{\AA}$
sp^3-sp^3	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	1.530
sp^3-sp^2	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1.510
sp^2-sp^2	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1.466
sp^3-sp	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	1.456
sp^2-sp	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$	1.432
$sp-sp$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	1.374

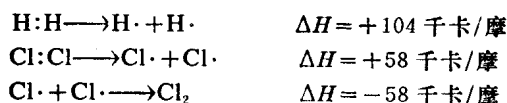
* 表中所列的数值是指箭头所指的共价键的键长。

(2) 键角 键角是指两个共价键之间的夹角。例如, 甲烷分子中 HCH 的键角为 $109^{\circ}28'$ 。但在烷烃分子中, 因为和碳原子结合的原子团不尽相同, 相互影响, 所以, 烷烃分子的键角稍有变化。例如, 丙烷中的 $C-CH_2-C$ 的键角不是 $109^{\circ}28'$, 而是 112° 。

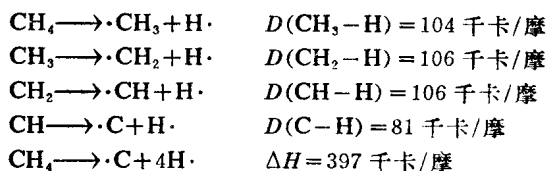
(3) 键能 当 A 和 B 两个原子(气态)结合生成 A—B 分子(气态)时, 放出的能量叫做键能。键能的单位为千卡/摩



显然, 要使 1 摩尔 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; 形成共价键时则放热, ΔH 为负。例如:



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 averages 的键离解能。例如, 甲烷四个 C—H 键的离解能总数为 397 千卡/摩, 故 C—H 键的平均键能为 99.3 千卡/摩。实际上甲烷分子中每个 C—H 键的离解能是不相同的。



所以 $E(C-H) = 397/4 = 99.3$ 千卡/摩

常见共价键的键能见表 1-5。

表 1-5 一些共价键的键能

键	键能 千卡/摩	键	键能 千卡/摩
C—H (平均)	99.3	H—N	93.4
C—C	82.6	N—N	39
C=C	145.8	N=N	100
C≡C	199.6	N≡N	225.8
C—O	85.5	N—O	48
C=O 醛	176	O—H	110.6
酮	179	S—H	83
C—N	72.8	S—O	119
C=N	147	F—F	37
C≡N	212.6	H—F	135
C—F	116	Cl—Cl	57.87
C—Cl	81	H—Cl	103.1
C—Br	68	Br—Br	45
C—I	52	H—Br	87.5
C—B	89	I—I	36
C—S	65	H—I	71.4
H—H	104.2		