

625418

344

23107

全国高等水产院校试用教材

# 有机化学

上海水产学院主编



淡水渔业、海水养殖专业用

成都科学技术大学图书馆

基本馆藏

农业出版社

07

625418

341  
23107

全国高等水产院校试用教材

# 有 机 化 学

上海水产学院主编

淡水渔业、海水养殖专业用

农 业 出 版 社

主编：上海水产学院

协编：大连水产学院

湛江水产学院

全国高等水产院校试用教材

有 机 化 学

上海水产学院主编

农业出版社出版（北京朝内大街130号）

新华书店北京发行所发行 农业出版社印刷厂印刷

787×1092 毫米 16 开本 16 印张 349 千字  
1981 年 7 月第 1 版 1981 年 7 月北京第 1 次印刷  
印数 1—4,500 册

统一书号 13144·229 定价 1.70 元

## 前 言

本教材是由上海水产学院、大连水产学院和湛江水产学院合编的，属基础课教材之一。根据基础课程既要加强基础理论和保持系统性，又要努力体现理论联系实际（但不宜片面强调解决专业课和当前生产实践中的问题）等原则，并注意到国内外科学技术的现状和我国的需要，本教材一方面在节约篇幅基础上基本保持了有机化学的系统性，根据编写和试用过程的实践，有关各章节适当地结合一些水产方面的内容，同时还注意到水产养殖专业的实际情况（没有有机专业和生化专业的后继课程等），在有关章节还适当地介绍了一些新理论、新技术和新方法（如分子轨道理论等）等新内容。此外，自始至终还注意到在结构与性能的关系上加以讨论。

本教材由上海水产学院陈振波编写 1—8 章；大连水产学院张兰音编写 9—14 章。参加审稿的有：沈仁权、顾其敏、李泳棠、赵祚美、骆肇堯、黄金陵、季家驹；专程征求意见的有徐贤恭、黄文洪、孙猛等同志。在修改和试用过程中还不断地听取了有关同志的宝贵意见和得到他们的大力支持，在此一併致以深切的谢意。

编 者

1979 年 6 月

# 目 录

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 概论 .....                | 1   |
| 第一章 有机化合物的结构与特性 .....   | 2   |
| 第一节 有机化合物的特点 .....      | 2   |
| 第二节 共价键 .....           | 3   |
| 第三节 有机化合物反应的基本类型 .....  | 16  |
| 第四节 有机化合物的分类 .....      | 17  |
| 第二章 烃 .....             | 19  |
| 第一节 饱和烃 .....           | 19  |
| 第二节 不饱和烃 .....          | 28  |
| 第三节 二烯烃 .....           | 40  |
| 第四节 重要不饱和脂肪烃 .....      | 42  |
| 第三章 卤代烃 .....           | 47  |
| 第一节 一卤代烃的结构、异构与命名 ..... | 47  |
| 第二节 一卤代烃的物理性质 .....     | 49  |
| 第三节 一卤代烃的化学性质 .....     | 50  |
| 第四节 个别卤代烃 .....         | 55  |
| 第四章 醇和醚 .....           | 57  |
| 第一节 醇 .....             | 57  |
| 第二节 醚 .....             | 70  |
| 第五章 醛和酮 .....           | 74  |
| 第六章 脂肪族含氮及含硫化合物 .....   | 86  |
| 第一节 胺 .....             | 86  |
| 第二节 含硫化合物(硫醇及硫醚) .....  | 92  |
| 第七章 羧酸及其衍生物 .....       | 96  |
| 第一节 羧酸的结构 .....         | 96  |
| 第二节 羧酸的命名和物理性质 .....    | 97  |
| 第三节 羧酸的化学性质 .....       | 99  |
| 第四节 羧酸的衍生物 .....        | 107 |
| 第八章 脂类 .....            | 115 |

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 第一节 含甘油基的脂类 .....          | 115 |
| 第二节 不含甘油基的脂类 .....         | 120 |
| 第三节 鱼、藻类所含的脂类 .....        | 121 |
| 第九章 具有复合功能基的羧酸 .....       | 124 |
| 第一节 羟基酸 .....              | 124 |
| 第二节 旋光异构和构型的标定 .....       | 128 |
| 第三节 醛酸和酮酸 .....            | 136 |
| 第十章 脂环族化合物 .....           | 142 |
| 第一节 脂环烃和它的衍生物 .....        | 142 |
| 第二节 环己烷及其衍生物的构象 .....      | 148 |
| 第三节 十氢萘 .....              | 149 |
| 第四节 萜类和甾族化合物(胆固醇、胆酸) ..... | 150 |
| 第十一章 糖 .....               | 154 |
| 第一节 糖的概述 .....             | 154 |
| 第二节 单糖 .....               | 154 |
| 第三节 糖苷 .....               | 166 |
| 第四节 低聚糖 .....              | 168 |
| 第五节 多糖 .....               | 173 |
| 第十二章 芳香族化合物 .....          | 182 |
| 第一节 苯和芳香烃 .....            | 182 |
| 第二节 芳香族卤化物、磺酸和硝基化合物 .....  | 190 |
| 第三节 芳香族胺 .....             | 199 |
| 第四节 酚和醌 .....              | 206 |
| 第五节 芳香族醛酮和羧酸 .....         | 212 |
| 第十三章 多环芳香族化合物 .....        | 223 |
| 第一节 联苯、三苯甲烷及其衍生物 .....     | 223 |
| 第二节 稠环芳烃和它的衍生物 .....       | 229 |
| 第十四章 杂环化合物 .....           | 236 |
| 第一节 五元杂环化合物 .....          | 236 |
| 第二节 六元杂环化合物 .....          | 241 |
| 第三节 杂环稠环化合物 .....          | 246 |
| 主要参考书 .....                | 252 |

## 概 论

### 有机化学的研究对象

有机化学是研究有机化合物的组成、结构与性质, 及其变化规律和合成新物质的一门科学。它是基础化学的一个部门。

所谓有机化合物(简称为有机物), 最初是指来自有机体(或生物体)中的物质; 而现在是指碳氢化合物及其衍生物。

生物化学是有机化学的一门重要分科, 它是专门研究生命现象的化学进程的科学。所谓生命, 在语言初现的时刻, 它只是用来象征草、树木、昆虫、鸟、鱼和人类等这样截然不同物体的状态而已。经过几千年的历程, 到十九世纪七十年代, 伟大导师恩格斯用辩证唯物论的观点和方法, 总结了当时的科学成就, 对“生命”这个词作出了科学的论断。他指出: “生命是蛋白体的存在方式, 这种存在方式本质上就在于这些蛋白体的化学组成部分的不断的自我更新。”<sup>①</sup>从现代科学研究成果来看, 一百多年前恩格斯所提出的蛋白体其主要的物质成分就是蛋白质和核酸。

### 有机化学和水产养殖事业的关系

在提供人类生存和发展的蛋白质资源的各项来源中, 对鱼贝类寄予很大的希望。为了解决依靠天然生产品的随机性和受资源的限制性这些矛盾, 而有计划地发展水产养殖事业, 对于供给人类借以生存和发展所需的蛋白质是具有重要意义的。

为了使水产事业能得到健康的发展, 掌握养殖对象的生活现象和生理机能的本质, 掌握养殖对象的生长、发育、繁殖及遗传规律等方面的知识是非常必要的。为此必须首先了解生物体的基本组成成分(糖类、脂类、蛋白质和核酸)和重要成分(维生素、激素等)的化学组成、结构与性能的关系, 它们在生物体内是如何发生化学变化, 这些变化与能量转变的关系以及这些成分对生物体的生长、发育、繁殖和遗传等方面如何发挥作用等等。有了这些知识, 才能有效地运用饵料与营养关系的规律去更好地促进养殖对象的生长和发育, 才能有意识地按照人们的需要去搞好遗传与育种等方面的工作。然而, 上述知识却无一不和有机化学有着直接的关系。

---

① 恩格斯:《反杜林论》, 马克思恩格斯选集, 人民出版社, 1972年第一版第三卷第120页。



## 第一章 有机化合物的结构与特性

大约在十八世纪中叶以后，人们就发现构成生物体的物质和构成岩石的成分是很不相同的。然而，有意识地把它们分成为有机和无机两大类的化合物却是在十九世纪初。当初，人们只知道有机物是脆弱的，尔后却注意到它们的组成中都含有碳原子，而无机物则否。正是由于这个碳原子的特殊性而使得世界上有关碳原子的事比起有关其他 106 种原子的事加在一起还要多得多。

### 第一节 有机化合物的特点

在研究有机化合物的过程中，人们很容易发现下述几方面的事实：

#### 一、容易燃烧

除少数之外，一般的有机化合物都容易燃烧，如果分子中只含有碳、氢和氧时，燃烧的最终产物是水和二氧化碳。人们常利用这个性质去区别有机化合物和无机化合物。

#### 二、有较低的熔点和沸点

有机物大多数是无偶极或很弱的性质。因此其分子间的作用力主要决定于微弱的范德华 (Van Der Waal) 的吸引力，所以有机化合物比由正负离子的静电吸引力作为其分子间的作用力的无机化合物有比较低的熔点和沸点。例如 NaCl 的熔点为  $800^{\circ}\text{C}$ 。沸点为  $1454^{\circ}\text{C}$ ；而几乎所有的有机物的熔点都低于  $300^{\circ}\text{C}$ ，而且在强热下都会灼热分解。由于绝大多数的纯有机物都有确定的熔点和沸点，所以熔点和沸点是鉴别有机物的一个非常重要的常数。

#### 三、难溶于水

与(二)同理，有机物一般都不易溶解于极性很强的水里。溶解是一个复杂的过程，在此不介绍，但一个溶解规律则应记着，那就是“相似的溶解相似的”。那末，极性弱的有机物就应该溶解于极性弱的有机溶剂，如苯、乙醚、丙酮、醋酸乙酯等等之中。



#### 四、反应速度比较缓慢

亦是由于非极性或极性很弱的原因,有机化合物比无机化合物具有更大的安定性能,大部分有机化合物不能离解为离子。因此,有机反应一般不是离子型反应而是分子型反应,所以其反应进行得慢而且不完全,虽然有的也相当快,但是多数反应都需要一个相当长的时间,有的则需要几十小时或几十天才能完成。因此,为了加速反应的进行,常利用催化剂、光和提高温度。一般地说,温度增加  $10^{\circ}\text{C}$  时,反应速度将增加一到两倍。

#### 五、有机反应常有副反应伴随产生

由于有机物分子是由数目较多而种类较少的原子结合而成的一个复杂的分子。当它们和另一试剂发生反应时,分子各部分都可能受到影响,即反应不完全在分子中的某一原子上发生。因此,反应后的产物时常是由多种极难分离的化合物混在一起,这就大大地降低了产品的产量。所以说,当选择到一个能使主产物达到 60—70% 理论产量的反应途径时,已算是比较满意了。

#### 六、导电性能差

这是因为偶极之故,使得绝大部分的有机化合物不能离解为离子。因此,导致它们传导电流的性能差,甚至完全不导电。

### 第二节 共 价 键

数目众多的有机化合物之所以具有前节所述的特点,乃是因碳原子能以各种可能的方式通过共价键把自己和其他碳原子连接起来。所有连在一起的碳原子形成复杂的集合体。碳以外的元素都没有这种能力。

化合物分子中,各原子相互结合的化学键若是通过共用电子对来实现的话,这种化学键叫做共价键。至于碳原子如何通过共价键将其本身和其他元素(包括碳)的原子结合成分子?则是本节所要讨论的中心问题。

#### 一、碳原子的核外电子分布与能级关系

碳原子位处元素周期表中的第二周期(即主量子数  $n=2$ ) 第四主族中,核外含有六个电子。这六个电子分布在二个电子层中,如图 1-1 所示。它们的分布是受着四个量子数( $n, l, m$  和  $m_s$ )支配并由四个量子数规定它们在核外的运动状态(即电子云或原子轨道或电子波)的。它们的关系列于表 1-1 中。

根据保里(Pauli)和最低能量原理,碳原子的核外电子首先有两个( $2n^2$ )自旋方向相反的

电子去占领能量最低的  $1s(n=1, l=0, K$  电子层) 亚层(轨道), 进而有另两个去占领  $2s(n=2, l=0, L$  电子层) 亚层, 最后只有两个去占领  $2p(n=2, l=1, L$  电子层) 亚层。根据洪特(Hund)原理, 分布在  $2p$  亚层中的三个  $p$  轨道( $m=-1, 0, +1$ ) 中的两个电子, 可以任意占领其中两个  $p$  轨道, 但必须自旋方向相同。根据以上分布, 则可以划出碳原子的核外电子能级简图, 如图 1-2。

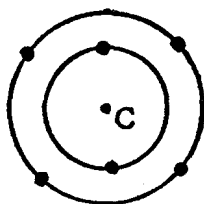


图 1-1 碳元素的原子结构

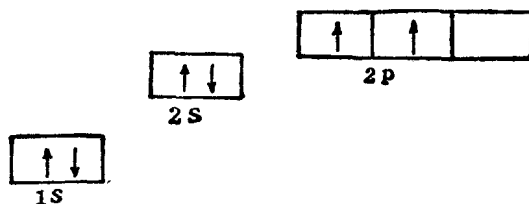


图 1-2 碳原子的基态核外电子能级示意图

表 1-1 碳原子核外电子分布与  $n, l, m$  的关系

| 主量子数  | 电子层 | 角量子数  | 电子亚层 | 电子数( $2n^2$ ) | 磁量子数          | 电子云形状 | 电子云伸展方向数   |
|-------|-----|-------|------|---------------|---------------|-------|------------|
| $n=1$ | K   | $l=0$ | $1s$ | 2             | $m=0$         | 球形    | $(2l+1)=1$ |
| $n=2$ | L   | $l=0$ | $2s$ | 2             | $m=0$         | 球形    | 1          |
|       |     | $l=1$ | $2p$ | 2             | $m=-1, 0, +1$ | 哑铃形   | 3          |

## 二、碳元素的原子轨道

原子轨道是指原子核外电子的运动状态。碳原子只含有  $s$  和  $p$  两种核外电子, 当了解了这两种电子的运动状态(电子云或电子波形状)之时, 亦即了解了碳元素的原子轨道了。根据量子力学推算的结果,  $s$  和  $p$  的电子运动状态可用图 1-3\* 的空间分布来表示:

从图 1-3 中可见,  $s$  亚层的电子运动状态是球形对称和无方向性的, 而  $p$  亚层则是哑铃形且具有空间坐标轴对称的方向性, 并把分布在空间座标的上半部分或右半部分或前面半部分定为正位相或波峰, 反之为负位相或波谷。

## 三、杂化轨道简介

有机化合物分子中的原子, 主要是以共价键相结合的。一般说来, 原子核外未成对的电子数就是该原子在分子中可能形成共价键的数目。如氢原子核外仅有一个未配对电子, 所以它在分子中能够与别的原子形成一个共价键。此外, 再也不能与第二个原子形成第二个共价键了, 这就是所谓共价键的饱和性。

\* 图 1-3 中的(b)  $2p_y$  空间取向, 正确的表示应该用图 1-4 所示的无柄哑铃形状。不过, 以图 1-3 中(b)的表示是既方便而又已被普遍采用了。

根据此原理, 基态碳原子核外仅有两个未配对的 p 电子, 若以这种形态参与形成的分子, 它只能与别的原子形成两个共价键。这与在碳化物中碳原子总是呈现四价的客观事实相违背

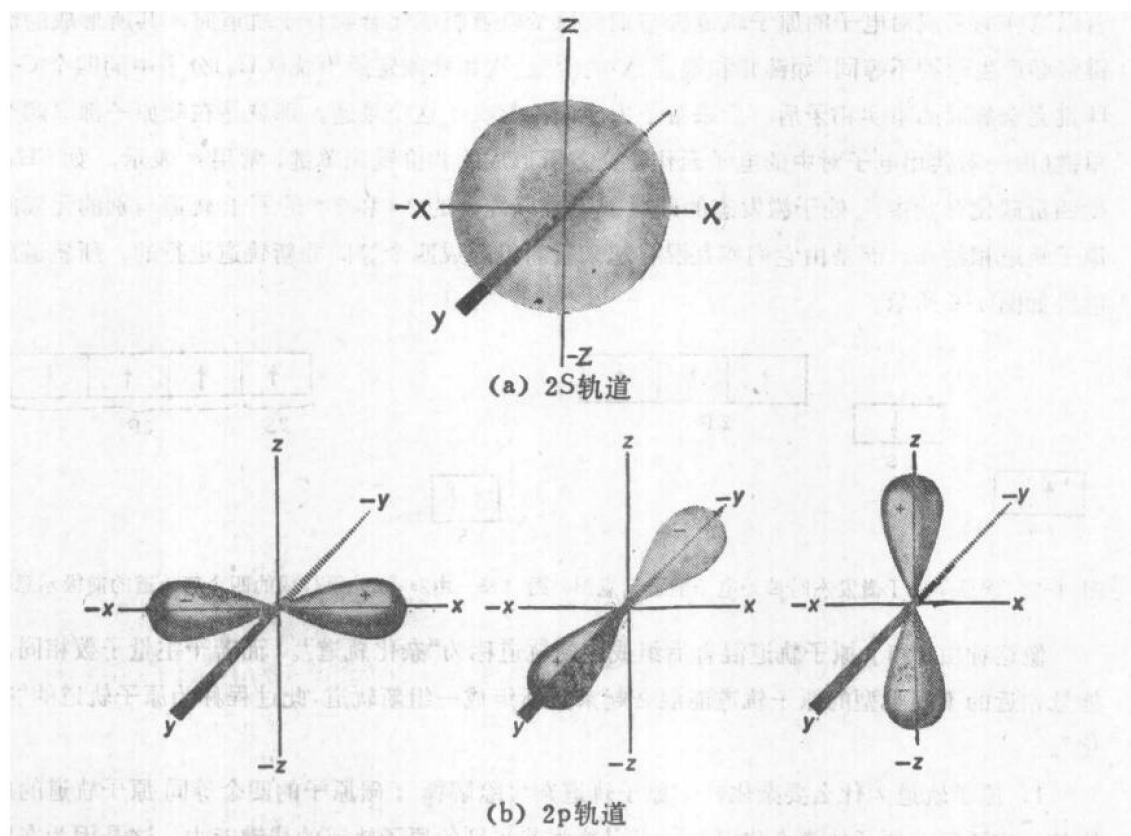


图 1-3 碳原子核外电子运动状态与空间取向

的。

如果从外加能量把一个  $2s$  的电子激发到  $2p$  轨道中, 那末就有四个未配对的电子, 以这种形态形成的化合物就为四价碳的化合物。这样的结果则与事实相符了。因此, 当碳原子与别的其他原子结合形成分子之时, 碳原子必须将一个  $2s$  亚层的电子激发到  $2p$  亚层中。

电子的激发可以从能量角度去找到完满的解释。因为通过物理和化学方法测定的结果是: 每克原子的碳核外的一个  $2s$  电子从基态跃迁到激发态所需的能量为 96 千卡<sup>\*</sup>; 又由于用激发态去形成分子时可以多形成两个共价键, 而在形成共价键过程中则可以多放出  $2 \times 98$  千卡的能量。这些能量不仅解决了电子激发所需能, 且亦使体系总能量降低, 从而使体系更趋安定了。

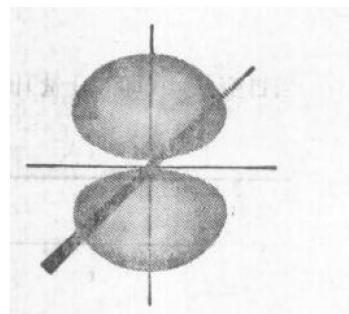


图 1-4  $2p_y$  空间取向

<sup>\*</sup> 能、功、热量的单位, 现在国际上多用焦耳(焦)(J)表示, 其换算值为:  $1 \text{ 卡} = 4.1868 \text{ 焦(J)}$ 。

当电子激发的必要和可能性得到完满地解释之后, 另一个问题却又突出出来了, 即当一个  $2s$  亚层的电子激发到  $2p$  亚层之后, 形成了三个  $2p$  电子和一个  $2s$  电子(如图 1-5 所示)。若以这样的未成对电子的原子轨道去与别的原子轨道组成化合物分子轨道时, 其所形成的价键势必产生两种不等同(如键角和键能等)的价键。这和被测定的甲烷( $\text{CH}_4$ )分子中的四个  $\text{C-H}$  键完全等同的事实相矛盾。后来量子力学理论解决了这个难题, 那就是在碳原子都以四个单键(由一对共用电子对中的电子云作正交盖所形成的共价键为单键, 常用  $\sigma$  表示, 如  $\text{CH}_4$ ) 的四价碳化合物中, 处于激发态的碳原子不是以纯粹的  $2s$  和  $2p$  的原子轨道与别的元素的原子轨道相结合, 而是由它们相互混合起来重新组合成四个等同的新轨道进行的。新轨道的能级如图 1-6 所示。

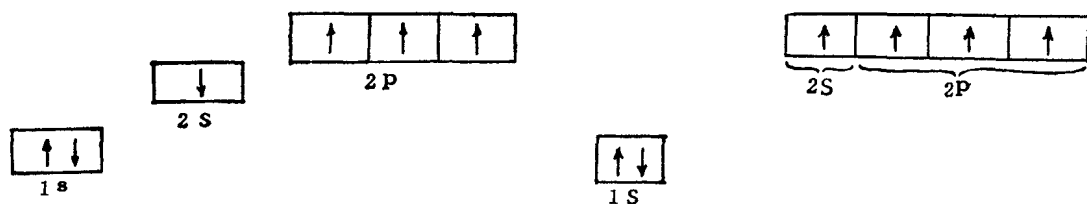


图 1-5 碳原子处于激发态时核外电子能级示意图 图 1-6 由  $2s$  和  $2p$  组合成的四个新轨道的能级示意图

像这种由  $s$  和  $p$  原子轨道混合后组成的新轨道称为“杂化轨道”。而若干主量子数相同, 能量相近的不同类型的原子轨道能混合起来重新组成一组新轨道, 此过程称为原子轨道的“杂化”。

1. 原子轨道为什么要杂化? 原子轨道杂化除解释了碳原子的四个等同原子轨道的成因外, 它还能使原子轨道杂化以后, 可以增强其与别的原子轨道的成键能力。这是因为在原子轨道相同位相的时候, 根据量子力学计算结果,  $sp$  杂化轨道的成键能力可由式 1-1 表示:

$$f = \sqrt{\alpha} + \sqrt{3(1-\alpha)} \quad 1-1$$

当自变量  $\alpha$  (即  $s$  分量) 值不同时, 因变量  $f$  就有异, 其关系可由表 1-2 示之。

表 1-2  $sp$  杂化轨道的  $s$  分量与成键能力的关系

| $\alpha$      | $f (C = \sqrt{\alpha} + \sqrt{3(1-\alpha)})$ |
|---------------|----------------------------------------------|
| 0             | $\sqrt{3} = 1.732 = f_p$                     |
| $\frac{1}{4}$ | 2                                            |
| $\frac{1}{3}$ | 1.991                                        |
| $\frac{1}{2}$ | 1.933                                        |
| $\frac{3}{4}$ | $\sqrt{3} = 1.732$                           |
| 1             | $1 = f_s$                                    |

2.  $sp^1$  杂化轨道  $s$  和  $p$  原子轨道杂化的方式有三种, 即  $sp^1$ 、 $sp^2$  和  $sp^3$ 。由一个  $s$  和一个  $p$  原子轨道杂化所构成的为  $sp^1$  杂化轨道。

当  $s$ 、 $p$  原子轨道进行杂化时, 根据量子力学推导, 得出两个重要结论: (1) 一个  $s$  和一个  $p$  原子轨道, 可构成而且只能构成两个杂化轨道。(2) 为了使平均成键能力最大, 每一杂化轨道中应各含  $\frac{1}{2}s$  成分和  $\frac{1}{2}p$  的成分, 这种由等同成分组成的杂化轨道为“等性杂化轨道”。等性杂化轨道的电子云完全相同, 成键能力也相等(都为 1.933), 只是在空间的取向有异而已。其情态如图 1-7 所示:

从表 1-2 中可看出原子轨道为什么要杂化的原因, 从图 1-7 中又可看到  $sp^1$  的两个杂化轨道的对称轴在同一直线上, 但方向相反。另外两个未杂化的  $p$  轨道仍保持原状并垂直于  $sp^1$  轨道的对称轴。

等性杂化轨道的夹角可由公式 1-2 算出, 并列于表 1-3 中。

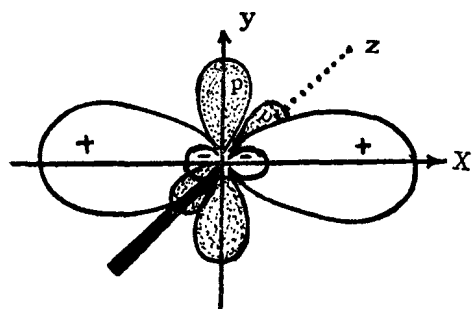
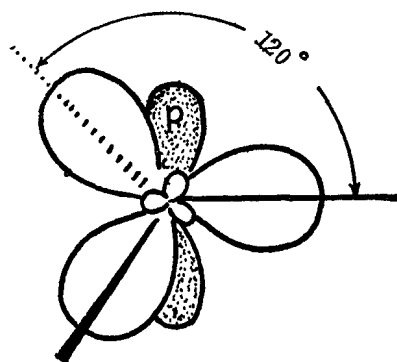
$$\cos Q = -\frac{\alpha}{1-\alpha} \quad 1-2$$

表 1-3 等性杂化轨道间的夹角与  $s$  成分的关系

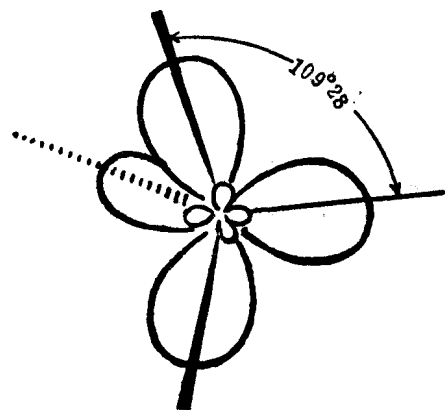
| $\alpha$ ( $s$ 分量) | $Q$             |
|--------------------|-----------------|
| 0                  | $90^\circ$      |
| $\frac{1}{4}$      | $109^\circ 28'$ |
| $\frac{1}{3}$      | $120^\circ$     |
| $\frac{1}{2}$      | $180^\circ$     |

3.  $sp^2$  杂化轨道  $sp^2$  杂化轨道是由一个  $s$  和两个  $p$  原子轨道组合而成的。参加杂化的原子轨道有三个, 与  $sp^1$  的形成同理, 它们可以而且只能构成三个  $sp^2$  杂化轨道, 并每个轨道中占有  $\frac{1}{3}s$  和  $\frac{2}{3}p$  的分量。成键能力为 1.991(见表 1-2)。从表 1-3 中又可查得这三个等性杂化轨道两两之间的夹角是  $120^\circ$ , 它们的对称轴在同一平面上并指向正三角形的三个顶角, 所以  $sp^2$  又称为正三角形杂化轨道。另一个未杂化的  $p$  轨道则与此平面垂直, 其形状如图 1-8 所示。

4.  $sp^3$  杂化轨道 同理, 要使由一个  $s$  轨道和三个  $p$  轨道同时混合组成四个  $sp^3$  杂化轨道的成键能力最大, 它们也必须含有相同的成分, 即每一杂化轨道中各含  $\frac{1}{4}s$  和  $\frac{3}{4}p$  的分量。当  $\alpha = \frac{1}{4}$  时, 每个  $sp^3$  杂化轨道的成键能力是最大的(即  $f=2$ , 见表 1-2)。每两个  $sp^3$  轨道

图 1-7  $sp^1$  杂化轨道示意图图 1-8  $sp^2$  杂化轨道示意图

的夹角为  $109^\circ 28'$  (见表 1-3)。它们的对称轴指向正四面体的四个顶角。因此  $sp^3$  杂化轨道又称为正四面体杂化轨道, 其形态如图 1-9 所示:

图 1-9  $sp^3$  杂化轨道示意图

上面讨论了三种等性杂化轨道 (非等性杂化轨道在以后的有关章节中再予以讨论) 情况, 现将其要点列于表 1-4 中。

#### 四、分子轨道简介

分子中电子的运动状态称为分子轨道。分子轨道是由原子轨道组合而成。根据量子力学理论, 原子可以有不同形状和不同大小的电子波 (如  $s$  的“球形”波,  $p$  的“8”形波,  $sp$  的“葫芦”形波或称“杂化波”等), 当任何两个原子轨道即电子云或电子波相遇时, 就会形成延展到两个原子上的两个新波 (分子轨道); 当两个电子波的波峰或波谷 (电子云的正相或负相) 相遇时

表 1-4 等性  $sp$  杂化轨道的要点

| 轨道名称   | $\alpha$      | $Q$             | $f$   | 几何构型  | 例                       | 附 注                                      |
|--------|---------------|-----------------|-------|-------|-------------------------|------------------------------------------|
| $p$    | 0             | $90^\circ$      | 1.732 | 棱 锥 体 | $N \equiv N$            | 尚有一球形对称的 $s$ 轨道                          |
| $sp^3$ | $\frac{1}{4}$ | $109^\circ 28'$ | 2     | 正四面体  | $CH_4$ ,<br>$CH_3-CH_3$ |                                          |
| $sp^2$ | $\frac{1}{3}$ | $120^\circ$     | 1.991 | 正三角形  | $CH_2=CH_2$             | 尚有一 $p$ 轨道与三角形平面 $\perp$                 |
| $sp^1$ | $\frac{1}{2}$ | $180^\circ$     | 1.932 | 直 线 形 | $CH \equiv CH$          | 尚有两个 $p$ 轨道互相 $\perp$ 并与 $sp$ 轨道 $\perp$ |

注:  $\perp$  为垂直符号

则两波叠加形成一个有个大波峰的新波, 它把整个分子覆盖起来并使进入这个波的自旋方向相反的电子对有较大的“活动”范围而使电子对获得较大的稳定性, 因此叫这个新波为成键轨

道；当两个电子波中的一个波峰和另一个波谷相遇时则两波互相破坏而形成一个中间有个明显“间隔”的新波，它把分子中的原子“分隔”开来并使进入这个波的自旋方向相反的电子对的“活动”范围相应地缩小而使电子对不稳定，或者说电子对竭力回避进入这种新波中，因此叫这种新波为反键轨道。

当参加组键的两个电子波沿着两个原子核的联结线相互作用(相互叠加或相互破坏)时所形成的分子轨道(键)则称为 $\sigma$ 类型的键。有人称 $\sigma$ 型的成键轨道为参与组键的原子轨道以头碰头或脚碰脚而成，反键则是头碰脚或脚碰头而成。如图 1-10(a)所示的由两个氢原子的  $1s$  组合成氢分子和图 1-10(b)所示的由两个  $p$  轨道组合成 $\sigma$ 键的情形。

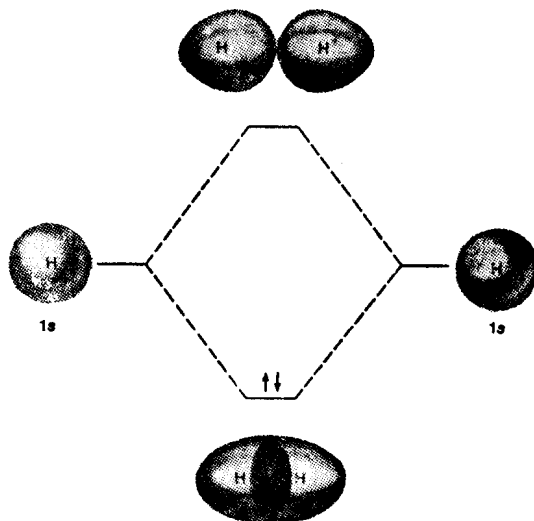


图 1-10(a) 两个氢原子轨道相互组合成分子轨道示意图

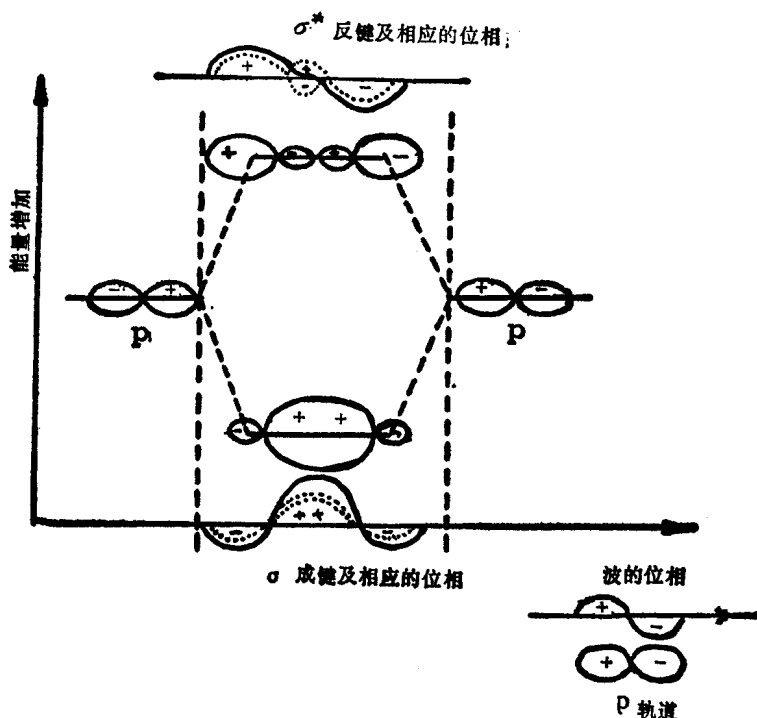


图 1-10(b) 两个  $p$  原子轨道组合成 $\sigma$ 键及其相应的位相作用示意图

从图 1-10 中可见：成键轨道的电子云分布情况是以两个原子核的联结线(键轴)为轴的圆柱形对称的，常称为 $\sigma$ 键；反键轨道的电子云分布是在键轴中间存在着一个节面，常称为 $\sigma^*$ 键。由其他原子轨道如  $s-p$ ,  $sp-p$ ,  $sp-sp$  等形成的 $\sigma$ 键的情形与此相似。



当参加组键的两个原子轨道都为 p 轨道, 且两个 p 轨道的位相相同而对称轴又相互平行时, 由它们进行侧面(也有人形象地称为肩碰肩)重叠形成的分子轨道为  $\pi$  类型的键, 这种成键轨道的电子云成带形, 并分布在通过由相同的那两个原子之间形成的  $\sigma$  键所作的平面两边, 常称为  $\pi$  键。另一个是反键, 常称为  $\pi^*$  键。如图 1-11 所示,

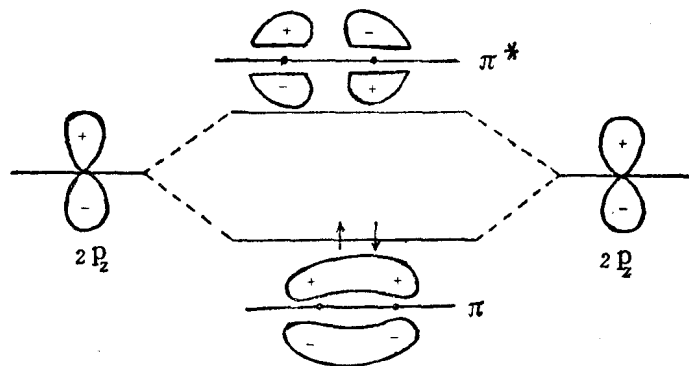


图 1-11  $\pi$  分子轨道形成示意图

由于原子轨道在肩碰肩交盖的程度远没有到头碰头或脚碰脚交盖时那样大, 所以  $\pi$  键的强度小于  $\sigma$  键。因此, 一个双键并不等于两个单键。

### 五、共价键的特性与几个键参数

共价键的特性指的是它的饱和性和方向性。前面已经指出, 只有自旋方向相反的两个电子才可能形成共价键。因此, 当一个电子与另一自旋相反的电子配对后, 就不能再与第三个电子配对, 因为其中必有二个电子的自旋方向相同而互相排斥。这就是共价键的饱和性。当两个原子生成共价键时, 两个原子轨道的电子云一定是沿着重叠最大的方向进行, 这就是共价键的方向性。

共价键的键参数内容亦相当丰富而复杂, 在此仅对键长、键能、键角和键的极性稍加解释:

1. 键长 所谓化学键的键长指的是构成键的两个原子核间的距离。当两个原子以共价键形式相互结合时, 它们之间存在着两种相反的力量: 一种是核与核之间彼此排斥的力量, 这种力量使两个原子倾向于分离; 另一种是两个核共同吸引共用电子对的力量, 这种力量促使两个原子互相靠拢。在这两种力量的支配下, 致使在一化合物里, 两个原子核必然保持一个一定的距离, 这称为核间距离。这种距离随着不同的原子和不同的成键方式以及该分子中其他键的相互影响而有异。现将有机化合物分子中一些常见键的平均长度列于表 1-5 中。

从表 1-5 可以看出:

(1) 在不同的化合物中, 两个指定的原子以同一个类型的键结合时, 其原子核间的距离都相当接近一个常数, 此数之大小决定于构成该键的两个原子的特性和成键方式。

表 1-5 共价分子的键长 (Å)\*

| 键 型                                  | 化 合 物                            | 平均键长                               | 键 型  | 化 合 物                                                                                   | 平均键长                                                 |
|--------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| C—H                                  | CH <sub>4</sub>                  | 1.09                               | C—F  | CH <sub>3</sub> F                                                                       | 1.42                                                 |
|                                      | H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> | 1.06                               |      | CHF <sub>2</sub> Cl                                                                     | 1.36                                                 |
|                                      | H—C≡C—H                          | 1.057                              |      | CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                                         | 1.35                                                 |
|                                      | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>    | 1.14                               | C—Cl | CCl <sub>4</sub>                                                                        | 1.76                                                 |
| C—C                                  | 烷 烃                              | 1.54                               |      | CH <sub>3</sub> Cl, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl, | 1.77                                                 |
|                                      | 环丙烷                              | 1.53                               |      | CHCl <sub>3</sub>                                                                       | 1.69                                                 |
|                                      | 金 刚 石                            | 1.54                               |      | CH <sub>2</sub> =CH—Cl                                                                  | 1.69                                                 |
|                                      | 乙 醛                              | 1.51                               | C—Br | CHBr <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>                                     | 1.91                                                 |
|                                      | 丁二酸                              | 1.51                               |      | CH <sub>3</sub> Br, CBr <sub>4</sub>                                                    | 1.94                                                 |
| C=C                                  | 乙 烯, 丙二烯等                        | 1.34                               | C—I  | Cl <sub>4</sub> , CHI <sub>3</sub>                                                      | 2.12                                                 |
|                                      | 丁二烯-(1,3),                       | 1.35                               |      | CH <sub>3</sub> I                                                                       | 2.13                                                 |
|                                      | 环丁二烯, 呋喃, 吡咯,                    |                                    | C—N  | CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>                                                         | 1.46                                                 |
|                                      | 噻吩等                              | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N  |      | 1.47                                                                                    |                                                      |
| 氯乙炔, 二氯乙炔-(1,1)                      | 1.37                             | H <sub>2</sub> N—C—NH <sub>2</sub> |      | 1.37                                                                                    |                                                      |
| C≡C                                  | 等                                | 1.38                               | C≡N  | $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$                                    |                                                      |
|                                      | H—C≡C—H                          | 1.204                              |      | C—S                                                                                     | CH <sub>3</sub> —C≡N                                 |
|                                      | C—O                              | CH <sub>3</sub> —C≡C—H             | 1.20 |                                                                                         | 三聚硫甲醛                                                |
| CH <sub>2</sub> —C≡C—CH <sub>3</sub> |                                  | 1.20                               |      |                                                                                         |                                                      |
| C—O                                  |                                  | CH <sub>3</sub> —O—CH <sub>3</sub> | 1.44 | C=S                                                                                     | $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{S} \end{array}$ |
|                                      | 三聚甲醛                             | 1.43                               |      |                                                                                         |                                                      |
|                                      | HCOOH                            | 1.41                               |      |                                                                                         |                                                      |
| C=O                                  | HCOOH                            | 1.29                               |      |                                                                                         |                                                      |
|                                      | ClCOCl                           | 1.28                               |      |                                                                                         |                                                      |
|                                      | CH <sub>3</sub> CHO              | 1.22                               |      |                                                                                         |                                                      |

\* 1 Å = 1 埃 = 0.1 纳米 = 10<sup>-10</sup> 米

(2) 两个指定原子形成的单键最长, 双键次之, 叁键最短。

(3) 碳原子与某一列同族原子形成的键长是随这些同族原子的原子序数的升高而递增。

(4) 不同的原子或原子团引入分子后, 对于该化合物中其余原子间的键长有影响, 因而对该化合物的性质亦起着一定的作用。如 CH<sub>2</sub>=CHCl 中的 C—Cl 为 1.38 Å, 而在 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Cl 中则为 1.69 Å 等。

2. 键角 一个原子与两个原子或原子团形成的两个共价键在空间所夹的角称为键角。因在前面已作讨论, 此处从略。

3. 键能 将 1 摩尔物质中的某一键破坏, 使之形成中性原子或原子团时所吸收的能量称之为该键的键能。如将 1 摩尔氢分子分解为两个氢原子时需要供给 104 千卡热, 此热能称为 H—H 键的键能。在巨大数字的有机化合物中所含键的类型则为数不多, 现将其常见键的键能列于表 1-6 中。键能大小决定于电子云交盖的程度, 交盖越大, 键的形成能越大, 则分子的能量越小, 即键断裂时所吸收的能量越大; 相反, 则键断裂时所吸收的能量越小。