

全国高等农业院校试用教材

有机化学

浙江农业大学主编

农学类~~各~~专业用

农业出版社

全国高等农业院校试用教材

有机化学

浙江农业大学主编

农业出版社

全国高等农业院校试用教材

有 机 化 学

浙江农业大学主编

农业出版社出版 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 17.5 印张 421 千字
1979 年 7 月第 1 版 1980 年 3 月北京第 2 次印刷
印数 40,001—72,000 册

统一书号 13144·189 定价 1.85 元

编写说明

本试用教材是根据农林部一九七七年召开的农林院校教材会议的决定组织编写的。教材编写组成立于同年十二月初，在该次会议上并制订了教材编写大纲，落实了编写任务。教材编写大纲和教材初稿曾先后分寄全国各高等农林院校征求意见。继而在一九七八年五月召开了有二十所兄弟院校共二十二位同志参加的审稿会议。最后即根据审稿意见定稿。

根据农林部教材会议的精神，本教材着重系统介绍各类基本有机化合物和重要天然有机产物的结构和性质。在编写过程中，编者在主观上考虑了加强基础理论的阐述、注意联系农业科学技术的实际、力图在叙述上做到深入浅出和少而精，以为学习后继课程打下基础。

本试用教材是农林院校各专业所通用，为了照顾不同专业，因此有些部分的篇幅可能大了一些，同志们在使用本教材时可根据具体情况酌情掌握。

教材的编写工作采取了集体讨论，分工执笔的方式。全书共十六章，分别由浙江农业大学张玉麟（第1—3章），施亚夫（第4—6章），南京农学院苏业瑜（第7、10章），河北农业大学陶学郁（第8—9章），西南农学院贺洪志（第11—12章），华中农学院关光日（第13—14章）和华南农学院梁继健（第15—16章）同志执笔编写。

本试用教材经王焕晰（安徽农学院），田茂君（沈阳农学院），刘凤楼（百泉农学院），伍颜贞（华南热带作物学院），毕望富（云南林学院），蔡顺利（福建农学院），吴长城、布音（内蒙古农牧学院），焦新群（西北农学院），杨贤辉（江西共产主义劳动大学），罗泽民（湖南农学院），胡秉方（北京农业大学），钟家栋（东北农学院），郭定成（大寨农学院），黄蔚青（新疆八一农学院）同志审稿（以上按姓氏笔划为序）。同时，在编写过程中我们也先后收到了很多兄弟院校同志的来信，对编写大纲和教材初稿提出了不少宝贵的意见。对此，我们谨致以衷心的感谢。

本教材是在以华国锋同志为首的党中央一举粉碎“四人帮”后，领导全国人民进行建设社会主义现代化强国的大好形势下编写的。我们深感责任重大而又感到力不从心。由于我们水平有限，因此在教材的思想性、深广度、体系的安排、具体内容的取舍、以及文字图表的处理上，都还存在着许多不妥和错误。我们诚恳地希望各兄弟院校的同志和广大读者批评、指正。

高等农业院校《有机化学》试用教材编写组

一九七八年七月

目 录

第一章 绪论	1
一、有机化合物和有机化学	1
二、有机化合物在组成和结构上的特点	2
三、共价键的本质	4
四、共价键的属性	7
五、有机化合物的特性	9
六、有机化合物的分类	9
七、有机化学与农林科学的关系	11
第二章 开链烃	12
§ 2—1 烷烃	12
一、烷烃的结构	12
二、烷烃的同系列和异构现象	13
三、烷烃的命名法	15
四、烷烃的物理性质	16
五、烷烃的化学性质	18
§ 2—2 烯烃和炔烃	20
一、烯烃、炔烃的结构	20
二、烯烃、炔烃的异构现象和命名	22
三、烯烃、炔烃的物理性质	23
四、烯烃、炔烃的化学性质	24
§ 2—3 共轭二烯烃	28
一、二烯烃概述	28
二、共轭二烯烃的性质	29
三、2-甲基丁二烯-1,3	30
第三章 碳环烃	33
§ 3—1 脂环烃	33
一、脂环烃概述	33
二、脂环烃的性质	34
三、环的大小与稳定性的关系	35
§ 3—2 芳香烃	37
一、芳香烃概述	37
二、苯的结构	38
三、单环芳香烃的性质	40
四、稠环芳香烃	43
第四章 卤代烃	46
一、卤代烃概述	46
二、卤代烃的物理性质	47
三、卤代烃的化学性质	47

四、个别化合物	51
第五章 醇、酚、醚	55
§ 5—1 醇	55
一、醇的概述	55
二、醇的物理性质	57
三、醇的化学性质	58
四、个别化合物	62
§ 5—2 酚	63
一、酚的概述	63
二、酚的物理性质	63
三、酚的化学性质	64
四、有机化合物分子各部分的相互影响	66
五、个别化合物	68
§ 5—3 醚	69
一、醚的概述	69
二、醚的性质	69
三、个别化合物	70
第六章 醛、酮、醌	73
§ 6—1 醛和酮	73
一、醛、酮概述	73
二、醛、酮的物理性质	74
三、醛、酮的化学性质	75
四、个别化合物	82
§ 6—2 醌	84
第七章 羧酸和取代酸	87
§ 7—1 羧酸	87
一、羧酸的概述	87
二、羧酸的物理性质	88
三、羧酸的化学性质	89
四、个别化合物	92
§ 7—2 羧酸衍生物	93
一、酰卤	93
二、酸酐	94
三、酯	95
§ 7—3 取代酸	97
一、卤代酸	97
二、羧基酸	99
三、羧基酸	102
四、个别化合物	104
第八章 含氮有机化合物	108
§ 8—1 胺	108
一、胺的概述	108
二、胺的物理性质	109

三、胺的化学性质	110
四、个别化合物	113
§ 8—2 酰胺	115
一、酰胺的物理性质	116
二、酰胺的化学性质	116
三、碳酸的酰胺	118
§ 8—3 其他含氮有机化合物	119
一、硝基化合物	119
二、腈和异腈	120
三、氰氨和胍	121
四、重氮盐和偶氮化合物	122
§ 8—4 有机化合物的颜色	124
一、颜色和光的关系	124
二、物质的颜色和其分子结构的关系	125
三、吸收光谱	126
第九章 含硫和含磷有机化合物	130
§ 9—1 含硫有机化合物	130
一、硫醇	130
二、磺酸	131
三、磺胺类药物	133
四、有机硫杀菌剂	134
§ 9—2 含磷有机化合物	135
一、磷及其衍生物	136
二、磷酸酯类化合物	137
三、硫代磷酸酯类化合物	138
四、二硫代磷酸酯类化合物	139
第十章 立体异构	141
§ 10—1 顺反异构	141
一、含碳碳双键化合物的顺反异构	141
二、脂环化合物的顺反异构	144
§ 10—2 旋光异构	144
一、旋光性的测定及其原理	145
二、旋光性与分子结构的关系	146
三、含不对称碳原子化合物的旋光异构	147
四、旋光异构体构型的表示方法	151
§ 10—3 构象	152
一、脂链化合物的构象	153
二、脂环化合物的构象	156
第十一章 杂环化合物和生物碱	160
§ 11—1 杂环化合物	160
一、杂环化合物概述	160
二、吡咯及其衍生物	160
三、吡啶及其衍生物	165

四、吡啶及其衍生物	166
五、苯并吡啶及其衍生物	167
六、嘧啶及其衍生物	169
七、嘌呤及其衍生物	170
§ 11—2 生物碱	171
一、生物碱概述	171
二、生物碱举例	172
第十二章 蒽类和甾体化合物	175
§ 12—1 蒽类化合物	175
一、单蒽	176
二、倍半蒽	178
三、二蒽	179
四、四蒽	180
§ 12—2 甾体化合物	182
一、甾体化合物的立体异构	182
二、甾醇类	184
三、甾体激素	186
第十三章 脂类	189
§ 13—1 油脂	189
一、油脂的存在、组成和结构	189
二、油脂的性质	192
§ 13—2 磷脂	196
一、卵磷脂	196
二、脑磷脂	197
三、神经磷脂	197
§ 13—3 蜡	200
第十四章 碳水化合物	202
§ 14—1 单糖	203
一、单糖的分类	203
二、单糖的立体异构	204
三、单糖的变旋现象和环状结构	205
四、单糖的性质	209
§ 14—2 单糖的衍生物	212
一、糖苷	212
二、单糖的磷酸酯	214
三、维生素C	215
§ 14—3 二糖	216
一、蔗糖	216
二、麦芽糖	217
三、纤维二糖	217
四、乳糖	217
五、海藻糖	218
§ 14—4 多糖	218

一、淀粉	219
二、糖元	221
三、纤维素	222
四、半纤维素	223
五、果胶质	224
六、琼脂	225
七、粘多糖	226
第十五章 氨基酸和蛋白质	230
§ 15—1 氨基酸	230
一、氨基酸的分类	231
二、氨基酸的物理性质	234
三、氨基酸的化学性质	235
§ 15—2 蛋白质	239
一、蛋白质的结构	240
二、蛋白质的理化性质	248
三、蛋白质的分类	255
第十六章 核酸	258
一、核酸的组成	258
二、核酸的结构	261
三、核酸的理化性质	266

第一章 绪 论

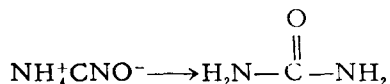
一、有机化合物和有机化学

有机化学是研究有机化合物的化学。但什么是有机化合物呢？人们对此是有一个认识过程的。

伟大领袖和导师毛主席指出：“人的认识，主要地依赖于物质的生产活动，逐渐地了解自然的现象、自然的性质、自然的规律性、人和自然的关系。”人类虽然远在古代就知道利用和加工各种天然有机物，如酿酒、制醋、制糖、造纸、天然染料的利用等，但当时并不理解这些过程的实质。以后，由于封建制度的影响，社会的生产发展缓慢，人们对有机化合物的认识也长期没有得到明显的进展，有机化学基本上停留在化学工艺的阶段。

到了十七世纪的后半期，随着被发现的有机物数目的增加，人们就把自然界中的物质，按照它们的来源分为三大类，即矿物物质、动物物质和植物物质。以后又把动物物质和植物物质统称为有机物质，而把矿物物质称为无机物质。在十八世纪末期，人们开始了纯有机化合物的提取工作，如由尿取得了尿素，由葡萄汁取得了酒石酸，由柠檬汁取得了柠檬酸，由酸牛奶取得了乳酸等。人们并对所取得的纯有机化合物进行了研究，分析了它们的成分。结果发现有机物质和无机物质在成分上是不同的，有机物质是由碳以及氢、氧、氮等少数几种元素组成的，而无机物质的成分几乎包含当时所已知的各种元素。同时也发现有机物质性质不稳定，容易分解，容易燃烧，并且在当时的条件下还不能用人工方法由无机物质合成等。有机化学发展到了这一地步就面临了一个新阶段，它要求一个理论来概括当时的各种发现。

事物的发展虽然总是遵循其本身固有的规律的，但人们对各种自然现象的解释，却常是受各自的世界观支配的。当时在生物学中正盛行着一种生命力学说，认为生命现象是由一种超自然的生命力所引起的。这种唯心的观点也对化学界发生了影响，当时著名的化学家柏尔蔡留斯 (Berzelius) 就是化学界生命力学说的代表。它首先引用了有机化学这一名称，他认为有机化学的研究对象就是在生命力影响下生成的物质。生命力是超自然的，在它的影响下生成的物质当然也是无法由人工合成的。这样也就在有机化学和无机化学间人为地设置了一道不可逾越的鸿沟。生命力学说使有机化学陷入了不可知论的泥坑，阻碍了有机化学的发展。但这种情况只能是暂时的，生产推动着科学的发展。1828年，浮勒 (Wöhler) 由加热氰酸铵制得了尿素，即从无机物合成了有机物。

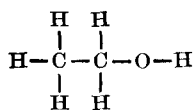


这一事实说明了有机物是可以不借助于所谓生命力而由无机物合成的。这一发现是对生命力学说的一大冲击，但斗争并没有结束。以后，由于许多有机物，包括脂肪、糖这样复杂的有机物都陆续由无机物合成出来了，生命力学说才逐渐被摒弃了。

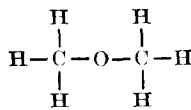
生命力学说虽然被推翻了，而有机化合物这一名称仍被保留并沿用到今天。不过有机化合物的涵义不同了，有机化合物指的是碳化合物或者更确切地说是碳氢化合物及其衍生物。有机化学就是研究碳化合物或碳氢化合物及其衍生物的化学。

我们知道，碳和其他元素一样是周期系的一员，它也服从化学的一些基本定律。有机化合物既可转化为无机化合物，它也可以从无机化合物合成出来，有机化合物和无机化合物有着同一性。但碳又有着不同于其他元素的独特性质，这从而就决定了有机化合物的特殊性，并使有机化学发展成了化学学科中的一个独立分支。

在有机化学的发展过程中，随着大量实验材料的积累，人们对有机化合物的认识就愈来愈深入。到了十九世纪中叶，克库勒 (Kekulé) 和古柏尔 (Couper) 提出了碳是四价和碳原子可以相互结合成碳链和碳环这两个基本原则，从而奠定了分子结构概念，这在有机化学理论上是一个重大的进展。不久，布特列洛夫 (Butlerov) 进一步提出了有机化合物化学结构和性质间的依存关系的概念。在这些工作的基础上，有机结构理论就逐步形成了。有机结构理论指出，每一个有机化合物都有一个特定的分子结构，化合物的性质就决定于其分子结构，即决定于分子中各种原子的种类和数目，以及彼此间的结合方式和连接顺序。分子是一个整体，它的各个组成原子是相互影响的，分子的性质不是其各个原子性质的简单总和，而是其分子结构作为整体的反映。例如乙醇和二甲醚，它们的分子式都是 C_2H_6O ，但它们分子中各原子的连接顺序却不同，因此它们是具有不同性质的二个化合物。



乙醇



二甲醚

由于有机化合物结构和性质间所存在着的依赖关系，因此，人们可以根据化合物的结构来了解 and 推论其性质，也可以从性质来推知其结构。有机结构理论概括了当时的有机化学知识，使其从感性认识上升为理性认识，使看来是各不相同的千百种有机化合物按其内部结构自然形成了体系。有机结构理论不但解释了当时已知的许多现象，并且预言了新事物，它指导着有机化学的发展。在这一过程中，有机结构理论也不断地得到充实和提高。有机结构理论成了有机化学的一个重要组成部分，是有机化学的基本理论。有机结构理论现在仍在发展中。

有机化合物最初是由动、植物得到的，但在今天，其来源已不再限于动、植物了。大量的具有各种性能的有机化合物已由人工方法合成出来，有机化合物的总数也已达几百万。在今天，有机化合物可以说已和生产及生活的各个部门都有着联系，有机化学也成了自然科学技术方面的一门重要的基础科学。

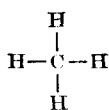
二、有机化合物在组成和结构上的特点

前面已经提到，有机化合物就是碳化合物或是碳氢化合物及其衍生物。但为什么碳及其他少数几种元素可以组成如此众多而又具有各种性能的有机化合物呢？

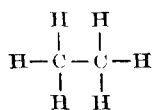
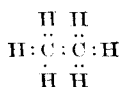
农林科学主要是以植物和动物为其研究对象的。就构成动、植物体的各种有机化合物来说，它们最重要的组成元素是碳、氢、氧、氮和硫、磷六种。现在我们就来分析一下这六种元素的特点。

碳是有机化合物中一个最基本的元素。碳在周期系中占有一个独特的位置，它处在第二周期第四主族中，位于典型金属和典型非金属间的等距离处。典型金属易于失去其价电子而成为正离子，典型非金属易于从其他原子获得电子而成为负离子，它们再通过静电引力而结合。这种由静电引力所引起的化学键叫离子键。无机化合物主要是离子化合物。而碳元素则不同，它的价电子数为4，这就使它既难于失去其4个价电子，又难于从外界获得4个电子以形成惰性气体的稳定电子层结构。碳是通过和其他原子间共用一对或一对以上的电子而相化合的。这种由共用电子对而引起的化学键叫做共价键。有机化合物主要是共价化合物。

例如在甲烷分子中，碳通过共用电子对分别和四个氢原子相结合。在乙烷分子中，碳除了通过共用电子对和氢结合外，还通过一对共用电子而互相结合。这种由共用一对电子而构成的键叫做单键。

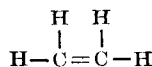
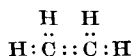


甲 烷

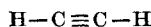
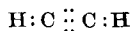


乙 烷

碳原子相互间或和其他原子间还可通过共用二对或三对电子相结合，这叫做双键和三键。例如在乙烯和乙炔的分子中，碳原子间就是通过双键和三键相连接的。

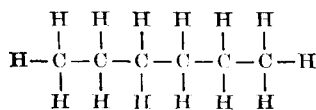


乙 烯

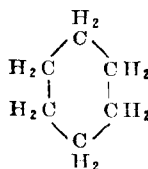


乙 炔

碳不仅易于形成共价键，并且它所形成的共价键亦很稳定。这是由于在第四主族中，碳的原子半径最小；在同族中，原子半径愈小，它所形成的共价键亦愈稳定。碳元素的这种形成稳定共价键的特性亦表现在它能自身相互结合而成很长的碳链上。碳原子还可以相互结合而成碳环，如：



己 烷



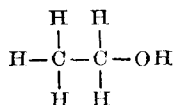
环己烷

碳元素的这种结合成碳链和碳环的能力在周期系中是很突出的，也正是这种能力就使碳原子构成了有机化合物分子的“骨架”。

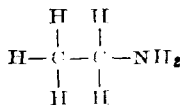
氢是有机化合物中的另一个基本元素。氢的原子序数为1，它核外只有一个电子。它通

过稳定的共价键和碳结合成了碳氢化合物。碳氢化合物是有机化合物的母体。

氧、氮是组成有机化合物的另二个重要元素；硫、磷次之。氮、氧在第二周期中紧随于碳之后，它们的价电子分别为5个和6个。磷、硫则在第五、第六主族中分别处于氮、氧的下面，它们的价电子也是5个和6个。这四个元素的原子序数都较小，即它们的原子半径都较小，因此，它们都能在不同程度上形成稳定的共价键。这四个元素也都可以形成双键或三键。它们在有机化合物的分子中通过共价键和碳原子相连接，从而形成了碳氢化合物的衍生物。例如：



乙醇



乙胺

综合以上的讨论，有机化合物在结构上的基本特点可以概括为以碳为基础的共价化合物。在有机化合物的分子中，碳原子既可以组成不同碳架，又可通过不同的共价键与其他的原子相连接，从而形成多种多样的具有不同性质的化合物。

三、共价键的本质

有机化合物既然主要都是共价化合物，因此进一步来讨论共价键的本质是有着重要意义的。

(一) 原子的核外电子 近代物理学的研究指出，原子的核外电子不是沿着固定的轨道绕原子核而转动的。这是由于电子是高速运动着的质量很小的质点，它的运动不服从经典的力学规律。电子的运动具有粒子和波动的双重性，人们不能同时精确地测定某一瞬间电子所在的位置和运动速度，人们所能知道的只是电子在核外某一空间区域出现的几率。虽然在理论上电子可以在离原子核很远的地方出现，但是实际上离原子核稍远，电子出现的几率就很微小。因此可以用界面来划出一个区域，电子主要就在这一区域内出现。这一区域叫做原子轨道。图1—1中表示的就是氢的1s轨道。核外电子的运动也可用电子云来描述。由于电子的运动十分迅速，即使在很短的时间内，它在核外某一空间区域出现的几率仍然很大，其结果犹如在核外蒙上一层带负电的“云”，一般就叫做电子云。电子愈常出现的地方，电子云的密度就愈大。

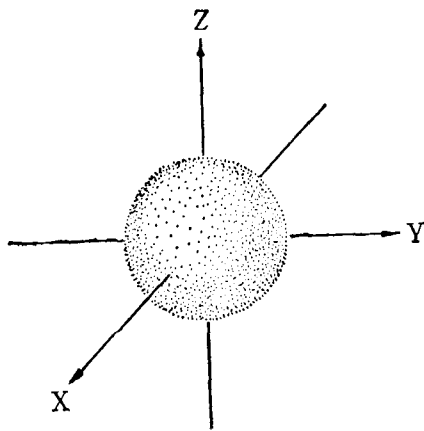


图1—1 氢的1s轨道

原子的核外电子是分层排布的，它们处在不同的能级中。同一层中的电子所处的能级还有不同，因此每层又可划分为亚层。这些亚层常用s、p、d、f等字母来表示。处于各亚层中的电子分别称为s电子、p电子等。组成有机化合物的元素主要在第二周期中，因此形成

共价键时涉及到的主要是 s 电子和 p 电子。s 电子和 p 电子在原子中出现的空间区域是不同的，即轨道的形状是不同的。

s 轨道呈球形，完全对称地分布在原子核的周围，它的切面是一个圆，它没有方向性。p 轨道是以核为中心伸展成哑铃状，它的切面呈“8”字形。p 电子有三个轨道；由于相互排斥，三个 p 轨道的长轴在空间互相垂直，因此 p 轨道具有方向性（图 1—2）。

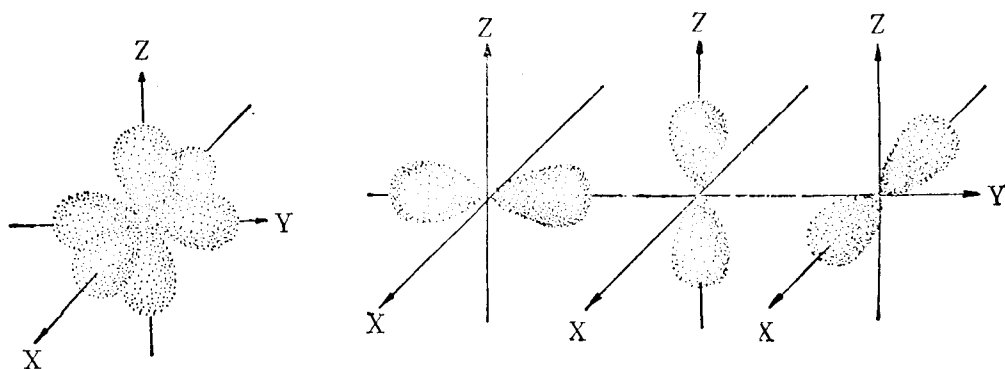
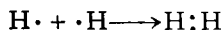


图 1—2 碳原子的 2p 轨道

（二）共价键的形成 共价键是通过成键原子间的共用电子对来形成的。但电子是在不断地运动着的，我们怎样来理解电子对的共用呢？

现在我们就以氢分子为例来讨论共价键的形成。氢原子具有一个 1s 电子，在氢分子中，氢原子间是通过共用一对电子相结合的。



在形成氢分子的过程中，当两个氢原子相互接近而未成键时，体系的能量等于两个氢原子的能量。但当它们更进一步接近时，每一氢原子核即开始吸引另一氢原子的电子，这就使两个氢原子继续接近直到吸力为核间的斥力所平衡为止。这时体系的能量最低。

氢分子的形成也可处理为当两个氢原子相互接近时，它们的 s 轨道就相互组成了一个分子轨道。原子轨道是单中心的，电子在一个原子核周围运动；而分子轨道则是多中心的，电子在整个分子中运动。例如在氢分子轨道中，容纳有两个自旋方向相反的电子，它们是自由地运动于两核的周围（在基态时，两个电子都在成键轨道中）。分子轨道也可以用界面来表示，氢分子轨道呈橄榄形（图 1—3）。

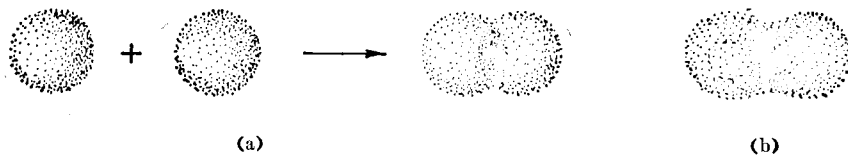


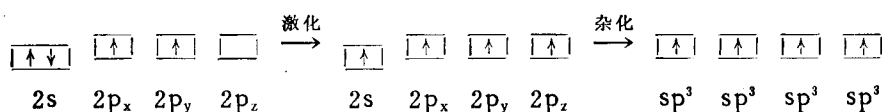
图 1—3 氢分子的形成
(a) s 轨道的交叠 (b) 氢的分子轨道

在氢分子中，电子的运动范围扩大了，两核间的电子云密度增强了，因此分子轨道的形成导致了能量的降低。在形成分子时，原子轨道交盖的程度愈大，放出的能量愈多，所形成的键亦愈稳定。因此在分子中，成键原子间的原子轨道总是趋向于实现最大程度的交盖。

(三) 碳原子的杂化轨道 碳原子核外共有六个电子，其正常状态为 $1s^2, 2s^2, 2p^2$ 。在这六个电子中， $2s^2, 2p^2$ 为价电子。

在碳原子的价电子中，只有二个是未配对的，这相当于能形成二个共价键。但在有机化合物中，碳是四价。这似乎是矛盾的。这表面上的矛盾可以通过电子云的杂化概念来得到解释。

在碳原子中， $2s$ 和 $2p$ 电子属于同一能级中的不同亚层，它们的能量相差不大，同时在 $2p$ 状态中还有一个空轨道，因此 $2s$ 电子中的一个电子容易被激发而转移到空轨道中去。这样碳原子就有了四个未配对电子，即 1 个 s 电子和 3 个 p 电子。这种情况可以用下图来表示，其中的方框表示原子轨道，箭头表示电子及其自旋方向。



这四个电子还会相互作用而发生杂化，即四个原子轨道混杂并形成四个能量完全相同的杂化轨道。这是由 1 个 s 电子和 3 个 p 电子所形成的杂化轨道，故称为 sp^3 杂化轨道。 sp^3 杂化轨道既不是球形，也不是哑铃形，它是梨形的（图 1—4）。

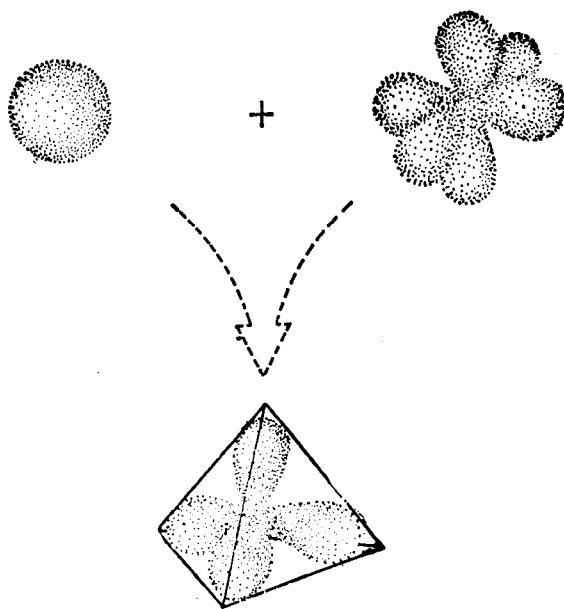


图 1—4 sp^3 杂化轨道

sp^3 杂化轨道的特点是它的主要部分沿着对称轴而向原子核的一方伸展,这就使 sp^3 杂化轨道在成键时更加有利于实现最大程度的交盖。在杂化过程中, s 电子的激发需要能量,但当 sp^3 杂化轨道形成后,碳可以由形成 2 个共价键变为形成 4 个共价键。形成共价键时会释放出能量,据计算,形成 2 个新键时所释放的能量除供给激发所需外还有余,因此进行杂化从能量的角度来说是有利的。

碳原子的 4 个 sp^3 杂化轨道,由于互相排斥,是均衡地分布在空间的,它们的对称轴间成 109.5° 的夹角。

在上面的讨论中,我们把杂化轨道的形成分为电子的激发和轨道的杂化二步。这只是为了说明的方便起见而人为划分的,它们实质上是不可分的。

在甲烷分子中,碳原子是通过 sp^3 轨道和氢原子的 s 轨道交盖而形成碳氢键;在乙烷分子中,除碳氢键外,碳原子相互间还通过 sp^3 轨道的交盖而形成碳碳键(图 1-5)。



图 1-5 σ 键的形成
(a) 碳氢键 (b) 碳碳键

碳氢键和碳碳键虽然是由不同状态的轨道交盖而形成的,但它们有着一个共同的特点,即它们都是沿着对称轴的方向实现最大程度的交盖。这种键叫做 σ 键。构成 σ 键的电子叫做 σ 电子。以 σ 键连接的两个原子可以绕键轴而转动,因为转动并不影响轨道的交盖程度。 σ 键是有机化合物分子中的基本键型的一种。

碳原子除 sp^3 杂化轨道外,还有 sp^2 和 sp 杂化轨道。后两者是由一个 s 电子和两个 p 电子及一个 s 电子和一个 p 电子组成的。 sp^2 和 sp 杂化轨道将在第二章中讨论。

四、共价键的属性

有机化合物的分子是由其各个组成原子通过一定的价键连接而成的。而有机化合物的反应性能亦和其分子中所存在的各个价键的本质有关。因此,共价键的属性的讨论对我们认识有机化合物的分子结构及其性质有着重要的意义。

(一) 键长 键合原子的核间总保持着一定的距离,这一距离称为键长。这是由于形成共价键时,键合原子的原子轨道虽总是趋向于实现最大程度的交盖,但事实上两成键原子只能接近到某种程度,过于接近,由于核间斥力的增加,体系又变得不稳定起来。键长的单位用 $\text{\AA}$ 表示。

共价键的键长既决定于键合原子的种类,也常受分子中相邻部分的影响而改变。如同样是碳卤键, $\text{C}-\text{Cl}$ 的键长为 $1.77\text{\AA}$,而 $\text{C}-\text{Br}$ 的键长为 $1.91\text{\AA}$;在 CH_3Cl 中 $\text{C}-\text{Cl}$ 键的键长为 $1.77\text{\AA}$,而在 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 中 $\text{C}-\text{Cl}$ 的键长为 $1.69\text{\AA}$ 。

表 1—1 一些共价键的键长

键	键长 (Å)	键	键长 (Å)
C—H	1.09	C—Cl	1.77
C—C	1.54	O—H	0.96
C=C	1.34	C—N	1.47
C≡C	1.21	C=O	1.21
C—O	1.43		

(二) 键能 共价键形成时, 体系释放能量; 反之, 共价键断裂时则吸收能量。双原子分子的键能即等于在气态时使分子离解成原子时所需的能量。例如使一摩尔氢分子离解为两摩尔氢原子时需要103.4千卡的能量, 因此H—H键的键能即为103.4千卡/摩尔。对多原子分子来说, 每一个键的键能则是根据分子中所有键的键能的总和计算出来的平均值。例如使甲烷离解为一个碳原子和四个氢原子共需397.1千卡/摩尔的能量, 因此C—H键的键能即为99.3千卡/摩尔。键能的大小反映了键的稳定性。

表 1—2 一些共价键的键能

键	键能(千卡/摩尔)
C—H	99.3
C—C	83.6
C=C	146.4
C≡C	199.8
C—O	85
C—Cl	80

(三) 键的极性和极化性 在氢分子中, 两个键合原子是等同的, 因此电子云均等地分布于两个原子间, 这样的键没有极性。在氯甲烷的分子中, 由于碳和氯电负性的不同, 所以键中电子云的分布偏向氯, 这就使氯呈一定的负电性, 使碳呈一定的正电性。C—Cl键为一极性键, 碳带有部分正电性(δ^+), 氯带有部分负电性(δ^-)。有机化学中常用一直箭头来表示键中电子云的偏移。



共价键的极性决定于键合原子电负性的大小, 键的这种极性是永久性的。

无论是极性键还是非极性键, 共价键中电子云的分布还会由外界电场的影响而发生改变, 其结果是键的极化状态发生改变。但这种改变是暂时性的, 只是在外界电场的影响下才表现出来, 当外界电场移去后, 键的极化状态又恢复原状。键起这种暂时性变化的能力叫做极化性。

键的极性和极化性对分子的反应性能有着重要的影响。