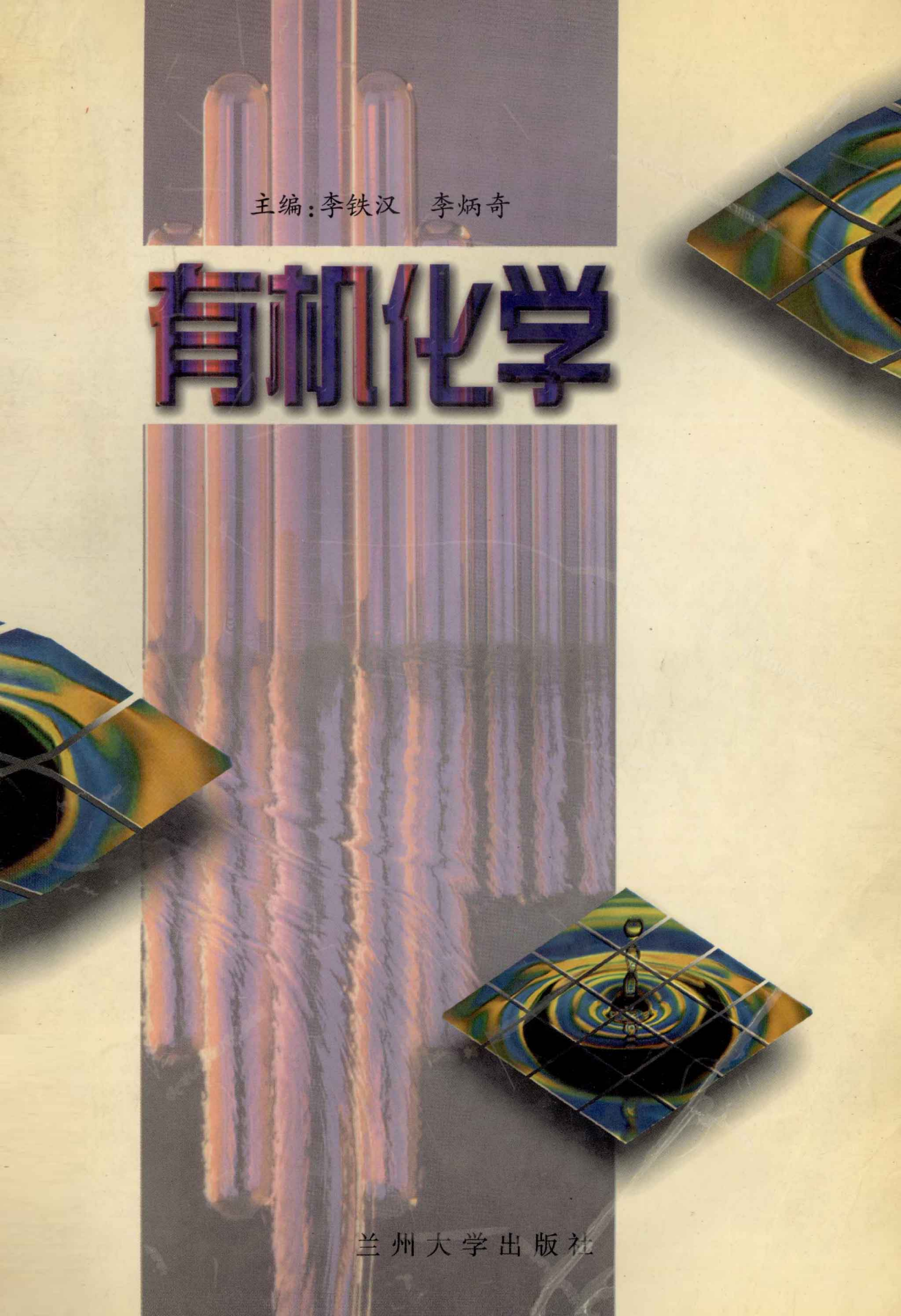




主编:李铁汉 李炳奇

有机化学

兰州大学出版社

有机化学

主编 李铁汉 李炳奇

编者 (以姓氏笔画为序)

文奋武 赵永金 高旭红

黄梓平 魏登帮

兰州大学出版社

有机化学

李铁汉 李炳奇 主编

兰州大学出版社出版发行

兰州市天水路 308 号 电话:8617156 邮编:730000

E-mail:press@lzu.edu.cn

<http://www.lzu.edu.cn/press/index.htm>

兰州大学出版社激光照排中心排版

甘肃新视野文化发展有限公司印刷

开本:787×1092 毫米 1/16 印张:23.75

1999 年 8 月第 1 版 1999 年 8 月第 1 次印刷
字数:570 千字 印数:1—3500 册

ISBN7-311-01554-5/O·141 定价:28.00 元

前 言

有机化学是高等农业院校一门重要的基础理论课。为适应教育事业的发展,我们根据全国高等农业院校《有机化学教学大纲》和 1995 年农业高校杭州会议精神编写了这本教材。

在编写中,我们力求对有机化学基本理论和基础知识做全面的阐述。在保持有机化学学科系统性、逻辑性与完整性的同时,努力联系农业科学的实际需要和发展,介绍了生命过程中产生的重要有机化合物,尽力做到叙述深入浅出,文字通俗易懂,内容既有可读性,又有参考性,便于自学。

本书在内容编排方面,以现代价键理论为主,辅以分子轨道理论,来阐明各类有机化合物的结构与性质、主要反应历程与立体化学问题,对共振论的理论要点做了简单介绍;也适当地介绍了波谱学的基本内容。

本书可供高等农林、水产院校各专业本科有机化学教学(学时在 55~75 之间)使用,也可供各专业专科有机化学教学(学时在 45~60 之间)和成人教育各专业有机化学教学使用。为便于自学和复习,在各章、节适当插入了一些问题,各章后又附有习题供学生练习、参考。

本书由李铁汉、李炳奇共同主编。参加编写的有(以章为序)李铁汉(第一、二、三和十三章,甘肃农业大学)、文奋武(第四、十五章,甘肃农业大学)、李炳奇(第五、十二、十四章,新疆石河子大学)、魏登帮(第六、七章,青海大学)、赵永金(第八、九章,新疆石河子大学)、黄梓平(第十、十一章,青海大学)、高旭红(第十六章,新疆石河子大学)。全书内容经主编统一修改、整理后,由文奋武教授审阅定稿。由于编者水平所限,书中的疏漏之处希望读者能提出宝贵意见,以便进一步修改。

在本书编写出版过程中,得到了甘肃农业大学、新疆石河子大学、青海大学主管领导的鼓励、支持和帮助,顺致谢意。

编 者

1999 年 7 月

目 录

第一章 绪 论..... (1)	二、氧化反应..... (32)
§ 1—1 有机化学研究的对象..... (1)	三、裂化反应..... (33)
一、有机化合物和有机化学..... (1)	§ 2—6 自然界的烷烃..... (33)
二、有机化合物的特性..... (2)	习题二..... (33)
§ 1—2 有机化合物的结构..... (2)	第三章 不饱和脂肪烃..... (35)
一、化学结构和化学键..... (2)	I 烯烃
二、共价键..... (3)	§ 3—1 烯烃的同系列、通式、结构及
三、共价键的属性..... (8)	同分异构..... (35)
§ 1—3 有机化合物的分类..... (10)	一、烯烃的同系列、通式..... (35)
一、按碳架分类..... (10)	二、烯烃的结构..... (35)
二、按官能团分类..... (11)	三、烯烃的同分异构..... (37)
§ 1—4 研究有机化合物的一般步骤..... (12)	§ 3—2 烯烃的命名法..... (38)
§ 1—5 酸和碱..... (14)	一、衍生物命名法..... (38)
一、布朗斯特—劳尔酸碱——质子酸碱..... (14)	二、系统命名法..... (38)
二、路易斯酸碱..... (14)	三、顺反异构体的命名..... (39)
§ 1—6 有机化学与农林科学的关系..... (15)	§ 3—3 烯烃的物理性质..... (40)
习题一..... (15)	§ 3—4 烯烃的化学性质..... (41)
第二章 烷 烃..... (17)	一、双键的加成反应..... (41)
§ 2—1 烷烃的通式和同分异构..... (17)	二、氧化反应..... (46)
§ 2—2 烷烃的命名法..... (19)	三、聚合反应..... (47)
一、烷基的概念..... (19)	四、 α -氢原子的卤代反应..... (47)
二、命名法..... (21)	§ 3—5 马尔可夫尼可夫规则的解釋
§ 2—3 烷烃的结构..... (23)	和诱导效应..... (48)
一、碳原子的 sp^3 杂化轨道和 σ 键..... (23)	一、马尔可夫尼可夫规则的解釋..... (48)
二、烷烃的构象..... (24)	二、诱导效应..... (49)
§ 2—4 烷烃的物理性质..... (27)	II 炔烃
一、沸点..... (27)	§ 3—6 炔烃的同分异构、命名和
二、熔点..... (28)	结构..... (50)
三、密度..... (28)	一、炔烃的同分异构和命名..... (50)
四、溶解度..... (28)	二、炔烃的结构..... (50)
五、折光率..... (29)	§ 3—7 炔烃的物理性质..... (52)
§ 2—5 烷烃的化学性质..... (29)	§ 3—8 炔烃的化学性质..... (53)
一、氯化反应..... (29)	一、加成反应..... (53)
	二、氧化反应..... (54)
	三、炔化物的生成..... (54)
	III 二烯烃

§ 3—9 二烯烃的分类和命名	(55)	三、共振论及其对苯分子结构的解释	(84)
一、二烯烃的分类	(55)	§ 4—10 单环芳香烃的物理性质	(86)
二、二烯烃的命名	(56)	§ 4—11 单环芳香烃的化学性质	(86)
§ 3—10 1,3—丁二烯的结构与共轭效应	(56)	一、取代反应	(86)
一、1,3—丁二烯的结构	(56)	二、苯环上亲电取代反应的历程	(89)
二、共轭体系与共轭效应	(57)	三、加成反应	(90)
§ 3—11 1,3—丁二烯的化学性质	(59)	四、氧化反应	(90)
一、1,4—加成作用	(59)	§ 4—12 苯环上取代反应的定位规则	(91)
二、双烯合成反应(Diels—Alder 反应)	(60)	一、两类定位基	(91)
§ 3—12 重要的不饱和烃举例	(61)	二、定位规则的理论解释	(91)
习题三	(62)	三、二元取代苯的定位规则	(92)
第四章 环烃	(65)	§ 4—13 重要的芳烃举例	(93)
I 脂环烃		§ 4—14 稠环芳香烃	(94)
§ 4—1 脂环烃的分类和命名	(65)	一、萘	(94)
一、脂环烃的分类	(65)	二、蒽和菲	(95)
二、脂环烃的命名	(66)	三、其他稠环芳烃	(96)
§ 4—2 环烷烃的化学性质	(67)	§ 4—15 非苯芳烃和休克尔规则	(96)
一、加成反应	(67)	习题四	(97)
二、取代反应	(68)	第五章 卤代烃	(100)
三、氧化反应	(68)	§ 5—1 卤代烃的分类、命名和异构	(100)
§ 4—3 环的结构与稳定性	(69)	一、分类	(100)
§ 4—4 脂环化合物的立体异构	(71)	二、命名	(100)
一、环己烷及其衍生物的构象	(71)	三、同分异构现象	(101)
二、脂环化合物的顺反异构	(72)	§ 5—2 卤代烃的制法	(102)
§ 4—5 脂环烃及其衍生物举例	(73)	一、由烃制备	(102)
II 萜类和甾族化合物		二、由醇制备	(102)
§ 4—6 萜类化合物的概述	(74)	§ 5—3 卤代烃的物理性质	(103)
§ 4—7 甾族化合物的概述	(77)	§ 5—4 卤代烃的化学性质	(104)
一、甾醇	(78)	一、取代反应	(104)
二、动物激素类甾体化合物	(78)	二、亲核取代(S _N)反应的历程	(105)
III 芳烃		三、消除(E)反应	(107)
§ 4—8 单环芳烃的同分异构和命名	(80)	四、与金属的反应	(109)
一、同分异构	(80)	§ 5—5 卤代烯烃中卤原子的活泼性	(110)
二、命名	(81)	一、卤代烯烃的分类	(110)
§ 4—9 苯的结构	(82)		
一、价键理论	(83)		
二、分子轨道理论	(83)		

二、卤代烯烃中卤原子的活泼性	(110)	§ 6—10 硫醚概述	(141)
§ 5—6 重要卤代烃举例	(111)	习题六	(142)
习题五	(112)	第七章 醛酮醌	(144)
第六章 醇酚醚	(114)	§ 7—1 醛酮的结构和命名	(144)
§ 6—1 醇的结构、分类、同分异构		一、结构	(144)
和命名	(114)	二、命名	(145)
一、醇的结构	(114)	§ 7—2 醛酮的制法	(146)
二、醇的分类	(114)	一、醇的氧化和脱氢	(146)
三、醇的命名和同分异构	(115)	二、烯烃的氧化	(147)
§ 6—2 醇的制法	(116)	三、炔烃与水的加成	(147)
一、烯烃加水	(116)	§ 7—3 醛酮的物理性质	(147)
二、卤代烃水解法	(116)	§ 7—4 醛酮的化学性质	(148)
三、羰基化合物和格氏试剂反应	(116)	一、羰基上的加成反应	(148)
三、硼氢化反应	(117)	二、 α -氢的反应	(152)
§ 6—3 醇的性质	(117)	三、氧化和还原	(155)
一、醇的物理性质	(117)	四、 α 、 β -不饱和羰基化合物的加成	(157)
二、醇的化学性质	(118)	§ 7—5 重要的醛酮举例	(158)
§ 6—4 二元醇概述	(122)	§ 7—6 醌的概述	(160)
一、二元醇的制法	(122)	§ 7—7 醌的化学性质	(161)
二、二元醇的化学性质	(122)	一、羰基的加成	(161)
§ 6—4 重要的醇举例	(123)	二、双键的加成	(161)
§ 6—6 硫醇概述	(125)	三、1,4-加成作用	(161)
一、硫醇的结构	(125)	四、还原	(161)
二、硫醇的化学性质	(126)	§ 7—8 重要的醌举例	(162)
§ 6—7 酚	(127)	习题七	(163)
一、酚的结构	(127)	第八章 羧酸及其衍生物	(165)
二、酚的命名	(127)	§ 8—1 羧酸的结构、分类和命名	(165)
三、酚的物理性质	(128)	一、结构	(165)
四、酚的化学性质	(129)	二、分类	(166)
五、重要的酚举例	(133)	三、命名	(166)
§ 6—8 硫酚概述	(134)	§ 8—2 羧酸的制法	(167)
一、硫酚的物理性质	(135)	一、烃的氧化法	(167)
二、硫酚的化学性质	(135)	二、腈的水解	(168)
§ 6—9 醚	(135)	三、格氏试剂制备	(168)
一、醚的结构和命名	(135)	四、伯醇或醛的氧化	(168)
二、醚的制法	(137)	§ 8—3 羧酸的物理性质	(168)
三、醚的物理性质	(138)	§ 8—4 羧酸的化学性质	(169)
四、醚的化学性质	(139)	一、酸性	(169)
五、冠醚	(140)	二、羧酸衍生物的生成	(171)
六、重要的醚举例	(140)		

三、还原反应	(173)	旋光异构	(213)
四、脱羧反应	(173)	§ 10—5 外消旋体的拆分	(214)
五、卤代反应	(174)	一、化学分离法	(215)
§ 8—5 重要羧酸举例	(176)	二、生物分离法	(215)
§ 8—6 羧酸衍生物	(178)	三、晶体结晶法	(215)
一、酰卤	(178)	§ 10—6 外消旋化、构型转化和亲核	
二、酸酐	(180)	取代反应的立体化学 ..	(216)
三、酯	(181)	一、外消旋化	(216)
四、酰胺	(184)	二、构型转化——瓦尔登转化	(216)
五、碳酸的酰胺	(187)	三、亲核取代反应的立体化学	(217)
习题八	(190)	习题十	(218)
第九章 取代酸	(193)	第十一章 含氮化合物	(220)
§ 9—1 卤代酸概述	(193)	§ 11—1 硝基化合物	(220)
一、卤代酸的命名	(193)	一、分类、结构和命名	(220)
二、卤代酸的化学性质	(193)	二、硝基化合物的物理性质	(221)
§ 9—2 羧基酸概述	(194)	三、硝基化合物的化学性质	(221)
一、羧基酸的分类和命名	(194)	§ 11—2 胺	(223)
二、羧基酸的化学性质	(195)	一、胺的分类和命名	(223)
§ 9—3 羰基酸	(197)	二、胺的制备	(225)
一、羰基酸的分类和命名	(197)	三、胺的物理性质	(226)
二、乙酰乙酸乙酯的化学性质		四、胺的化学性质	(227)
及互变异构	(197)	五、季胺盐和季铵碱	(233)
§ 9—4 重要取代酸举例	(199)	§ 11—3 重氮和偶氮化合物	(234)
习题九	(202)	一、芳香族重氮盐和偶氮化合物 ..	(235)
第十章 旋光异构	(204)	二、偶氮化合物举例	(237)
§ 10—1 物质的旋光性	(204)	§ 11—4 有机化合物颜色和结构的	
一、偏振光和旋光性	(204)	关系	(238)
二、旋光度和比旋光度	(205)	一、有机化合物分子中共轭体系的增	
§ 10—2 物质的旋光性与结构的关系		长导致物质的颜色加深	(239)
.....	(206)	二、在有机化合物的共轭体系中引入生	
一、分子的手性和对称因素	(206)	色基或助色基可引起颜色的加深	
二、手性碳原子	(207)		(240)
§ 10—3 具有一个手性碳原子化合		三、有机化合物的离子化对颜色产生	
物的旋光异构	(209)	影响	(240)
一、对映异构体及其表示	(209)	习题十一	(241)
二、构型标记法	(211)	第十二章 杂环化合物和生物碱	
§ 10—4 具有两个手性碳原子化合			(243)
物的旋光异构	(212)	§ 12—1 杂环化合物的分类和命名	
一、含两个不相同手性碳原子化合物的			(243)
旋光异构	(212)	§ 12—2 杂环的结构和芳香性 ..	(246)
二、含两个相同手性碳原子化合物的		一、杂环的芳香性	(246)

二、富电子芳杂环和贫电子芳杂环	(247)	六、颜色反应	(285)
§ 12—3 杂环化合物的化学性质	(247)	§ 14—4 糖酯和糖苷	(287)
一、亲电取代	(247)	一、糖酯	(287)
二、酸性	(250)	二、糖苷	(287)
三、氧化反应	(250)	§ 14—5 重要单糖及单糖衍生物	
四、还原反应	(251)	举例	(288)
§ 12—4 重要杂环化合物举例	(251)	§ 14—6 二糖	(291)
§ 12—5 生物碱	(257)	一、二糖概述	(291)
一、生物碱概述	(257)	二、还原性二糖	(291)
二、重要生物碱举例	(258)	三、非还原性二糖	(292)
习题十二	(259)	§ 14—7 多糖	(294)
第十三章 脂类化合物	(261)	一、淀粉和糖元	(294)
§ 13—1 油脂	(261)	二、纤维素	(297)
一、油脂的存在、组成和结构	(261)	三、其它多糖及杂多糖举例	(298)
二、油脂的物理性质	(264)	习题十四	(299)
三、油脂的化学性质	(264)	第十五章 蛋白质与核酸	(302)
§ 13—2 肥皂和合成表面活性剂	(267)	§ 15—1 氨基酸	(302)
一、肥皂	(267)	一、氨基酸的结构、分类和名称	(302)
二、合成表面活性剂	(267)	二、氨基酸的物理性质	(306)
§ 13—3 蜡	(268)	三、氨基酸的化学性质	(308)
§ 13—4 磷酸酯	(269)	§ 15—2 多肽	(312)
一、含磷化合物的概述	(269)	一、多肽的主要键型和命名	(312)
二、磷脂	(270)	二、肽链氨基酸排列顺序测定与多肽合成	(313)
三、有机磷杀虫剂举例	(273)	三、多肽的物理、化学性质	(316)
习题十三	(274)	四、重要的多肽	(317)
第十四章 碳水化合物	(275)	§ 15—3 蛋白质	(318)
§ 14—1 碳水化合物概述	(275)	一、蛋白质的元素组成	(318)
§ 14—2 单糖的结构	(275)	二、蛋白质的结构	(318)
一、单糖的构型	(276)	三、蛋白质的性质	(324)
二、单糖的变旋现象和环状结构	(278)	四、蛋白质的分类	(328)
三、哈伍斯(Haworth)透视式	(279)	§ 15—4 核酸	(329)
四、单糖的构象	(281)	一、核酸的组成和结构	(330)
§ 14—3 单糖的化学性质	(282)	二、核酸的性质	(339)
一、异构化反应	(282)	习题十五	(340)
二、氧化反应	(283)	第十六章 波谱及其在有机化学中的应用	(342)
三、还原反应	(284)	§ 16—1 吸收光谱的概述	(342)
四、成脎反应	(284)	一、选择吸收的测定及表示方法	(343)
五、酯化和成苷反应	(285)	二、吸收的选择性和粒子运动	(344)
		§ 16—2 紫外吸收光谱(UV)	(345)

一、电子跃迁	(345)	一、核磁共振	(357)
二、最大吸收峰	(346)	二、化学位移	(358)
三、基本吸收带和向红位移	(346)	三、自旋偶合和自旋裂分	(360)
四、紫外光谱的应用举例	(349)	三、核磁共振谱应用举例	(361)
§ 16—3 红外吸收光谱(IR)	(350)	§ 16—5 质谱概述	(362)
一、原子振动	(350)	一、基本原理简介	(362)
二、特征吸收峰	(351)	二、质谱图简介	(363)
三、红外光谱图	(354)	三、质谱在有机化学中的应用	(364)
四、红外光谱的应用举例	(355)	习题十六	(365)
§ 16—4 核磁共振谱(NMR)	(357)	主要参考文献	(366)

第一章 绪 论

§ 1-1 有机化学研究的对象

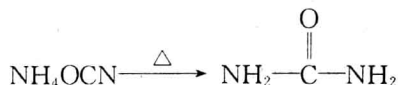
一、有机化合物和有机化学

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?要回答这个问题,就必须知道有机化学的发展史。

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,但当时没有对这些化合物加以系统研究,并不理解这些过程的实质。

到了 17 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 18 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有已知的各种元素。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步又面临了一个新阶段,它要求用一种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,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。当时在生物学界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,当时著名的化学家贝齐里乌斯(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潭,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,武勒(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。直到 19 世纪中叶,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。

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。只是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。

二、有机化合物的特性

有机化合物基本上都是共价化合物,这就使它与主要是离子化合物的无机化合物具有不同的特性。有机化合物的特性主要表现在下列几方面:

1. **种类繁多、分子组成复杂** 组成有机化合物的元素不多,主要是碳、氢,其次是氧、氮、卤素等。但是有机物的种类繁多、数量庞大。目前已知无机物只有数十万种,而有机物却有 500 余万种之多。很多有机物在组成上与无机物相比要复杂得多。

2. **容易燃烧** 大多数有机化合物都可以燃烧,结果生成二氧化碳和水等。这是由于有机化合物分子中的碳比二氧化碳中的碳处于较低的氧化态中,所以能进一步氧化成二氧化碳。

3. **熔点较低** 有机化合物的挥发性较大,通常都是气体、液体或低熔点的固体物质。对固态有机化合物来说,大多数的熔点在 400℃ 以下。这是由于共价化合物分子间的作用力要比离子间的静电引力弱得多的缘故。

4. **难溶于水** 有机化合物大多数难溶于水,而易溶于有机溶剂,这是由于有机化合物的分子结构与有机溶剂更为相似。

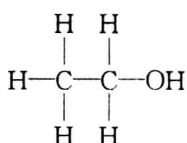
5. **反应速度慢且副反应多** 有机化合物的反应一般进行得比较慢,通常需要加热、催化剂等条件;反应的产物也比较复杂,除一种主产物外,还常有副产物。这是由于有机化合物的反应是分子间的反应,它涉及到分子中原有共价键的断裂和新的共价键的形成,这往往需要一定的条件和一定的过程。同时,一个有机化合物分子往往具有多个反应中心,其反应产物也就比较复杂。

§ 1-2 有机化合物的结构

有机化合物虽然早被人们加以利用,但有机化学发展成为一门系统的科学则是在有机化学结构理论建立以后才完成的。有机化学结构理论是在生产发展的基础上,由于生产发展的需要,也由于科学实验资料的不断积累,在 19 世纪后期才逐渐总结和建立起来的。

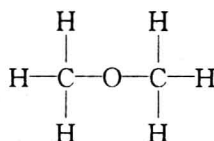
一、化学结构和化学键

化学结构是指分子中原子相互结合的顺序和方式。结构理论认为分子是由原子组成的,但不是原子的杂乱堆积,而是各原子依照着一定的分布顺序,相互影响、相互作用而结合起来的整体,这种分布顺序和相互关系就叫“化学结构”。由于这种相互影响和作用的结果,分子的性质不仅决定于组成元素的性质和数量,而且也决定于分子的化学结构。如乙醇和二甲醚虽然组成相同,分子式都是 C_2H_6O ,但化学结构不同,因此性质各异,是两种不同的化合物。



b. p. 78.3°C, 密度 0.789g/cm³

乙醇



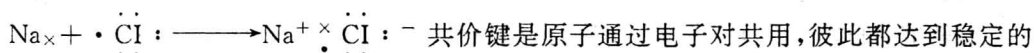
b. p. -24.9°C, 密度 0.661g/cm³

二甲醚

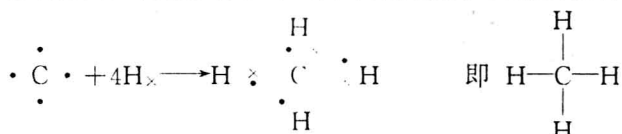
因此根据化合物性质可以推断化合物的结构,也可以根据化合物的结构预测化合物的性质,这就为有机化学研究打下了理论基础。

但是原子在分子中怎么结合呢?通过什么力量而相互结合呢?1916年由柯塞尔(W. Kossel)和路易斯(G. N. Lewis)提出了两种化学键的概念——离子键和共价键。原子在结合成键的过程中都有一种趋势,使自己的外层电子(价电子)达到如同惰性气体那样的、充满8电子(或2电子)的稳定的电子层结构。根据成键时原子达到稳定电子层结构的方式不同,化学键主要分为离子键和共价键。

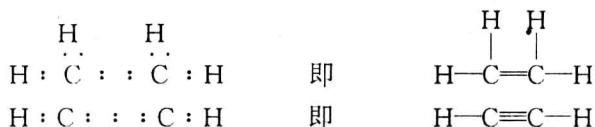
离子键是原子通过电子转移,达到稳定的电子层结构而形成离子,由于静电吸引而成的键。如:



共价键是原子通过电子对共用,彼此都达到稳定的电子层结构,同时共用电子对与两个成键原子核相互吸引而成的键。如



两个原子间共用两对或三对电子,就生成双键或三键。如:



由此可见,上面用来表示键的每一条短线表示成键的共用电子对,在有机化学中是价键的表示符号。

共价键是有机化合物典型的重要的化学键,在有机化学中主要研究的是共价键。

问题 1-1 写出下列化合物的电子式。



二、共价键

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。

1. 原子轨道

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。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。波函数 ψ 是空间坐标 x, y, z 的函数,在取主量子数 n 、角量子数 l 、磁量子数 m 为运动参数时,可以给 ψ 绘出它在三维空间里的图形。有机化学中常见的 s 轨道和 p 轨道如图 1-1 所示。

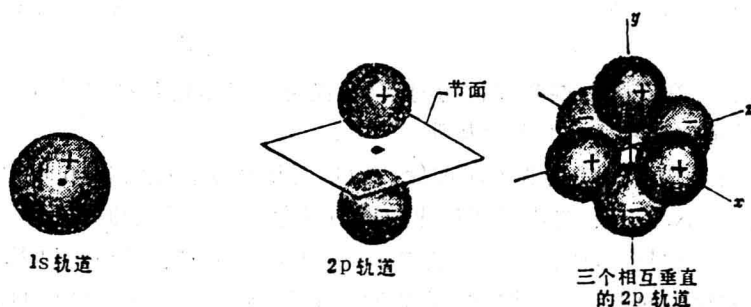


图 1-1 $1s$ 和 $2p$ 轨道的角度分布图

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,由于互相排斥,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。其中的正负号是解波函数的结果,是代数符号,与电荷无关。从物理意义上正负号只代表位相的不同,就像位相对波的性质一样,位相对波函数的性质也是重要的。同样,如同一般表示的驻波存在着节点一样,哑铃两球中间的平面表示节面,在节面上 $\psi=0$ 。

核外电子的运动也可用电子云来描述。由于电子的运动具有粒子和波动的双重性,所以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。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,它与 ψ^2 成正比,用 ψ^2 作出的图形和原子轨道的图形是相似的、一致的。但稍“瘦”一些,且无正负号之分。

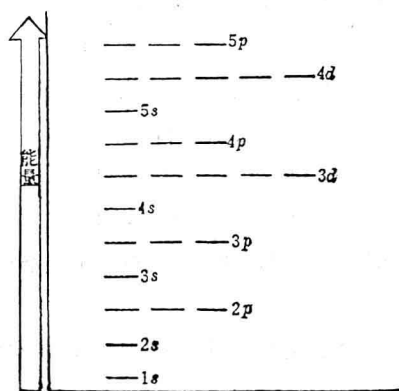


图 1-2 原子轨道能级比较图

在一个基态原子的核周围存在着各种可能的状态函数——轨道,而且这些轨道是量子化的,一组量子数对应着一个状态函数。由于波动方程是能量和电子运动的关系式,一个状态函数也必然对应着一定的能级,如图 1-2 所示。因此,我们就可以把核外电子根据能量最低原理、Pauli 原理和 Hund 规则排列在各个不同的能级轨道之中。能级相等的轨道一般称为简并轨道。当然这样的排列是指原子处于基态时的、最低能量时的轨道占有情况,如果电子吸收能量可以从能级低的轨道跃迁到能级高的轨道,这时电子处于激发状态并增加了活泼性。反之,电子也可以从高能级的轨道释放出能量而跌落到低能级的轨道并降低其活泼

性。

2. 分子轨道——共价键的形成

原子如何通过电子对共用而形成共价键呢？根据量子力学的不同处理有几种不同的理论。当前常用的主要有价键理论、杂化轨道理论和分子轨道理论。

(1) 价键理论 价键理论认为共价键的形成是由于成键原子的原子轨道(从电子云的概念讲也可以说是电子云)相互交盖的结果。电子云的交盖使成键两原子之间电子出现的几率增加,电子云密度增大。这样就增加了对成键两原子核的吸引力,减小了两核之间的排斥力,因而降低了体系的能量而结合成键。电子云交盖程度越大,则成键两原子之间的电子云密度也越大,所形成的共价键也越牢固。但成键电子必须是自旋相反的未成对电子,这样才能相互接近而结合成键,因此,也叫电子配对法。

以简单的氢分子的形成为例,见图 1—3。

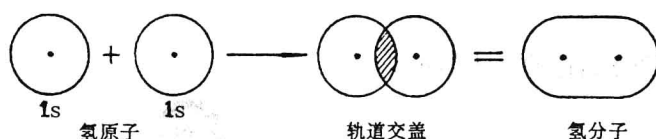


图 1—3 氢原子的 s 轨道交盖形成氢分子

价键理论还认为共价键具有饱和性和方向性。一个原子有几个成键单电子,便可和几个自旋相反的电子配对成键,这个配对成键的单电子数就是价数。价数不可能多于它的单电子数。例如氢原子只有一个单电子,它只能是一价。此为共价键的饱和性。由于原子轨道或电子云重叠时遵守最大重叠原理,即原子轨道形成共价键时在可能的范围内采取电子云密度最大的方向重叠,因此共价键又具有方向性。

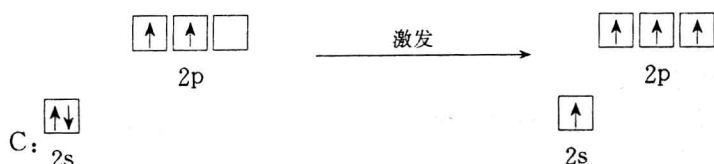
根据价键理论的看法,成键的电子只处于以此共价键相连的原子区域内,定域于成键原子之间,这是定域的观点。

(2) 杂化轨道理论 鲍林(Pauling)提出的原子轨道杂化理论是对价键理论的发展,在有机结构理论中具有极其重要的作用。

(i) 碳原子的 sp^3 杂化 碳原子核外共有 6 个电子,其正常状态为 $1s^2, 2s^2, 2p^2$ 。在这 6 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。然而,实际上在甲烷等有机化合物中,碳都是四价。而且在甲烷分子中,碳的四价是等同的,是对称的。这似乎是矛盾的。这表面上的矛盾可以通过杂化轨道理论得到解释。

杂化轨道理论认为在碳原子中, $2s$ 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 $2p$ 轨道中还有一个空轨道,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,即从基态跃迁到激发态。这样碳原子就有了四个未配对电子,即 1 个 s 电子 and 3 个 p 电子。如下所示,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。如下所示:

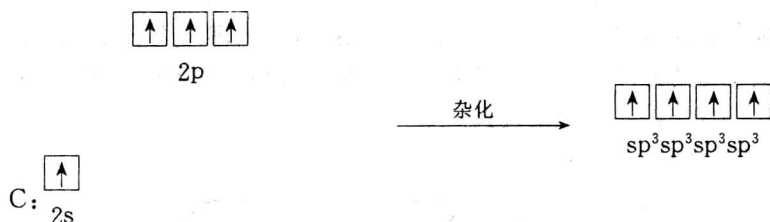


图 1—4 是 sp^3 杂化轨道的立体形状。

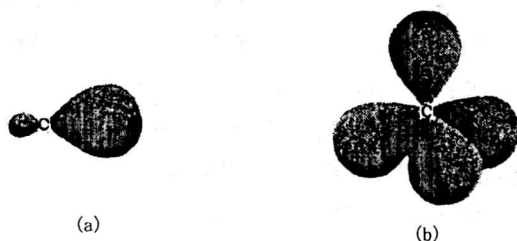


图 1—4 sp^3 杂化轨道示意图,两瓣的交点表示原子核的位置。

(a) 一个 sp^3 杂化轨道 (b) 四个 sp^3 杂化轨道在空间的分布(小瓣未画出)

2p 轨道有两瓣,与 2s 轨道杂化后,波相与 2s 轨道相同的一瓣增大了,波相与 2s 轨道不同的一瓣减小了,因此 sp^3 杂化轨道的形状与 s 轨道和 p 轨道都不同,是一瓣大一瓣小,每一个 sp^3 杂化轨道绝大部分电子分布集中在一个方向,在另一个方向电子分布很少,这样一个轨道的方向性就加强了,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。形成更强的键。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。大头一瓣指向正四面体的四个顶点方向,这样每个轨道可达到最低干扰的程度。

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,形成两个新键时所释放的能量除供给激发所需外还有剩余,因此进行杂化从能量的角度来说是有利的。

在甲烷分子中,碳原子是通过 sp^3 杂化轨道和氢原子的 s 轨道交盖而形成碳氢键的。见图 1—5。

(ii) 碳原子的 sp^2 和 sp 杂化 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 电子杂化组成的。 sp^2 和 sp 杂化轨道将在第三章中讨论。

(3) 分子轨道理论 分子轨道理论是从分子的整体出发考虑问题的,认为共价键的形成是成键原子的原子轨道相互接近相互作用而重新组合成整体的分子轨道的结果。分子轨道

是电子在整个分子中运动的状态函数,以 ψ_{MO} 表示。每个分子轨道具有一定的能级。同原子轨道一样,分子中的电子可以根据能量最低原理、Pauli 原理和 Hund 规则逐级排列在整个分子轨道之中。与价键理论所不同的是成键电子不再定域在个别原子内,也不再定域在两个成键原子之间,而是重新组合为围绕着整个分子运动的分子轨道。

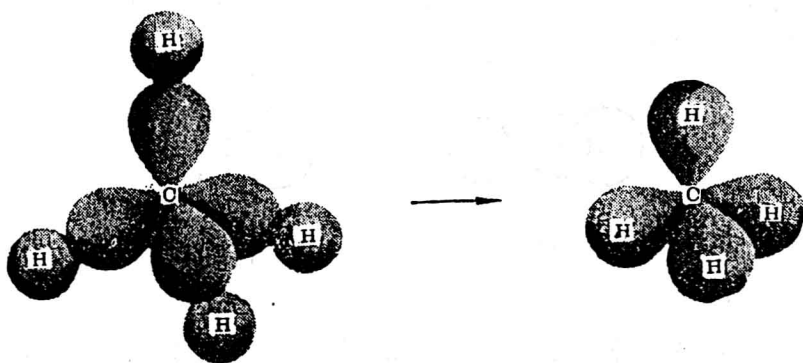


图 1—5 碳的 sp^3 杂化轨道与氢的 1s 轨道重叠示意图

这样的分子轨道可以通过原子轨道波函数 ψ 的近似处理,由原子轨道线性组合而成。两个原子轨道组合为两个分子轨道。由两个原子轨道相互迭加而得的是能级低的成键轨道,形似花生,没有节面。由两个原子轨道相减而得的是比原来原子轨道能级还要高的反键轨道,形似两个鸡蛋,中间有一节面。如图 1—6 所示。

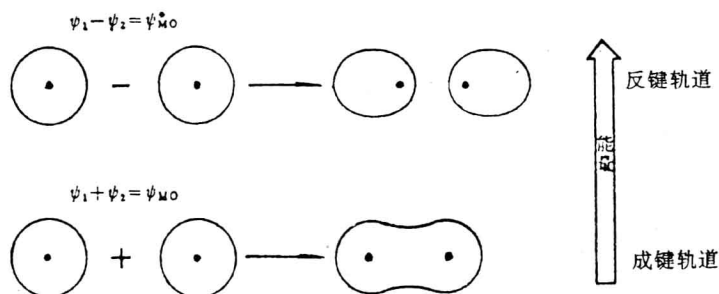


图 1—6 分子轨道的形成

在基态时,电子首先占有成键轨道,反键轨道能量高,是不稳定的,一般只有在激发态时,电子才进入反键轨道。如图 1—7 所示。

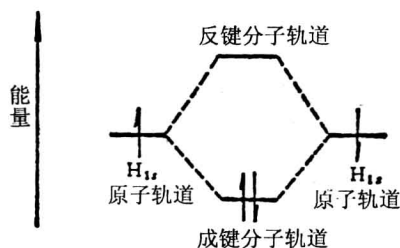


图 1—7 氢分子轨道能级图

是否所有原子轨道都可以组合成分子轨道呢?一般说必须满足一定条件,原子轨道才能组合成分子轨道。首先,组成分子轨道的原子轨道的能量差别要小,也就是说,只有能级相近