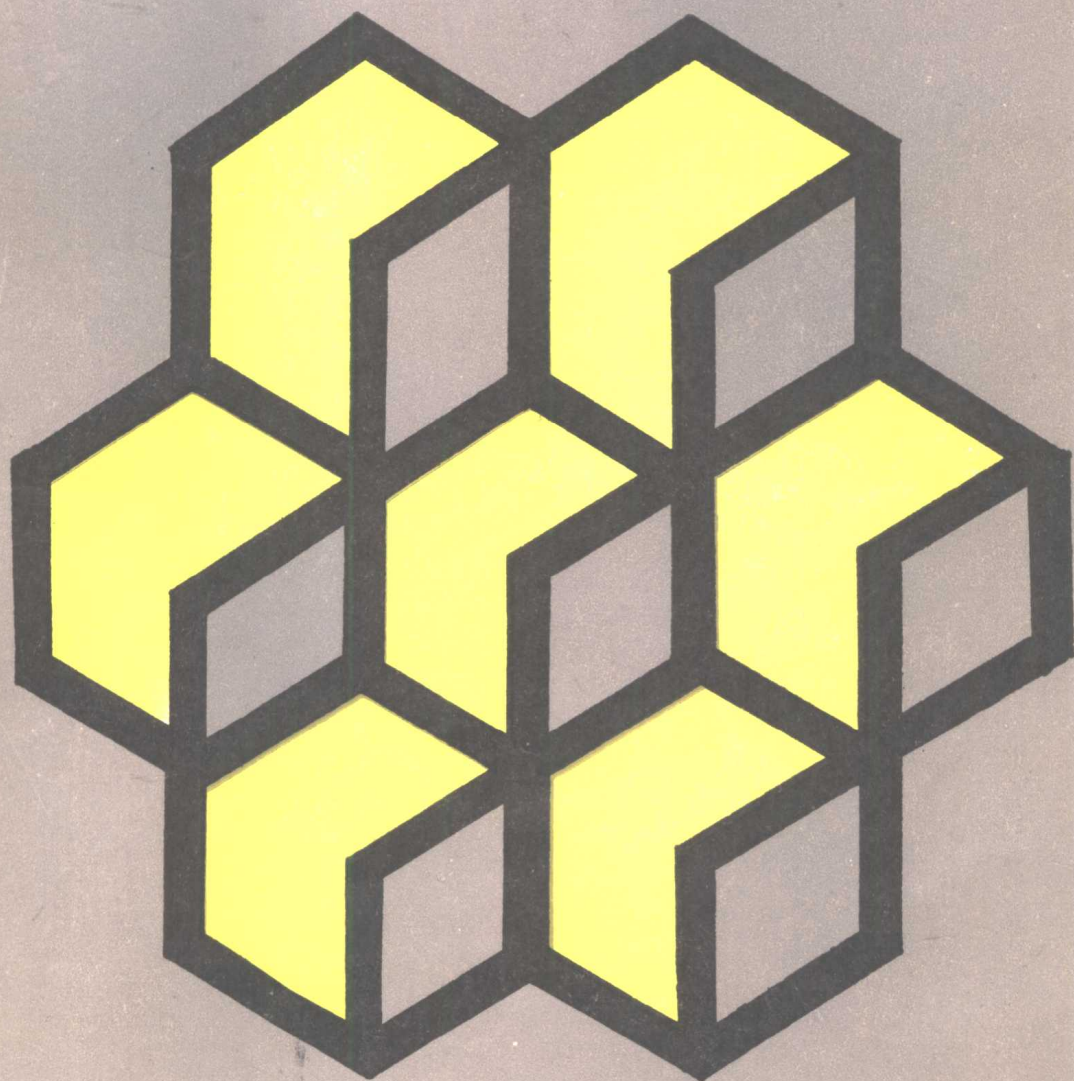


高等学校试用教材

上册

有机化学基础

徐积功 编



高等教育出版社

高等学校试用教材

有机化学基础

上册

徐积功 编

高等教育出版社

内 容 提 要

本书共分二十二章,采用脂肪族和芳香族分开编写的体系,按官能团分类讲述。全书加强了反应机理方面的讨论,波谱分析的内容很丰富,较好地体现了现代有机化学内容特征。书中还加强了习题的深度和广度,以提高学生分析和解决问题的能力。本书内容上包括了初学者所必须掌握的有机化学基础知识,在叙述上简明扼要,说理清楚,便于自学。

本书可作为大专院校有机化学教材,也适合于自学者阅读。

高等学校试用教材

有机化学基础

上 册

徐积功 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

国防工业印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 21.75 字数 498,000

1986年3月第1版 1986年4月第1次印刷

印数 00,001— 6,160

书号 13010·01198 定价 3.10 元

前 言

徐积功教授长期从事教学工作，他主讲的有机化学是深受学生欢迎的一门课程。他讲课思路明确，语言生动，教学态度认真负责。不幸的是正当他在教学和科学研究上可以发挥更大作用的时候，突然于1981年7月因病逝世，我们全组同志都为失去这样一位忠诚于党的教育事业的人民教师而深感悲痛。

本书是徐积功教授生前在教学中使用的有机化学教材，其中氧化还原反应和有机合成，有机化合物的波谱分析，碳水化合物，蛋白质和核酸等章节由黄乃聚同志执笔；书中的问题和习题也由黄乃聚同志编选，最后均经徐积功教授本人亲自修改定稿。这次出版前由黄乃聚同志代为整理。使用过本教材的姚子鹏、丁新腾、吴家骏等同志曾对其中的某些方面提出了一些有益的意见。自1979年春季以来历届使用本书做教材的化学系同学也对本书提出过不少好的建议。

复旦大学化学系有机化学教研组

一九八四年三月

目 录

第一章 引言1	§ 5-4 有机物结构的测定与鉴别135
§ 1-1 有机化学与有机化合物1	习题138
§ 1-2 有机分子中的化学键——共价键2	第六章 卤代烃 亲核取代反应
§ 1-3 碳碳单键、双键与叁键7	消除反应141
§ 1-4 有机化合物的分类12	§ 6-1 卤代烃的分类和命名141
§ 1-5 有机化合物的来源15	§ 6-2 卤代烃的制法143
习题17	§ 6-3 卤代烃的性质144
第二章 烷烃 自由基取代反应21	§ 6-4 取代反应历程156
§ 2-1 烷烃的结构21	§ 6-5 消除反应历程169
§ 2-2 烷烃的命名24	§ 6-6 氟代烃177
§ 2-3 烷烃的性质28	习题178
§ 2-4 甲烷的氯化反应历程34	第七章 醇和醚182
§ 2-5 烷烃的卤化反应历程36	§ 7-1 醇的结构和命名182
§ 2-6 环烷烃40	§ 7-2 醇的制法185
§ 2-7 构象45	§ 7-3 醇的性质191
习题51	§ 7-4 醚的结构和命名206
第三章 烯烃 亲电加成反应56	§ 7-5 醚的制法207
§ 3-1 烯烃的结构和命名56	§ 7-6 醚的性质210
§ 3-2 烯烃的性质60	§ 7-7 大环多醚216
§ 3-3 烯烃的加成反应历程72	习题218
习题81	第八章 醛和酮 亲核加成反应222
第四章 立体化学84	§ 8-1 醛、酮的结构和命名222
§ 4-1 立体化学与立体异构84	§ 8-2 醛、酮的制法223
§ 4-2 偏振光和旋光性的测定86	§ 8-3 羰基的结构和它的反应性能226
§ 4-3 化合物的旋光性和结构的关系88	§ 8-4 醛、酮的性质227
§ 4-4 对映异构体的命名和表示方式92	§ 8-5 α , β -不饱和醛、酮的特性246
§ 4-5 含有一个以上手性碳原子的 对映异构体97	习题254
§ 4-6 外消旋体的拆分101	第九章 氧化还原反应与有机合成258
§ 4-7 立体化学在研究反应历程中的应用102	§ 9-1 氧化与还原258
习题108	§ 9-2 氧化还原反应的历程260
第五章 二烯烃与炔烃 共轭加成反应111	§ 9-3 有机氧化还原反应方程式的配平266
§ 5-1 二烯烃111	§ 9-4 有机合成269
§ 5-2 电环化反应119	§ 9-5 解合成问题的方法272
§ 5-3 炔烃127	§ 9-6 有机合成的基本要求276
	§ 9-7 官能团的保护279

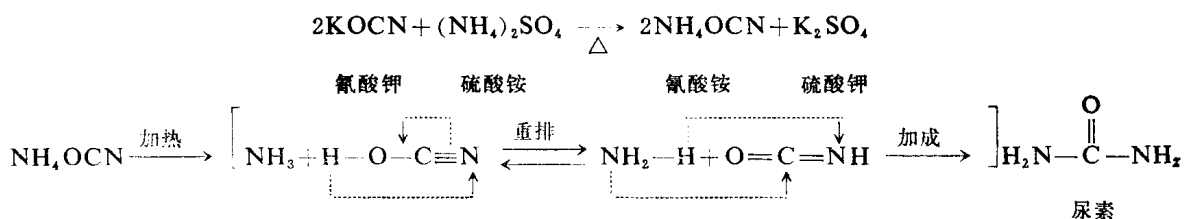
习题	280	§ 11-1 羧酸衍生物的结构和命名	310
第十章 羧酸	284	§ 11-2 羧酸衍生物的性质	311
§ 10-1 羧酸的结构和命名	284	§ 11-3 碳酸衍生物	327
§ 10-2 羧酸的制法	286	§ 11-4 丙二酸二乙酯和乙酰乙酸乙酯 在有机合成上的应用	330
§ 10-3 羧酸的性质	289	§ 11-5 乙酰乙酸乙酯的互变异构现象	336
习题	306	习题	338
第十一章 羧酸衍生物	310		

第一章 引言

§ 1-1 有机化学与有机化合物

什么是有机化学? 有机化学(Organic Chemistry)是一门研究有机化合物的结构和性质的科学。

那么什么是有机化合物呢? 我们知道“一个正确的认识, 往往需要经过由物质到精神, 由精神到物质, 即由实践到认识, 由认识到实践这样多次的反复, 才能够完成。”对于有机化合物的认识, 人们也是经过多次由实践到认识, 再由认识到实践的反复过程。最早, 有机化合物是指从动植物体(有机体)内所取得的物质, 它的性质和从无生命矿藏所获得的物质(无机化合物, Inorganic compound)不同, 因为动植物体中的物质和生命有密切的关系, 它们往往会随着生命的死亡而腐烂变质, 所以从前的科学家都认为它们是“有机”的, 称之为有机化合物(Organic compound)。但是后来发现这些化合物不一定要存在于有机体内, 它们也可以由人工在实验室中合成出来。因此, 有机化合物的涵义就有了本质上的变化。第一个人工合成的有机化合物叫尿素 H_2NCONH_2 (一种有机合成的原料, 也是一种含氮的化肥)。它是由氰酸钾和硫酸铵制得。



自从燃烧分析法建立起来以后, 更发现了有机化合物都含有碳, 于是定义有机化合物为“含碳的化合物”。然而含碳的化合物不全是有有机化合物。例如: 一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐等。由于它们的性质和一般的无机化合物相似, 所以它们仍被放在无机化学中讨论。这一点说明了在有机化合物和无机化合物之间没有一个绝对的界限。

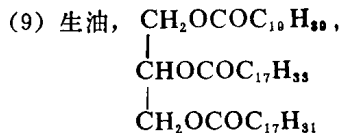
后来又发现绝大多数的有机化合物, 除了碳以外都含有氢, 因此现在也有人认为有机化合物应该是指碳氢化合物及其衍生物而言。所谓衍生物(Derivative)是指一种化合物, 它分子中的原子或原子团, 直接或间接地被其它原子或原子团所取代(置换)而衍生出来的产物。例如氯甲烷(CH_3Cl)是甲烷(CH_4)的衍生物。它是由氯取代了甲烷中的氢而衍变出来的。

问题 1-1 指出下列哪些是有机化合物? 哪些是无机化合物?

- | | | |
|---|---|-----------------------------------|
| (1) 汽油; | (2) 酒精, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; | (3) 水; |
| (4) 白糖, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$; | (5) 食盐, NaCl ; | (6) 醋, CH_3COOH ; |

(7) 电石, CaC_2 ;

(8) 小苏打, NaHCO_3 ;



有机化合物之所以要和无机化合物区分开来,除了上面所讲的历史原因外,主要是由于它有一些特殊的性质,很难和无机化合物放在一起叙述。那么有机化合物有哪些特性呢?总括起来大致有以下几方面:

1. 对热不稳定,容易燃烧

和无机化合物比较起来,除了极少数例外(如可作灭火剂的四氯化碳 CCl_4 等),有机化合物不很稳定,受热容易分解,也很容易燃烧。而且大多数有机化合物燃烧后变成气体,不留残渣,这和无机化合物不易着火,不能燃尽有所不同,所以我们常用燃烧试验来区别化合物是有机的还是无机的。

2. 熔点较低

有机化合物的熔点较低,一般在 250°C 以下,只有极少数几个是超过 300°C 。

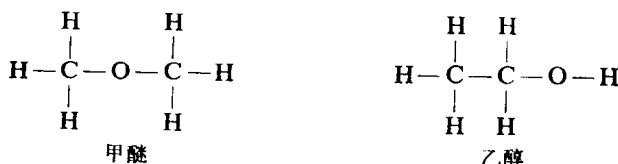
3. 难溶于水,易溶于有机溶剂

除少数例外,大多数有机化合物难溶或不溶于水,易溶于酒精、乙醚、丙酮、汽油或苯等有机溶剂中。

4. 反应时速度比较慢,产率比较低,产物比较复杂。

5. 同分异构体的存在很普遍。

什么是同分异构体?同分异构体(Isomer)是指几种具有相同分子组成而结构不同的化合物。在无机化合物中,一个组成的化合物通常只有一种结构。可是在有机化合物中,一个组成的化合物可能有多种结构,这也是有机化合物比无机化合物多得多的一个主要原因。(目前有机化合物有几百万种,而无机化合物只有几万种。)例如分子式同为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 的有机化合物就有两个,一个是气体,甲醚;另一个是液体,乙醇(俗称酒精)。甲醚和乙醇互为同分异构体。



问题 1-2 解释下列现象:

- (1) 为什么化工厂在有机产品车间前都有“严禁火种”的告示牌?
- (2) 为什么油渍不能被水洗掉而能被汽油揩去?
- (3) 为什么盐放在热锅里炒时没有什么变化,而白糖放在热锅里炒时先熔融后焦化变黑?
- (4) 烟草是有机物为什么燃烧后有烟灰(残渣)?

§ 1-2 有机分子中的化学键——共价键

有机化合物为什么有这些特性呢?我们知道:“事物发展的根本原因,不是在事物的外部而是在事物的内部,在于事物内部的矛盾性。”那么有机化合物和无机化合物的内在不同在哪里呢?在

组成分子的化学键上。我们知道有机化合物都含有碳,碳原子位于周期表第二周期的第四主族,它最外层有四个电子。形成分子时,它必须失去四个电子或者接受四个电子才能成为惰性气体的电子结构。但是这样做都比较困难,因此碳采取了另一种形式,即和与它化合的原子各自供给相等数目的电子,作为双方原子所共有,并使每个原子都能达到它的稳定结构(八隅体)。

表 1-1 一些化合物的电子式、价键式和缩写式

化合物名称	电 子 式	价 键 式	缩 写 式
甲烷	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \times \\ \text{H} \times \text{C} \times \text{H} \\ \times \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	CH ₄
乙烯	$\begin{array}{ccc} \text{H} & & \text{H} \\ & \times & \times \\ & \text{C} & \text{C} \\ & \times & \times \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	CH ₂ =CH ₂
乙炔	H×C:::C×H	H-C≡C-H	CH≡CH
氯甲烷	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \times \\ \text{H} \times \text{C} \times \text{Cl} \\ \times \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{H} \end{array}$	CH ₃ Cl
乙醇	$\begin{array}{ccc} \text{H} & \text{H} & \Delta \Delta \\ \times & \times & \Delta \Delta \\ \text{H} \times \text{C} & \text{C} & \text{O} \times \text{H} \\ \times & \times & \Delta \Delta \\ \text{H} & \text{H} & \end{array}$	$\begin{array}{ccc} \text{H} & \text{H} & \\ & & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C} & -\text{O}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \end{array}$	CH ₃ CH ₂ OH
丙酮	$\begin{array}{ccc} & \Delta \Delta & \\ & \text{O} & \\ & \Delta \Delta & \\ \text{H} & \times & \text{H} \\ \times & \times & \times \\ \text{H} \times \text{C} & \text{C} & \text{C} \times \text{H} \\ \times & \times & \times \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{ccc} \text{H} & \text{O} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \\ \text{或} \\ \text{CH}_3\text{COCH}_3 \end{array}$

表 1-1 中那些用成键电子来表示化合物结构的式子称为化合物的电子式(或(Lewis)式)。用短划来表示共价键的式子称为价键式(Valence-bond formulas)。不论是电子式还是价键式,书写起来都不太方便,因而一般有机化合物的结构常用最后一行的缩写式来表示。这种由共享电子对而形成的键叫做共价键(Covalent bond),常用“短划—”来表示。由一对共享电子形成的键称为单键(Single bond,如 C—C、C—H、C—Cl、C—O、O—H 等)。由二对或三对共享电子所形成的键,分别称为双键(Double bond,如 C=C、C=O 等)或叁键(Triple bond,如 C≡C 等)。所以有机化合物大多数由共价键所组成。

既然大多数有机化合物是由共价键所组成,那么共价键有些什么属性呢?它最主要的性质是极性很小,或者没有极性。例如 C 和 C 或者其它两个相同原子组成的共价键,它们之间的共享电子对是处于两个原子核的中间,整个键中没有负电中心和正电中心,这种共价键称为非极性共价键(Nonpolar)。然而由不同原子组成的共价键,它们中间的共享电子对不是处于两个原子核的中间,而是偏向于一边,靠近电负性较大的原子。例如在氯甲烷分子中,因为氯原子的电负性大于碳原子,C—Cl 键中的电子云(一对共享电子)偏向于氯原子,使氯原子附近的电子云密度大

一些,碳原子附近小一些,这样 C—Cl 键就产生了偶极,在氯原子上带有部分负电荷,碳原子上带有部分正电荷。“ δ (delta)”是表示部分电荷的意思。“ $\text{+} \longrightarrow$ ”是表示偶极矩^①的方向,箭头



指向负的一端。有部分电荷的共价键称为极性(Polar)共价键。这种由两个原子的电负性不同而引起的键的极性是键的内在性质,所以它是共价键的一种永久极性。

所谓元素的电负性(Electronegativity)是指原子在分子中吸引电子的能力。吸引电子能力大的,我们说它的电负性大,反之,就是电负性小。表 1-2 中是一些常见元素的相对电负性值。

表 1-2 一些元素的电负性值

H	C	N	O	F
2.1	2.5	3.0	3.5	4.0
		P	S	Cl
		2.1	2.5	3.0
				Br
				2.8
				I
				2.5

比较元素的电负性值,可以大致判断共价键的极性大小,两个原子的电负性相差越大,它们所形成的共价键极性就越大。电负性较大的原子为负极,电负性较小的原子为正极。

除了永久极性以外,共价键还可以有暂时的极性。不论是极性的或者非极性的共价键,当它处于外界电场中时,会受到外界电场的影响而引起键内电子云密度的重新分配,从而改变了键的极性。这是键的暂时性质,只有在外界影响下才表现出来。当外界的影响移去时,键的电子云密度分布就立刻恢复到原来的状态。这种共价键对于外界电场的敏感性称为共价键的极化性(Polarizability)。各种共价键的极化性是不同的。共价键的极化性是与其键内电子的流动性有关,电子的流动性越大,键的极化性也越大。例如 C—X 键的极化性是依 Cl<Br<I 的次序迅速递增。这是由于氯的价电子与它的原子核间的距离比溴和碘中的近,所以 C—Cl 键中的电子流动性比较小,它的极化性亦就比较小,因此 C—Cl 键比 C—Br 键, C—I 键难离解。

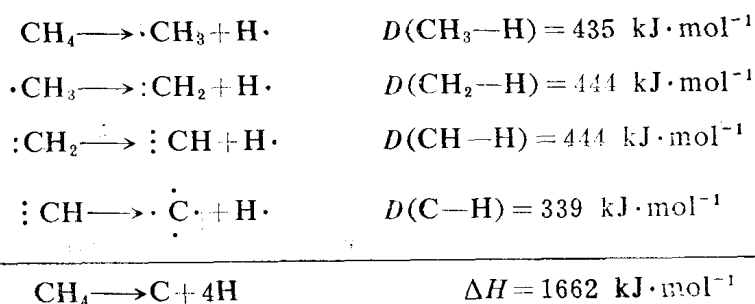
此外,每一种共价键都有它一定的键长和键能(表 1-3)。所谓键长(Bond length)是指两个成键原子核核心间的距离,它可用光谱法, X-射线法和电子衍射法测得。所谓键能(Bond energy)是指根据多原子分子离解成原子时所需的能量,计算出来的破坏某一共价键所需要的平均能量。例如甲烷, CH₄, 离解成一个碳原子和 4 个氢原子需要 1661 kJ·mol⁻¹ 的能量。因此 C—H 键的键能为 $1661 \times \frac{1}{4} = 415.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

^① 偶极矩用 μ 表示, $\mu = q \times l$, q 为正负电荷中心的电荷值, l 为两个电荷中心之间距离, 单位常用 D(Debye), SI 单位为 C·m, 1 D = $3.335 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ 。

表 1-3 一些常见共价键的键长和(平均)键能

键	键长/nm	键能/kJ·mol ⁻¹
C—C	0.154	361.0
C=C	0.133	612.5
C≡C	0.121	833.9
C—H	0.109	412.1(甲烷 415.5)
C—F	0.140	460.2
C—Cl	0.177	334.7
C—Br	0.191	284.5
C—I	0.212	217.6
C—O	0.143	355.6
C=O	0.121	736.4(醛)748.9(酮)
C—N	0.147	284.5
C=N	0.127	606.7
C≡N	0.115	891.2
N—H	0.104	390.8
O—H	0.096	462.3

可是要注意, 键能和键离解能不同。所谓键离解能(Bond dissociation energy)是指断裂或形成一根键时所消耗或放出的能量。这是每根键的一种特性。例如断裂甲烷的四根 C—H 时有四种不同的键离解能(D):



一般来说, 键离解能对我们较为有用。表 1-4 列出了一些键的离解能。

总之, 共价键的极性很小, 或没有极性, 故由它组成的有机化合物常难溶于极性的水, 而易溶于非极性的或极性很小的有机溶剂。也是因为共价键极性小, 有机分子之间的排列常常是靠分子间的吸引力来维持, 没有离子间的静电吸引, 吸引力较小, 所以它的熔点较低。此外, 打破共价键要有相当的能量, 所以大多数有机反应要加热或其它条件, 速度也较慢。

问题 1-3 写出下列化合物的简单电子结构式。如果其中有离子键, 标出正、负离子。

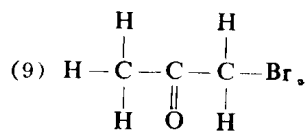
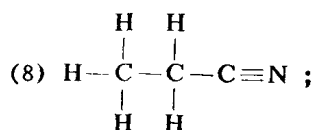
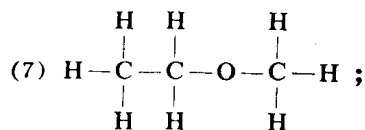
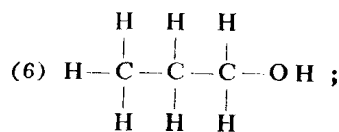
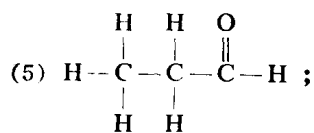
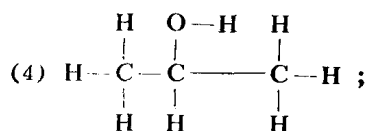
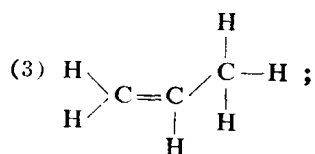
- (1) NaOCl; (2) CH₂Cl₂; (3) AgNO₃;
 (4) CH₃NO₂; (5) CH₃COCl; (6) H₂NNH₂。

问题 1-4 试用缩写式来表示具有下列价键式的化合物的结构:



表 1-4 一些化合物的键离解能

键	$D/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	键	$D/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
H—H	435	<i>n</i> -C ₃ H—H	410
H—F	444	<i>i</i> -C ₃ H ₇ —H	397
H—Cl	431	<i>t</i> -C ₄ H ₉ —H	381
H—Br	368	CH ₂ =CH—H	435
H—I	397	CH ₂ =CHCH ₂ —H	368
F—F	159	CH ₃ —CH ₃	368
Cl—Cl	243	C ₂ H ₅ —CH ₃	356
Br—Br	192	<i>n</i> -C ₃ H ₇ —CH ₃	356
I—I	151	<i>i</i> -C ₃ H ₇ —CH ₃	351
CH ₃ —H	435	<i>t</i> -C ₄ H ₉ —CH ₃	335
CH ₃ —F	452	CH ₂ =CH—CH ₃	385
CH ₃ —Cl	351	CH ₂ =CHCH ₂ —CH ₃	301
CH ₃ —Br	293	<i>n</i> -C ₃ H ₇ —Cl	343
CH ₃ —I	234	<i>i</i> -C ₃ H ₇ —Cl	339
C ₂ H ₅ —H	410	<i>t</i> -C ₄ H ₉ —Cl	331
C ₂ H ₅ —F	444	CH ₂ =CH—Cl	351
C ₂ H ₅ —Cl	343	CH ₂ =CHCH ₂ —Cl	251
C ₂ H ₅ —Br	289		
C ₂ H ₅ —I	226		



问题 1-5 试用箭号“ \rightarrow ”指出下列两原子或两原子团之间的偶极矩方向。

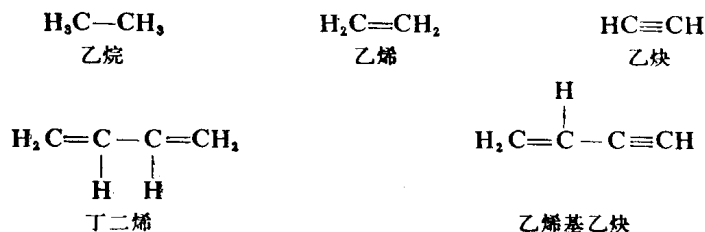
- (1) C—O; (2) C—N; (3) S—O;
 (4) H—F; (5) C—Cl; (6) H₃C—CF₃。

问题 1-6 下面各对化合物中哪个(指出的)键极性较大?

- (1) CH₃—NH₂, CH₃—OH; (2) CH₃—OH, CH₃—H;
 (3) CH₃—Cl, CH₃—H。

§1-3 碳碳单键、双键和叁键

由于碳碳单键、双键和叁键是有机化合物中最常见的共价键，因此有必要在这里将这三种共价键再详细地介绍一下。

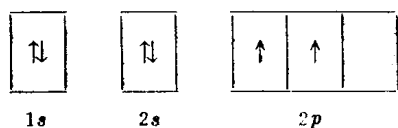


虽然在书写碳碳双键和叁键时用了两根和三根短线，但是要注意，并不是说双键就是两根单键，叁键就是三根单键。因为根据实验的测定，碳碳双键和叁键的键能并不是碳碳单键的两倍或三倍。同时碳碳双键和叁键的键长也不是碳碳单键的一半或三分之一。

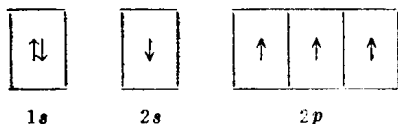
	键能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	键长/nm
C—C	349.8	0.1534
C=C	612.5	0.134
C≡C	836.0	0.121

那么碳碳双键中的两根短线和碳碳叁键中的三根短线是代表什么呢？按照目前的化学键理论，它是代表一根 σ (sigma) 键和一根或二根 π (pi) 键。

为了更好地理解什么是 σ 键和 π 键，我们想根据目前的化学键理论先讲一讲碳原子的成键情况。我们知道，一般共价键的形成，可以看作是电子云的重迭和配对的过程。在碳原子中，它的电子组态是 $1s^2, 2s^2, 2p^2$ 。最外层的四个价电子，两个是已经配了对的 s 电子，另外两个是未配对的 p 电子。



这样在形成共价键时，碳应该只能生成两个共价键。但是在大多数情况下，碳是四价的，这怎样来理解呢？是否可能碳原子在进行反应时， $2s$ 中的一个电子被激发到 $2p$ 中去变成四个未配对的



电子？这样碳原子就可成四价。从能量上来讲，这个过程是可能的。因为 $2s$ 和 $2p$ 的能量相差很小，所以 $2s$ 的电子很容易被激发到 $2p$ 中去。

讲到这里碳的四价是可以理解了。然而还有一个问题没有说明，那就是为什么碳的四个价是等同的？例如甲烷中四个碳氢键是一样的。因为激发后碳原子的四个价电子，一个是 s 电子，三个是 p 电子，它们的轨道形状不相同，这样成键后，四根键应该是不一样的(图 1-1)。对于这个矛盾，现在理论上是用“轨道杂化”来解释。轨道杂化理论认为：在成键之前，碳原子中的四个电

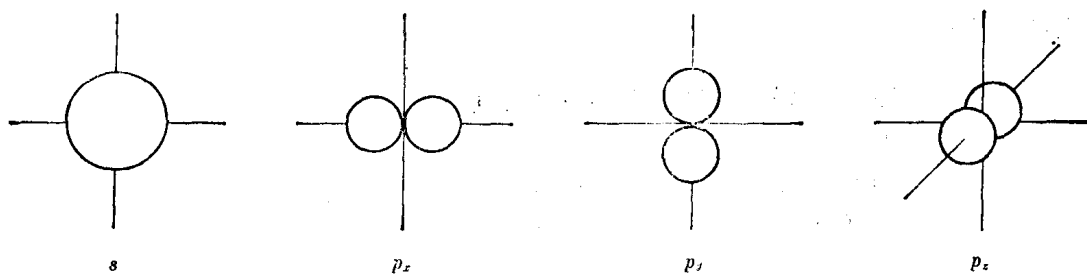


图 1-1 s 和 p 电子的轨道形状

子非但被激发了,而且它们的轨道相互作用产生了杂化(Hybridization,即混杂起来再平均分配的意思)。杂化的结果,碳原子的四个价电子不再是单纯的 s 轨道电子和 p 轨道电子,而是成为四个新的相等的 sp^3 杂化轨道电子,每一个新轨道含有 $\frac{1}{4}s$ 成分和 $\frac{3}{4}p$ 成分。一个 sp^3 杂化轨道分布较正确的情况应如图 1-2 的(3)所示。

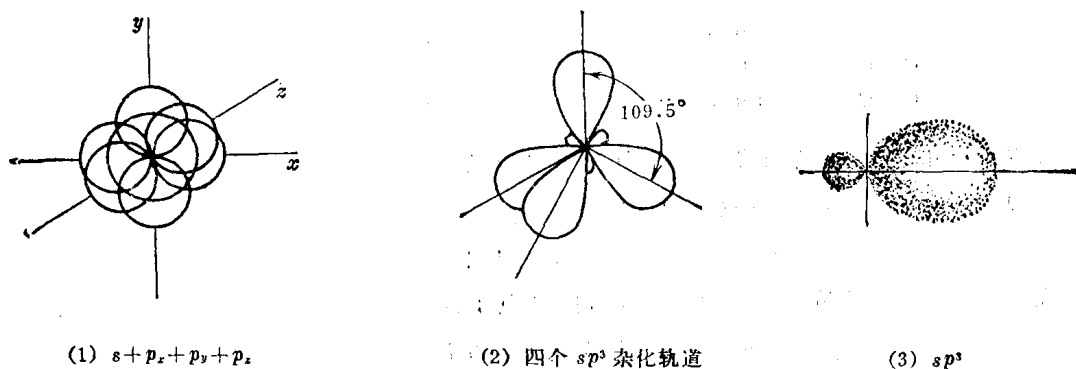


图 1-2 一个 s 轨道和三个 p 轨道形成四个 sp^3 杂化轨道

从这里我们可以看出杂化后的电子云变成偏向一边,增加了它和另一个电子云发生重叠的可能性,所以形成的共价键也就更牢固了。碳原子中四个价电子轨道的杂化,也说明了碳原子的正四面体结构和它成键的方向性。因为杂化后的四个 sp^3 电子云是对称地分布在碳原子的周围,互成 109.5° 的角度,只有这样,各杂化电子轨道之间的排斥力才是最小,成为一个稳定的体系。这完全符合甲烷的实际结构(图 1-3)。

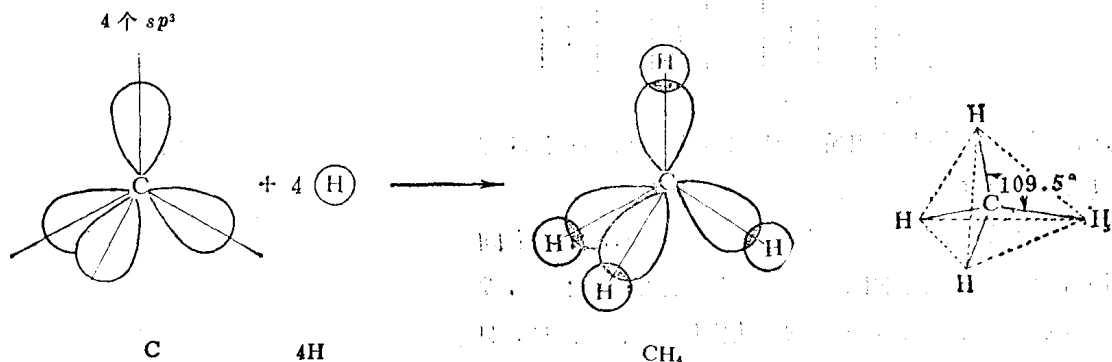


图 1-3 甲烷的成键情况

所以根据轨道杂化理论,大多数有机分子中的碳氢键和碳碳单键是由碳原子的一个 sp^3 杂化电子轨道与氢原子的 $1s$ 电子轨道或另一碳原子的一个 sp^3 杂化电子轨道重叠配对而成(图 1-4)。

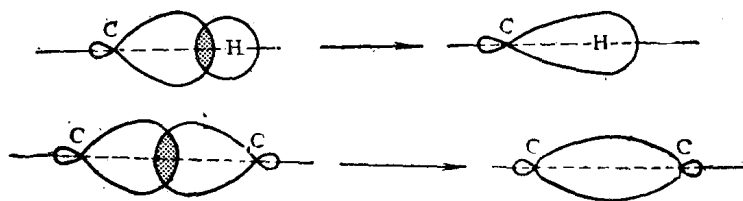
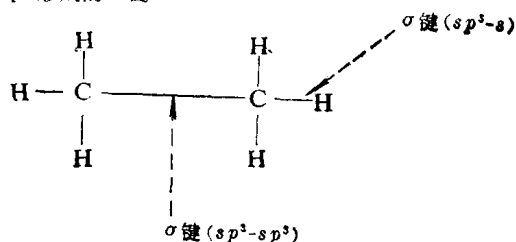


图 1-4 由 sp^3-s 和 sp^3-sp^3 形成的 σ 键

它们的电子云具有圆柱形的轴对称,所以称为 σ 键(σ 是希腊字母,相当于英文字母中的 S,表示对称 Symmetrical 的意思)。例如在乙烷分子(CH_3CH_3)中,它的七根键都是 σ 键:



因为 σ 键是轴对称的,所以用单键相连的碳氢原子或碳碳原子可以围绕着通过它们中心的轴而自由旋转。

现在我们再来看碳碳双键。以最简单的分子乙烯($H_2C=CH_2$)为例。它的两个碳原子的最外层电子是怎样成键的呢?根据轨道杂化理论,由于乙烯中碳原子和甲烷中的碳原子不同,只要分别和三个原子(两个 H,一个 C)结合,因此烯碳原子中的 s 电子轨道可以不是和三个 p 电子轨道发生杂化,而只和两个 p 电子轨道发生杂化。 sp^2 杂化后的三个杂化轨道(形状和 sp^3 杂化轨道相似)是对称地分布在碳原子的周围,处于同一个平面上,三者之间的夹角是 120° (图 1-5)。

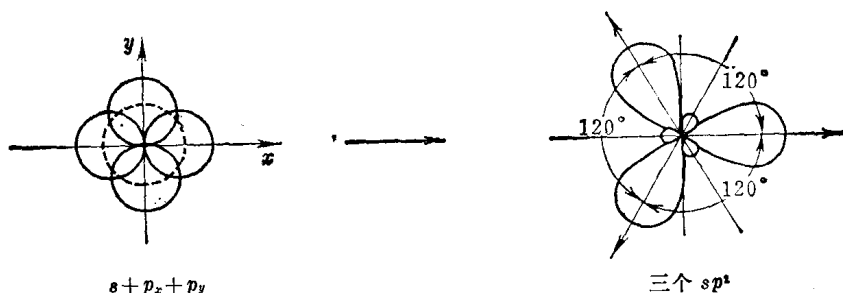


图 1-5 一个 s 轨道与两个 p 轨道形成三个 sp^2 轨道

这样,乙烯中每一个碳原子各以两个 sp^2 杂化电子轨道和氢原子的 $1s$ 电子轨道互相重叠生成四个 C-H 键,它们又各以另一个 sp^2 杂化电子轨道互相重叠形成一个 C-C 单键。这些都是 σ 键。两个碳原子尚各余一个 p 电子轨道(未参加杂化者),其对称轴相互平行,而且与每个碳的三个 sp^2 杂化电子轨道的平面垂直。这两个 p 电子轨道在侧面重叠,这就形成了乙烯中碳和碳的另一根键(图 1-6)。这种由两个 p 电子轨道肩并肩而形成的键称为 π 键(π 是希腊字母,相当于英文字母中的 p)。所以碳碳双键中两根键是不一样的,一根是 σ 键,一根是 π 键。构成 π 键的电子称为 π 电子。

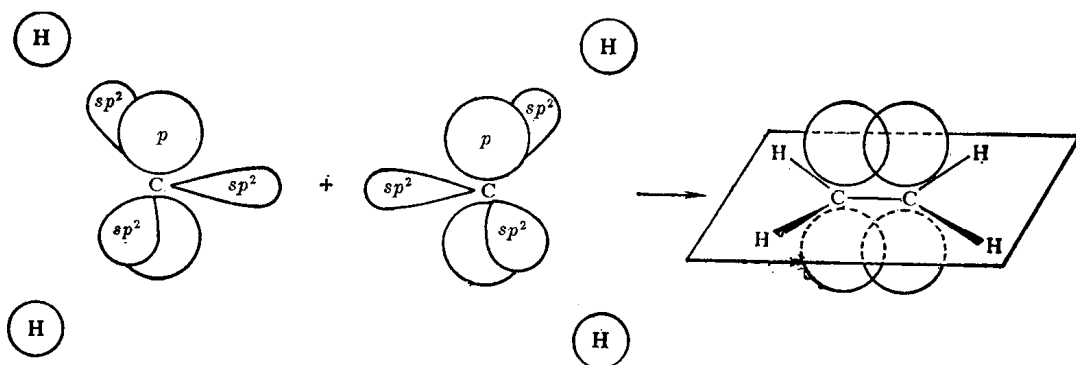
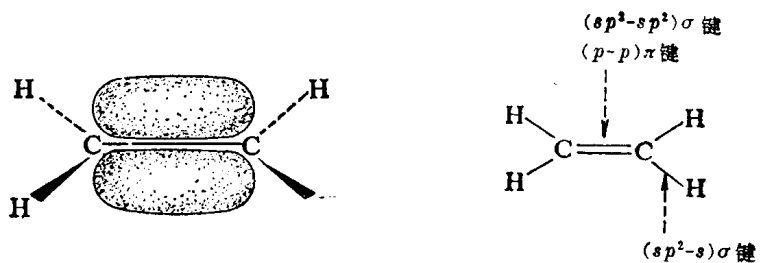


图 1-6 乙烯中的成键情况

π 电子云不象 σ 电子云那样集中在连接两个原子的轴上，而是分散成上下两层(图 1-7)。这样



(1) 乙烯中的 π 电子云

(2) 乙烯中的 σ 和 π 键

图 1-7 乙烯中的键

原子核对于 π 电子的束缚力就比较小， π 电子有较大的流动性，容易受外界的影响而发生变形。所以 π 键比 σ 键易极化，容易发生反应。此外只有当形成 π 键的两个 p 电子轨道互相平行时才有最大的电子云重叠。不然，重叠变小， π 键就变弱或不再存在。因此双键和单键不同，非但容易反应而且不能自由旋转(图 1-8)。

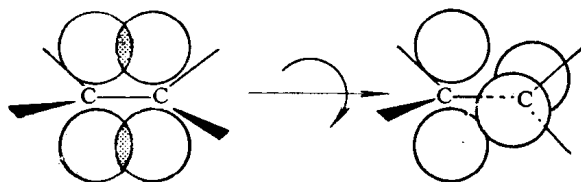


图 1-8 围绕碳碳双键旋转的受阻现象

下面让我们来分析一下乙炔($\text{HC}\equiv\text{CH}$)中的碳碳叁键。这里两个叁键碳原子都是只与两个原子相结合，因此它只需要用两个价电子来构成两个 σ 键，亦就是说炔碳原子中的 s 电子轨道只要和一个 p 电子轨道进行 sp 杂化就可以了。两个 sp 杂化轨道对称地分布在碳原子的两侧，成为一条直线(图 1-9)，两者之间的夹角是 180° 。



图 1-9 一个 s 轨道和一个 p 轨道形成两个 sp 杂化轨道

因而在乙炔中每一个碳原子都以一个 sp 杂化电子轨道与氢原子的 $1s$ 电子轨道相互重叠成为一个 $C-H$ 键，两个碳原子又各以一个 sp 杂化电子轨道互相重叠，形成 $C-C$ 键。这些都是 σ 键。两个碳原子尚各余两个 p 电子轨道（未参加杂化者），它们的对称轴都与 sp 杂化轨道的对称轴互相垂直（图 1-10）。因此这两个 p 轨道可以在各自侧面重叠形成两根 π 键，故碳碳叁键中一根是 σ

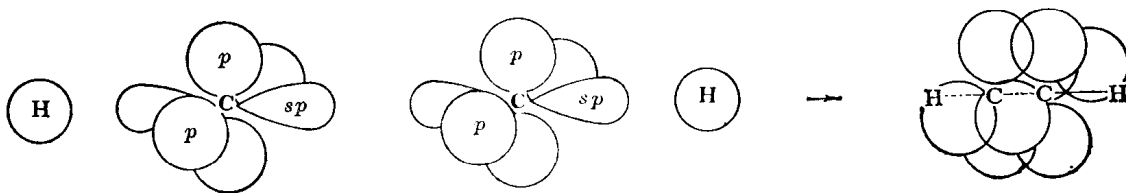


图 1-10 乙炔中的成键情况

键，两根是 π 键。实际上叁键中四个 π 电子的电子云是混合在一起的，它们围绕着连接两个碳原子核的直线成圆筒形分布（图 1-11）。

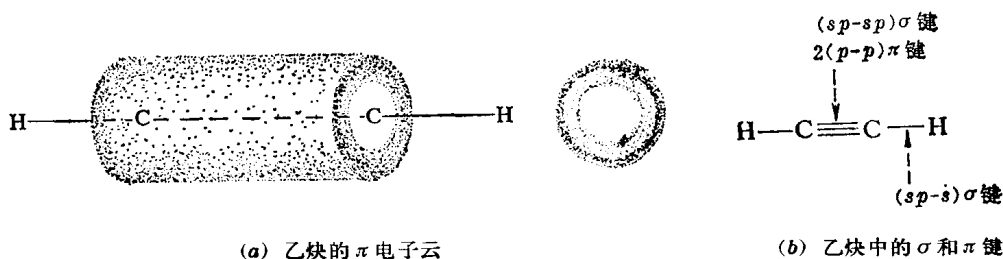
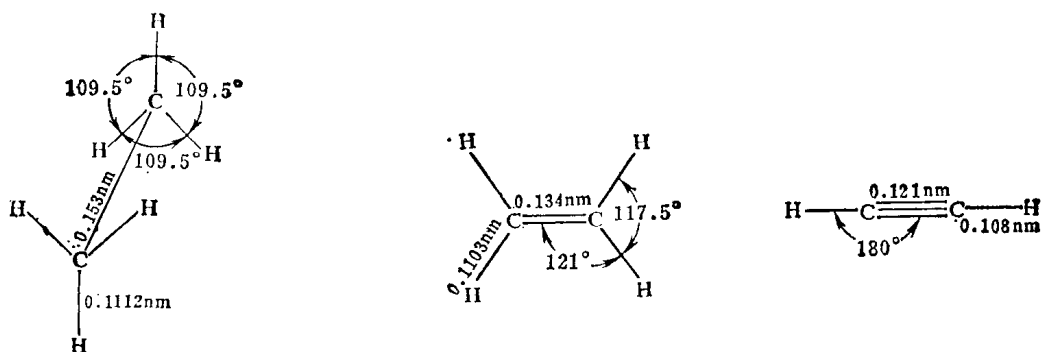


图 1-11 乙炔中的键

最后应该指出：上面这些解说现在已为实验所证实。乙烷是一个立体型分子，乙烯是一个平面型分子，乙炔是一个直线型分子。它们之间键长的差异也可以用碳原子的不同杂化态来阐明。



乙烷中的碳是进行 sp^3 杂化，乙烯中的碳是进行 sp^2 杂化，乙炔中的碳是进行 sp 杂化，三者的成键轨道中的 p 性质依次减少， s 性质依次增多。我们知道 p 轨道是向外伸展远离原子核的，而 s 轨道是紧处于原子核的周围，因此当杂化轨道中 s 性质增多时，轨道的有效大小就减小，它与别的原子结合时键长也减小，这样非但碳碳叁键的键长(0.121nm)比碳碳双键的(0.134nm)短，碳碳双键的键长比碳碳单键的(0.153nm)短，而且碳碳单键、双键和叁键上的碳氢键也依次变短(0.1112nm, 0.1103nm, 0.108nm)。