



有机化学

YOUJIHUAXUE

张坐省 主编

西北大学出版社

前 言

本书是在陕西省教育厅和陕西省高职高专学会的指导下,按照教育部最新颁布的高职高专学校《有机化学》教学大纲的基本要求,结合陕西省高职高专院校农、林、牧、医等专业特点和教学需要进行编写的。

本书按照高职高专新的教学观、课程观、人才观和质量观,科学定位。始终把培养学生的职业综合技能和职业综合素质作为核心目标,坚持“面向现代化,面向世界,面向未来”的方针,力求定位准确,注重有机化学基础知识、基础理论和基本技能的学习与训练;力求通俗易懂,注重与高中相关知识的科学衔接和学生的认知规律的要求;力求高职特色,按照以应用为目的,以必需、够用为度的原则,在充分考虑学生专业学习和文化素质提高需要的基础上,科学优化教学内容,精心提炼基本技能,实现知识与技能、能力与素质的协调统一,充分体现教材的实用性、实践性;力求服务专业,强化取代酸、含硫有机化合物、含磷有机化合物、生物碱、三大营养物质等与农业、林业、畜牧兽医、医护、制药、食品加工、化工类专业学习和工作应用相关的知识和技能的传授与训练,充分体现教材的针对性;力求与时俱进,注重新知识、新技术在教材中的应用,充分体现教材的时代性;力求以人为本,为了便于因材施教、便于学生个性发展、便于拓宽学生的知识面,增强学生素质,在每个章节后面编写“知识拓展”内容,供学生自主学习。

本书分通用模块和专业模块两部分,包括绪论,链烃,碳环烃,卤代烃,醇、酚、醚,醛、酮、醌,羧酸及其衍生物,含氮有机化合物,杂环化合物和生物碱,对映异构,含硫、含磷有机化合物,糖类化合物,油脂和类脂化合物,氨基酸、蛋白质和核酸等。全课程 50 学时,教材中设计了内容提要、小结和习题,使学生明确重点,掌握难点。

本书第 1~2 章由杨凌职业技术学院张坐省编写,第 3、4、8 章由渭南职业技术学院张前进编写,第 5~7 章由咸阳职业技术学院任兴录编写,第 9~11 章由商洛职业技术学院高吉仁编写,第 12~14 章由宝鸡职业技术学院宋克让编写。全书由张坐省统稿,西北农林科技大学博士生导师周乐教授审稿。

本书在编写过程中,得到了陕西省教育厅、陕西省高职高专教育学会和西北大学出版社的大力支持,在此一并表示衷心感谢。

在编写中,我们尽量做到简明扼要,由浅入深,实用、够用。尽可能适应农业、林业、畜牧兽医、医护、制药、食品加工、化工类专业学习的需要,充分体现高职教育特色。但由于编者水平有限,教材中不妥与错误之处在所难免,敬请全国同行和读者批评指正。

《有机化学》教材编写组

2010 年 4 月于陕西·杨凌

目 录

【通用模块】

第一章 绪论 /1

第一节 有机化学 /1

第二节 有机化合物的结构与分类 /6

[知识拓展] /20

[学习总结] /21

[练习与测试] /21

第二章 链烃 /23

第一节 烷烃 /23

第二节 烯烃 /31

第三节 炔烃 /40

第四节 二烯烃和萜类化合物 /43

[知识拓展] /53

[学习总结] /55

[练习与测试] /56

第三章 碳环烃 /58

第一节 环烷烃 /58

第二节 芳香烃 /63

[知识拓展] /77

[学习总结] /78

[练习与测试] /78

第四章 卤代烃 /81

第一节 卤代烃的分类和命名 /81

第二节 卤代烃的性质 /83

第三节 重要的卤代烃/87

第四节 卤代烃的制备^{*}/88

[知识拓展]/90

[学习总结]/91

[练习与测试]/92

第五章 醇、酚、醚/94

第一节 醇/95

第二节 酚/106

第三节 醚/116

[知识拓展]/122

[学习总结]/125

[练习与测试]/126

第六章 醛、酮、醌/129

第一节 醛、酮/129

第二节 醌/146

[知识拓展]/149

[学习总结]/150

[练习与测试]/152

第七章 羧酸及其衍生物/156

第一节 羧酸/156

第二节 取代酸/169

第三节 羧酸衍生物/186

第四节 乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯^{*}/191

[知识拓展]/198

[学习总结]/200

[练习与测试]/202

第八章 含氮有机化合物/205

第一节 硝基化合物/206

第二节 胺/212

第三节 酰胺/228

第四节 重氮化合物和偶氮化合物/232

[知识拓展]/237

[学习总结] /240

[练习与测试] /240

第九章 杂环化合物和生物碱 /242

第一节 杂环化合物 /242

第二节 生物碱 /266

[知识拓展] /274

[学习总结] /276

[练习与测试] /276

【专业模块】

第十章 对映异构 /278

第一节 物质的旋光性 /279

第二节 旋光性和分子结构的关系 /282

第三节 含手性碳原子化合物的对映异构 /284

第四节 不含手性碳原子化合物的对映异构 /293

[知识拓展] /295

[学习总结] /296

[练习与测试] /297

第十一章 含硫、含磷有机化合物 /299

第一节 含硫有机化合物 /299

第二节 含磷有机化合物 /307

[知识拓展] /309

[学习总结] /311

[练习与测试] /312

第十二章 糖类化合物 /314

第一节 单糖 /315

第二节 双糖 /330

第三节 多糖 /332

[知识拓展] /340

[学习总结] /343

[练习与测试] /345

第十三章 油脂和类脂化合物 /348

第一节 油脂 /349

第二节 磷脂和蜡 /357

[知识拓展] /359

第三节 甾族化合物 /361

[学习总结] /367

[练习与测试] /368

第十四章 氨基酸、蛋白质和核酸 /370

第一节 氨基酸及多肽 /371

第二节 蛋白质 /383

第三节 核酸 /398

[知识拓展] /407

[学习总结] /409

[练习与测试] /410

参考文献 /413

绪论

第一章

内容提要

有机化学是研究有机化合物的组成、结构、性质及其变化规律的科学。有机化合物是一类含碳化合物。这类化合物数目众多、结构复杂,常需要根据其结构和性质特点将有机化合物进行分类研究,有机化合物分子中原子间几乎都是以共价键相结合,所以有机化合物具有与无机化合物显著不同的特性。

教学与学习目标

- 了解: (1) 有机化合物的研究方法和有机化学与学科的关系;
(2) σ 键和 π 键的形成过程和特点及 σ 键和 π 键的区别。
- 理解: (1) 有机化合物的结构及共价键理论的基本知识;
(2) sp 杂化、 sp^2 杂化、 sp^3 杂化的特点及 σ 键和 π 键的形成条件。
- 掌握: (1) 有机化合物、有机化学、键参数(共价键的性质)等基本概念;
(2) 共价键的断裂方式和有机化学反应的分类;
(3) 有机化合物的分类原则和各类有机化合物的官能团。

第一节 有机化学

一、有机化合物与有机化学

有机化合物简称有机物,它和人类的关系非常密切,人类的生产、生活、科学研究都离不开有机物。蛋白质、淀粉、纤维素等天然高分子化合物,合成纤维、塑料、植物生长调节剂、激素、高能燃料、药物、油漆、橡胶等都是有机化合物。有机化合物在自然界分布非常广泛,而且每年还有大量新的有机物被合成出来。

人类使用有机物的历史很长,在很早以前就掌握了酿酒、造醋和制饴糖的技术。据记载,中国古代曾制取到一些较纯的有机物质,如没食子酸(982~992)、乌头碱(1522年以

前)、甘露醇(1037~1101)等;16世纪后期,欧洲制得了乙醚、硝酸乙酯、氯乙烷等。由于这些有机物都是直接或间接来自动植物体,因此,那时人们仅将从动植物体内得到的物质称为有机物。

1828年,德国化学家维勒(Friedrich Wöhler)首次用无机物氰酸铵合成了有机物——尿素。但这个重要发现并没有立即得到其他化学家的承认,因为氰酸铵尚未能用无机物制备出来。直到柯尔柏(H. Kolbe)在1845年合成了醋酸,柏赛罗(M. Berthelot)在1854年合成了油脂等,有机化学才进入了合成时代,大量的有机物可直接用人工的方法合成。

人工合成有机物的发展,使大量的有机物被发现或合成出来。人们发现,在元素组成上,所有的有机物中都含有碳,多数含氢,其次还含有氧、氮、卤素、硫、磷等。因此,1851年葛美林(Gmelin. L. 1788~1853)和凯库勒(Kekule. A. 1829~1896)等将有机物定义为含碳的化合物。但随着人们的实践活动不断深入,人们对有机物的认识也越来越深刻,发现很多含碳的化合物从结构和性质上与无机物更相似,如碳的氧化物(CO , CO_2)、金属碳化物(CaC_2)、碳酸(H_2CO_3)及碳酸盐等许多简单的含碳化合物。所以人们得出了一个重要的结论: **含碳化合物不一定是有机化合物,但有机化合物一定是含碳化合物**。有机物与无机物在组成和性质方面确实存在着某些不同之处,但并没有一个明确的界限,两者之间在一定的条件下可以相互转化。直到1874年肖莱马(Schorlemmer · C. 1834~1892)将有机化合物定义为“碳氢化合物及其衍生物”,人们对有机物和无机物才有了清晰的认识(1777年瑞典化学家贝格曼将化学分为“无机”和“有机”两大类)。所以,目前**有机化合物**相对确切的定义为**碳氢化合物及其衍生物**。而有机化学则是研究有机物的组成、结构、性质、合成、反应机理及化学变化规律和应用的科学。

有机化学的研究任务是分离、提取自然界存在地各种有机物,测定、确定其结构、性质;研究有机物的结构与性质间的关系,有机物的反应、变化经历的途径、影响反应的因素,揭示有机反应的规律,以便控制反应的有利发展方向;以简单的有机物(石油、煤焦油)为原料,通过反应合成自然界存在或不存在的为人们所需的物质,如维生素、药物、香料、染料、农药、塑料、合成纤维、合成橡胶等。

有机化合物的用途和作用主要表现在有机物是构成动植物的结构组织成分(蛋白质和纤维素);是动植物的遗传信息物质(DNA, RNA);是动植物的贮藏养分(能量)物质(淀粉、糖、肝糖、油脂);是动植物的信号、调控物质(信息素、激素、维生素、生长素);是可以满足人们某些特殊需求的物质(色素、香味物质等)。

二、有机化合物的特性

(一) 组成结构特性

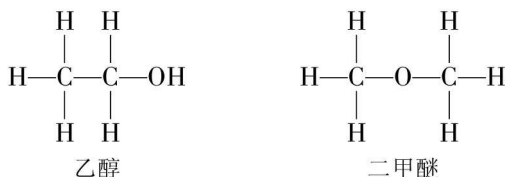
组成有机化合物的元素较少,除碳元素外,常常还含有氢、氧、氮、硫、磷、卤素等,一些天然有机化合物还含有铁等金属元素。组成有机化合物的元素种类虽然少,但有机化合

物的数目众多。原因在于以下几个方面:

①构成有机化合物主体的碳原子相互结合的能力很强。碳原子之间可以相互结合成链状或环状结构,也可以通过单键、双键或叁键等不同方式相互结合,构成各类结构复杂的有机物。如维生素 B₁₂ 的分子式为 C₆₃H₉₀N₁₄P, 沙海葵毒素的分子式为 C₁₂₉H₂₂₁O₅₃N₃, 而蛋白质、核酸等有机化合物的结构还要复杂得多。

②碳原子不但可以相互结合,而且可与其他原子结合(N, O, X 等)形成各类衍生物。

③有机化合物中同分异构现象普遍存在(有机化合物的分子式相同,但它们的结构和性质不同的现象称为同分异构现象)。如分子式为 C₂H₆O 的有机化合物有两种结构:一个是乙醇,另一个是二甲醚。



这些分子式相同,结构不同的化合物互称为同分异构体。随着有机物分子中碳原子数目的增多,同分异构体的数目也迅速增加。

(二) 物理特性

与无机化合物相比,大多数有机化合物的熔、沸点较低,难溶于水,易溶于有机溶剂。几乎都是电的不良导体。

(三) 化学特性

一般有机物热稳定性较差,受热易分解,易燃烧。与无机物间的离子反应不同,有机物之间是离子型反应或游离基反应。因此,有机物之间反应速度较慢,反应产物复杂,常常伴有副反应。这些都是由有机物分子复杂结构所决定的,在相同的条件下,有机物分子的不同部位都可能发生反应而生成不同的产物。

三、有机化学与其他科学的关系

有机化学与农业生产关系密切,动、植物的生长过程实质上是各种有机物的合成、分解、转化的过程。有机化学的研究成果为农业生产过程建立了科学基础,并为其技术改进创造条件。在农业生产中,有机肥料的生产与使用、有机农药的生产与病虫害防治、农产品分析与环境保护、土壤有机质分析与因地制宜、病毒的控制与作物防疫、良种培育与组织培养、激素和除草剂的使用与粮食增产、家畜疾病诊治与家畜饲养管理、动植物的生长发育与外部调控、微生物发酵与农产品加工等都要求有机化学能提供理论依据和解决问题的途径。

有机化学与农业科学亦有密切关系。植物生理学、土壤肥料学、微生物学、动植物遗传学、作物病虫害防治学、农林产品分析、作物营养、家畜解剖生理、卫检、药理病理、饲料

与营养学、农林牧产品加工、环境保护等课程,都需要有机化学理论为指导,有机化学知识为基础,化学计算和实验技能为依靠。所以,有机化学是农林业类高等职业技术教育中一门非常重要的基础课程。

有机化学与生命科学关系极为密切。1807 年, J. F. VonBerzilius 首次把从活细胞中获得的化合物命名为有机化合物。19 世纪中叶, I. Pasteur 关于左旋和右旋酒石酸经典式的研究, 导致 70 年代 Vanthoff 和 LeBel 碳原子四面体构型学说的建立, 它是生命分子结构不对称性的基础。E. Fischer 对碳水化合物立体化学和肽合成化学的贡献成为生命分子化学的奠基石(获 1902 年诺贝尔化学奖)。100 年前在研究糖苷酶的作用时, 提出的“锁钥学说”成为当今生物分子之间相互识别、相互作用和有机分子自组装这些前沿领域的先驱。L. Pauling 在 20 世纪 50 年代建立了多肽的构象为当今蛋白质结构功能研究和蛋白质全新设计奠定了基础。A. Todd 建立的核糖核酸(RNA) 和脱氧核糖核酸(DNA) 的化学结构, 为 Watson 和 Crick 提出 DNA 双螺旋结构铺平了道路。DNA 双螺旋模型的创建, 被公认为本世纪生物学最伟大的成就。20 世纪 60 年代, B. Merrifield 发明了多肽固相合成法, 此法使得长片段肽的化学合成以及 70 年代后期长片段寡核苷酸的化学合成成为现实。从方法学的角度来看, 有人曾认为 F. Sanger 成功地运用纸色谱的手段才阐明了胰岛素两个主链的化学结构(获 1958 年诺贝尔化学奖)。这说明有机分析、有机分离方法在研究生命科学中的重要性。近年来, 荧光标记试剂、同位素试剂又大大地提高了各种方法的灵敏度和精确度。有机分析方法也进步到了离子交换色谱、气相色谱、高压液相色谱, 使蛋白质一级结构测定工作达到了高速、超微量和自动化的程度, 至今已有近 300 个蛋白质的结构已经阐明。总之, 有机化学理论上和实践上的成就, 为现代生物学的诞生和发展打下了坚实的基础。价键理论、构象学说、反应机理等成为解释生化反应的有力手段; 蛋白质和核酸的组成、结构研究和顺序测定及合成方法的建立等重大成就为现代生物学及生物技术开辟了道路。

研究医学和药物的主要目的是为了防病、治病, 研究的对象是组成成分复杂的人体。组成人体的物质除水和一些无机盐以外, 绝大部分是有机物。例如, 构成人体组织的蛋白质, 与体内代谢有密切关系的酶、激素和维生素, 人体贮藏的养分——糖原、脂肪等。这些有机化合物在体内进行着一系列复杂的变化(也包括化学变化), 以维持体内新陈代谢作用的平衡。为了防治疾病, 除了研究病因以外, 还要了解药物在体内的变化, 它们的结构与药效、毒性的关系, 这些都与有机化学密切相关。有机化学作为医学、药物专业的一门基础课, 它为生物化学、生物学、免疫学、遗传学、卫生学、临床诊断、药物化学、天然产物化学、药物制剂、药物合成、药物分析等提供必要的基础知识。有关生命的人工合成, 遗传基因的控制, 癌症、艾滋病等的治疗都是目前医学和生物学正在探索的重大课题。在这些领域中也离不开有机化学的密切配合。

有机化学与人类的生产和生活有着十分密切的关系。它涉及数目众多的天然物质和

合成物质,这些物质直接关系到人类的衣、食、住、行。利用有机化学可以制造出无数种在生活和生产方面不可缺少的产品。我们身上穿的衣服,工业上使用的汽油、柴油、橡胶、塑料、油漆、染料以及杀虫剂、昆虫信息素等都是有机化合物。很难设想,在人类生活的哪一个方面是不受有机化学的影响的。这种密切的关系就明显地反映在这门内容丰富的课程中。

只有学好有机化学,掌握有机化学的基本技能和研究方法,才能更深一层学习和掌握专业知识和技能。

四、有机化合物的研究方法

有机化学是研究有机化合物的结构、性质、合成、应用及其相互转变的规律和理论的一门科学。测定有机化合物的分子结构是其他各项研究工作的基础,对于一个未知化合物来说,测定分子结构的工作大致通过下列几个步骤完成。

(一) 有机化合物的分离与纯化

获得有机化合物的途径有两个:一是从生物体中提取天然产物;二是采用人工合成方法获得。一般来说,无论通过哪种途径获得的有机物,通常都是混合物。因此,研究一个化合物之前必须首先采用化合物的分离提纯技术来获得该化合物的纯品。实验室常用的分离提纯方法有重结晶、升华、蒸馏、萃取和色谱方法等。合适的提取方法需要根据被分离物的结构、物理性质、化学性质和杂质的具体情况而定。

(二) 有机化合物的纯度检验

纯净的化合物一般都有固定的物理参数,如熔点、沸点、折光率、相对密度和比旋光度等。这些恒定的数据,称为物理常数。测定物质的物理常数是检验其纯度的有效方法,实验测得的数据与文献中记录的纯化化合物的相应数据越接近,表明其纯度越高。

(三) 化合物的元素定性分析

化合物的元素定性分析可以确定未知物的元素组成,常用方法是首先将有机物通过燃烧或钠熔法等转变成无机化合物,再用鉴定无机离子的方法鉴定。C, H 元素一般不做定性鉴定,而直接进行定量分析。

(四) 化合物元素定量分析与实验式的确定

元素定量分析可确定组成未知物的各元素的质量分数,以便确定它的实验式。其方法有经典的重量法、容量法或元素分析仪自动分析法等。根据分析数据,通过计算便可以确定它的实验式。

(五) 化合物相对分子质量的测定与分子式的确定

实验式只能表明分子中各种原子数目的比例,不能确定各种原子的具体数目。只有知道相对分子质量后,才能确定分子式。测定相对分子质量可用沸点升高法、冰点降低法或质谱法等。

(六) 有机分子结构式的确定

测定有机化合物结构式的方法有经典化学方法和现代波谱法,这两种方法是相辅相成的,两种方法提供的结构信息可以互为佐证或补充,这样可以获得更为可靠的结果。最常用的波谱方法有质谱、核磁共振谱、红外光谱和紫外光谱等。

第二节 有机化合物的结构与分类

一、有机化合物的结构

(一) 共价键

原子间通过共用电子对形成的化学键叫做共价键。现代共价键理论主要有两种,一种是价键理论(也称电子配对法),另一种是分子轨道理论。

知识回顾

核外电子的运动状态

电子在原子中的运动状态,可以用 n, l, m, m_s 四个量子数来描述。

主量子数 n

主量子数 n 是用来描述原子中电子出现几率最大区域离核的远近,或者说它是决定电子层数的。主量子数 n 的取值为 $1, 2, 3 \cdots$ 的正整数。例如, $n=1$ 代表电子离核的平均距离最近的一层,即第一电子层; $n=2$ 代表电子离核的平均距离比第一层稍远的一层,即第二电子层。以此类推。可见 n 愈大电子离核的平均距离愈远。主量子数 n 是决定电子能量高低的主要因素。对单电子原子来说, n 值愈大,电子的能量愈高。但是对多电子原子来说,核外电子的能量除了同主量子数 n 有关以外还同原子轨道(或电子云)的形状有关。因此, n 值愈大,电子的能量愈高这种说法,只有在原子轨道(或电子云)的形状相同的条件下,才是正确的。

副量子数 l

副量子数又称角量子数。副量子数的一个重要物理意义是表示原子轨道(或电子云)的形状。 $l=0$ 时(称 s 轨道),其原子轨道(或电子云)呈球形分布; $l=1$ 时(称 p 轨道),其原子轨道(或电子云)呈哑铃形分布,如图 1-1 所示。

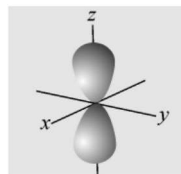


图 1-1 p 电子云

副量子数 l 的另一个物理意义是表示同一电子层中具有不同状态的亚层。例如, $n=3$ 时, l 可取值为 $0, 1, 2$, 即在第三层电子层上有三个亚层,分别为 s, p, d 亚层。为了区别不同电子层上的亚层,在亚层符号前面冠以电子层数。例如, $2s$ 是第二电子层上的亚层, $3p$ 是第三电子层上的 p 亚层。副量子数 l 是决定多电子原子中电子能量的次要因素。

磁量子数 m

磁量子数 m 决定原子轨道(或电子云)在空间的伸展方向。原子轨道(或电子云)在空间的每一个伸展方向称做一个轨道。例如, $l=0$ 时, s 电子云呈球形对称分布, 没有方向性。 m 只能有一个值, 即 $m=0$, 说明 s 亚层只有一个轨道为 s 轨道。当 $l=1$ 时, m 可有 $-1, 0, +1$ 三个取值, 说明 p 电子云在空间有三种取向, 即 p 亚层中有三个以 x, y, z 轴为对称轴的 p_x, p_y, p_z 轨道。当 $l=2$ 时, m 可有五个取值, 即 d 电子云在空间有五种取向, d 亚层中有五个不同伸展方向的 d 轨道。 n, l 相同, m 不同的各轨道具有相同的能量, 把能量相同的轨道称为等价轨道。

自旋量子数 m_s

原子中的电子除绕核作高速运动外, 还绕自己的轴作自旋运动。电子的自旋运动用自旋量子数 m_s 表示。 m_s 的取值有两个, $+1/2$ 和 $-1/2$ 。说明电子的自旋只有两个方向, 即顺时针方向和逆时针方向。通常用“ $\uparrow$ ”和“ $\downarrow$ ”表示。

综上所述, 原子中每个电子的运动状态可以用 n, l, m, m_s 四个量子数来描述。主量子数 n 决定电子出现几率最大的区域离核的远近(或电子层), 并且是决定电子能量的主要因素; 副量子数 l 决定原子轨道(或电子云)的形状, 同时也影响电子的能量; 磁量子数 m 决定原子轨道(或电子云)在空间的伸展方向; 自旋量子数 m_s 决定电子自旋的方向。因此四个量子数确定之后, 电子在核外空间的运动状态也就被确定。

1. 价键理论

原子间形成的共价键可以看做是成键原子的原子轨道的交盖或电子的配对。但是, 只有当两个原子都有一个未成对的电子, 且自旋方向相反时, 它们才能配对成键。例如, 在 HCl 分子中, 氢原子和氯原子都有一个未成对的电子, 且自旋相反, 所以当它们靠近时, 两个电子就配对, 形成一个共价单键; 如果两个原子各有两个或三个未成对的自旋相反的单电子, 它们可以相互配对形成双键或叁键, 如乙烯分子就具有一个碳碳双键, 氮分子就具有一个氮氮叁键。原子间无论形成哪一类共价键, 其成键的电子只处于此化学键相连的原子区域内, 这就是说, 成键电子对具有定域性。

在形成共价键时, 一个电子和另一个电子配对以后, 它就不能和其他电子再配对, 即共价键具有饱和性。例如, 在 HCl 分子中, 氢与氯的电子已经配对, 就不能再与第三个电子配对了, 所以 HCl 分子只能由一个氢原子和一个氯原子组成。

原子轨道交盖时, 交盖的程度越大, 所形成的共价键越牢固。因此, 要形成稳定的共价键, 原子轨道只能在一定方向上进行交盖, 才能达到最大程度的交盖, 这就是共价键的方向性。例如, 在图 1-2 中, s 轨

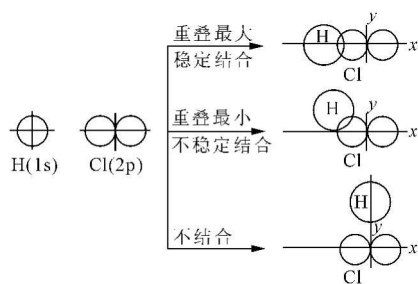


图 1-2 HCl 分子中 σ 键形成时轨道的重叠方向

道和 p_x 轨道在交盖时: ①沿 x 轴接近, 能达到最大程度的交盖, 形成稳定的共价键; ②沿另一方向接近, 交盖较少, 不能形成稳定的共价键; ③沿 y 轴接近, 不能交盖。所以 s 轨道和 p_x 轨道在交盖时按①的方式进行。

2. 分子轨道理论

分子轨道理论认为, 共价键的形成是成键原子的原子轨道线性组合成分子轨道的结果, 处于分子轨道中的电子是围绕着整个分子运动的。成键电子的运动状态即分子轨道, 可以用波函数 ψ 来描述。

分子轨道虽是由原子轨道组合而成的, 但并不是任何原子轨道都可以构成分子轨道。原子轨道组合成分子轨道必须符合一定的成键原则(详细内容可参考有关资料)。

3. 碳原子的杂化轨道

(1) sp^3 杂化 在甲烷(CH_4) 分子中, 碳原子与 4 个氢原子形成的 4 个 C—H 键是等同的, 键长都是 0.109nm , 键能为 $435\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 两个 C—H 键间的夹角是 $109^\circ 28'$ 。这说明碳原子是不可能用 1 个 $2s$ 轨道和 3 个 $2p$ 轨道分别去与 4 个氢原子形成 4 个 C—H 键的, 因为这样就不能形成 4 个等同的 C—H 键。

现代结构理论认为, 这 4 个等同的共价键是由 4 个原子轨道(1 个 $2s$ 轨道和 3 个 $2p$ 轨道) 经过杂化, 形成 4 个完全等同的 sp^3 杂化轨道后成键的, 如图 1-3 所示。在每个 sp^3 杂化轨道上, 都有 1 个可用于成键的电子(未配对电子), 分别与氢原子的 $2s$ 轨道重叠形成 4 个等同的碳氢 σ 键。

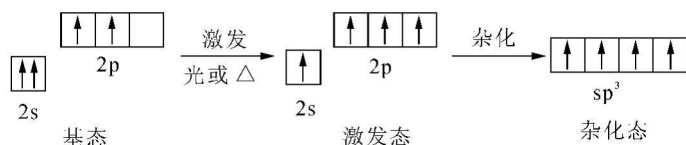


图 1-3 碳原子的 sp^3 杂化

原子轨道之所以相互杂化形成分子轨道, 其根本原因是杂化后电子云集中在一个方向上, 这样可实现最大程度的重叠, 以形成更强的共价键(图 1-4)。

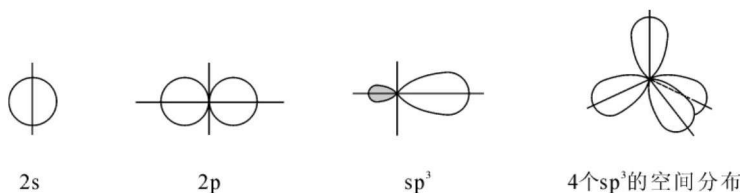
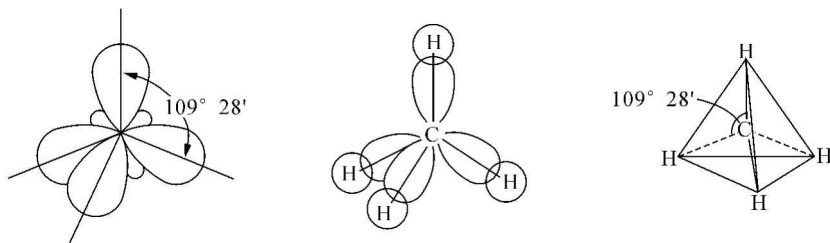


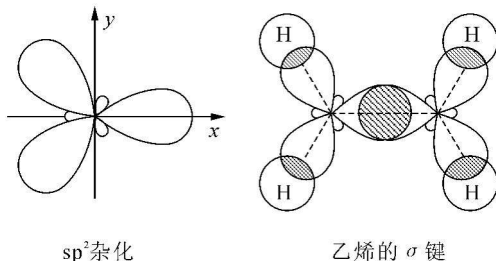
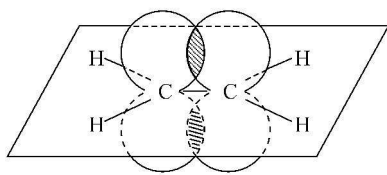
图 1-4 s, p, sp^3 轨道示意图

sp^3 杂化轨道围绕在原子核周围, 由于每个杂化轨道上都有 1 个电子, 互相产生排斥力, 使轨道尽可能隔开, 所以 4 个 sp^3 轨道杂化分布成正四面体, 夹角为 $109^\circ 28'$ (图 1-5)。

图 1-5 sp^3 杂化轨道和 CH_4 空间结构

(2) sp^2 杂化 当碳原子与其他原子形成双键时,碳原子是以 sp^2 杂化轨道成键的。在 sp^2 杂化中,碳原子的 2s 轨道和 2 个 2p 轨道杂化,形成 3 个完全等同的 sp^2 杂化轨道,还有 1 个 2p 轨道未参与杂化。每个 sp^2 杂化轨道的形状与 sp^3 相似。每个 sp^2 杂化轨道都有 1 个可用于成键的电子,未参与杂化 2p 轨道也有 1 个可成键的电子。

sp^2 杂化轨道围绕原子核,为使它们之间处于尽可能分开的位置,3 个 sp^2 杂化轨道分布在一个正三角形的平面上,轨道的夹角 120° ,未参与杂化 2p 轨道垂直于 3 个 sp^2 杂化轨道所组成的平面(图 1-6)。

 sp^2 杂化乙烯的 σ 键乙烯的 π 键图 1-6 sp^2 杂化轨道和未杂化轨道图图 1-7 乙烯分子中的 σ 键和 π 键

在乙烯分子中(图 1-7),2 个碳原子间各用一个 sp^2 杂化轨道形成一个碳碳 σ 键(双键中的一个),碳原子上余下的 2 个 sp^2 杂化轨道分别与 2 个氢原子 1s 轨道形成两个碳氢 σ 键,每个碳原子的未参与杂化 2p 轨道垂直于 σ 键所组成的平面。它们从侧面重叠形成 π 键(双键中的第二个)。

(3) sp 杂化 当碳子与其他原子形成叁键时,碳原子是以 sp 杂化轨道成键的。在 sp 杂化中,碳原子的 2s 轨道和 1 个 2p 轨道杂化,形成 2 个完全等同的 sp 杂化轨道,还有 2 个 2p 轨道未参与杂化。每个 sp 杂化轨道的形状也与 sp^3 相似。每个 sp 杂化轨道都有 1 个可用于成键的电子,未参与杂化 2 个 2p 轨道也都有 1 个可成键的电子。

sp 杂化轨道围绕原子核,为使它们之间处于尽可能分开的位置,2 个杂化轨道分布在一条直线上,轨道的夹角 180° ,未参与杂化的 2 个 2p 轨道都垂直于 2 个 sp 杂化轨道所构成的直线,如图 1-8 所示。

如图 1-9 所示,在乙炔分子中碳原子就是 sp 杂化,每个碳原子除用 1 个 sp 杂化轨道形成碳碳 σ 键外,另 1 个 sp 杂化轨道与氢原子的 1s 轨道形成碳氢 σ 键,每个碳原子未参

与杂化的 2 个 2p 轨道以“肩并肩”的形式重叠形成 2 个相互垂直的 π 键。

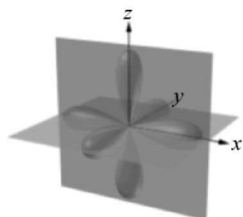


图 1-8 sp 杂化轨道和 2 个 2p

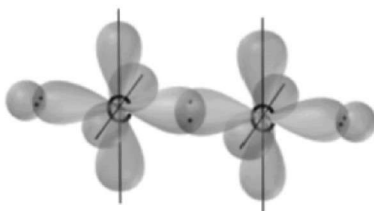
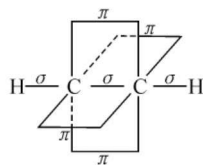


图 1-9 乙炔分子中的共价键



(二) 共价键的类型、性质和断裂方式

1. 共价键的类型

按照原子轨道重叠的方式不同,共价键有两种类型,一种是 σ 键,另一种是 π 键。

(1) σ 键 原子轨道重叠时,2 个原子轨道都沿着轨道对称轴的方向重叠,键轴(原子核间的连线)与轨道对称轴重合。轨道重叠部分对称于键轴,这样形成的共价键称为 σ 键。形象地说, σ 键是 2 个原子轨道以“头碰头”的方式重叠而形成的共价键,如图 1-10 所示。

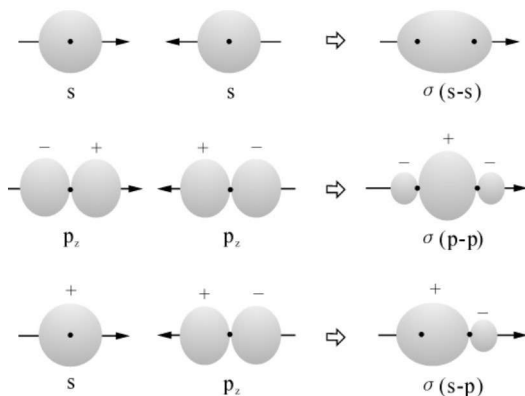


图 1-10 σ 键的形成

(2) π 键 如果 2 个 p 轨道的对称轴相互平行,同时它们界面又互相重合,那么这 2 个 p 轨道就可以从侧面互相重叠,重叠部分对称于界面,这样形成的共价键称为 π 键。形象地说, π 键就是 2 个 p 轨道以“肩并肩”的方式重叠而形成的共价键,如图 1-11 所示。需要说明一点, π 键只存在于双键和叁键之中。

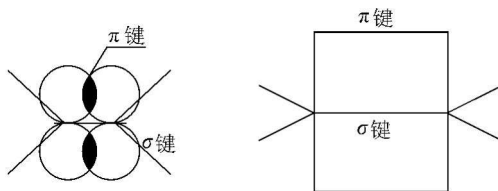


图 1-11 双键中 p 轨道相互重叠形成 π 键

(3) σ 键与 π 键的比较 第一, σ 键是原子轨道以“头碰头”的方式重叠, 因而重叠程度比较大, 键就比较稳定, 而 π 键是 2 个 p 轨道以“肩并肩”的方式重叠, 重叠程度比较小, 键比较活泼; 第二, σ 键电子的流动性小, π 键电子的流动性大, 易极化; 第三, 以 σ 键相连的 2 个原子可以绕键轴自由旋转(碳环烃中的碳碳 σ 键除外), 而以 π 键相连的 2 个原子不能旋转; 第四, 2 个原子间只能有 1 个 σ 键, 而 π 键可以有 1 个或 2 个, 且 π 键不能单独存在, 因此, 单键必然是 σ 键, 双键中有 1 个 σ 键, 1 个 π 键, 叁键中有 1 个 σ 键, 2 个 π 键。

2. 共价键的性质

共价键的性质也叫键参数。主要包括键能、键长、键角、键的极性等物理量。

(1) 键能 在气态下, 断开 1mol 共价键所需要的能量叫做键能。键能是衡量共价键强弱的物理量, 键能越大, 共价键就越强, 由该共价键构成的分子就越稳定。键能可以通过测定键的离解能来得到。在双原子分子中, 键的离解能等于键能。一些常见的共价键的平均键能见表 1-1。

表 1-1 常见共价键的平均键能

共价键	键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	共价键	键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
C—H	413	C—C	346
N—H	389	C=C	610
O—H	464	C≡C	835
S—H	347	C=O	745
C—N	335	C≡N	615
C—F	460	C—O	356
C—Cl	335	C—I	230
C—Br	289		

(2) 键长 共价键相结合的 2 个原子核间的平均距离叫键长。共价键的键长与形成共价键的原子的种类、原子间共价键的数目及共价键的类型等因素有关。共价键的键长可以通过实验方法测定。通常情况下, 键能越大, 键长越短, 共价键就越稳定。一些常见的共价键的键长见表 1-2。

表 1-2 常见共价键的键长

共价键	键长/nm	共价键	键长/nm
C—F	0.141	C—C	0.154
C—Cl	0.177	C=C	0.134
C—Br	0.191	C≡C	0.120
C—I	0.212	C—O	0.143
C—H	0.109	C=O	0.123