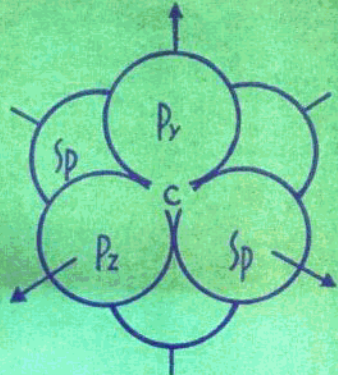
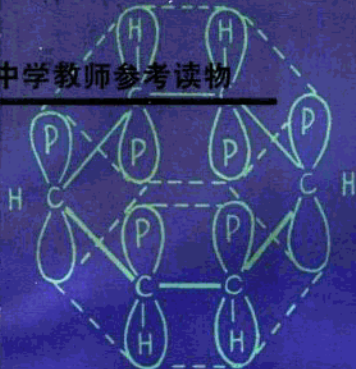
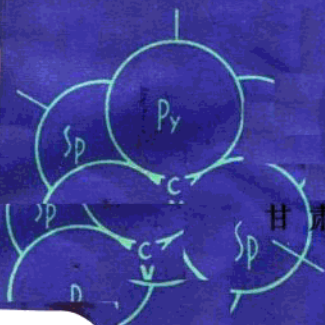
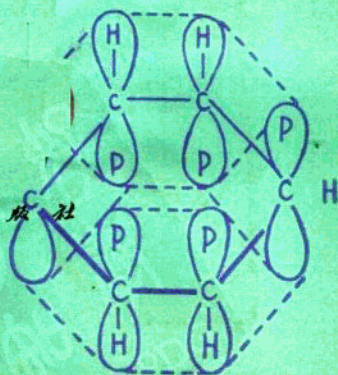




基本有机物分子结构与反应



甘肃人民出版社



前 言

本书是根据《全日制十年制学校中学化学教学大纲》精神编写的。书中除重点论述了15种基本有机物的分类、结构与反应外，还对与此有关的共价键和有机氧化还原反应方程式的配平作了简要的阐述。

这本书主要是写给中学青年化学教师的，但也可供具有高中程度的化学爱好者学习参考；在校高中学生可作课外读物。

恳切希望广大读者对书中的错误及不足之处提出宝贵意见。

编 者
一九八〇年三月

目 录

有机物分子里的基本键型—共价键·····	(1)
烷烃·····	(8)
单烯烃·····	(22)
炔烃·····	(43)
二烯烃·····	(51)
环烷烃·····	(56)
芳香烃·····	(64)
卤代烃·····	(95)
醇·····	(129)
酚·····	(143)
醛和酮·····	(150)
羧酸·····	(165)
酯·····	(176)
酰胺·····	(180)
硝基化合物·····	(183)
胺·····	(190)
有机氧化还原反应方程式的配平·····	(194)

有机物分子里的基本键型—共价键

我们知道，在有机化合物的分子中都含有碳，而碳这种元素，当它的原子与其它元素的原子相结合时，在绝大多数情况下，不是以电子得失的方式形成离子键，而是通过共用电子形成共价键。

一、共价键的本质

我们最熟悉的是用电子对的形式来表示共价键。这种表示方法，虽然可以说明在形成共价键中共用电子的个数，但不能说明这些成键电子在共价键中的运动状态，因此，把在原子核附近空间运动着的电子固定在两个原子之间，显然是不够科学的。

根据量子力学的观点，我们在描述核外电子运动时，只能指出它在原子核外空间某处出现机会的多少（即出现的几率）。电子在核外空间一定范围内的出现，好象带负电荷的云雾笼罩在原子核周围，所以形象地称它为“电子云”。电子云密度就是在核外找到电子几率的密度。在含有多个电子的原子里，电子的能量并不相同。不同能量的电子在核外空间运动时，各占有不同的区域，因此，电子云的形状也就各不相同。我们把在一定的电子层上，具有一定形状和伸展方向的电子云所占据的空间称为电子的“轨道”。

原子中的电子轨道或分子中未参与成键的各原子的电子轨道，统称为原子轨道。不同的电子云有不同的原子轨道，

通常用 s 、 p 、 d 、 f 等来表示不同类型的原子轨道。例如， s —轨道， p —轨道， d —轨道等。

由于基本有机物中所含的元素，主要是周期表中前三个周期里常见的一些元素，其中，尤以氢、碳、氮、氧、氟等元素与形成共价键的关系最为密切，因此，经常遇到的原子

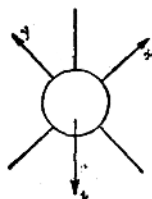


图1 S 电子的原子轨道示意图

轨道是 s —轨道（即 s 电子云的形状）和 p —轨道（即 p 电子层的形状）。经量子力学计算的结果， s —轨道呈球形对称，在空间各个方向上伸展的程度相同（其界面的切面如图1所示），所以， s —轨道是无方向性的。

p —轨道呈哑铃形，其界面的切面呈“8”字形（如图2所示）。 p —轨道又有三个能量相等、方向不同的轨道，分别称为 p_x 轨道， p_y 轨道和 p_z 轨道，并且这三个 p 轨道中的电子是相互排斥的，因此它们互相垂直。每一个 p 轨道都有一个轨道对称轴， p 电子云分别沿着三个轨道的对称轴（ x 、 y 、 z ）向相反两个方向伸展。所以 p 轨道有方向性（见图2）。

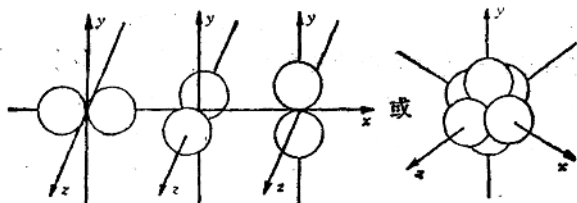


图2 P 电子的原子轨道示意图

根据量子力学的计算，分子轨道是由原子轨道组合而成的。共价键形成的实质，是由于两个原子中的有关电子云相

相互作用，通过原子轨道的互相交盖而形成的。当原子轨道组成分子轨道时，电子云交盖的程度愈大，使成键电子在两个原子之间所出现的机会就愈多（即两个原子之间的电子云密度愈大），因此所组成的分子轨道能量愈低，形成的共价键也就愈牢固。

在由原子轨道组成分子轨道的过程中，原有的原子轨道进行了改组，分子轨道则是通过改组后的原子轨道而建立起来的新轨道。未参与成键的各原子的电子轨道，仍保持原状。因为成键的原子轨道不同，所以新组成的分子轨道也不完全一样。（即电子云的形状不完全一样）。例如，由两个s轨道成键后，所组成的分子轨道称为 σ 轨道，所成的键称为 σ 键， σ 轨道上的电子称为 σ 电子，电子云在两个原子核间最为密集，其界面图形如同新鲜的红枣。它们的对称轴就是连结两个原子核的直线（如图3所示）。

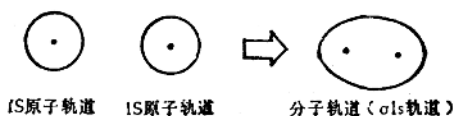


图3 S原子轨道成键后所组成的 σ 轨道示意图

又如，p原子轨道之间，若沿着它们的对称轴相互交盖（即所谓“头对头”的交盖），也可组成 σ 轨道（如图4所示）。

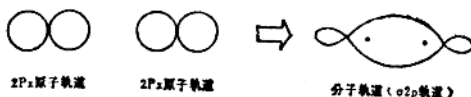
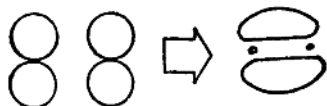


图4 P原子轨道成键后所组成的 σ 轨道示意图

如果p原子轨道相互之间侧面交盖（即所谓“肩并肩”

的交盖), 成键后的分子轨道称为 π 轨道, 所成的键称为 π 键, π 轨道上的电子称为 π 电子, 电子云分布情况如图5所示。



2Py原子轨道 2Py原子轨道 分子轨道($\pi y2p$)

图5 P原子轨道成键后所组成的 π 轨道示意图

可见, 在组成分子轨道时, 由于原子轨道的不同, 或组合方式的不同, 因此可以形成不同的共价键(如 σ 键、 π 键等)。

二、共价键的性质

共价键的主要性质表现在键长、键角、键能和键矩等四个方面。

1. 键长: 形成共价键的两个原子之间, 存在着一定的吸引力和排斥力, 这种力使原子核之间保持着一定的距离, 这个距离就叫做键长。键长的单位为 $\text{\AA}$ (埃, $1\text{埃} = 10^{-8}\text{厘米}$)。不同的共价键, 其键长是各不相同的(见表1)。

表1 一些常见共价键的键长

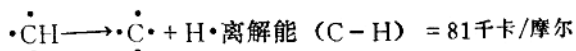
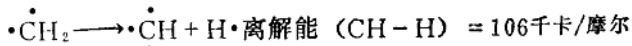
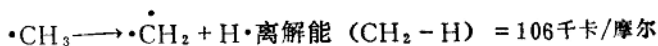
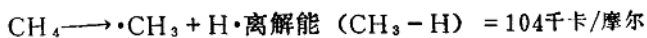
键	键长($\text{\AA}$)	键	键长($\text{\AA}$)	键	键长($\text{\AA}$)	键	键长($\text{\AA}$)
C—H	1.09	C—I	2.14	C=C	1.34	N=O	1.11-1.14
C—C	1.54	N—H	1.03	C=O	1.22		
C—O	1.43	N—O	1.37	C $\equiv$ C	1.20		
C—Cl	1.76	O—H	0.97	C—N	1.47		
C—Br	1.94			C $\equiv$ N	1.16		

同一类型的共价键，在不同的化合物中，其键长也会稍有差别。因为构成共价键的原子在分子中不是孤立的，而是相互影响和相互制约的。例如C—C键在乙烷分子中的键长为1.54Å，在丙烯分子中的键长为1.51Å，在丁二烯分子中的键长为1.46Å。

2. 键角：键角是指两个共价键之间的夹角。例如，甲烷分子中 $\angle\text{HCH} = 109^\circ 28'$ 。但在其它烷烃分子中，因为和碳原子相结合的原子团不完全一样，所以HCH的键角稍有变化。例如，在丙烷分子中 $\angle\text{C}-\text{CH}_2-\text{C} = 112^\circ$ 。

3. 键能：当A和B两个原子（都是气态的）结合，生成A—B分子（气态）时，所放出的能量就叫做键能。键能的单位为千卡/摩尔。显然，要使1摩尔的A—B双原子分子（气态）的共价键解离为原子（气态）时，所需要的能量也就是键能，或叫键的离解能。

多原子分子中的共价键键能，一般是指共价键的平均键离解能。例如甲烷有四个C—H键，其离解能总数为397千卡/摩尔，故C—H平均解离能为99.3千卡/摩尔。实际上甲烷分子中每个C—H键的离解能是不相同的。



所以甲烷分子中C—H平均键能（或解离能）应为：

$$\frac{104 + 106 + 106 + 81}{4} = 99.3 \text{千卡/摩尔}.$$

表 2 常见共价键的键能

键	键 能 (千卡/摩尔)	键	键 能 (千卡/摩尔)	键	键 能 (千卡/摩尔)	键	键 能 (千卡/摩尔)
C-H(平均)	99.3	C-N	72.8	H-H	104.2	Br-Br	45
C-C	82.6	C≡N	212.6	N-H	93.4	H-Br	87.5
C=C	145.8	C-Cl	81	N-O	48	I-I	36
C≡C	199.6	C-Br	68	O-H	110.6	H-I	71.4
C=O(醛)	176	C-I	52	Cl-Cl	57.87		
C=O(酮)	179			H-Cl	103.1		

4. 键矩：键矩是用来衡量键的极性的。当成键的两个原子不同时，电子云则靠近其中电负性较强的原子，使其带上部分负电荷（用符号 δ^- 表示），而电负性较弱的原子则带有部分正电荷（用符号 δ^+ 表示），这种键有一定的键矩，叫做极性共价键。当成键的两个原子相同时，其电子云对称地分布在两个原子中间，这种键没有键矩，叫做非极性的共价键。

表3 一些极性共价键的键矩 （单位：德拜或D）

键	键矩 (D)	键	键矩 (D)
C—H	0.4	N—H	1.31
C—O	1.5	C—N	1.15
C—Cl	2.3	H—O	1.5
C—Br	2.2	C=O	2.3
C—I	2.0		

分子的极性是用偶极矩来衡量的。对双原子分子来讲，键矩等于偶极矩；对多原子分子来讲，键矩不等于偶极矩。分子的偶极矩是分子中各键矩的总和。由于键矩和偶极矩都是一个向量，所以当分子完全对称时，其各键矩正好抵消，偶极矩为零，这种分子称为非极性分子。如果分子中各键矩没有被抵消，则称这种分子为极性分子。例如，甲烷分子的偶极矩 $\mu = 0$ 德拜，为非极性分子，而一氯甲烷分子的偶极矩 $\mu = 1.86$ 德拜，为极性分子。

烷 烃

一、烷烃的分子结构

烷烃中最简单的一个化合物就是甲烷，因此，对甲烷分子结构的讨论，就可以帮助我们了解其它烷烃的分子结构。

1. 甲烷的分子构型：根据现代物理实验方法测定，在

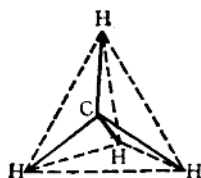
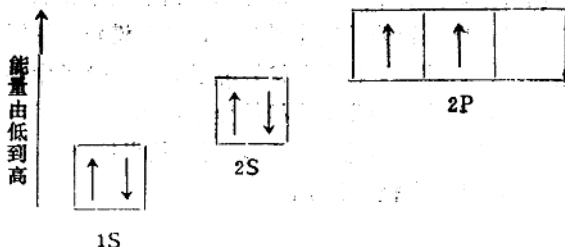


图6 甲烷的正四面体构型

甲烷分子中，四个碳氢键的键长都是 $1.09\text{\AA}$ ，键角互成 $109^{\circ}28'$ 。因此，甲烷分子的空间构型（具有一定结构的分子中各原子在空间的排列方式）是一正四面体，碳原子在正四面体的中心，四个氢原子位于正四面体的四个顶点上（图6）。

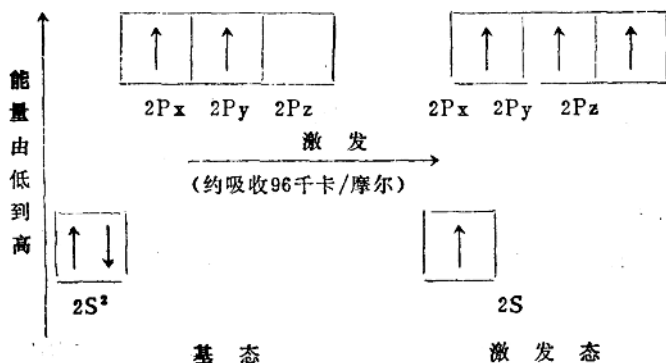
为什么甲烷具有正四面体的构型呢？

（1）碳原子轨道杂化 碳原子的电子排布式为 $1S^2$ 、 $2S^2$ 、 $2P^2$ ，也可以用轨道表示式来表示：即碳原子在基态



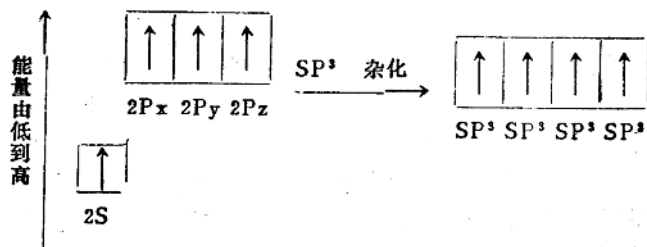
时，1S原子轨道中有两个已配对的电子，2S原子轨道中也有两个已配对的电子（S轨道中的电子称S电子）， $2P_x$ 和 $2P_y$ 原子轨道中各有一个电子（P轨道中的电子称P电子）， $2P_z$ 原子轨道是空着的，称为空轨道。可见，基态碳中只有两个电子（ $2P_x$ 和 $2P_y$ ）是未配对的。

当碳原子与氢原子形成甲烷分子时，首先碳原子由基态变成激发态，因为基态碳原子 $2P_z$ 是空轨道，而且在基态时2S电子和2P电子处于同一主能级组内，（主量子数 n 都等于2），S和P原子轨道之间的能量差别较小，或者说比较接近，2S轨道中的一个电子吸收能量（约96千卡/摩尔），受激发后，即可跃迁到 $2P_z$ 轨道上去。激发态的四个原子轨道



即进行轨道“杂化”，重新组成能量相等的四个新轨道。这种由几个原子轨道相互影响而重新组成复杂的、新的原子轨道的现象，称为原子轨道的“杂化”。新形成的原子轨道称为“杂化轨道”。由于这四个新轨道是由一个S轨道和三个P轨道杂化而成的，因此，新的杂化轨道称为 SP^3 杂化轨道。

这种杂化方式叫做 sp^3 杂化。



激发态

sp^3 杂化轨道

每一个 sp^3 杂化轨道的形状（即 sp^3 杂化电子在 x 、 y 、 z 三度空间里的运动区域）都不同于 s 原子轨道及 p 原子轨道（即 s 电子及 p 电子分别在 x 、 y 、 z 三度空间里的运动区域见图7）。

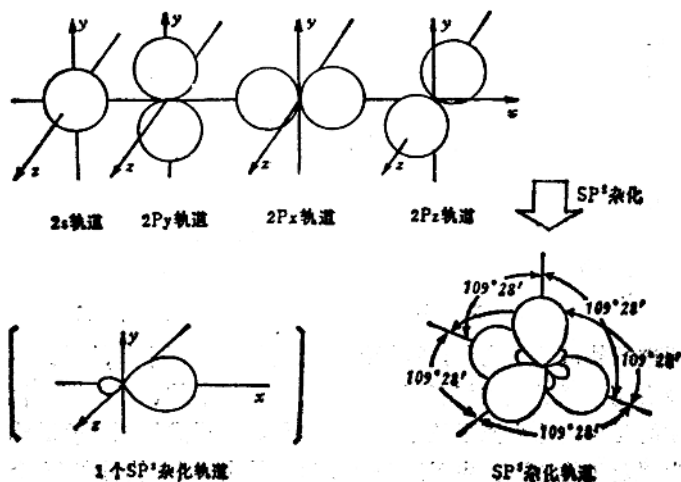


图7 sp^3 杂化轨道示意图

可见，轨道杂化后的碳原子各有四个 SP^3 杂化轨道，故碳原子呈四价。

每一个 SP^3 杂化轨道的能量，相当于 $\frac{1}{4}$ S成分和 $\frac{3}{4}$ P成分。它们的空间取向是从正四面体的中心指向四个顶点。轨道的对称轴之间互成 $109^\circ 28'$ 。轨道沿着对称轴的一个方向上集中，这样可以更有效地与别的原子轨道交盖，以形成稳定的化学键。

激发态碳原子的轨道杂化方式，绝不仅仅只有这一种，下面有关章节再作详细讨论。

(2) 甲烷分子的形成 氢原子核外只有一个电子（1S电子），当四个氢原子与一个碳原子形成甲烷分子时，四个氢原子各以1S轨道，分别与一个碳原子的四个 SP^3 杂化轨道沿着对称轴的方向互相接近，当它们之间的吸引力和排斥力达到平衡时，轨道达到最大程度的交盖，便形成了四个等价的碳氢键（共放出397.2千卡/摩尔的能量），这就是甲烷分子的形成过程（如图8所示）。可见，由碳和氢形成甲烷时，所放出的能量约为 $397.2 - 96$ （由基态变成激发态所吸收的能量） $\div 301.2$ 千卡/摩尔。所以轨道杂化时所消耗的能量，完全可以由成键后所放出的巨大能量而得到补偿。

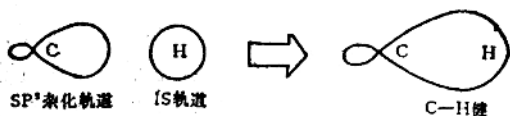


图8—1 每一个 SP^3 杂化轨道与一个S轨道形成一个C—H键

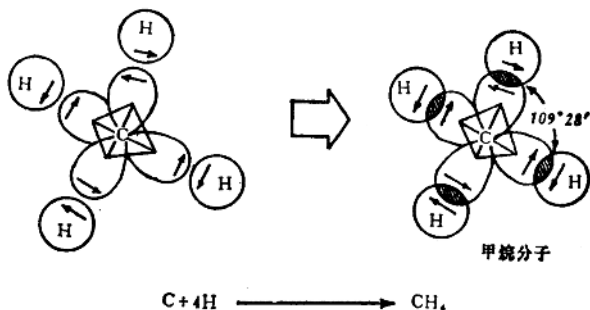


图 8—2 甲烷分子中碳氢键的形成和甲烷分子的形成示意图
(轨道中的反向箭头表示电子的自旋方向相反)

2. 乙烷分子的形成过程：所有烷烃分子的形成过程与甲

烷类似，所不同的是，除碳原子与氢原子之间成键外，碳原子与碳原子之间也可以成键。

例如，乙烷分子 (C_2H_6) 中的碳原子也是以 sp^3 杂化的。两个碳原子各以一个 sp^3 杂化轨道互相交盖形成 C—C 键，又各以三个 sp^3 杂化轨道分别与三个氢原子的 S 轨道交盖形成 C—H 键。所以，在乙烷分子中所有的碳氢键都是等同的 (图 9)。

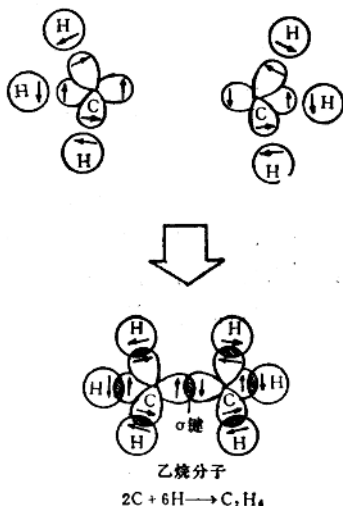


图 9 乙烷分子的形成示意图

总之,烷烃分子中碳原子都是采取 sp^3 杂化的。其分子中的C—C键为 sp^3-sp^3 , C—H键为 sp^3-s ,都是共价键,这种共价键称为 σ 键。组成 σ 键的分子轨道称为 σ 轨道。 σ 轨道中的电子称为 σ 电子。 σ 轨道的特征是围绕键轴近似于圆柱形的对称分布着,其中的 σ 电子云也是围绕着键轴近似于圆柱形的对称分布着(电子云的空间形状跟轨道的空间形状基本相似。但由于电子云密度为电子在空间出现的几率密度,因此它比轨道的形状稍“瘦”一些)。成键的两个原子可以围绕着键轴运动而不影响键的强度,更不致于使键破裂,即 σ 键(所谓的单键)可以自由旋转。

二、烷烃的主要反应规律

烷烃是饱和烃。在烷烃分子中,无论是C—C σ 键或C—H σ 键都是结合得比较牢固的共价键,其分子中再没有结构比较特殊的地方。所以烷烃在一般条件下不易被试剂所进攻,化学性质比较稳定。特别是正烷烃,与大多数试剂(如强酸、强碱、强氧化剂、强还原剂、金属钠等)都不起反应,或者反应速度极其缓慢。但是,烷烃的稳定性也是相对的和有条件的。在适当的温度、压力和催化剂存在的条件下,仍然可以和一些试剂发生反应。

烷烃的主要反应有氧化、热裂和取代三种类型。

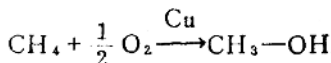
1. 氧化: 烷烃在室温下,一般不与氧化剂或空气中的氧发生反应。但是,如果将条件改变,烷烃仍然可以发生一系列的氧化反应。

(1) 纯净的烷烃在空气中完全燃烧后,生成二氧化碳和水,同时放出大量的热能。如果在空气不足的情况下,烷烃则进行不完全燃烧,除生成二氧化碳和水以外,还产生许

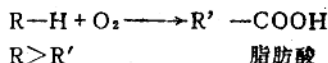
多游离的碳（即冒黑烟）。其规律是一般低级烷烃容易进行完全燃烧，高级烷烃不容易进行完全燃烧。所以高级烷烃在燃烧时，往往带有黑烟；

（2）当把低级烷烃（气态）与空气按比例混合后再点燃，或使液态烷烃与液氧混合，都可以发生爆炸；

（3）如果控制适当的条件（如将反应温度控制在烷烃的着火点以下），则烷烃与空气进行部分氧化反应，生成各种含氧衍生物（如醇、醛、酸等）。其规律是低级烷烃部分氧化较困难。高级烷烃部分氧化较容易。例如，把甲烷（着火点 615°C ）和氧气按 9 : 1 体积比混合，在 200°C 和 100 大气压下通过铜管，可以生成甲醇。



再如将高级烷烃（如石蜡—约含 $\text{C}_{20}\text{—C}_{30}$ 的烷烃）在 $120^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 下，以锰盐作催化剂，可被空气氧化成高级脂肪酸。



部分氧化的过程是很复杂的。氧化的位置可以在碳链中部，也可以在碳链末端，有时还可以在几处同时发生。因此，氧化产物也是比较复杂的，一般都可以得到醇、醛、酮和羧酸，有时在产物中还发现有羟基酸和酮酸等。

2. 热裂：把烷烃的蒸气在没有氧气的条件下加热到 400°C 以上时，分子中的 C—C 键和 C—H 键都发生断裂而生成一些较小的分子。这种在高温及没有氧气的条件下发生断键的反应称为热裂。