

有机化学

——原理与解析

◎ 薛德钧 甘远奇 主编

YOUJI HUAXUE

江西科学技术出版社

—YUANLI YU JIEXI

面向 21 世纪高等学校使用教材

有机化学

——原理与解析

主 编 薛德钧 甘远奇

副主编(按姓氏笔画)

万屏南 徐 坚 唐星华

主 审 王金平

编 委(按姓氏笔画)

万屏南 甘远奇 刘 华 刘燕华

饶厚曾 徐 坚 唐星华 薛德钧

江西科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

有机化学——原理与解析/薛德钧 甘远奇主编. —南昌:江西科学技术出版社,2005. 10

ISBN 7-5390-2772-X

I. 有… II. ①薛…②甘… III. 有机化学-高等学校-教材 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 123091 号

国际互联网(Internet)地址:

[HTTP://WWW.NCU.EDU.CN](http://www.ncu.edu.cn);800/

选题序号:ZK2005004

赣科版图书代码:05223-101

有机化学——原理与解析

薛德钧 甘远奇主编

出版	江西科学技术出版社
发行	
社址	南昌市蓼洲街2号附1号
	邮编:330009 电话:(0791)6623341 6610326(传真)
印刷	南昌市红星印刷厂
经销	各地新华书店
开本	787mm×1092mm 1/16
字数	700千字
印张	29
印数	1500册
版次	2005年12月第1版 2005年12月第1次印刷
书号	ISBN 7-5390-2772-X/O·14
定价	47.00元

(赣科版图书凡属印装错误,可向出版社发行部或承印厂调换)

前 言

有机化学是综合性大学理、工、医、农、林、牧、渔及食品科学等相关专业的一门必修课程。作为教科书,尽管编排体系和侧重面不同,但有机化学基本原理是一致的。将相关内容融成一体,以便各专业的学生通过本书的学习,对有机化学的基本内容有一个较为全面的理解,这是本书的一种尝试。

有机化学是一门应用性很强的学科,它涵盖面广,理论性强,初学者即便掌握了理论知识,而自己解题时仍不知如何下手。在多年的教学中,不少学生曾提出过同一问题:怎样才能学好有机化学?确实,掌握有机化学知识并非易事,就理论部分而言,它需要有数学及外语模式的思维和记忆;就习题来说,需要掌握一定的解题技巧。本书既有系统的理论阐述,又更着重其应用。书中共分 16 章。前 15 章每章包括三部分内容,第一部分介绍有机化学的基本原理,须掌握有机化合物的结构、性质、制备方法和反应机理;第二部分讨论解题技巧;第三部分是精选习题。最后一章为综合练习,书末附有习题参考答案。只要按照书中的编排方式,从理论到实践再到综合练习,循序渐进,有机化学知识是不难掌握的。

参加本书编写的是长年从事教学第一线的专家教授们。他们是:薛德钧、甘远奇、唐星华、徐坚、万屏南、饶厚曾、刘华、刘燕华。由薛德钧、甘远奇统稿,王金平审定。

由于时间仓促和编著者学识水平有限,书中肯定还有不少错误和疏漏之处,敬请广大读者及同仁批评指正,以便修正。

编者

2005 年 8 月

目 录

第一章	绪论	(1)
	基本原理	(1)
	典型例解	(6)
	习题	(9)
第二章	链烃	(11)
	基本原理	(11)
	典型例解	(24)
	习题	(30)
第三章	立体化学	(39)
	基本原理	(39)
	典型例解	(43)
	习题	(45)
第四章	脂环烃	(51)
	基本原理	(51)
	典型例解	(55)
	习题	(57)
第五章	芳烃	(62)
	基本原理	(62)
	典型例解	(71)
	习题	(75)
第六章	卤烃	(82)
	基本原理	(82)
	典型例解	(88)
	习题	(91)
第七章	醇、酚、醚	(98)
	基本原理	(98)
	典型例解	(110)
	习题	(113)
第八章	羰基化合物	(118)
	基本原理	(118)

	典型例解	(130)
	习题	(135)
第九章	羧酸和取代羧酸	(141)
	基本原理	(141)
	典型例解	(150)
	习题	(153)
第十章	羧酸衍生物	(161)
	基本原理	(161)
	典型例解	(170)
	习题	(174)
第十一章	有机含氮化合物	(181)
	基本原理	(181)
	典型例解	(193)
	习题	(197)
第十二章	杂环化合物	(204)
	基本原理	(204)
	典型例解	(211)
	习题	(214)
第十三章	糖类	(225)
	基本原理	(225)
	典型例解	(226)
	习题	(231)
第十四章	砜类和甾体化合物	(237)
	基本原理	(237)
	典型例解	(237)
	习题	(241)
第十五章	周环反应	(243)
	基本原理	(243)
	典型例解	(248)
	习题	(251)
第十六章	综合练习	(255)
	综合练习(一)	(255)
	综合练习(二)	(256)

综合练习(三)	(258)
综合练习(四)	(259)
综合练习(五)	(261)
综合练习(六)	(262)
综合练习(七)	(264)
综合练习(八)	(265)
综合练习(九)	(267)
综合练习(十)	(269)
综合练习(十一)	(270)
综合练习(十二)	(272)
综合练习(十三)	(274)
综合练习(十四)	(277)
综合练习(十五)	(279)
习题参考答案	(281)
第一章 绪论	(281)
第二章 链烃	(285)
第三章 立体化学	(302)
第四章 脂环烃	(309)
第五章 芳烃	(315)
第六章 卤烃	(324)
第七章 醇、酚、醚	(331)
第八章 羰基化合物	(340)
第九章 羧酸和取代羧酸	(349)
第十章 羧酸衍生物	(363)
第十一章 有机含氮化合物	(378)
第十二章 杂环化合物	(394)
第十三章 糖类	(407)
第十四章 萜类和甾体化合物	(418)
第十五章 周环反应	(421)
综合练习(一)	(423)
综合练习(二)	(424)
综合练习(三)	(426)
综合练习(四)	(428)

附录

综合练习(五)	(430)
综合练习(六)	(432)
综合练习(七)	(434)
综合练习(八)	(436)
综合练习(九)	(438)
综合练习(十)	(440)
综合练习(十一)	(442)
综合练习(十二)	(444)
综合练习(十三)	(446)
综合练习(十四)	(448)
综合练习(十五)	(451)

第一章 绪论

基本原理

有机化合物是“碳化合物或碳氢化合物及其衍生物”，有机化学是“研究碳化合物或碳氢化合物及其衍生物的化学”。

组成有机物的基本元素是碳。含碳是有机化合物的共性，但含碳化合物不一定就是有机物，如二氧化碳、一氧化碳、碳酸及其盐类等，它们同典型的无机物的性质非常相似，通常在无机化学中讨论。除含碳外，绝大多数有机物都含有氢元素，不少有机物还含有氧、氮、卤素、硫，有些有机物含有磷、硼、硅等元素。

由于碳原子的最外层为四个电子，通常与其他原子共用电子对，形成共价键。共价键是通过电子共用，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；而一般无机物主要以离子键相结合，离子键是通过电子转移，达到稳定的电子层结构，形成离子间由于静电吸引而成的键。正因为有机物与无机物分子中化学键本性的不同，使得有机物与无机物在性质上有很大的差异，两者相比较，一般有机物具有以下特点：①易于燃烧。②熔沸点较低。③难溶于水，易溶于非极性或弱极性的有机溶剂。④反应速度较慢。⑤反应复杂，产物不一。⑥普遍存在同分异构现象。

需要注意的是，这些特点不是有机化合物的绝对标志，但它们能在较大程度上反映出有机化合物的特性。

分子的性质不仅决定于组成元素的性质和数量，而且取决于分子的化学结构。化学结构是指分子中原子相互结合的顺序和排布方式。例如：乙醇和二甲醚组成相同，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。一般情况下，我们可以通过化合物的性质推断化合物的结构，也可以根据化合物的结构预测其性质。

有机化合物分子中的原子间主要是以共价键相结合的，所以在有机化学中主要研究的是共价键。

1916年，美国化学家路易斯(G. N. Lewis)提出经典的共价键理论，用来说明电负性相同或相近的元素原子结合成分子时的成键方式。他认为分子中原子间通过共用一对或几对电子，从而使提供电子的原子双方一般都达到稳定的稀有气体的电子层结构。经典的共价键理论，初步揭示了共价键不同于离子键的本质，但这一理论把电子看成是静止不动的负电荷，因此遇到许多不能解决的矛盾。例如：它不能解释共价键的方向性，也不能解释为什么有些分子的中心原子最外层电子数虽然少于8个(如 BF_3 等)或多于8个(如 PCl_5 等)，但这些分子仍能稳定存在的事实。

直到1927年，海特勒(W. Heitler)和伦敦(F. London)把量子力学的成就成功地应用于最简

单的 H_2 结构上,才使人们对共价键的本质有了较深刻的认识。当前常用的主要有价键理论和分子轨道理论。

价键理论(Valence bond method),简称 V.B 法。其基本内容大致归纳为三点:①共价键的形成是成键原子的原子轨道相互交盖的结果。②共价键具有饱和性。③共价键具有方向性。早期的价键理论简单地描述了共价键的本质和共价键的特点,但在解释分子的空间构型时遇到困难。例如它无法解释为什么在甲烷(CH_4)分子中,碳氢原子间能形成四个键长相等、键角相同的共价键。

为了解释多原子分子的空间构型,1931 年鲍林提出了杂化轨道理论,进一步丰富和发展了共价键理论。杂化轨道理论的基本要点为:

①在成键过程中,由于成键原子的影响,同一原子中能量相近的不同类型的原子轨道重新进行组合,形成一组新轨道以增加成键能力,所形成的新轨道称为杂化轨道。

②杂化轨道的成键能力强于杂化前各原子轨道。

③杂化轨道是由同一原子的原子轨道组合而成的,只有那些能量相近的不同类型的原子轨道才能组合成杂化轨道。

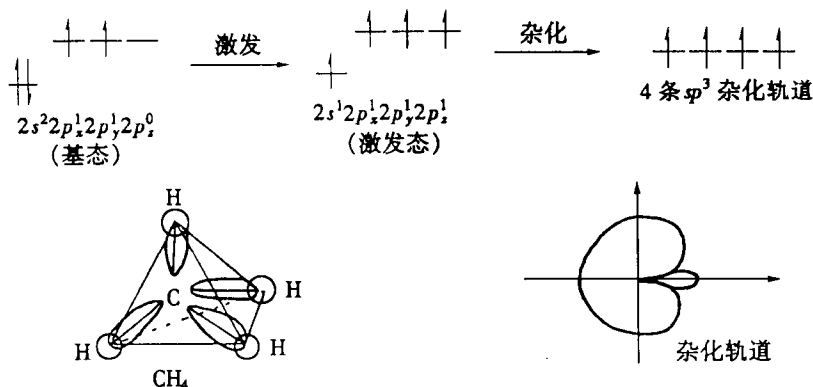
④杂化轨道仍然是原子轨道,且杂化前后原子轨道总数不变。

原子轨道的杂化最常见的有三种类型:

1. sp^3 杂化

sp^3 杂化是由 1 个 ns 轨道和 3 个 np 轨道参与的杂化,所形成的杂化轨道叫做 sp^3 杂化轨道,每个杂化轨道中含有 $1/4$ 的 s 轨道成分和 $3/4$ 的 p 轨道成分。杂化轨道间的夹角为 $109^\circ 28'$,为正四面体空间构型。

例: CH_4 分子中 C 原子以 sp^3 杂化轨道与 H 原子 $1s$ 轨道成键。成键时,碳原子处于激发态,原来处于基态的 1 个 $2s$ 电子会跃迁到空着的 $2p$ 轨道上去,形成四个未成对电子,然后由 1 个 $2s$ 轨道和 3 个 $2p$ 轨道杂化形成四个等价的 sp^3 杂化轨道,每个杂化轨道中含有 1 个成单电子,形成甲烷分子时,碳原子以 4 个 sp^3 杂化轨道分别与 4 个氢原子的 $1s$ 轨道沿着杂化轨道电子云密度最大的方向重叠,形成甲烷分子,分子中 C—H 键,是电子云沿键轴呈圆柱形的对称分布,为 C—H σ 键。



杂化轨道的形状是一头大,一头小,呈不对称的葫芦形,因此它比原来的 s 轨道或 p 轨道更有明显的方向性,有利于原子轨道互相重叠。原子轨道重叠程度的大小,可用成键能力来衡量,轨道重叠越多,即成键能力越大;反之,则成键能力越小。杂化轨道比原来的 s 轨道或 p 轨

道更有明显的方向性,有利于原子轨道互相重叠。原子轨道重叠程度的大小,可用成键能力来衡量,轨道重叠越多,则成键能力越大;反之,则成键能力越小。假设 s 轨道的成键能力为 1.0 时,各种杂道的成键能力见表 1-1。

表 1-1 各种杂化轨道的成键能力比较

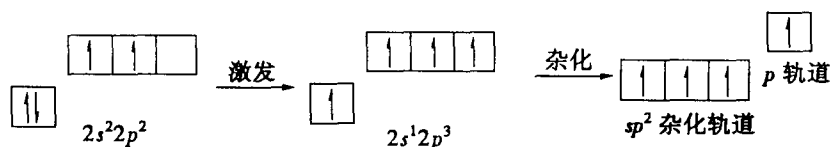
s 轨道在杂化轨道中的成分	轨道名称	成键能力
1	S	1
$1/2$	sp	1.932
$1/3$	sp^2	1.991
$1/4$	sp^3	2
0	p	1.732

由表 1-1 中所列数据可看出,原子轨道杂化后成键能力增加,从而获得稳定的体系。

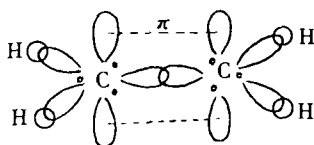
2. sp^2 杂化

sp^2 杂化是由 1 个 ns 轨道和 2 个 np 轨道重新组合形成的三个等价的 sp^2 杂化轨道,三个杂化轨道间的夹角为 120° ,成平面正三角形。剩下的 1 个未参与杂化的 p 轨道垂直于 sp^2 的杂化轨道所在平面。

例:乙烯分子 乙烯分子中碳原子是以 sp^2 杂化轨道彼此成键以及和 H 原子成键的。成键时,碳原子处于激发态,原来处于基态的 1 个 $2s$ 电子会跃迁到空着的 $2p$ 轨道上去,形成四个未成对电子,然后由 1 个 $2s$ 轨道与 2 个 $2p$ 轨道杂化形成 3 个等价的 sp^2 杂化轨道,每个杂化轨道中含有一个未成对电子,另外在未参与杂化的 p 轨道中也有一个成单电子,且这个 p 轨道垂直于 sp^2 杂化轨道所在平面。



形成乙烯分子时,每个碳原子以 3 个 sp^2 杂化轨道分别与 1 个碳原子的 sp^2 杂化轨道及 2 个 H 原子的 $1s$ 轨道形成 σ 键,剩下一个与杂化轨道垂直的 p 轨道与另一个碳原子的 p 轨道平行交盖形成 π 键。

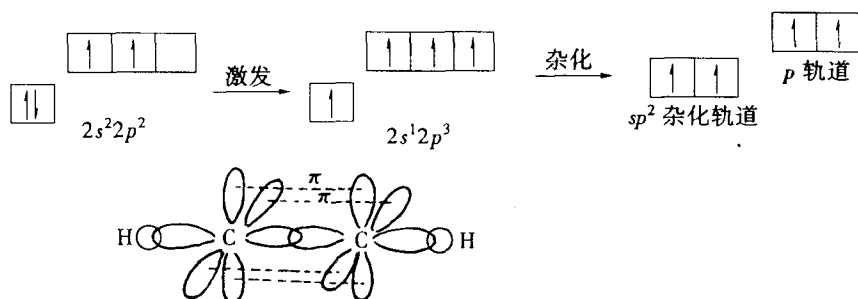


3. sp 杂化

由 1 个 ns 轨道与 1 个 np 轨道杂化形成两个能量相等、方向相反的 sp 杂化轨道,轨道间夹角为 180° ,为直线型构型。未参与杂化的二个 np 轨道的对称轴相互垂直,且都垂直于杂化轨道的对称轴所在直线。

例:乙炔分子 乙炔分子中两个碳原子以 sp 杂化重叠,形成 $C-C\sigma$ 键,两个碳原子又各以一个 sp 杂化轨道与 H 原子形成两个 $C-H\sigma$ 键,这三个键在同一条直线上。两个碳原子上

未参与杂化的二对 $2p$ 轨道两两相对平行重叠,形成两个 π 键。乙炔分子中的碳碳叁键是由 1 个 σ 键和 2 个 π 键组成的。



分子轨道理论认为,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。原子轨道组合成分子轨道必须满足以下三条原则:

- ① 能量相近原则即只有能级相近的原子轨道才能有效地组成分子轨道。
- ② 电子云最大重叠原则。即应使原子轨道相互交盖程度最大。
- ③ 对称匹配原则。即当原子轨道位相相同时,才能互相匹配组成成键分子轨道。

比较价键理论和分子轨道理论,两者的主要区别在于:价键理论是从“形成共价键的电子只处于形成共价键的两原子之间”这样的定域观点出发的;而分子轨道理论是以“形成共价键的电子分布在整个分子中”这种离域观点为基础的。当然,离域观点的描述更为确切,但由于定域观点描述较直观、易理解,因此一般用价键理论较多,对于一些具有明显离域现象的体系,则用分子轨道理论描述。

共价键的键长、键角、键能和键的极性等都是共价键的属性,它们对研究有机物的结构与性质间的关系有着重要的作用。

键长是指两个成键原子核间的距离。对一定的共价键来说,其键长是一定的。但同时因为键在分子中不是孤立的,受其他键的影响,相同的键在不同化合物中也稍有差异。共价键的键长在饱和化合物中变化很小,例如在不同类型的化合物中 C—H 键的长度大都接近于 109pm。一般原子轨道的杂化状态对键长有显著的影响,例如 C—H 键键长在甲烷分子中为 109.1pm;在乙烯中为 107pm;在乙炔中为 105.6pm。键长越长,越易受到外界电场影响而发生极化,因此,有时可通过键长来估计化学键的稳定性。

键角是指两个共价键间的夹角,它是反映分子空间结构的一个重要参数。碳原子的键角与杂化方式有关,键角的大小也与所连接的原子或基团大小有关。一般可根据分子中的键长和键角的数据,推测分子的空间构型。

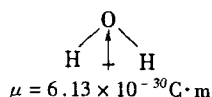
键能可用来表示两个原子结合的稳定程度,结合得越牢固,键的强度越大,键能就越大。

键的极性是由于成键原子吸引共用电子对的能力不同而引起的,它的大小可用偶极矩 (μ) 来衡量,即正电荷中心或负电荷中心上的电荷值 q 与两个电荷中心之间的距离 d 的乘积:

$$\mu = q \times d$$

偶极矩具有方向性,用 $\rightarrow$ 表示,箭头由正电荷指向负电荷。 μ 的国际单位为库仑·米 (C·m),常用单位为德拜 (D)。分子的偶极矩是各键偶极矩的矢量和。

例：



分子的偶极矩越大,它的极性就越大;偶极矩越小,分子的极性就越小。如果分子中的化学键都是非极性键或分子的空间的构型是对称的,则分子中正、负电荷重心重合,偶极矩为零,这种分子称为非极性分子。

对于天然存在或人工合成的有机物的研究一般都有一定的步骤,归纳为:

(1)分离提纯 研究一个新的有机物前必须保证它达到应有的纯度。分离提纯的方法有:重结晶、蒸馏、分馏、升华、减压蒸馏或色层分析、离子交换等方法。

(2)纯度的检验 经过提纯后的有机物,需要进一步确定其纯度。一般来说,纯的有机化合物都有一定的物理常数如熔点、沸点、比重、折射率等,因此通过测定有机物的物理常数就可以确定其纯度。例如,对固体有机物的纯度最常用的方法是测定它的熔点,纯的有机物的熔点间距一般在 $0.5 \sim 1^\circ\text{C}$ 之间,不纯的有机物则没有恒定的熔点。

(3)实验式和分子式的测定 提纯后的有机物就可以进行元素定性分析,确定它是由哪些元素组成的,接着可以做元素的定量分析,求出各元素的重量比,然后计算得出化合物的实验式,再进一步测定其分子量,从而确定分子式。分子量的测定方法有:蒸气密度法、凝固点下降法等,现在常用质谱仪来测定分子量,更为准确、迅速。

(4)结构式的确定 结构式的确定方法可用化学方法或物理方法。近年来,应用了现代物理化学方法于化学分析,给有机物的结构测定带来了比较简便而准确的方法。

研究有机物的一般步骤,有人将它们归纳为图 1-1。

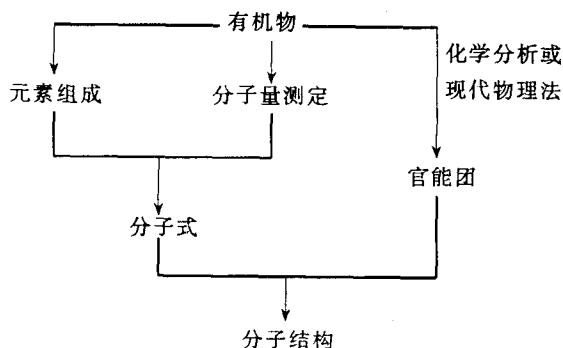
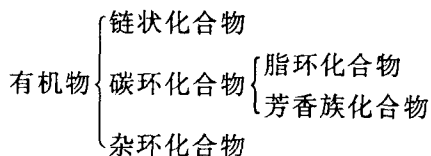


图 1-1

有机物数目繁多,因此,它们的分类具有重要意义。现在常用的有机物的分类方法有两种,较传统的一种是根据有机物分子结构的基本骨架特征将其分为三类:



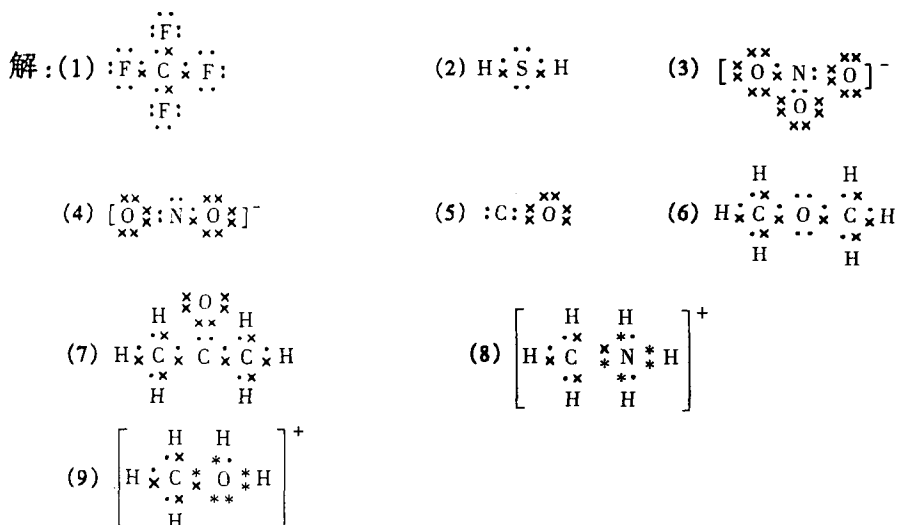
另一种分类法是按电子结构中的官能团或特征结构把有机物分为烷烃、烯烃、炔烃、醇、酚、醚、醛、酮、羧酸、酯、酐、胺、酰胺、硝基化合物、卤代烷、硫醇、硫酚、磺酸等类。官能团是有

机分子中具有反应活性的基团,它决定分子的重要化学性质,反映分子的主要结构特征。在同系列的有机反应中,具有相同的官能团,往往具有相似的化学反应,同时碳架结构不同又会影
响官能团的性质。采用官能团分类方法,反映了各类有机物之间既有联系,又有区别的特点。

典型例解

例 1 写出下列化合物的电子结构式:

- (1) CF_4 (2) H_2S (3) NO_3^- (4) NO_2^- (5) CO
(6) CH_3OCH_3 (7) CH_3COCH_3 (8) CH_3NH_3^+ (9) CH_3OH_2^+



例 2 根据下列每个化合物的分析值,写出它们的实验式:

- (1) 己醇: 70.4% C, 13.9% H。
(2) 苯: 92.1% C, 7.9% H。
(3) 吡咯: 71.6% C, 7.5% H, 20.9% N。
(4) 吗啡: 71.6% C, 6.7% H, 4.9% N。

解: (1) 己醇: 碳氢百分含量之和为 84.3%, 所余的百分含量为氧, 即含 15.7% 氧, 根据百分含量, 求出原子比, 确定实验式。

$$\text{C}: \frac{70.4}{12} = 5.87 \quad \frac{5.87}{0.981} = 5.98 \approx 6 \quad \text{H}: \frac{13.9}{1} = 13.9 \quad \frac{13.9}{0.981} = 14.2 \approx 14$$

$$\text{O}: \frac{15.7}{16} = 0.981 \quad \frac{0.981}{0.981} = 1$$

求得己醇实验式为 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ 。

(2) 苯:

$$\text{C}: \frac{92.1}{12} = 7.68 \quad \frac{7.68}{7.68} = 1 \quad \text{H}: \frac{7.9}{1} = 7.9 \quad \frac{7.9}{7.68} = 1.03 \approx 1$$

实验式为 CH 。

(3) 吡咯:

$$\text{C: } \frac{71.6}{12} = 5.97$$

$$\frac{5.97}{1.49} = 4.01 \approx 4$$

$$\text{H: } \frac{7.5}{1} = 7.5 \quad \frac{7.5}{1.49} = 5.03 \approx 5$$

$$\text{N: } \frac{20.9}{14} = 1.49$$

$$\frac{1.49}{1.49} = 1$$

实验式为 $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ 。

(4) 吗啡: 碳、氢、氮的百分含量之和为 83.2%, 所余为氧的百分含量 $1 - 83.2\% = 16.8\%$ 。

$$\text{C: } \frac{71.6}{12} = 5.97$$

$$\frac{5.97}{0.35} = 17.1 \approx 17$$

$$\text{H: } \frac{6.7}{1} = 6.7 \quad \frac{6.7}{0.35} = 19.1 \approx 19$$

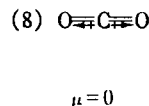
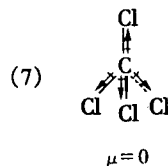
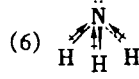
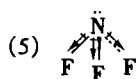
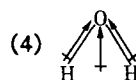
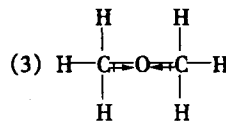
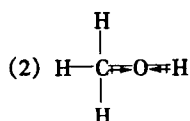
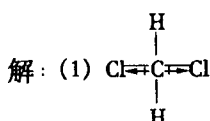
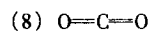
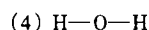
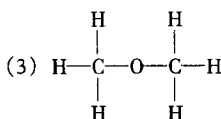
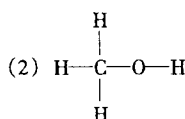
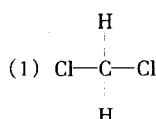
$$\text{N: } \frac{4.9}{14} = 0.35$$

$$\frac{0.35}{0.35} = 1$$

$$\text{O: } \frac{16.8}{16} = 1.05 \quad \frac{1.05}{0.35} = 3$$

实验式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ 。

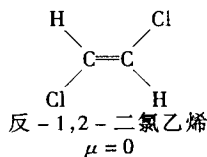
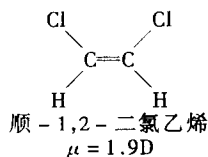
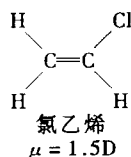
例 3 用箭头表示下列结构中键的极性:



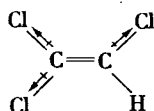
$\mu = 0$

$\mu = 0$

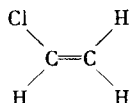
例 4 试推断 1,1,2-三氯乙烯的偶极矩应与下列哪一种化合物的偶极矩相近?



解: 1,1,2-三氯乙烯的结构式为:



由于多原子分子的偶极矩是各极性共价键的矢量和, 而结构中位于反位上的两个 $\text{C}-\text{Cl}$ 键的偶极矩可相互抵消, 因此该分子中的偶极矩近似于:

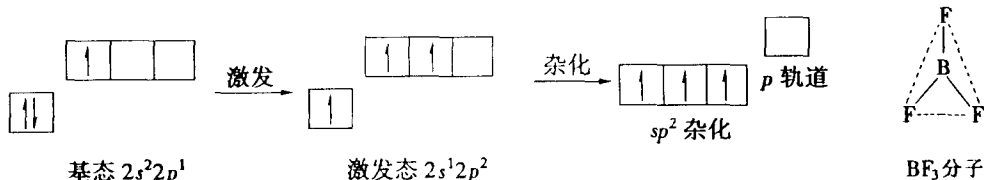


即与氯乙烯相近似。

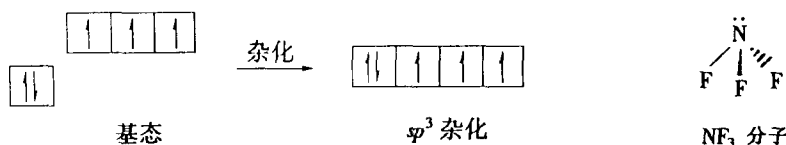
例 5 用杂化轨道理论说明下列分子的构型:

(1)BF₃(2)NF₃(3)H₂S

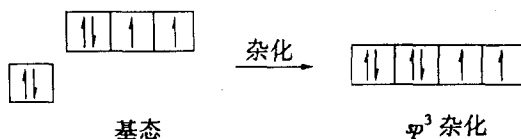
解:(1)BF₃。在 BF₃ 分子中,B 原子与 F 原子成键时,在 F 原子的影响下,B 原子 2s 轨道中的一个电子被激发到一个空的 2p 轨道中去,然后由 1 个 2s 轨道和 2 个 2p 轨道发生 sp² 杂化,形成三个等同的 sp² 杂化轨道,且每个杂化轨道中有一个成单电子,这三个成单电子可与 3 个 F 原子形成三个 B—Fσ 键。由于 B 原子的 sp² 杂化轨道提供了一个平面正三角形的空间构型,因此 BF₃ 分子的空间构型为平面正三角形。

B:2s²2p¹

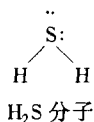
(2)NF₃。基态 N 原子的最外层电子构型为 2s²2p³,在 F 原子的影响下,N 原子的 1 个 2s 轨道与 3 个 2p 轨道进行杂化,形成了 4 个 sp³ 杂化轨道。在这四个杂化轨道中,三个轨道中各有 1 个成单电子,分别与三个 F 原子的 2p 轨道中的 1 个单电子配对成键,另一杂化轨道被一对孤对电子所占据。因此 N 原子在 NF₃ 分子的 sp³ 杂化是不等性的,孤对电子的电子云较密集在 N 原子周围,对 N—F 键有一定的排斥作用,使 N—F 键键角发生一定的改变,分子的空间构型为三角锥型。

N:2s²2p³

(3)H₂S。基态硫原子的最外层电子构型为 3s²3p⁴,在 H 原子的影响下,S 原子采取 sp³ 杂化,形成了 4 个 sp³ 杂化轨道。

S:3s²3p⁴

杂化轨道中,有两个轨道各有一个单电子,另两个轨道都分别为孤对电子所占据。两个含成单电子的轨道可分别与 H 原子的 1s 轨道重叠成键,另两个杂化轨道中的孤对电子对 S—H 键的成键电子有较大的斥力,使 H—S—H 键间的键角被压缩,H₂S 分子的空间构型为倒 V 型。



习 题

1. 写出下列各化合物的可能的结构式, 并指出其所含的功能基:

- (1) C_3H_8O (2) C_2H_7N (3) C_3H_6O (4) C_3H_6 (5) $C_2H_4O_2$ (6) CH_3NO_2

2. 下列化合物有无偶极矩? 如有, 指出分子的偶极方向(用箭头指向负极), 并指出有“*”原子的杂化状态:

- (1) $CH_3\dot{O}CH_3$ (2) $\dot{C}F_2Cl_2$ (3) $\dot{C}O_2$ (4) CH_3OH (5) ClI (6) $CH_3\dot{C}N$ (7) $(CH_3)_3\dot{N}$

3. 写出下列分子或离子的一个合理的 Lewis 电子结构:

- (1) $NO_2^\oplus$ (2) $NO_2^\ominus$ (3) $NH_4^\oplus$ (4) $NH_2^\ominus$ (5) H_2O (6) $H_3O^\oplus$ (7) SO_2 (8) SO_3

4. 写出 N 在基态、 sp^3 杂化、 sp^2 杂化和 sp 杂化各状态时轨道的电子分布。

5. 指出下列化合物的中心原子可能采取的杂化类型, 并预测其分子的空间构型及分子的极性:

- (1) BeH_2 (2) BBr_3 (3) SiH_4 (4) PH_3 (5) H_2S

6. 写出 H_2 、 H_2^+ 、 H_2^- 和 He_2 的分子轨道中的电子排布, 预计其中哪个最不稳定? 哪个最稳定?

7. NH_3 中 $H-N-H$ 键角都是 107° , 试问 N 用什么类型原子轨道与 H 成键?

8. 预测下列各分子或离子:

- (1) CH_3-O-H (2) $H_3O^\oplus$ (3) $NH_4^\oplus$ (4) CH_3NH_2 (5) FCH_3

(I) 其中各原子在空间的排列方式。

(II) 是否具有偶极矩?

9. 解释为什么 CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 、 $CHCl_3$ 、 CCl_4 的偶极矩随分子中氯原子的增加而减小。

10. 如何解释 CD_3F 的偶极矩大于 CH_3F 的偶极矩。

11. 比较下列各组化合物极性的大小, 标明分子的极性方向(箭头指向负极):

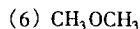
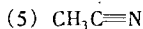
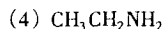
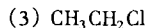
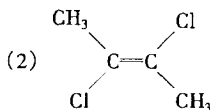
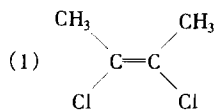
- (1) CH_3-Br ; CH_3-F ; CH_3-Cl ; CF_4

- (2) $CH_3CH_2-NH_2$; CH_3CH_2-OH

- (3) CH_2Cl_2 ; $CHCl_3$

12. 三氟化氮(NF_3)和氨(NH_3)分子中在四面体第四角上都有一对电子, 元素间的电负性差近似, 试解释氨的偶极矩(1.46D)比三氟化氮(0.24D)大, 并标明分子的偶极方向。

13. 下面化合物有无偶极矩, 如有, 用箭头指出负极方向:



14. 键的极性和极化性有何区别?

15. 预计三氟化硼和四氟化硼负离子(BF_4^-)的立体形状, 并予以简要说明。

16. 根据碳是四价的, 氧是两价的, 氢是一价的, 氮是三价的, 确定下列分子式中哪几个是可能的? 哪几个是不可能的?

- (1) C_5H_{10} (2) C_6H_{13} (3) $C_7H_{15}O$ (4) C_3H_8 (5) $C_4H_{12}N$ (6) C_4H_8NO (7) C_4H_4
(8) CCl_5Br