



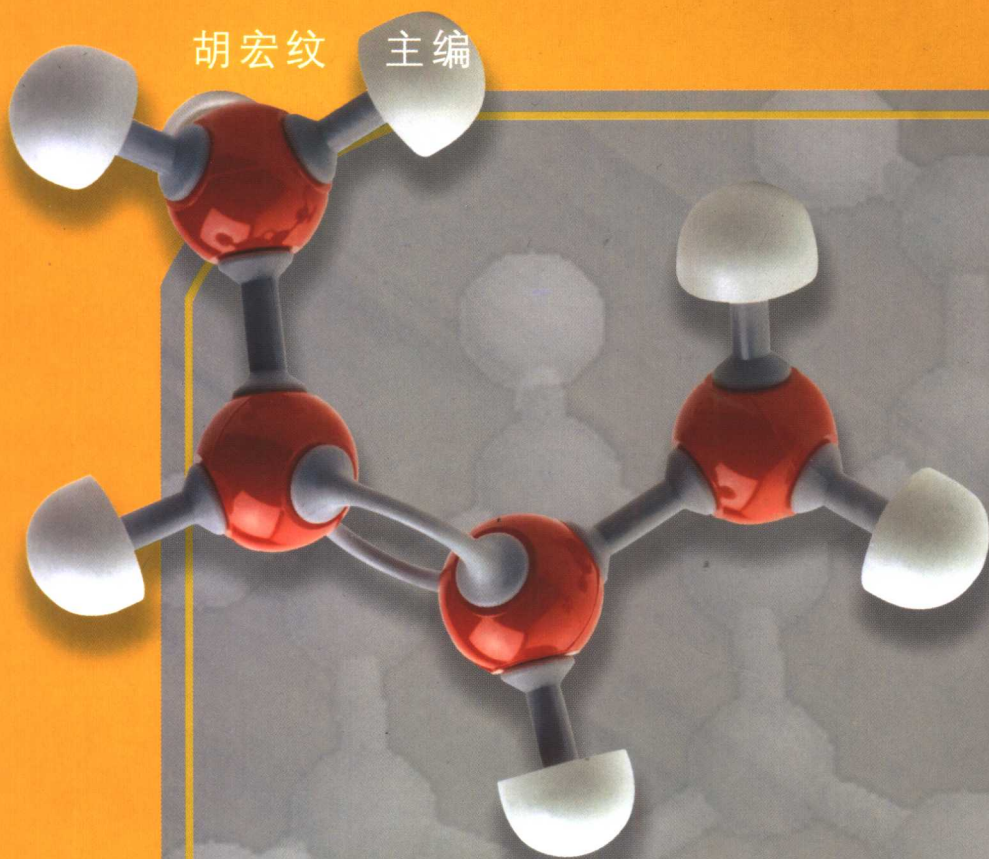
普通高等教育“十五”国家级规划教材

# 有机化学

Organic Chemistry

(第三版) 上册

胡宏纹 主编



高等教育出版社  
Higher Education Press

普通高等教育“十五”国家级规划教材

# 有机化学

(第三版)

上册

胡宏纹 主编

高等教育出版社

## 内容提要

本书是教育部普通高等教育“十五”国家级规划教材,按照化学类专业教学基本要求规范,在第二版教材教学实践和广泛征集使用学校意见的基础上修订而成的。全书分上下两册出版,共31章。上册15章,主要介绍各类有机化合物的性质、主要反应、代表化合物,以及对映异构和光谱分析等;下册16章,主要介绍天然有机化合物、立体化学及各类主要有机反应机理。作者在讲述基础有机化学中融入前沿领域知识,同时交给学习者研究有机化合物的方法。基础章节部分编入部分习题,书后有索引。

本书可作为高等学校化学与应用化学类专业有机化学课程教材,也可供相关专业选用。

## 图书在版编目(CIP)数据

有机化学.上册/胡宏纹主编.—3版.—北京:高等教育出版社,2006.5

ISBN 7-04-018708-6

I. 有... II. 胡... III. 有机化学-高等学校-教材 IV. O62

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第008610号

策划编辑 岳延陆 责任编辑 岳延陆 封面设计 于文燕 责任绘图 杜晓丹  
版式设计 胡志萍 责任校对 朱惠芳 责任印制 孔源

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市西城区德外大街4号

邮政编码 100011

总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司

印 刷 北京新丰印刷厂

购书热线 010-58581118

免费咨询 800-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

<http://www.hep.com.cn>

网上订购 <http://www.landaco.com>

<http://www.landaco.com.cn>

畅想教育 <http://www.widedu.com>

开 本 787×1092 1/16

印 张 26.5

字 数 650 000

版 次 1978年9月第1版

2006年5月第3版

印 次 2006年5月第1次印刷

定 价 27.60元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 18708-00

## 郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

**反盗版举报电话：**(010) 58581897/58581896/58581879

**传 真：**(010) 82086060

**E - mail：**dd@hep.com.cn

**通信地址：**北京市西城区德外大街4号

高等教育出版社打击盗版办公室

**邮 编：**100011

购书请拨打电话：(010)58581118

# 第一版前言

本书是根据1977年10月高等学校理科化学类教材会议制定的《有机化学》教材编写大纲编写的,供综合大学化学系作试用教材,也可供其他院校参考。

本书共分三部分。上册为第一部分,内容包括共价键的性质,各类有机化合物的结构、物理性质、反应和用途,立体化学及测定结构的物理方法。下册包括第二部分有机反应的历程和第三部分天然产物及高分子化合物。对这种编写方法,我们还缺乏实践经验,每一章的问题、习题及内容提要的选择和安排是否妥当,也有待于教学实践的检验。

本书的编写工作是在南京大学化学系有机化学教研室参加基础课教学的同志积极协助下进行的,由胡宏纹、段康宁、陈伟兴和陈子涛执笔。

本书初稿经《有机化学》教材审稿会审查。参加审稿的单位有南开大学、北京大学、吉林大学、复旦大学、武汉大学、中山大学、四川大学、兰州大学、厦门大学、中国科技大学、北京师范大学和上海师范大学等校。会上代表们对书稿提出了详细的修改意见,其他一些兄弟院校的同志也提出了不少的建议。在此,我们表示衷心的感谢。限于编者水平,加以成稿时间仓促,书中缺点错误在所难免,希望提出批评指正。

编者  
1978年8月于南京

## 第二版前言

本书第一版于1978年出版,十年来国内的教学条件、教学水平和对教材的要求都有很大的变化,为了适应当前形势的要求,这一版差不多是重新编写的。

第一版出版以后,我们收到了许多批评和建议,在改写中,我们尽可能地采纳了这些意见,改正了第一版中出现的错误和缺点,为此,谨向有关同志表示衷心感谢!

在这一版中,一些基本概念和理论都尽可能提前介绍,以便在后面各章中反复应用,希望读者对有机化学中最基本的内容有较深的印象,在此基础上有阅读其他参考书的能力。这样做的缺点是前九章分量较重,难度较大。希望在教学过程中考虑到这个问题,把这几章的进度适当放慢。

高等学校理科教材编审委员会有机化学编审小组和高等教育出版社于1987年10月召开了审稿会,在王积涛教授主持下对本书初稿提出了详细的修改意见,使我们避免了许多错误,谨表示衷心感谢。由于编者水平所限,修改稿中一定还有不少错误和缺点,希望读者批评、指正。

段康宁同志参加了初稿第二、五、六、七、八、九各章的部分工作。

编者  
1989年3月

## 第三版前言

本书第三版的主要改动是在各类化合物的叙述中只保留反应机理的基本概念,将更深入的讨论放在下册新增加的各章中,目的是使教材在使用中具有更大的灵活性。

潘国骏硕士承担了第三版的打印和制图,由于他的严谨而细致的工作,减少了初稿中的错误,谨表示衷心感谢!

本书自1979年初版至今已有26年了,谨对广大读者多年来的支持和帮助表示衷心感谢,并希望继续批评、指正。

编者  
2005年8月

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	1	§ 5.1 卤代烷的命名 .....	83
§ 1.1 有机化合物和有机化学 .....	1	§ 5.2 一卤代烷的结构和物理性质 .....	84
§ 1.2 有机化合物的结构 .....	1	§ 5.3 一卤代烷的化学反应 .....	86
§ 1.3 价层电子对互斥模型 .....	5	§ 5.4 亲核取代反应的机理 .....	91
§ 1.4 原子轨道和分子轨道 .....	6	§ 5.5 一卤代烷的制法 .....	100
§ 1.5 官能团和有机化合物的分类 .....	11	§ 5.6 卤代烷的用途 .....	100
<b>第二章 烷烃</b> .....	14	§ 5.7 有机金属化合物 .....	102
§ 2.1 烷烃的同系列和异构 .....	14	习题 .....	105
§ 2.2 烷烃的命名 .....	17	<b>第六章 烯烃</b> .....	106
§ 2.3 烷烃的构象 .....	19	§ 6.1 烯烃的结构、异构和命名 .....	106
§ 2.4 烷烃的物理性质 .....	24	§ 6.2 烯烃的相对稳定性 .....	109
§ 2.5 烷烃的反应 .....	27	§ 6.3 烯烃的制法 .....	111
§ 2.6 烷烃的氯化 .....	31	§ 6.4 烯烃的物理性质 .....	117
§ 2.7 烷烃的来源和用途 .....	36	§ 6.5 烯烃的反应 .....	118
习题 .....	38	§ 6.6 烯烃的工业来源和用途 .....	130
<b>第三章 环烷烃</b> .....	39	习题 .....	131
§ 3.1 环烷烃的异构和命名 .....	39	<b>第七章 炔烃和二烯烃</b> .....	134
§ 3.2 环烷烃的物理性质和化学反应 .....	41	§ 7.1 炔烃的结构、异构和物理性质 .....	134
§ 3.3 环烷烃的来源和用途 .....	43	§ 7.2 炔烃的反应 .....	135
§ 3.4 环的张力 .....	43	§ 7.3 炔烃的制法 .....	141
§ 3.5 环己烷的构象 .....	47	§ 7.4 乙炔 .....	143
§ 3.6 取代环己烷的构象分析 .....	49	§ 7.5 共轭作用 .....	144
§ 3.7 其他单环环烷烃的构象 .....	54	§ 7.6 共振式 .....	151
§ 3.8 多环烃 .....	55	§ 7.7 共轭二烯烃 .....	155
习题 .....	59	习题 .....	161
<b>第四章 对映异构</b> .....	60	<b>第八章 芳烃</b> .....	162
§ 4.1 旋光性 .....	60	§ 8.1 苯的结构 .....	162
§ 4.2 手性 .....	62	§ 8.2 苯衍生物的异构、命名及物理性质 .....	168
§ 4.3 含一个不对称碳原子的化合物 .....	65	§ 8.3 苯环上的亲电取代反应 .....	171
§ 4.4 含几个不对称碳原子的开链化合物 .....	72	§ 8.4 苯环上亲电取代反应的定位规律 .....	176
§ 4.5 环状化合物的立体异构 .....	79	§ 8.5 烷基苯的反应 .....	184
§ 4.6 构象与旋光性 .....	81	§ 8.6 单环芳烃的来源和用途 .....	186
习题 .....	82	§ 8.7 稠环芳烃 .....	188
<b>第五章 卤代烷</b> .....	83	§ 8.8 卤代芳烃 .....	194



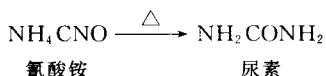
习题 .....	198	§ 12.7 一元醛酮的制法 .....	313
<b>第九章 核磁共振谱、红外光谱和质谱</b> .....	201	§ 12.8 醛酮的来源和用途 .....	314
§ 9.1 核磁共振谱 .....	201	§ 12.9 $\alpha, \beta$ -不饱和醛酮和醌 .....	316
§ 9.2 红外光谱 .....	216	§ 12.10 紫外光谱 .....	321
§ 9.3 质谱 .....	221	习题 .....	325
习题 .....	224	<b>第十三章 羧酸</b> .....	328
<b>第十章 醇和酚</b> .....	225	§ 13.1 一元羧酸的结构和命名 .....	328
§ 10.1 醇的结构、命名和物理性质 .....	225	§ 13.2 一元羧酸的物理性质 .....	329
§ 10.2 一元醇的反应 .....	230	§ 13.3 羧酸的酸性 .....	331
§ 10.3 一元醇的制法 .....	237	§ 13.4 酰化反应 .....	336
§ 10.4 二元醇 .....	245	§ 13.5 一元羧酸的其他反应 .....	338
§ 10.5 酚的结构、命名和物理性质 .....	247	§ 13.6 一元羧酸的制法 .....	340
§ 10.6 一元酚的反应 .....	249	§ 13.7 一元羧酸的来源和用途 .....	342
§ 10.7 二元酚和多元酚 .....	254	§ 13.8 二元羧酸 .....	344
§ 10.8 醇和酚的来源和用途 .....	256	习题 .....	346
习题 .....	260	<b>第十四章 羧酸衍生物</b> .....	348
<b>第十一章 醚</b> .....	262	§ 14.1 羧酸衍生物的结构和命名 .....	348
§ 11.1 醚的结构、命名和物理性质 .....	262	§ 14.2 羧酸衍生物的物理性质 .....	351
§ 11.2 醚的反应 .....	264	§ 14.3 酯的水解 .....	354
§ 11.3 醚的制法 .....	267	§ 14.4 羧酸衍生物的互相转变 .....	359
§ 11.4 环醚 .....	270	§ 14.5 其他羧酸衍生物 .....	367
§ 11.5 醚的来源和用途 .....	277	§ 14.6 乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯 .....	375
§ 11.6 硫醇、硫酚和硫醚 .....	279	习题 .....	379
习题 .....	282	<b>第十五章 胺</b> .....	381
<b>第十二章 醛酮</b> .....	284	§ 15.1 胺的结构和命名 .....	381
§ 12.1 一元醛酮的结构、命名和物理性质 .....	284	§ 15.2 一元胺的物理性质 .....	383
§ 12.2 醛酮与氧亲核试剂的加成反应 .....	289	§ 15.3 胺的碱性 .....	387
§ 12.3 醛酮与氮亲核试剂的加成反应 .....	295	§ 15.4 胺的反应 .....	391
§ 12.4 醛酮与碳亲核试剂的加成反应 .....	297	§ 15.5 胺的制法 .....	400
§ 12.5 醛和酮的酮-烯醇平衡及有关反应 .....	301	§ 15.6 胺的用途 .....	406
§ 12.6 醛酮的还原和氧化 .....	310	§ 15.7 芳基重氮盐 .....	407
		习题 .....	413

# 第一章 绪 论

## § 1.1 有机化合物和有机化学

有机化学作为一门科学是在 19 世纪产生的,但是,有机化合物在生活和生产中的应用则由来已久。最初是从天然产物中提取有用的成分,例如,从植物中提取染料、药物和香料,从甘蔗中提取蔗糖等等;以后又发展了天然产物的加工,例如,将木材干馏,从而得到一些由天然产物转变来的化合物。在 18 世纪末,已经得到一系列纯粹的化合物,如酒石酸、柠檬酸、苹果酸、没食子酸、乳酸、尿酸、草酸、尿素等。这些来源于动植物的化合物有许多共同的性质,但与当时从矿物中得到的化合物相比,则有明显的区别。在 19 世纪初曾认为这些化合物是在生物体内生命力(vital force)的影响下生成的,所以有别于从没有生命的矿物中得到的化合物。因此,把前者称为有机化合物(organic compound),而后者则称为无机化合物(inorganic compound)。从此有了有机化合物和有机化学(organic chemistry)的名称。

1828 年德国化学家 Wöhler F 将氰酸铵的水溶液加热得到了尿素:



说明有机化合物可以在实验室里由无机化合物合成,随后其他一些有机化合物也从无机化合物合成出来。

乙醇(酒精)由酵母使淀粉发酵生成,1897 年 Büchner E 发现碳水化合物在没有细胞的酵母提取液中也能生成乙醇,证明发酵这样一个重要的生命过程,只要有酵母中所含的酒化酶(zymase),就可以在试管中发生,完全不需要“生命力”。

现在有机化合物的意义是碳化合物。绝大多数有机化合物中都含有氢。有机化合物中除碳和氢以外,常见的元素还有氧、氮、卤素、硫和磷。碳本身和一些简单的碳化合物,如碳化钙、一氧化碳、金属羰基化合物、二氧化碳、碳酸盐、二硫化碳、氰酸、氢氰酸、硫氰酸和它们的盐,仍被看作是无机化合物。

有机化学有时也称为碳化合物化学(chemistry of carbon compound),虽然不存在生命力,但生命过程中的化学始终是有机化学中的重要研究内容。

## § 1.2 有机化合物的结构

### 1.2.1 经验式和分子式

从天然产物中分离或在实验室中合成的有机化合物中常含有杂质,需要先进行提纯,常用的

方法有蒸馏、分馏、重结晶、色谱法等。纯的有机化合物如为晶体,其熔点间距度常在  $0.5\sim 1.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。有机化合物的纯度也可用色谱法判断。

有机化合物中含有哪些元素常用钠熔法测定。这就是将少量样品与金属钠一起熔化,然后用水处理。有机化合物中的卤素、硫和氮分别转变成  $\text{X}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  和  $\text{CN}^-$  离子,可以用常规方法进行检验。

有机化合物中碳氢定量分析法的原理是 Lavoisier L 首先提出的。Lavoisier 使有机化合物在氧气中燃烧,然后测定生成的二氧化碳和水。1831 年德国化学家 Liebig J 把 Lavoisier 提出的原理发展成一种精密的定量测定技术,这就是将称量过的有机化合物样品与氧化铜一起在燃烧管中加热,有机化合物氧化成二氧化碳和水,然后用氧气流把二氧化碳和水蒸气带出,在吸收管中分别吸收后,进行精确称量,铜在氧气流中重新氧化成氧化铜。根据所得二氧化碳和水的量可以算出有机化合物中碳和氢的含量。Liebig 的工作对 19 世纪有机化学的迅速发展起到了推动的作用。

Liebig 的碳氢测定法样品用量较大 ( $0.25\sim 0.50\text{ g}$ ),所需的时间也较长。1911 年 Pregl F 发展了微量分析技术,使样品的用量降低到  $3\sim 4\text{ mg}$ ,测定时间也大幅度缩短。有了 Pregl 的方法,对许多只能提取到少量样品的天然产物才能进行分析研究。1923 年 Pregl 被授予诺贝尔化学奖。

现在有机化合物的元素分析一般在自动化仪器中进行。

经验式(empirical formula)表示化合物中各种原子的最小整数比,可以由各元素的含量算出。例如:

元素	含量/%	物质的量( $n$ )/mol	最小整数比
C	60.00	$\frac{60.00}{12.01} = 5.00$	$\frac{5.00}{1.66} = 3$
H	13.40	$\frac{13.40}{1.008} = 13.29$	$\frac{13.29}{1.66} = 8$
O	$(100 - 60.00 - 13.40)$ $= 26.60$	$\frac{26.60}{16.00} = 1.66$	$\frac{1.66}{1.66} = 1$

经验式  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$

### 问题 1.1 算出下列化合物的经验式

- (1) C 38.7%, H 9.7%, O 51.6%
- (2) C 33.6%, H 5.6%, Cl 49.6%, O 11.2%
- (3) C 71.3%, H 6.7%, N 4.9%, O 16.8%

分子式表示分子中所含各种原子的数目。例如,一化合物的经验式为  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ ,式量为 118.5,经测定,化合物的相对分子质量为 237,因此,其分子式应为  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl})_2$ ,即  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Cl}_2$ 。

测定相对分子质量的方法有沸点升高法、熔点降低法、渗透压法等,现在可以用质谱法测定。用高分辨质谱技术,仅用几微克的样品就可以精密测定有机化合物的相对分子质量和分子式。

### 1.2.2 异构体和异构现象

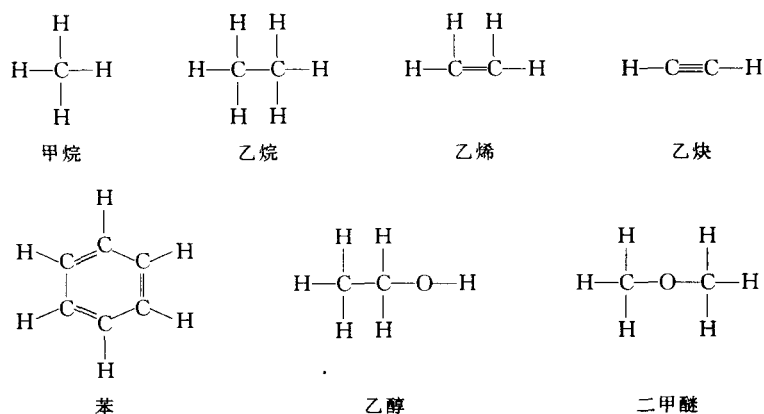
乙醇和二甲醚的分子式都是  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ,但是它们的物理性质和化学反应都不相同。具有同一

的分子式但性质不同的两个或多个化合物称为异构体(isomers), 异构现象(isomerism)在有机化合物中普遍存在。

出现异构现象的原因是由于异构体的结构(structure)不同。由于异构现象的存在, 有机化合物要用结构式(structural formulae)表示。不同的结构式反映不同的性质。

### 1.2.3 Kekulé 结构式

1860年前后, 由于 Kekulé A, Couper A S 和 Butlerov A M 等工作, 对有机化合物的结构有了初步的认识。当时已经知道: 碳为四价元素, 碳原子可以互相连接成碳链或碳环, 也可与别的原子连接成杂环; 碳原子可以单键、双键或三键互相连接或与别的元素的原子相连接。在此基础上根据有机化合物的化学性质确定了许多化合物的结构, 并用图式表示。例如:



乙醇和二甲醚是异构体。乙醇的性质与水相似, 能与金属钠反应放出氢, 而二甲醚则不能。乙醇和二甲醚的结构式反映了它们在化学性质上的差别。这种表示有机化合物结构的图式, 历史上称为 Kekulé 式。

Kekulé 式只表示有机化合物分子中原子互相连接的顺序。

1874年 van't Hoff J 为了说明 Cabcd 型化合物有两个相当于右手和左手的异构体, 指出碳原子具有四面体结构, 即碳原子位于四面体的中心, 碳原子上的四个价指向四面体的四个顶点, 当碳原子与四个氢原子结合生成甲烷时, 碳原子位于四面体的中心, 四个氢原子在四面体的四个顶点上(见图 1.1)。这样就为分子结构增加了原子在空间排列方式的内容。

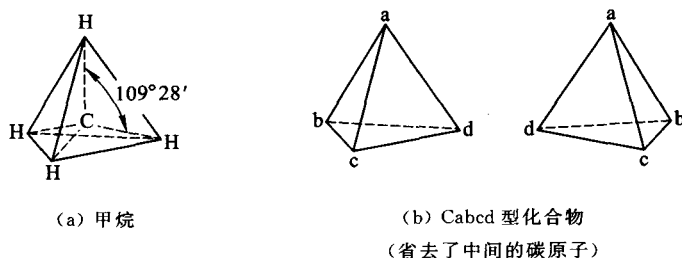


图 1.1 碳原子的四面体结构

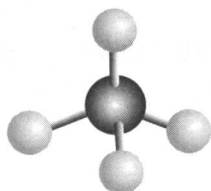


图 1.2 甲烷的模型

Kekulé 在 1860 年以后就已经用模型来形象地表示有机化合物的结构。即用各种颜色的小球来表示不同元素的原子,用短棍来表示两个原子互相连接,碳原子通常用黑色的小球表示,小球上有等距离的四个小孔,在这四个小孔中插上表示价键的短棍后,四个短棍正好指向以球心为中心的正四面体的四个顶点(由此可见,四面体的四个顶点就是以四面体的中心为中心的球面上距离相等的四点)。在短棍的另一端加上表示氢原子的黄色小球(图中以灰色球表示),就得到甲烷的模型(图 1.2),这就是现在还在使用的棍球模型。从棍球模型可以清楚地看出分子的几何对称性。

Kekulé 首先采用了棍球模型,但未明确指出碳原子的四面体结构。

**问题 1.2** 用棍球模型证明:  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  都只有一种(用绿球代表氯原子)。

**问题 1.3** 如碳原子的四个价排列在一个平面上,即碳原子位于正方形的中心,四个价指向正方形的四个顶点,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  可能有几种异构体?

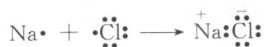
**问题 1.4** 如碳原子具有金字塔结构,即碳原子位于金字塔的尖端,四个价的方向与金字塔的棱边相同,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  可能有几种异构体?

#### 1.2.4 Lewis 结构式

在 20 世纪初期诞生了原子结构学说,对于化学键也有了新的认识。根据原子结构学说。原子是由带正电的原子核和带负电的电子组成的。电子在原子核周围各个能量不同的电子层中运动,通常化学键的生成只与最外层的价电子有关。惰性元素原子中,电子的构型是最安定的。其他元素的原子,都有达到这种构型的倾向,因此,它们可以互相结合形成化学键。惰性元素最外层电子的数目是 8(氦等)或 2(氦),在一般情况下,原子互相结合生成化学键时,其外层电子数应达到 8 或 2。

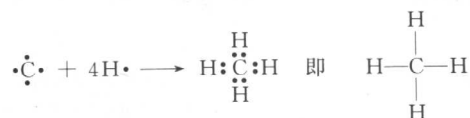
有机化合物中常见的化学键有:

**离子键** 钠原子只有 1 个价电子,氯原子有 7 个价电子,钠与氯作用,钠失去 1 个电子成为带正电的钠离子,氯得到 1 个电子成为带负电的氯离子。这两个离子的最外电子层中都有 8 个电子,都达到了最安定的构型,它们相互作用的结果,就形成了离子键:



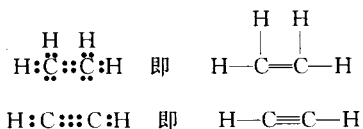
醋酸钠分子中醋酸根与钠之间的化学键也是离子键  $\text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}^+$ 。

**共价键** 碳原子和氢原子结合生成甲烷分子时,碳原子和氢原子各出一个电子,配对而形成两个原子间共用的电子对,这样生成的化学键叫做共价键:



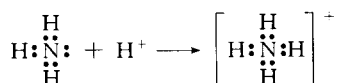
在甲烷分子中,碳原子和氢原子最外电子层中分别有 8 个和 2 个电子,都取得了最安定的构型。

两个原子间共用两对或三对电子,就生成双键或三键:



由此可见,前面用来表示键的每一短划相当于一对共用电子。

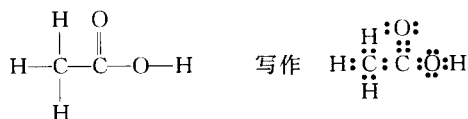
**配价键** 配价键是一种特殊的共价键。它的特点是:形成键的电子对在成键以前是属于一个原子的。例如,氨分子与质子结合生成铵离子时,氨分子中的孤电子对变成了氮原子和氢原子之间的共用电子对:



供给电子对的原子叫做给予体,接受电子的原子叫做接受体。生成铵离子后,4个N—H键完全是等同的,彼此之间没有差别。

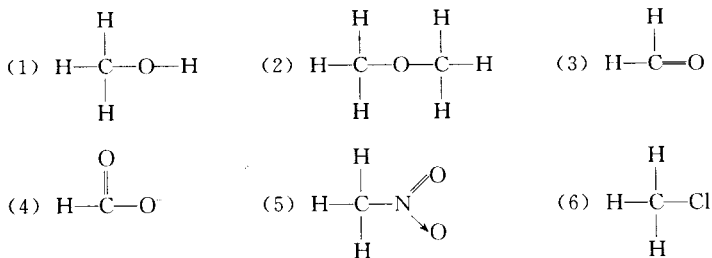
Lewis G N 和 Kösel W 首先用电子对说明化学键的本性,因此,用电子对表示共价键的结构式又称为 Lewis 结构式。书写 Lewis 结构式时要把所有的价电子都表示出来,周期表第二周期元素的每一个原子周围最多只能有 8 个电子。共价键上的电子分属于所连接的两个原子,孤电子对则属于某一个原子,这样计算出来的每一个原子周围的电子总数与原子状态的原子比较,如果少一个电子,就在元素符号上加一个正号,多一个电子则加一个负号,表示形成电荷。

将 Kekulé 式改写成 Lewis 式时,不要忘记加上孤电子对。例如:



有机化合物的许多性质与孤电子对有关,例如,氢键和络合物的生成。

**问题 1.5** 将下列 Kekulé 式改写成 Lewis 式。



## § 1.3 价层电子对互斥模型

价层电子对互斥模型(valence-shell electron-pair repulsion model)简称 VSEPR 模型,可

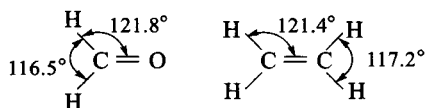
以用来定性地推测中心原子上共价键的方向。(参考文献: Gillespie R J. J Chem Educ, 1963 (40):295; 1970(47):18.)

VSEPR 模型的基本假定是: 决定中心原子立体结构(指共价键的方向)的首要因素是它的价电子层中成键电子对及非成键电子对(即孤电子对)之间的相互作用。由于电子对之间的相互排斥, 它们之间保持最大的平均距离。

中心原子上没有孤电子对时, 它的立体形象决定于它周围的配体的数目  $n$ 。

$n=2$  时分子为线形(linear), 如  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$

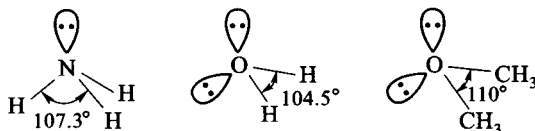
$n=3$  时为三角形(trigonal), 如  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ 。C=O 双键上有两对电子, 它对邻近的电子对排斥作用更大, 占据的空间更大, 因此, 实测的键角要大一些。



$n=4$  时为四面体型, 如  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ 。  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ | \\ \text{H} \end{array}$  分子中  $\angle\text{HCCl}$  大于  $109^\circ 28'$ , 是由于氯原子

与氢原子之间的 van der Waals 排斥力大于两个氢原子之间的排斥力。

中心原子上有孤电子对时, 由于孤电子对只受一个原子核的约束, 它与成键电子对之间的排斥力更强, 占据更大的空间, 从而使共价键之间的键角减小。例如:



量子化学家认为 VSEPR 模型缺乏理论基础, 不过用来推测简单分子的立体形象还是有用的。

## § 1.4 原子轨道和分子轨道

Lewis 式有助于对有机化合物物理性质和化学性质的理解。但是, 进一步理解有机化合物的结构, 还需要近代价键理论的知识。

### 1.4.1 原子轨道

原子中电子的运动状态叫做原子轨道, 用波函数  $\phi$  表示。 $\phi$  是电子运动状态的空间坐标的函数。例如,  $1s$  电子的波函数  $\phi$  是电子与原子核之间的距离  $r$  的函数。

电子在某一点周围出现的概率与波函数  $\phi^2$  成正比,  $1s$  电子的  $\phi^2$  数值随  $r$  的增大而迅速减小, 并趋近于零[见图 1.3(a)]。 $1s$  电子出现的概率最大的地方是在原子核附近, 随着  $1s$  电子与原子核之间的距离增加, 其出现的概率迅速减小。换句话说,  $1s$  电子可以在原子核周围的任

何地方出现,但在绝大部分时间内,是在原子核不远的地方。可以把电子的概率密度分布近似地看作轮廓不清的一团云,电子出现的概率大的地方电子云的密度大,电子出现的概率小的地方电子云的密度小。如果用点子的密度表示电子云的密度,使单位体积内点子的密度与  $\phi^2$  成正比,画在纸面上,就得到图 1.3(b),这是形象地表示原子轨道的一种方法。

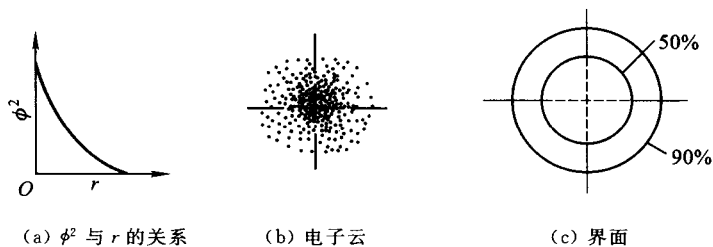


图 1.3 1s 电子图

1s 电子的电子云对于原子核呈球形对称分布。可以画出一个球面,使电子云在球面以内出现的概率为 90% 或别的百分数,如图 1.3(c) 所示。因此,可以用界面来划出一个区域,电子在这个区域内出现的概率很大,在这个区域以外,则很小。这是形象化地表示原子轨道的另一种方法。1s 轨道的界面是以原子核为中心的球面。

1s, 2s, 3s 电子的界面都是球形,如电子在界面内出现的概率都是 90% (或别的百分数),则界面的大小为  $1s < 2s < 3s$ 。这一规律也适用于 p 轨道。

p 轨道的电子云是以通过原子核的直线为轴对称分布的,这就是说 p 轨道的电子云集中在原子核两边一定的区域内。p 轨道常用图 1.4 中的几种方法表示,它们着重指出了 p 轨道的方向性。有三个能量相等的 p 轨道,它们的对称轴互相垂直,分别用  $p_x$ ,  $p_y$  和  $p_z$  表示。图 1.4 中的正负号表示波函数  $\phi$  的符号。波函数的符号不同,表示它的位相不同,正如琴弦振动所产生的驻波有不同的位相一样(图 1.5)。

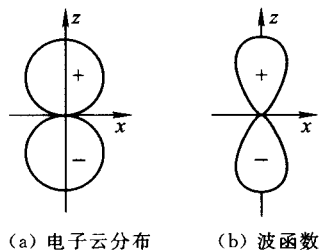
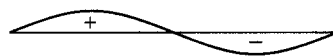
图 1.4  $2p_z$  轨道

图 1.5 琴弦的振动

### 1.4.2 价键法

价键法是量子化学中处理化学键问题的一种近似方法,它与另一种近似处理方法——分子轨道法是互相补充的。

根据价键法,当两个原子互相接近生成共价键时,它们的原子轨道互相重叠,自旋相反的两个电子在原子轨道重叠的区域内为两个成键原子所共有,生成的共价键的键能与原子轨道重叠



的程度成正比。因此,分子中原子的位置应能使原子轨道最大限度的重叠。

### 1.4.2.1 氢分子

两个氢原子的  $1s$  轨道互相重叠生成氢分子(见图 1.6):

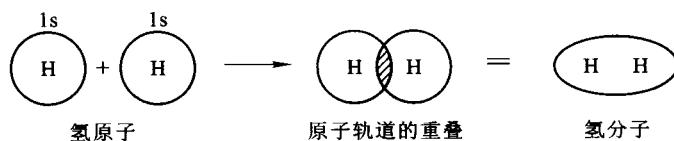


图 1.6 氢分子的生成

H—H 键的电子云是围绕键轴对称分布的,这种类型的键叫做  $\sigma$  键。

### 1.4.2.2 氟分子

氟原子的电子构型为  $1s^2 2s^2 2p^5$ ,  $2p$  轨道上有一个未配对的电子,两个氟原子的  $2p$  轨道互相重叠就生成 F—F 键(见图 1.7):



图 1.7 氟分子的生成

F—F 键也是  $\sigma$  键。

### 1.4.2.3 $sp$ 杂化轨道

氯化铍分子中两个 Be—Cl 键是等同的,它们之间的夹角为  $180^\circ$ ,即三个原子在一条直线上。

铍原子的电子构型为  $1s^2 2s^2$ 。价键法的处理方法是把一个  $2s$  电子激发到  $2p$  轨道上,即  $1s^2 2s^1 2p^1$ ,将一个  $2s$  轨道和一个  $2p$  轨道进行线性组合,得到两个等同的  $sp$  杂化轨道。 $2p$  轨道的两瓣位相不同,与  $s$  轨道组合时,位相与  $s$  轨道相同的一瓣增大了,位相与  $s$  轨道不同的一瓣则缩小了。两个  $sp$  轨道对称轴之间的夹角正好等于  $180^\circ$ (见图 1.8):

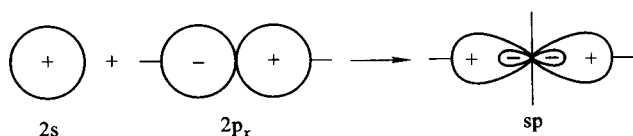


图 1.8  $sp$  杂化轨道

$sp$  杂化轨道比  $s$  轨道或  $p$  轨道有更强的方向性,可以同别的原子的原子轨道更有效的重叠。