 高等学校非化学专业用书

李炳奇 杨玲 © 主编

Organic Chemistry

有机化学



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

华东理工大学优秀教材出版基金资助图书

有机化学

李炳奇 杨玲 主编

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/李炳奇,杨玲主编. —上海:华东理工大学出版社,2010.12

ISBN 978-7-5628-2957-7

I. ①有… II. ①李…②杨… III. ①有机化学
IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 263547 号

有机化学

.....

主 编 / 李炳奇 杨 玲

策划编辑 / 郭 艳(guoyan_ww2008@sina.cn)

责任编辑 / 郭 艳

责任校对 / 金慧娟

封面设计 / 裘幼华

出版发行 / 华东理工大学出版社

社 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部) (021)64251137(编辑室)

传 真:(021)64252707

网 址:press.ecust.edu.cn

印 刷 / 上海展强印刷有限公司

开 本 / 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 / 19.5

字 数 / 494 千字

版 次 / 2010 年 12 月第 1 版

印 次 / 2010 年 12 月第 1 次

印 数 / 1—3000 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2957-7/O·232

定 价 / 39.50 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

《有机化学》编委会

主 编 李炳奇 杨 玲

副主编 杨金凤 李红霞 魏 忠 姜建辉

编 者 (按姓氏拼音排序)

高旭红(云南师范大学)

孔蜀祥(石河子大学)

李 红(石河子大学)

廉宜君(石河子大学)

石 磊(石河子大学)

杨金凤(石河子大学)

于海峰(塔里木大学)

姜建辉(塔里木大学)

李炳奇(石河子大学)

李红霞(塔里木大学)

马晓燕(塔里木大学)

魏 忠(石河子大学)

杨 玲(塔里木大学)

周忠波(塔里木大学)

前 言

有机化学是高等院校一门重要的基础课。通过本课程的教学,可使学生掌握有机化学的基本理论和基础知识,培养学生独立思考和分析问题、解决问题的能力,为后继课程的学习和从事科技工作奠定良好的基础。

随着教学改革不断深入,有机化学教材的种类逐渐增多,每种教材各有特色,但适合少数民族学生使用的教材却很少,为促进少数民族地区教育事业的发展,我们根据母语为非汉语言学生的学习特点,结合作者多年从事少数民族学生有机化学教学积累的经验,在广泛吸收兄弟院校有机化学教材优点的基础上,编写了本书。在选材上,本书既考虑到学科自身的系统性,又注意教学时限和专业需求;在内容上,除了科学严谨、循序渐进的编写外,叙述时更注重深入浅出、通俗易懂、层次分明;在编排上,以重要理论为基础,以官能团系统为主线,以结构和性质的关系为重点。同时,加强习题的基础性、探究性和创新提高性,使学生更好地理解 and 掌握有机化学的基本理论和基础知识,提高分析问题和解决问题的能力。除此之外,我们根据章节特点精心挑选了知识拓展材料,附于每章习题之后。这不仅使全书的结构体系更加完整,而且开拓了学生的视野,使理论知识延伸到实际领域中。

全书共分十五章,主要介绍有机化合物的命名、结构、性质、合成及相互转化规律,探讨其反应机理,每章后均附有要点梳理、习题及知识拓展内容。本书可作为教学时数为60学时左右,母语为非汉语言的本科少数民族学生(民考汉或民考民学生)学习有机化学的教材,也可供成人教育相关专业进行有机化学教学时参考。

本书由石河子大学、塔里木大学、云南师范大学的教师合作编写,参加本书编写的人员及具体分工为:李炳奇(第一章、第九章)、周忠波(第二章)、姜建辉(第三章)、于海峰(第四章)、魏忠(第五章)、李红(第六章)、马晓燕(第七章)、廉宜君(第八章)、李红霞(第十章)、杨玲(第十一章)、高旭红(第十二章)、石磊(第十三章)、孔蜀祥(第十四章)、杨金凤(第十五章),最后由李炳奇、杨玲统编定稿。

本书出版得到了华东理工大学对口支援石河子大学工作的支持和华东理工大学“优秀教材出版基金”的资助,同时得到了华东理工大学在石河子大学化学化工学院挂职副院长曹贵平教授的热情帮助,在此一并表示感谢。

限于编者水平,加之时间紧促,教材的特色还有待进一步完善,书中也难免还有不当之处,敬请广大读者批评指正。

编 者

2010年10月

目 录

第一章 绪 论

- 第一节 有机化学和有机化合物 / 1
- 第二节 有机化合物的结构理论 / 3
- 第三节 官能团及有机化合物的分类 / 10
- 第四节 如何学好有机化学 / 11
- 本章要点梳理 / 12
- 习题 / 12

第二章 烷烃和环烷烃

- I 烷 烃 / 14
 - 第一节 烷烃的概述 / 14
 - 第二节 烷烃的命名 / 14
 - 第三节 烷烃的异构 / 17
 - 第四节 烷烃的性质 / 21
- II 环 烷 烃 / 25
 - 第五节 环烷烃的分类和命名 / 25
 - 第六节 环的结构与稳定性 / 27
 - 第七节 环烷烃的性质 / 29
 - 第八节 环烷烃的立体异构 / 30
- 本章要点梳理 / 32
- 习题 / 33
- 知识拓展:天然烷烃 / 34

第三章 不饱和烃

- I 烯 烃 / 36
 - 第一节 烯烃的分类和命名 / 36
 - 第二节 烯烃的结构与性质 / 39
- II 炔 烃 / 46
 - 第三节 炔烃的命名 / 46
 - 第四节 炔烃的结构与性质 / 47

III 二烯烃 / 50

第五节 二烯烃的分类和命名 / 50

第六节 共轭二烯烃的结构和性质 / 51

IV 萜类化合物 / 55

第七节 萜类化合物简介 / 55

本章要点梳理 / 59

习题 / 60

知识拓展:新型聚乙烯类材料 / 61

第四章 芳香烃

第一节 芳香烃的分类和命名 / 63

第二节 苯的结构 / 65

第三节 单环芳香烃的性质 / 66

第四节 单环芳烃代表化合物 / 74

第五节 稠环芳香烃 / 75

第六节 非苯系芳烃和休克尔规则 / 77

本章要点梳理 / 78

习题 / 80

知识拓展:富勒烯 / 81

第五章 旋光异构

第一节 物质的旋光性 / 83

第二节 物质的旋光性与结构的关系 / 85

第三节 含一个手性碳原子化合物的旋光异构 / 87

第四节 含两个手性碳原子化合物的旋光异构 / 92

第五节 不含手性碳的旋光性物质 / 95

本章要点梳理 / 96

习题 / 98

知识拓展:手性药物 / 99

第六章 卤代烃

第一节 卤代烃的分类和命名 / 100

第二节 卤代烃的结构与性质 / 101

第三节 不饱和卤代烃 / 108

第四节 重要的卤代烃 / 109

本章要点梳理 / 110

习题 / 111

知识拓展:有机氟化合物 / 113

第七章 醇、酚、醚

- I 醇 / 114
 - 第一节 醇的分类和命名 / 114
 - 第二节 醇的结构与性质 / 116
- II 酚 / 120
 - 第三节 酚的分类和命名 / 120
 - 第四节 酚的结构与性质 / 122
- III 醚 / 126
 - 第五节 醚的分类和命名 / 126
 - 第六节 醚的结构与性质 / 127
 - 第七节 硫醇、硫酚、硫醚简介 / 129
 - 第八节 重要的醇、酚、醚 / 130
- 本章要点梳理 / 133
- 习题 / 134
- 知识拓展:冠醚简介 / 136

第八章 醛、酮、醌

- 第一节 醛酮的分类和命名 / 138
- 第二节 醛酮的结构与性质 / 139
- 第三节 醌类化合物 / 148
- 第四节 重要的醛、酮化合物 / 151
- 本章要点梳理 / 152
- 习题 / 154
- 知识拓展:室内隐形杀手——甲醛 / 156

第九章 羧酸、羧酸衍生物及取代酸

- I 羧酸 / 158
 - 第一节 羧酸的分类和命名 / 158
 - 第二节 羧酸的结构与性质 / 159
 - 第三节 重要的羧酸 / 167
- II 羧酸衍生物 / 169
 - 第四节 羧酸衍生物的命名 / 169
 - 第五节 羧酸衍生物的性质 / 170
 - 第六节 重要的羧酸衍生物 / 174
- III 取代酸 / 178
 - 第七节 羟基酸和羧基酸 / 178
 - 第八节 取代酸的代表化合物 / 181
- 本章要点梳理 / 183

习题 / 184

知识拓展:生物柴油 / 186

第十章 有机含氮化合物

I 胺类化合物 / 188

第一节 胺的分类和命名 / 188

第二节 胺的结构及性质 / 189

II 重氮及偶氮化合物 / 195

第三节 重氮盐的性质 / 195

第四节 染料简介 / 197

第五节 重要的胺类化合物 / 199

本章要点梳理 / 199

习题 / 200

知识拓展:绿色化学 / 201

第十一章 杂环化合物和生物碱

第一节 杂环化合物的分类和命名 / 203

第二节 杂环化合物的结构与芳香性 / 205

第三节 杂环化合物的性质 / 206

第四节 重要的杂环化合物及其衍生物 / 210

第五节 生物碱概述 / 215

本章要点梳理 / 218

习题 / 219

知识拓展:青霉素类抗生素简介 / 220

第十二章 碳水化合物

I 单糖 / 222

第一节 单糖的结构 / 223

第二节 单糖的性质 / 228

第三节 重要的单糖及其衍生物 / 232

II 双糖 / 234

第四节 还原性双糖 / 234

第五节 非还原性双糖 / 235

III 多糖 / 237

第六节 均多糖 / 237

第七节 杂多糖 / 239

本章要点梳理 / 240

习题 / 241

知识拓展:活性多糖 / 242

第十三章 氨基酸、蛋白质及核酸

I 氨基酸 / 244

第一节 氨基酸的结构、分类与命名 / 244

第二节 氨基酸的性质 / 246

II 蛋白质 / 249

第三节 蛋白质的组成和分类 / 249

第四节 蛋白质的结构 / 250

第五节 蛋白质的性质 / 252

III 核酸 / 254

第六节 核酸的组成和结构 / 254

第七节 核酸的性质 / 256

本章要点梳理 / 258

习题 / 259

知识拓展:DNA 变性——生命经纬 / 260

第十四章 油脂和类脂

第一节 油脂 / 262

第二节 类脂 / 266

第三节 表面活性物质 / 268

本章要点梳理 / 270

习题 / 270

知识拓展:新一代表面活性剂——Geminis / 271

第十五章 有机化合物的波谱分析

第一节 概述 / 273

第二节 紫外光谱 / 274

第三节 红外光谱 / 278

第四节 核磁共振氢谱 / 284

第五节 质谱 / 290

本章要点梳理 / 295

习题 / 296

知识拓展:碳谱(^{13}C -NMR) / 297

参考书目 / 299

第一章 绪 论

第一节 有机化学和有机化合物

一、有机化学的研究对象

有机化学(Organic Chemistry)是化学学科的一个分支,是研究有机化合物的组成、结构、性质、制备及变化规律的一门科学。它的研究对象是有机化合物(简称有机物)。有机化合物(Organic Compound)中都含有碳元素,绝大多数含有氢元素,许多还含有氮、氧、硫、卤素等元素,它们是碳氢化合物的衍生物。因此,有机化合物是碳化合物,或者更确切地说是碳氢化合物及其衍生物。

某些简单的含碳化合物,如二氧化碳、一氧化碳、碳酸盐等,它们具有无机物的典型性质,不属于有机化合物,通常在无机化学中讨论。

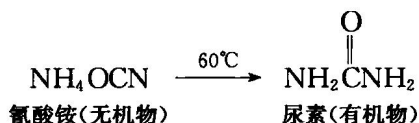
有机化合物遍布我们周围,与我们的生活息息相关,例如,我们吃的粮、油、糖、蛋白质等,穿的棉、麻、毛、丝、化纤织物等,用的塑料、橡胶以及很多化肥、农药、染料、香料、医药等都是有机化合物,动植物体和人类本身也是由有机物组成的。因此,有机化学是核心的基础科学之一,是许多学科如生命科学、药物科学、食品科学、材料科学、化学工程、环境工程、高分子科学与工程等的基础,并有着密切的联系。

二、有机化学的产生与发展

有机化学作为一门科学产生于19世纪初,但是人类制造和使用有机物的历史非常悠久,我国在4000多年前就已经掌握了酿酒、造醋等技术。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(公元982—992)、乌头碱(1522年以前)、甘露醇(1037—1101)等。

到18世纪中叶,人们发现从一些动植物体内得到的物质与发现于矿物中的物质在性质上有许多不同。由于这些物质都是直接或间接来自动植物体,因此,1777年瑞典化学家Bergman将从动植物体内得到的物质称为有机物,以区别于来源于矿物质的无机物。1808年,瑞典化学家Berzelius首先使用了有机化学这个名词。当时有机化合物都来自于动植物体,因此认为有机物只能在有生机的生物体中制造出来。生物是具有生命力的,因此认为生命力的存在是制造或合成有机物质的必要条件,这就是当时盛行的“生命力”学说。

1828年,德国科学家魏勒(F. Wöhler)用非生物体取得的物质氰酸铵合成了尿素:



随后,化学家们又陆续合成了不少有机化合物,从此打破了只能从有机体中取得有机化合物的人为制造的定论,动摇了生命力学说,促进了有机化学的发展,开辟了人工合成有机化合

物的新时期。

随着对有机化合物研究的深入,有机化学结构理论也逐步建立起来。1857年,德国化学家凯库勒(Kekule)提出了“碳四价”学说。1858年英国化学家库帕(Couper)提出:有机化合物分子中的碳原子都是四价,而且碳原子之间可以互相连接为碳链。1864年,德国化学家肖莱马(Schorlemmer)在此基础上发展了这个观点,认为碳的四个价键除了自相连接外,其余的价键与氢结合,形成了各种各样的烃,其他碳化物则是由别的元素取代烃中的氢衍生出来的。因此,人们将有机化学定义为研究烃及其衍生物的化学。

1861年,俄国化学家布特列洛夫(Butlerov)提出了较系统的有机化学结构理论,他指出分子中各原子以一定化学力按照一定次序结合,称为分子结构;一种有机化合物具有一定的结构,其结构决定了它的性质,而该化合物的结构又可以从其性质推导而来。1865年,凯库勒提出了苯的构造式。1874年,荷兰化学家范特霍夫(Van't Hoff)和法国化学家勒贝尔(Le Bel)建立了分子的立体概念,阐明了旋光异构和顺反异构现象。

20世纪初,在物理学一系列新发明的推动下,特别是将量子力学的原理和方法引入化学后,建立了量子化学,阐明了化学键的微观本质,建立了诱导效应、共轭效应、立体效应等理论。经过众多化学家的努力,有机化学理论得到了不断的发展与完善,目前已经建立了比较完整的有机化学理论体系。

三、有机化合物的特性

有机化合物与无机化合物在性质上存在着一定的差异。有机化合物一般具有以下特性。

1. 数目庞大,结构复杂

组成有机化合物的元素不多,只有碳、氢、氧、氮、硫、磷、卤素等少数几种,但组成的有机化合物数量却十分庞大。据报道,目前已知的有机物已达2 000多万种。其原因是有机化合物中的碳原子既可成链,又可成环,还可与氢、氮、氧、硫、卤素、磷等元素结合,形成各种各样的化合物。

2. 容易燃烧

除少数例外,一般有机化合物都含有碳和氢,因此容易燃烧,生成二氧化碳和水等,同时放出大量的热量。有机物是能源的重要来源之一,如汽油、柴油、蜡、酒精、天然气等易燃物都是有机化合物。

3. 熔点和沸点低

有机化合物分子之间靠分子间力作用,结合较弱,通常为气体、液体或低熔点的固体。大多数有机化合物的熔点在400℃以下。一般地说,纯粹的有机化合物都有固定的熔点和沸点。因此,熔点和沸点是有机化合物的重要物理常数,人们常利用熔点和沸点的测定来鉴定有机化合物。

4. 难溶于水,易溶于有机溶剂

有机化合物一般都是共价化合物,极性很小或无极性,而水是一种强极性物质,所以大多数有机化合物在水中的溶解度很小,但易溶于极性小或非极性的有机溶剂(如乙醚、乙醇、苯、烃类等),符合“相似相溶”规律。

5. 反应速度慢,副反应多

大多数有机化合物之间的反应要经历共价键的断裂和新键的形成过程,所以反应速度比较慢,一般需要几个小时,甚至几十个小时才能完成。因此,常常采用加热、光照、搅拌或加催化剂等措施来加速有机反应的进行。

有机化合物的分子大多是由多个原子结合而成的复杂分子,所以在有机化学反应中,反应往往不局限于分子的某一固定部位,而是在不同部位同时发生反应,得到多种产物。反应生成的初级产物还可以继续发生反应,得到进一步的产物。因此,在有机化学反应中,除了生成主要产物以外,还常常有副产物生成。

第二节 有机化合物的结构理论

化合物的结构决定化合物的性质,理解化合物的结构特点,对推断和掌握化合物的性质具有重要意义,是学好有机化学的基础。

化合物是靠化学键结合而成的,常见的化学键有离子键和共价键两种。大多数无机物的分子都是以离子键结合而成的,而有机化合物分子中的原子主要是靠共价键结合的。下面主要介绍共价键的有关知识。

一、价键理论

价键理论认为,共价键的形成可以看作是原子轨道的重叠或电子配对的结果。原子轨道重叠后,在两个原子核间电子云密度较大,因而降低了两核之间的正电排斥,增加了两核对负电的吸引,使整个体系的能量降低,从而形成稳定的共价键。

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,在氯化氢分子中,氯原子和氢原子各有一个未成对的电子,且自旋反平行,当它们相互靠近时,两个电子就配对,形成一个共价键,如:



如图 1-1 所示,价键理论的要点有三个:

1. 定域性:成键电子只在以化学键相连的原子区域内做高速运动。电子对在两核之间出现的概率最大。

2. 饱和性:形成共价键时,一个电子和另一个电子配对以后,它就不能再和第三个电子配对。

3. 方向性:原子轨道重叠时,重叠的程度越大,所形成的共价键就越牢固。因此,要形成牢固的共价键,原子轨道只能在一定方向上进行重叠。

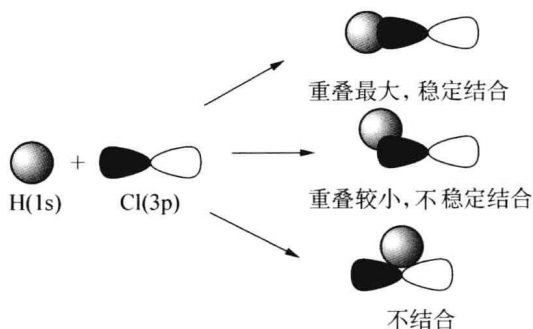


图 1-1 s 轨道和 p 轨道的重叠情况示意图

二、杂化轨道理论

以碳原子的杂化为例介绍杂化轨道理论。从碳原子基态的电子构型($1s^2 2s^2 2p^2$)我们知道,碳原子的价电子层上只有两个未成对电子。按照价键理论,碳原子应该是二价。但大量事实证明,有机化合物中的碳原子都是四价的,而且在饱和化合物中,碳的四个价键都是等同的。为了解决这类矛盾,1931年鲍林(L. C. Pauling L, 1901—1994)提出了原子轨道杂化理论。

杂化是指在形成分子时,由于原子间的相互影响,若干不同类型但能量相近的原子轨道混合起来,重新形成一组新轨道的过程。所形成的新轨道称为杂化轨道。

杂化轨道理论认为,碳原子在成键的过程中首先要吸收一定的能量,使 2s 轨道的一个电子跃迁到 2p 空轨道中,形成碳原子的激发态。激发态的碳原子具有四个单电子,因此碳原子可以是四价的。碳原子的核外电子排布示意如图 1-2 所示。

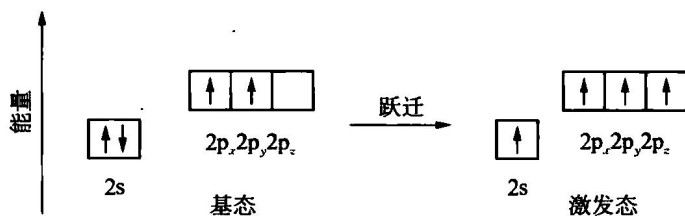


图 1-2 碳原子的核外电子排布示意图

激发态能量高,不稳定,一经形成,四个原子轨道就立即进行重组,形成杂化轨道。杂化轨道的能量稍高于 2s 轨道的能量,稍低于 2p 轨道的能量。这种由不同类型的轨道混合起来重新组合成新轨道的过程,叫做“轨道的杂化”。杂化轨道的数目等于参加组合的原子轨道的数目。

根据参与杂化的原子轨道数目不同,碳原子的杂化可分为以下三种形式。

1. sp^3 杂化

由一个 2s 轨道和三个 2p 轨道杂化形成四个能量相等的新轨道,叫做 sp^3 杂化轨道,这种杂化方式叫做 sp^3 杂化。碳原子的 sp^3 杂化如图 1-3 所示。

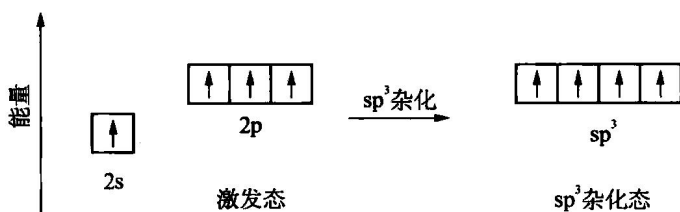


图 1-3 碳原子的 sp^3 杂化

sp^3 杂化轨道的形状及能量既不同于 2s 轨道,又不同于 2p 轨道,它含有 1/4 的 s 成分和 3/4 的 p 成分。 sp^3 杂化轨道具有方向性,四个 sp^3 杂化轨道呈四面体分布,轨道对称轴之间的夹角均为 $109^\circ 28'$ 。杂化轨道的形状及甲烷分子示意如图 1-4 所示。

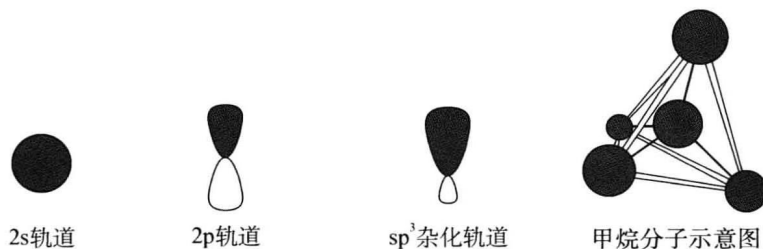
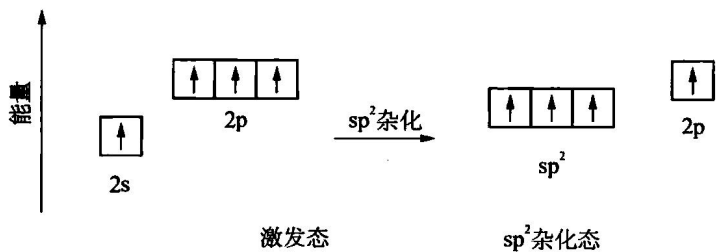


图 1-4 轨道形状及甲烷分子示意图

2. sp^2 杂化

sp^2 杂化是由一个 2s 轨道和两个 2p 轨道进行的杂化。杂化后形成三个能量等同的 sp^2 杂化轨道。碳原子的 sp^2 杂化见图 1-5。

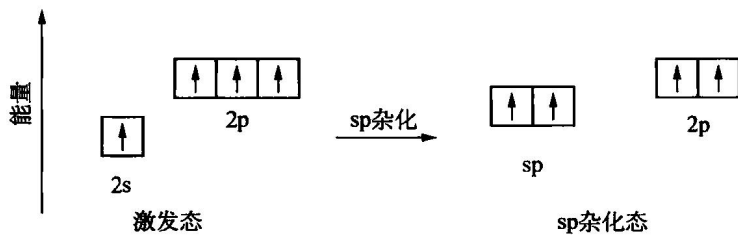
图 1-5 碳原子的 sp^2 杂化

每个 sp^2 杂化轨道含有 $1/3$ 的 s 成分和 $2/3$ 的 p 成分。三个 sp^2 杂化轨道在同一平面上，夹角为 120° 。未参加杂化的 2p 轨道，垂直于三个 sp^2 轨道所在的平面，如图 1-6 所示。

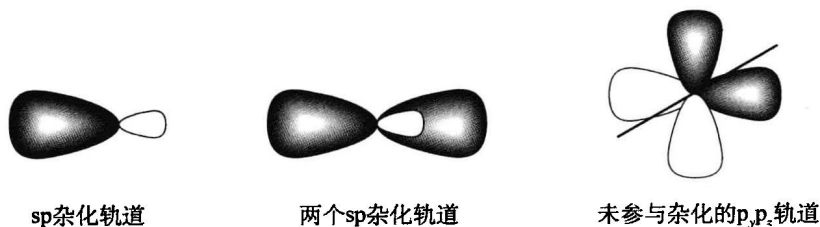
图 1-6 碳原子的 sp^2 杂化轨道示意图

3. sp 杂化

由一个 2s 轨道和一个 2p 轨道进行的杂化称为 sp 杂化。杂化后形成两个能量等同的 sp 杂化轨道。碳原子的 sp 杂化见图 1-7。

图 1-7 碳原子的 sp 杂化

sp 杂化轨道含有 $1/2$ 的 s 成分和 $1/2$ 的 p 成分，两个 sp 杂化轨道伸向碳原子核的两边，它们的对称轴在一条直线上，呈 180° 夹角。未参与杂化的两个 2p 轨道仍保持原来的形状，互相垂直，并且都垂直于 sp 杂化轨道对称轴所在的直线，见图 1-8。

图 1-8 碳原子的 sp 杂化轨道示意图

三、分子轨道理论

分子轨道理论认为,原子组成分子后,电子不是只受某一个或两个核的约束,而是围绕整个分子做运动。因此,分子轨道是从分子整体出发去研究分子中每一个电子的运动状态。分子轨道与原子轨道一样,也有特定的空间大小、形状和能量。

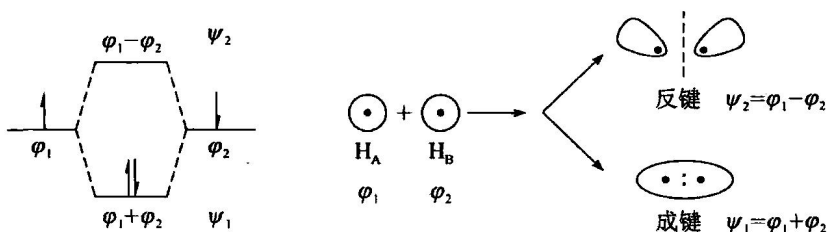
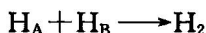
分子轨道由原子轨道线性组合而成,有多少原子轨道就可以组成多少分子轨道。核间电子云密度增大的为成键轨道,核间电子云密度减小的为反键分子轨道。成键轨道中的电子云在核间较多,对核有吸引力,因此成键轨道的能量较两个原子轨道为低。成键后形成稳定的分子,能量降低越多,形成的分子越稳定。相反,反键轨道中核间电子云密度低,而外侧对核的吸引力较大,使两个核远离,同时两核之间相互也有排斥,因此反键轨道的能量比原子轨道的要高。

例如,两个氢原子的 1s 轨道可以组合成两个分子轨道。两个波函数相加得到的分子轨道,为成键轨道;两个波函数相减得到的分子轨道,为反键轨道。

$$\text{成键轨道 } \Psi_1 = \varphi_1 + \varphi_2$$

$$\text{反键轨道 } \Psi_2 = \varphi_1 - \varphi_2$$

在基态下,氢分子的两个电子都在成键轨道中。



原子轨道要组合形成分子轨道,必须符合能量相近、电子云最大重叠和对称性匹配三个原则。

1. 能量相近原则

能量相近的原子轨道才能组成分子轨道。因为当两个能量相差较大的原子轨道组合成分子轨道时,成键轨道的能量与能量较低的那个原子轨道能量非常接近,生成的分子轨道不稳定。

2. 电子云最大重叠原则

原子轨道相互重叠的程度越大,形成的共价键越稳定。因此原子轨道要么头碰头重叠,要么肩并肩重叠,其他方向重叠则是无效或很少有效的。

3. 对称性匹配原则

位相相同的原子轨道才能相互匹配组成分子轨道。对称性不同,即位相不同的原子轨道重叠时会使核间的电子云密度变小,因而不能成键。

分子轨道法和共价键法都能定量处理问题,在许多问题上得出的结论也是相同的。共价键法是将电子对从属两个原子来加以处理的,称作定域。分子轨道理论则认为分子中的电子运动与所有的原子都有关,称为离域。这两种理论都是行之有效的。相对而言,共价键理论描述简洁,也较形象化,因而用得较多。但在某些情况下,用分子轨道理论解释更为合理。

四、共价键的类型

共价键具有方向性。按照成键的方式不同,共价键分为 σ 键和 π 键。 σ 键和 π 键是两类重要的共价键。

1. σ 键

两个原子轨道沿着对称轴的方向以“头碰头”的方式相互重叠所形成的键叫做 σ 键。构成 σ 键的电子叫做 σ 电子,一个 σ 键包括两个 σ 电子。

例如,甲烷分子中存在着 $\sigma_{\text{C-H}}$ 键:



乙烷(CH_3-CH_3)分子中,除 $\sigma_{\text{C-H}}$ 外,还存在 $\sigma_{\text{C-C}}$ 键:



σ 键的特点如下:

- (1) 轨道间以“头碰头”方式成键,电子云近似圆柱形分布;
- (2) σ 键可以旋转;
- (3) σ 键较稳定,存在于一切共价键中。

因而,只含有 σ 键的化合物其性质是比较稳定的。

2. π 键

两个原子轨道“肩并肩”重叠形成的键叫做 π 键,构成 π 键的电子叫做 π 电子。

在乙烯分子中,碳原子采取 sp^2 杂化,有一个 p 轨道未参与杂化。因而,除形成五个 σ 键外,还可形成另一类型的共价键—— π 键。

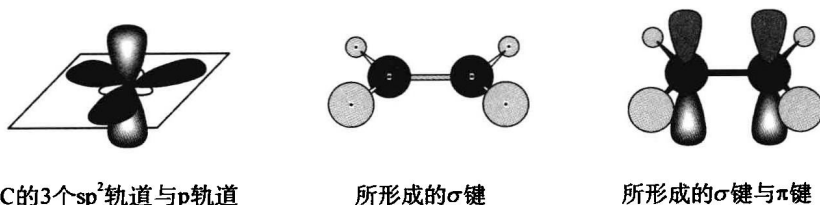


图 1-9 σ 键和 π 键的形成

π 键的特点如下:

- (1) 轨道间以“肩并肩”方式成键;
- (2) 电子云重叠程度不及 σ 键,较活泼;
- (3) π 键必须与 σ 键共存;
- (4) π 键不能自由旋转。

因而,具有 π 键的化合物其性质较活泼。

五、共价键的基本属性

1. 键长

分子中两个原子核间的平均距离称为键长。一般情况下,两个原子之间所形成的键越短,表示键越强,越牢固。