

“十二五”上海重点图书
※ 高等院校应用型化工人才培养丛书

有机化学

乐长高 仝小兰 盛寿日 © 主编

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

“十二五”上海重点图书
高等院校应用型化工人才培养丛书

有机化学

主编 乐长高 仝小兰 盛寿日

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

· 上海 ·

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/乐长高,仝小兰,盛寿日主编.上海:华东理工大学出版社,2012.8

(高等院校应用型化工人才培养丛书)

ISBN 978-7-5628-3303-1

I. ①有… II. ①乐… III. ①有机化学-高等学校-教学参考资料 IV. ①062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 126882 号

“十二五”上海重点图书

高等院校应用型化工人才培养丛书

有机化学

主 编 / 乐长高 仝小兰 盛寿日

责任编辑 / 郭 艳

责任校对 / 张 波

封面设计 / 陆丽君 裘幼华

出版发行 / 华东理工大学出版社有限公司

地 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部)

(021)64252174(编辑室)

传 真:(021)64252707

网 址:press.ecust.edu.cn

印 刷 / 常熟华顺印刷有限公司

开 本 / 787mm×1092mm 1/16

印 张 / 26

字 数 / 662 千字

版 次 / 2012 年 8 月第 1 版

印 次 / 2012 年 8 月第 1 次

书 号 / ISBN 978-7-5628-3303-1

定 价 / 49.80 元

联系我们:电子邮箱:press@ecust.edu.cn

官方微博:e.weibo.com/ecustpress

前 言

近几年来,国内出版的《有机化学》教材不断增多,每种教材都有各自的特色和重点,且适用专业范围不同。为满足化学、化工、生物、环境、材料等相关专业学生对有机化学知识的需求,东华理工大学有机化学教研室组织有经验的一线教师编写了这本教材。

根据高等教育有机化学教学大纲要求,该教材主要按官能团体系、脂肪族、芳香族的次序进行编写。通过几十年的教学体会,编者认为这种编写方式可以避免基本原理和规律的过于集中,通过分散难点,使学生更容易掌握,且有利于学生了解和把握重点。本书在编写过程中,突出了结构决定性质、性质反映结构的特点;详细叙述了反应机理,如自由基反应、亲电加成反应、亲核加成反应、亲电取代反应、亲核取代反应等,并通过反应机理理解有机反应;建立了有机化合物之间相互转化和制备的关系;介绍了性质的实际应用,建立了有机化学与化工、生物、材料、环境等专业的桥梁。除此之外,编者还意识到立体化学、杂环化合物、元素有机化合物和波谱分析在有机化学中的重要性,在相关章节进行了介绍。

考虑到教材除适应教学计划的需要外,还应对学生有一定的参考价值,因此本书的编写内容相对较多,主要针对 50~90 学时的普通高等院校的有机化学教学,不同专业的教学可根据具体情况进行取舍。

在本书的编写过程中,得到了刘云海教授、丁健桦教授、姜国芳副教授等许多老师的指导和帮助,他们对初稿进行了仔细的审阅,同时提出了许多宝贵的意见,在这里向他们表示衷心的感谢!

由于本书作者编写水平有限,加之时间仓促,书中难免存在错误和不足之处,望读者批评指正。

目 录

1	绪论	1
1.1	有机化学概述	1
1.2	有机化合物的特性	2
1.3	有机化合物中的共价键	3
1.4	分子间的相互作用	9
1.5	有机化合物的分类	11
1.6	有机化学的发展及学习有机化学的重要性	13
	习题 1	13
2	脂肪烃	15
2.1	烷烃的结构	15
2.2	烷烃的命名	16
2.3	烷烃的构象	19
2.4	烷烃的物理性质	22
2.5	烷烃的化学性质	24
2.6	烷烃的来源和制法	30
	习题 2	31
3	单烯烃	32
3.1	烯烃的结构与同分异构	32
3.2	烯烃的命名	35
3.3	烯烃的物理性质	37
3.4	烯烃的化学性质	38
3.5	烯烃的来源和制法	51
	习题 3	52
4	炔烃和二烯烃	53
4.1	炔烃的结构、命名与异构	53
4.2	炔烃的物理性质	55
4.3	炔烃的化学性质	55
4.4	炔烃的制法	60

4.5	二烯烃的分类与命名	61
4.6	1,3-丁二烯的结构	62
4.7	电子离域和共轭体系	63
4.8	共轭二烯烃的性质	65
4.9	天然橡胶和合成橡胶	69
	习题 4	69
5	脂环烃	71
5.1	脂环烃的命名	71
5.2	脂环烃的物理性质	73
5.3	脂环烃的化学性质	73
5.4	环烷烃的构象	76
5.5	脂环烃的工业来源	82
5.6	脂环烃的制备	82
	习题 5	83
6	芳香烃	86
6.1	苯的结构	86
6.2	苯的稳定性和氢化热	89
6.3	单环芳烃的构造与命名	89
6.4	单环芳烃的物理性质	91
6.5	单环芳烃的化学性质	92
6.6	苯环上亲电取代反应定位规律	102
6.7	联苯	107
6.8	稠环芳烃	108
6.9	芳香性	114
6.10	芳烃的来源和制法	116
	习题 6	117
7	立体化学	121
7.1	异构体的分类	121
7.2	分子的手性和对称性	123
7.3	旋光性和比旋光度	124
7.4	含有一个手性碳原子的化合物	126
7.5	构型的表示法与标记法	126
7.6	具有多个手性碳原子的化合物	130
7.7	脂环化合物的立体异构	132
7.8	不含手性碳原子化合物的旋光异构	133
7.9	含有其他手性原子化合物的对映异构	134
7.10	外消旋体的拆分	134

7.11 制备手性化合物的方法	136
习题 7	136
8 卤代烃	138
8.1 卤代烃的分类	138
8.2 卤代烃的命名法	139
8.3 卤代烃的物理性质	140
8.4 卤代烷烃的化学性质	141
8.5 亲核取代反应机理	148
8.6 消除反应	155
8.7 卤代烯烃和卤代芳烃的化学性质	159
8.8 卤代烃的制法	164
8.9 氟代烃	166
习题 8	167
9 醇和酚	171
9.1 醇的结构、分类与命名	171
9.2 醇的物理性质	174
9.3 醇的化学性质	175
9.4 醇的制法	185
9.5 酚的结构、分类、命名与物理性质	188
9.6 酚的化学性质	190
9.7 酚的制备	197
习题 9	198
10 醚和环氧化合物	201
10.1 醚的分类、命名与结构	201
10.2 醚的物理性质	202
10.3 醚的化学性质	203
10.4 环氧化合物	206
10.5 醚的制法	207
10.6 冠醚	210
习题 10	211
11 醛、酮和醌	213
11.1 醛和酮的结构	213
11.2 醛和酮的分类与命名	213
11.3 醛和酮的物理性质	215
11.4 醛和酮的化学性质	216

11.5	醛和酮的制法	234
11.6	醌	237
11.7	重要的醛、酮、醌	239
	习题 11	240
12	有机化合物的波谱分析	244
12.1	分子吸收光谱与分子结构	244
12.2	紫外光谱	245
12.3	红外吸收光谱	248
12.4	核磁共振谱	254
12.5	质谱	263
	习题 12	264
13	羧酸	266
13.1	羧酸的结构	266
13.2	羧酸的分类和命名	266
13.3	羧酸的物理性质	268
13.4	羧酸的波谱性质	268
13.5	羧酸的酸性	269
13.6	羧酸的化学性质	271
13.7	羧酸的制备方法	277
13.8	羟基酸	278
	习题 13	280
14	羧酸衍生物	283
14.1	羧酸衍生物的命名	283
14.2	羧酸衍生物的物理性质	284
14.3	羧酸衍生物的波谱性质	285
14.4	羧酸衍生物的化学性质	286
	习题 14	293
15	含氮有机化合物	295
15.1	芳香族硝基化合物	295
15.2	胺	298
15.3	重氮和偶氮化合物	314
15.4	腈	318
	习题 15	320
16	元素有机化合物	324

16.1	元素有机化合物的概念	324
16.2	非金属元素有机化合物	324
16.3	金属元素有机化合物	332
	习题 16	336
17	杂环化合物	338
17.1	杂环化合物的分类和命名	338
17.2	杂环化合物的结构和芳香性	339
17.3	五元单杂环化合物	341
17.4	六元单杂环化合物	346
17.5	稠杂环化合物	350
17.6	生物碱	352
	习题 17	354
18	碳水化合物	357
18.1	单糖	357
18.2	寡糖	368
18.3	多糖	371
18.4	环糊精	373
	习题 18	374
19	类脂类化合物	376
19.1	油脂	376
19.2	蜡	378
19.3	磷脂	378
19.4	萜类化合物	379
19.5	甾族化合物	381
	习题 19	383
20	氨基酸、蛋白质和核酸	385
20.1	氨基酸	385
20.2	多肽	390
20.3	蛋白质	394
20.4	核酸	400
	习题 20	403
	参考文献	405

1

绪 论

1.1 有机化学概述

1.1.1 有机化学的创立与发展

有机化学是一门基础学科,是化学的一个分支学科,它奠定于18世纪中期,但直到19世纪初,许多化学家对有机化学含义的理解还不是很正确,认为有机化合物只能从有生命的生物体中获得。这是由于当时人们对生命现象的本质缺乏认识而赋予有机化合物的神秘色彩,认为它们不能用人工的方法合成,而是“生命力”所创造的(生命力学)。直到1828年,维勒(F. Wöhler)首次用无机物氰酸铵(NH_4OCN)合成了只能从人体排泄物尿中取得的有机化合物尿素(NH_2CONH_2)后,更多的化学家在实验中通过简单的无机物成功地合成了有机化合物,1815年科尔柏(Kolbe)合成了醋酸,1854年柏赛罗(M. Berthelot)合成了油脂等。在大量的科学事实面前,“生命力”学说彻底被否定,从此有机化合物进入了人工合成的时代。19世纪下半叶,有机合成研究工作取得了迅猛的发展。由于有机化合物数目繁多,同时在结构和性质上又有许多共同的特点,所以有机化学便逐渐发展成为一门独立的学科。目前有机化学主要分为有机合成化学、天然有机化学、物理有机化学、金属有机化学、生物有机化学五个研究方向,它们同时与生命科学、材料科学、信息科学和环境科学等学科相互交叉渗透。

1.1.2 有机化合物的研究对象

有机化学是研究有机化合物的来源、组成、结构、制备、性质及其变化规律的一门学科。它是有机化学工业的理论基础,与经济建设和国防建设密切相关,同时有机化学的基本原理对于掌握和发展其他学科也是必不可少的。尤其是目前的生物学已发展到分子生物学以及遗传工程学的领域,而作为生命现象的物质基础的蛋白质就是天然高分子有机化合物。因此,有机化学的研究对揭开蛋白质结构的奥秘、探索生命现象也具有同样重要的作用。

1.1.3 有机化学的研究任务

(1) 分离、提纯自然界中存在的各种有机化合物,测定它们的性质以便加以利用。例如,从中草药中提取其有效成分,从昆虫中提取信息素等,而这些提取过程往往比较复杂且是相当艰巨的工作,但是近代分离技术及实验物理学的发展,为分离、提取及结构测定提供了许多快速、有效且准确的分析方法。

(2) 研究物理有机化学,即研究有机物结构与性质之间的关系、反应途径、影响反应的因

素等,以控制反应朝着我们所需要的方向进行。

(3) 以从石油或煤焦油中获得的简单有机化合物为原料合成我们所需要的自然界中存在的化合物或者自然界中不存在的全新的有机化合物。例如,维生素、药物、香料、食品添加剂、染料、农药、塑料、合成纤维、合成橡胶等各种与工农业生产和人们生活密切相关的必需品。

(4) 研究金属有机化合物,这打破了无机化学和有机化学之间的界限。金属有机试剂参与的有机合成反应和均相催化剂的使用,使有机合成化学、高分子化学以及现代化学工业发展到了一个新的水平。

1.2 有机化合物的特性

从元素组成来看,有机化合物都含有碳元素。1848年,德国化学家葛梅林(L. Gmelin)将有机化合物定义为含碳的化合物。当然,这一定义也包括了一些含碳的无机化合物,如二氧化碳以及碳酸盐等。后来,肖莱马(C. Schorlemmer)提出了碳的四个价键除各自相连外,其余都与氢连接,于是有了烃的概念,而其他含碳化合物都是由别的元素取代烃中的氢衍生出来的。

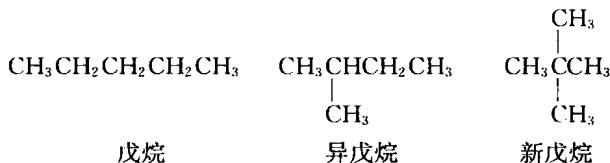
组成有机化合物的元素并不多,绝大多数有机化合物只是含有碳、氢、氧、氮、卤素、硫、磷等少数元素。但是,有机化合物的数量却非常庞大,远远超过了无机化合物的总和。除了数量多之外,有机化合物在结构和性能上又与一般无机化合物大不相同,因此完全有必要对有机化合物进行系统的研究。

1.2.1 有机化合物在结构上的特点——同分异构现象

由于碳原子具有较强的结合能力,可以互相结合形成不同碳原子数的碳链或碳环,所以有机化合物的数量较多。一个有机化合物分子中的碳原子数量可以是一个、两个、几千个、几万个甚至几十万,即使对于碳原子数目相同的分子,由于碳原子之间的连接方式和连接顺序的不同,也会形成结构不同的化合物。我们把分子式相同、结构不同从而导致性质不同的化合物,称为同分异构体,而把这种现象叫做同分异构现象。同分异构现象在数量繁多的有机化合物中是普遍存在的。例如,分子式 C_2H_6O 就代表乙醇和二甲醚两种结构和性质不同的化合物,它们之间互为同分异构体:



又如 C_5H_{12} 代表戊烷、异戊烷和新戊烷三种不同结构的同分异构体:



分子式 C_4H_{10} 有 2 个同分异构体,分子式 C_5H_{12} 有 3 个同分异构体,分子式 $C_{10}H_{22}$ 则有 74 个同分异构体,从这些例子可以看出一个有机化合物所含的碳原子数和原子种类越多,分子中原子间可能的排列方式就越多,即它的同分异构体就越多,这也是有机化合物之所以数量多的主要原因。以上例子中讨论的戊烷、异戊烷和新戊烷只是分子中各原子相互结合的顺序不同引起的,由于构造不同而导致的异构现象,又叫做构造异构现象。除此之外,有机化合物还存

在原子间的立体位置、化学键的结合状态以及分子中电子的分布状态的不同等情况。

1.2.2 有机化合物在性质上的特点

与典型的无机化合物相比,有机化合物具有如下特点。

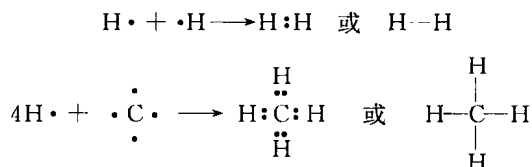
- (1) 大多数有机化合物可以燃烧,生成 CO_2 和 H_2O 。
- (2) 一般有机化合物的热稳定性较差,遇热易分解,许多有机化合物在 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 时逐渐分解。
- (3) 很多有机化合物在常温下是气体或液体。常温下呈固体的有机化合物熔点一般很低,熔点超过 300°C 的有机化合物很少,这是由于有机化合物晶体之间存在着较弱的分子间引力。
- (4) 一般有机化合物完全没有极性或极性很弱,难溶于或不溶于水,而往往可溶于有机溶剂,如苯、乙醚、丙酮、石油醚等。而对于一些极性相对较强的低级醇、羧酸、磺酸等,也易溶于水。
- (5) 有机化合物的反应速率一般较小,大多数的有机反应需要较长的时间才能完成。为了加速反应,往往需要加热、加催化剂或光照等来增加分子动能,降低活化能或改变反应历程来缩短反应时间。
- (6) 有机化合物之间往往同时进行不同的反应,得到不同的产物。选择最有利的反应条件以减少副反应来提高主要产物的产率也是有机化学家的一项重要任务。

1.3 有机化合物中的共价键

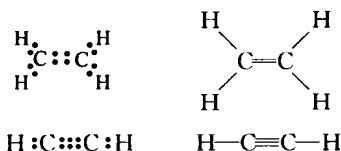
在有机化合物分子中,主要的、典型的化学键是共价键,以共价键结合是有机化合物分子基本的、共同的结构特征。了解和熟悉有机化合物分子的共价键,是研究和掌握有机化合物的结构与性质的关键。

1.3.1 共价键的形成

共价键的概念是由路易斯(G. N. Lewis)于 1916 年提出的,它是由两个或多个原子通过共用电子对而产生的一种化学键。他指出,原子的电子可以配对成键(共价键),形成一种稳定的惰性气体的电子构型。例如:



在上述分子中,氢外层具有两电子的惰性气体氦的构型,碳外层具有八电子氖的构型,这称为“八隅规则”。这种用共价结合的外层电子表示的结构式称为 Lewis 结构式。通常两个原子间共用一对电子形成共价单键,共用两对电子形成双键,共用三对电子形成叁键。例如,乙烯的 Lewis 结构中包含一个碳碳双键,其中每一个碳原子都具有完整的八隅体;乙炔的 Lewis 结构中包含一个碳碳叁键,碳原子同样满足八隅规则。为了方便,Lewis 结构也可以用一短线表示一对成键电子:



路易斯的共用电子对形成共价键的概念,虽可以描述分子的结构,并被人们一直采用,但对共价键形成的本质并未予以说明,直到量子力学引入化学中,即量子化学的建立和发展,才对共价键的形成有了理性的认识。根据量子力学对薛定谔(Schrödinger)方程的不同近似处理,对于共价键形成的理论也有多种解释,其中最常用的是价键理论和分子轨道理论。

1.3.2 价键理论

成键原子的原子轨道通过相互重叠而形成共价键,在形成的过程中,两个原子轨道中自旋反平行的两个电子,在轨道重叠区域内为两个原子所共有,增加了对成键两原子原子核的吸引力,降低了体系的能量而成键。如图 1-1 所示为氢分子的形成。

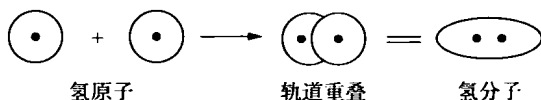


图 1-1 氢分子的形成

由于除 s 轨道外,其他成键的原子轨道都不是球形对称的,故在形成共价键时,会表现出明显的方向性。另外,当两个原子的电子成键时,成键电子必须自旋反平行,可以保证其相互接近而成键。若一个原子的未成对电子与另一个原子的未成对电子已经结合成键,就不能再与第三个原子的电子配对,这即是共价键的饱和性。故价键理论也可称为电子配对法。

成键电子处于形成共价键的两个原子区域内,是定域的。随着价键理论的发展,有人又提出了杂化轨道的概念,作为价键理论的延伸和发展。

1.3.3 杂化轨道

碳原子在基态时的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$,外层虽有四个电子,但其中 2s 轨道上的两个电子已经配对,根据价键理论,一个碳原子应该和两个氢原子结合而形成 CH_2 ,而实际上却与四个氢原子结合形成 CH_4 。为什么碳原子不是二价而是四价呢? 1931 年鲍林(L. Pauling)和斯莱特(J. C. Slater)提出了杂化轨道理论,不仅合理地解释了碳原子的四价,同时还解决了有机化合物和无机化合物的一些其他问题,如甲烷、乙烯、乙炔的分子结构等。

杂化轨道理论认为,原子轨道在成键时可首先进行杂化而形成能量相近的“杂化轨道”,而这种杂化轨道的成键能力更强。当碳原子和氢原子结合时,一个 2s 轨道首先吸收能量使其中一个电子跃迁到 $2p_z$ 轨道上,形成 $1s^1 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 激发态,之后外层能量相近的一个 2s 轨道和三个 2p 轨道通过杂化而形成四个能量相等的杂化轨道。杂化轨道的数目和参与杂化的原子轨道的数目相同,每个杂化轨道中有一个未成对电子,故可进一步和含有未成对电子的轨道成键。

碳原子一般有三种可能的轨道杂化类型:2s 轨道和三个 2p 轨道杂化,称为 sp^3 杂化;2s 轨道和两个 2p 轨道杂化,称为 sp^2 杂化;2s 轨道和一个 2p 轨道杂化,称为 sp 杂化。

(1) 碳原子的 sp^3 杂化 在 sp^3 杂化中,碳原子首先吸收能量,使得 2s 轨道中的一个电子

跃迁到 $2p_z$ 轨道中,然后一个 $2s$ 轨道和三个 $2p$ 轨道进行杂化,形成四个能量相等的 sp^3 杂化轨道,见图 1-2。

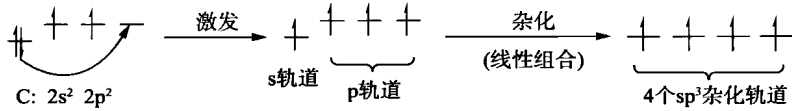


图 1-2 sp^3 杂化轨道示意图

从图中可以看到, sp^3 杂化轨道的能量高于 s 轨道但低于 p 轨道,且每个 sp^3 杂化轨道中含有 $\frac{1}{4}s$ 轨道成分和 $\frac{3}{4}p$ 轨道成分,从其形状看,电子云集中在一个方向,增强了其成键能力。碳原子的四个 sp^3 杂化轨道在空间的排列方式为:以碳原子核为中心,四个杂化轨道对称地分布在其周围,且它们具有方向性,杂化轨道之间的夹角为 $109^\circ 28'$,常约等于 109.5° 。故 sp^3 杂化碳原子具有正四面体构型,如图 1-3 所示。

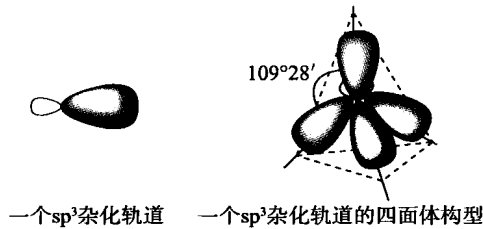


图 1-3 sp^3 杂化轨道及其四面体构型

烷烃分子中的碳原子均采取 sp^3 杂化。

(2) 碳原子的 sp^2 杂化 sp^2 杂化是一个碳原子的 $2s$ 轨道和两个 $2p$ 轨道进行杂化,形成三个 sp^2 杂化轨道,其中碳原子的 $2p_z$ 轨道未参与杂化。每个 sp^2 杂化轨道中含有 $\frac{1}{3}s$ 轨道成分和 $\frac{2}{3}p$ 轨道成分,见图 1-4。

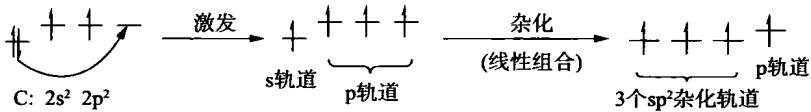


图 1-4 sp^2 杂化轨道示意图

sp^2 杂化轨道的形状和 sp^3 杂化轨道类似,三个等同的 sp^2 杂化轨道分布在碳原子周围,且处于同一平面上,对称轴之间的夹角为 120° 。每个碳原子未参与杂化的 p 轨道的对称轴垂直于 sp^2 杂化轨道对称轴所在的平面,见图 1-5。

未参与杂化的 p 轨道肩并肩重叠形成 π 键,如乙烯分子中的 π 键的形成见图 1-6。

与双键相连的碳原子一般是 sp^2 杂化碳原子。

(3) 碳原子的 sp 杂化 在 sp 杂化中, $2s$ 轨道和一个 $2p$ 轨道进行杂化,形成两个等同的 sp 杂化轨道。其中,两个 sp 杂化轨道和两个未参与杂化的 p 轨道中各存在一个电子,见图 1-7。

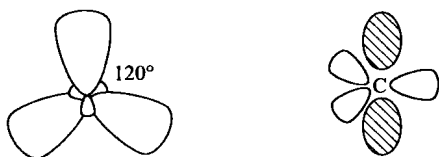


图 1-5 碳原子周围的 sp^2 杂化轨道

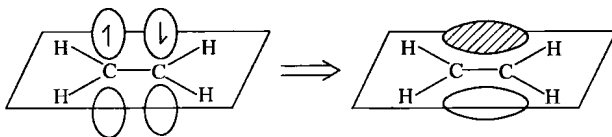


图 1-6 π 键的形成

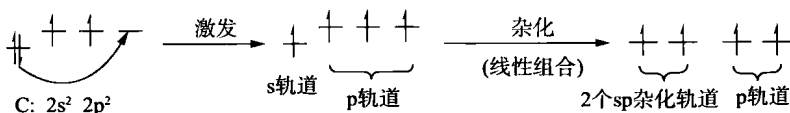


图 1-7 sp 杂化轨道示意图

每个 sp 杂化轨道中含有 $\frac{1}{2}s$ 轨道成分和 $\frac{1}{2}p$ 轨道成分,其形状和 sp^3 、 sp^2 杂化轨道类似。两个 sp 杂化轨道对称轴之间的夹角为 180° ,即两个 sp 杂化轨道的对称轴处于同一条直线上。而剩余的两个未参与杂化的 p 轨道对称轴相互垂直,且垂直于 sp 杂化轨道所在的直线,见图 1-8。



图 1-8 sp 杂化

与叁键相连的碳原子一般是 sp 杂化碳原子。

1.3.4 分子轨道理论

根据分子轨道理论,当原子组成分子时,形成共价键的电子在整个分子区域内运动。电子在整个分子中运动的状态用波函数 ψ 描述,即分子轨道。分子轨道是由原子轨道线性组合而成的,形成的分子轨道数目和原子轨道的数目相等。例如,两个氢原子轨道 φ_1 和 φ_2 可线性组合成两个分子轨道,其中一个分子轨道由符号相同的两个原子轨道的波函数相加而形成,用 ψ_1 表示,为成键轨道;另一个分子轨道则是由符号不同的两个原子轨道的波函数相减而形成,用 ψ_2 表示,为反键轨道,如图 1-9 所示。

在基态时,两个自旋相反的电子首先占据成键轨道,反键轨道是空着的。分子轨道理论认为,电子从原子轨道进入分子的成键轨道,形成化学键,从而降低了体系的能量而得到稳定的分子。

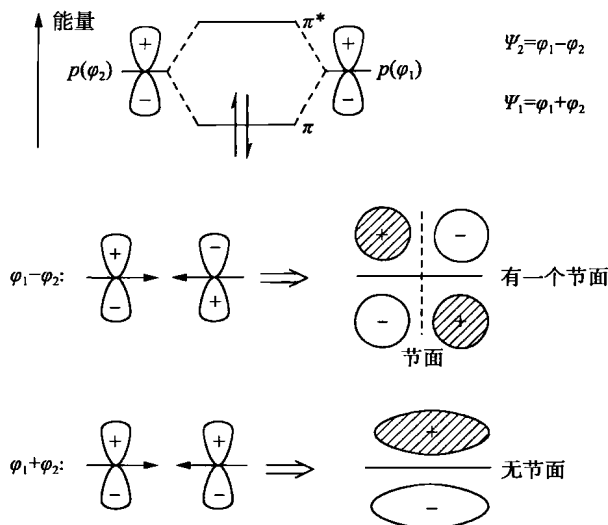


图 1-9 成键轨道和反键轨道的形成

原子轨道组成分子轨道必须满足一定条件：①只有能级接近的原子轨道才能有效地结合成分子轨道；②原子轨道相互交盖程度越大，形成的键越稳定；③只有对称性相同的原子轨道才能组合成分子轨道。目前，常用价键理论和分子轨道理论对共价键进行描述。价键理论从“形成共价键的电子只处于形成共价键的两原子之间”的定域观点出发；而分子轨道理论则是以“形成共价键的电子是分布在整个分子之中”的离域观点为基础的。虽然离域的描述更为贴切，但是定域描述则比较形象直观、易于理解，故现在使用较多的仍为价键理论，而分子轨道理论则常用来描述离域体系。

1.3.5 共价键的属性

在有机化学中，常用键长、键角、键能和键的极性参数表征共价键的性质。

(1) 键长 形成共价键的两原子核间的平均距离为共价键的键长。同核双原子分子的键长即是两原子的共价半径之和。一些常用的共价键的键长见表 1-1。

表 1-1 常用共价键的键长

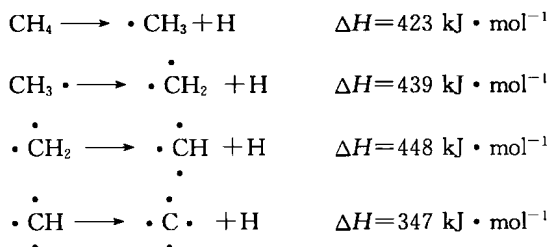
共价键	键长/nm	共价键	键长/nm
C—C	0.154	C—Cl	0.177
C—H	0.109	C—Br	0.191
C—N	0.147	C—I	0.214
C—O	0.143	C=C	0.134
C—F	0.141	C≡C	0.120

共价键在分子中不是孤立的，会受到其他键的影响。因此，即使是相同的共价键，当键型和成键的杂化轨道发生变化时，共价键的键长也会随之发生变化。

(2) 键角 分子中二价或二价以上的同一原子形成的两个化学键之间的夹角称为键角。

键角的存在,也可以解释共价键的方向性。键角同时反映了分子的空间结构,键角的大小不仅与成键的中心原子有关,也会随着分子的结构不同而变化。

(3) 键能 共价键形成时释放的能量或共价键断裂时吸收的能量,称为键能。对于气态双原子分子,其键能也是键的解离能。但对于多原子分子而言,键能与键的解离能并不完全一致。以甲烷为例,其各键的解离能为:



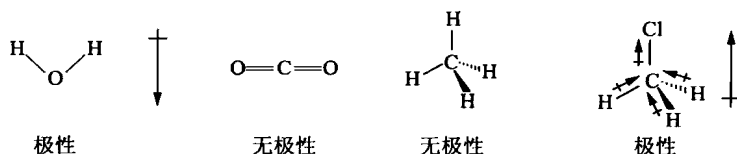
而 C—H 键的解离能则是以上四种碳氢键的解离能的平均值(414 kJ · mol⁻¹),可见在多原子分子中,键能和键的解离能是有差别的。共价键的键能数据表示价键的结合强度,键能越大说明键越牢固。一些常见共价键的键能如表 1-2 所示。

表 1-2 常见共价键的键能

共价键	键能/ kJ · mol ⁻¹	共价键	键能/ kJ · mol ⁻¹
C—C	347	C—Cl	339
C—H	414	C—Br	285
C—N	305	C—I	218
C—O	360	C=C	611
C—F	485	C≡C	837

(4) 键的极性 由两个相同的原子形成的共价键,电子云对称地分布在两个原子之间,这样的共价键没有极性,称为非极性共价键;当两个不同的原子结合成共价键时,由于成键原子的电负性不同,其吸引电子的能力也不同,使得电负性较强的原子端电子云密度大一些,而另一端的电子云密度相对小一些,如 H—Cl,这种键具有极性,称为极性共价键。

构成共价键的两个不同原子,其电负性相差越大,共价键的极性就越强。极性共价键的电荷分布不均匀,也即正电中心和负电中心不相重合,这就构成了一个偶极。在双原子分子中,键的偶极矩就是分子的偶极矩。但对于多原子分子,整个分子的偶极矩则是各个共价键偶极矩的矢量和。



偶极矩为零的分子是非极性分子;反之,偶极矩不等于零的分子是极性分子。偶极矩越大,分子的极性越强。一些常见的共价键的偶极矩如表 1-3 所示。