

有机化学

北京林学院

一九八五年

前 言

有机化学是林业各学科的一门基础理论课。组成生物体的物质,除水以外,绝大部分都是有机物,如纤维素、蛋白质、油脂、淀粉、各种色素、植物生长调节剂以及昆虫传递信息的物质等等。生物的生长过程也就是这些有机物的合成与分解的过程,而这些生物化学变化称为新陈代谢。生物的新陈代谢与在实验室中进行的有机反应有一定的相似性,运用有机化学的基本知识可以阐明许多生物体内的代谢过程。因此,有机化学是研究动、植物体生命现象的基础理论之一。此外,在林木植物病虫害的防治方面,不少杀虫剂、杀菌剂以及除草剂等也属于有机物。对新的化学农药的研究与生物农药杀虫机理的探讨,这些也是与有机化学密切相关的。

1981年12月在全国农口有机化学研讨会上,决定编写适用于林学类各专业的有机化学教材。次年2月召开教材编写会议。确定本教材主要根据全国林业院校所制定的有机化学教学大纲与全国农口有机化学研讨会上所制定教学大纲的精神,并结合专业特点进行编写的。全教材共十五章,内容包括烃、烃的衍生物以及天然化合物三部分。在编排上以各类官能团的结构为基础,将结构、性质、反应历程三者紧密结合。这样便于在系统理解的基础上了解有机化合物的性质。对有关结构理论的介绍,其目的在于更好地掌握各类有机物的性质。结构理论、电子效应以及立体化学等问题尽可能提前安排,便于多次运用加深理解。从事林学类各专业的研究工作,经常要从天然物中分离、提取某些有机物质,这就需要掌握一些分析方法与基本操作。为此,又设立天然有机化合物研究方法一章。由于时间所限,只能对研究方法作一个扼要的介绍。另外,在教材中有“*”号的部分可以不要求或作一般介绍。

本教材初稿是由南京林学院温毓英,东北林学院郭廷超、韩永臻、西北林学院张付舜,北京林学院柴慧瑛、杨涵贞等六同志参加编写的,教材经兄弟院校试用一、二次以后,于83年12月召开教材重审会议,根据各院校代表所提的意见由原执笔者进行修改,最后由柴慧瑛、杨涵贞二同志负责统稿。由于编者水平所限,在教材内容与编排上,缺点、错误在所难免,诚恳地希望使用本教材的兄弟院校继续提出批评及修改意见。

在教材重审会议中,苏寿承、钱雨珍、梁金联、林忠祥、杨雅琴、彭秦南、王文久、万新、傅永利、张聚魁等同志认真负责地提出许多宝贵意见。在此,对各兄弟院校和以上同志的大力支持表示深切的感谢。

编者 1985年1月

目 录

第一章 有机化合物的结构和共价键 (1)

第一节 有机化合物的结构 (1)

一、有机化合物的组成元素 (1)

二、碳原子的特性 (1)

三、有机化合物的结构和结构式 (2)

四、有机化合物的分类 (3)

第二节 共价键 (5)

一、共价键理论 (5)

二、共价键的属性 (8)

第三节 分子间力和有机化合物的物理性质 (12)

一、分子间作用力 (12)

二、分子间力和物理性质的关系 (12)

三、有机化合物的特性 (13)

习 题 (14)

第二章 开链烃 (16)

第一节 饱和烃 (烷烃) (16)

一、烷烃的命名 (17)

二、烷烃的结构 (17)

三、烷烃的物理性质 (21)

四、烷烃的化学反应 (23)

第二节 不饱和烃 (24)

一、不饱和烃的命名 (25)

二、不饱和烃的结构 (25)

三、顺反异构现象 (26)

四、不饱和烃的物理性质 (27)

五、不饱和烃的化学反应 (28)

六、二烯烃 (33)

习 题 (37)

第三章 环状烃 (39)

第一节 脂环烃 (39)

一、脂环烃的分类及命名 (39)

二、脂环烃的性质·····	(40)
三、环烷的结构·····	(42)
四、环烷烃的构象及顺反异构·····	(43)
第二节 芳香烃·····	(45)
一、单环芳烃的分类、异构现象及命名·····	(45)
二、苯的结构·····	(46)
三、单环芳香烃·····	(47)
四、稠环芳香烃·····	(53)
五、非苯芳香烃·····	(55)
习 题·····	(56)
第四章 卤代烃 ·····	(58)
一、卤代烃的分类和命名·····	(58)
二、卤代烃的物理性质·····	(59)
三、卤代烃的化学反应·····	(60)
四、反应历程·····	(61)
五、卤代烯烃和卤代芳烃的特性·····	(64)
六、个别化合物·····	(67)
习 题·····	(68)
第五章 立体化学 ·····	(71)
第一节 光学异构·····	(71)
一、手性和对映体·····	(71)
二、对映异构体的性质：光学活性·····	(73)
三、对映异构体的表示方法和命名·····	(74)
四、非对映体、消旋体和光学异构体数目·····	(77)
五、其它类型的手性化合物·····	(79)
六、光学异构体的来源和外消旋体的拆分·····	(81)
第二节 化学反应和立体异构·····	(82)
一、立体专一性反应和立体有择反应·····	(82)
二、瓦尔登转化·····	(84)
习 题·····	(85)
第六章 醇、酚、醚 ·····	(88)
第一节 醇·····	(88)
一、醇的分类和命名·····	(88)
二、醇的物理性质·····	(89)
三、醇的化学反应·····	(90)
四、个别化合物·····	(96)
第二节 酚·····	(98)

一、酚的分类和命名	(98)
二、酚的物理性质	(100)
三、酚的化学反应	(100)
四、个别化合物	(103)
第三节 醚	(104)
一、醚的分类和命名	(104)
二、醚的物理性质	(105)
三、醚的化学反应	(106)
四、冠醚	(107)
五、个别化合物	(107)
第四节 硫醇、硫醚	(108)
一、硫醇	(109)
二、硫醚	(110)
三、个别化合物——大蒜素	(111)
习 题	(112)
第七章 醛、酮、醌	(114)
第一节 醛、酮	(114)
一、醛、酮的分类和命名	(115)
二、醛、酮的物理性质	(115)
三、醛、酮的化学反应	(116)
四、个别化合物	(123)
第二节 醌	(124)
一、醌的结构和命名	(124)
二、醌的性质	(125)
习 题	(126)
第八章 羧酸	(128)
第一节 羧酸	(128)
一、羧酸的分类和命名	(128)
二、羧酸的物理性质	(129)
三、羧酸的化学反应	(130)
四、个别化合物	(132)
第二节 羧酸衍生物	(135)
一、羧酸衍生物的命名	(135)
二、羧酸衍生物的物理性质	(136)
三、羧酸衍生物的化学反应	(136)
第三节 碳酸、磷酸衍生物	(140)
一、碳酰胺 $[CO(NH_2)_2]$	(141)
二、氨基甲酸酯类农药	(142)

第四节 取代酸·····	(144)
一、羟酸·····	(145)
二、羧基酸·····	(148)
习 题·····	(150)

第九章 胺类 (153)

第一节 胺·····	(153)
一、胺的分类和命名·····	(153)
二、胺的物理性质·····	(155)
三、胺的化学反应·····	(155)
四、个别化合物·····	(162)
第二节 重氮及偶氮化合物·····	(163)
一、重氮甲烷·····	(163)
二、芳香族重氮盐·····	(164)
第三节 腈及异腈·····	(166)
一、腈和异腈的命名和结构·····	(166)
二、腈的化学反应·····	(167)
习 题·····	(167)

第十章 杂环化合物及生物碱 (170)

第一节、杂环化合物·····	(170)
一、杂环化合物的分类和命名·····	(170)
二、杂环化合物的结构·····	(173)
三、杂环化合物的性质·····	(175)
四、重要杂环化合物·····	(178)
第二节 生物碱·····	(185)
一、生物碱的一般性质·····	(186)
二、生物碱的提取·····	(186)
三、个别化合物·····	(187)
习 题·····	(189)

第十一章 脂类 (193)

第一节 油脂·····	(193)
一、油脂的组成与结构·····	(193)
二、油脂的性质·····	(195)
三、表面活性剂·····	(198)
第二节 类脂·····	(199)
一、磷脂·····	(199)
二、蜡·····	(201)
习 题·····	(202)

第十二章 碳水化合物 (203)

第一节 单糖 (204)

一、单糖的构型 (205)

二、单糖的环状结构 (206)

三、单糖的性质 (208)

四、重要的单糖 (216)

第二节 低聚糖 (218)

一、蔗糖 (218)

二、海藻糖 (218)

三、麦芽糖 (219)

四、纤维二糖 (219)

五、棉子糖 (219)

六、落叶松糖 (220)

第三节 多糖 (220)

一、淀粉 (221)

二、糖元 (223)

三、纤维素 (223)

四、半纤维素 (225)

五、其它多糖 (225)

六、木质素 (226)

习 题 (227)

第十三章 氨基酸、蛋白质和核酸 (231)

第一节 氨基酸 (231)

一、氨基酸的分类、命名和结构 (231)

二、氨基酸的物理性质 (233)

三、氨基酸的化学反应 (234)

第二节 蛋白质 (236)

一、蛋白质的组成和分类 (237)

二、蛋白质的结构 (237)

三、蛋白质的性质 (243)

第三节 核酸 (245)

一、核酸的组成和类型 (245)

二、核酸的结构 (250)

习 题 (253)

第十四章 萜类和甾体化合物 (256)

第一节 萜类 (256)

一、单萜 (257)

二、其它萜类化合物·····	(262)
三、橡胶·····	(264)
第二节 甾体化合物·····	(265)
一、甾体化合物的母体结构与立体异构·····	(265)
二、甾醇·····	(266)
三、甾体激素·····	(268)
四、胆汁酸·····	(269)
第三节 萜类和甾体化合物的生源合成简介*·····	(269)
一、活性异戊二烯单位的形成·····	(269)
二、单萜的生源合成·····	(270)
三、甾体化合物的生源合成·····	(272)
习 题·····	(273)
第十五章 天然有机化合物的研究方法 ·····	(275)
第一节 概论·····	(275)
一、天然产物化学的研究范围·····	(275)
二、天然产物研究的一般程序·····	(275)
第二节 天然产物的予试·····	(275)
第三节 天然化合物的提取分离和纯化·····	(276)
一、提取·····	(276)
二、分离提纯·····	(276)
第四节 天然化合物的鉴定·····	(281)
一、初步检查·····	(282)
二、测定物理常数、元素分析·····	(282)
三、溶度试验·····	(282)
四、分类试验·····	(282)
五、制备衍生物·····	(282)
六、化学降解测结构·····	(283)
第五节 波谱法在测定分子结构中的应用·····	(283)
一、紫外吸收光谱·····	(283)
二、红外吸收光谱·····	(287)
三、核磁共振谱·····	(293)
四、质谱·····	(299)
第六节 研究举例·····	(306)
一、植物中脱落酸的提取、分离和鉴定·····	(306)
二、栎叶可水解丹宁的提取、分离和鉴定·····	(308)
第七节 文献查阅方法简介·····	(310)

第一章 有机化合物的结构和共价键

第一节 有机化合物的结构

一、有机化合物的组成元素

绝大多数有机化合物的组成元素（见表1—1）主要是碳、氢、氧、硫、卤素以及其它少量几种元素（见表中斜体部分）。因此，可以说有机化合物是碳氢化合物及其衍生物，有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。由于碳有着不同于其它元素的独特性质，它对有机化合物起着决定性的影响，因而有机化合物也称为碳化合物，则有机化学是研究碳化合物的化学。即研究它们的结构性质、合成方法和应用，以及它们之间的相互转变和内在联系的规律和理论，进而应用这些规律和理论指导科研和生产实践来为人类服务。

表 1—1 组成有机化合物的元素

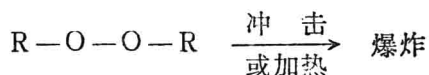
H							He
<i>Li</i>	Be	<i>B</i>	C	N	O	<i>F</i>	Ne
Na	Mg	Al	Si	<i>P</i>	S	Cl	Ar
						Br	
						I	

二、碳原子的特性

有机物数量众多，目前已知约六百万种。少数几种元素组成的有机物，远远超过元素周期表中绝大部分元素所组成的仅数万种无机物，这是一个饶有趣味的问题。有机化合物数量众多的原因，一是碳原子间彼此结合的能力很强，二是相同数目的碳原子可以有多种不同的结合方式，组成性质不同的化合物。这是由碳原子的结构特点所决定的。

碳处在第二周期第四主族，位于典型金属和非金属之间。位置居中的碳，原子半径和核的引力决定了它的电负性也居中（见表1—2）。它既难失去四个价电子，也难得到四个电子以形成稳定的电子层结构，故有机化合物主要是共价化合物。

碳原子不仅与其它原子形成共价键，更重要的是多个碳原子之间也能形成稳定的碳-碳共价键，如聚乙烯分子链中碳原子可达几十万个之多。而与碳同周期的氮和氧的共价化合物，除氮气和氧气外，其它含有N—N、O—O键的化合物便不稳定。如：



共价键的稳定性可用键能来量度。从表1—3中可看出碳-碳键的键能是最强的，说明它最

稳定。

表 1—2

鲍 林 的 电 负 性 值

←-----↑大						
H						
2.1						
Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca		Ge	As	Se	Br
0.8	1.0		1.7	2.0	2.4	2.8
Rb	Sr		Sn	Sb	Te	I
0.8	1.0		1.7	1.8	2.1	2.5
小↓-----→						

表 1—3

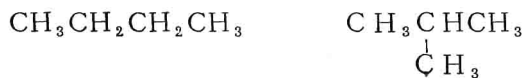
同类原子间的键能 (千卡/摩)

H						
104						
Li	Be	B	C	N	O	F
24.6	77	78.8	82.6	52	47	37.5

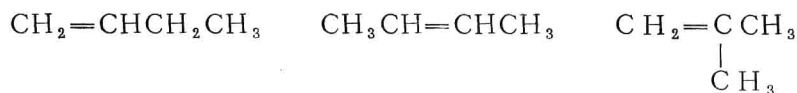
同时碳原子由于原子半径较小, 除以单键结合成链状或环状外, 还可用双键或三键更紧密地相结合。而与碳同族的硅, 由于半径增大, 结合过近便产生拥挤, 如 $\text{Si}=\text{Si}$ 非常不稳定, 只以单键形式存在。同样道理, 同周期的氧可与碳形成稳定的 $\text{C}=\text{O}$ 双键, 但第三周期与氧同族的硫, 则和碳形成不很稳定的 $\text{C}=\text{S}$ 双键。

三、有机化合物的结构和结构式

有机物分子中原子间连接的次序和方式称为有机化合物的结构。具有相同分子式, 由于结构不同所引起的异构现象叫结构异构。如四个碳原子的链烷烃有两种不同的结构异构体:



含有四个碳原子的链烯烃有三种异构体:



异构体的数目随碳原子数的增加而急剧增多。参看表 1—4

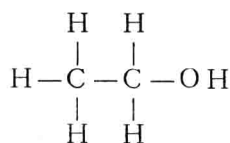
表 1—4

链长和异构体数目的关系

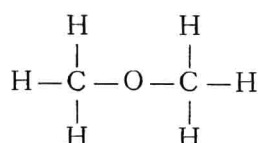
碳 原 子 数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
链 烷 烃 异 构 体	1	1	1	2	3	5	9	18	35	75
链 烯 烃 异 构 体		1	1	3	5	13	27	66	153	377

以上只是考虑链状化合物，若再涉及环状的结构，异构体数目将更多。

从上述的结构中可看出，分子碳骨架的排列不同和不饱和键（官能团）在碳链中位置的改变是产生结构异构的两个因素。此外，在某些不同的官能团之间也可产生异构体。如分子式为 C_2H_6O 的化合物就有二种不同的异构体：



乙醇

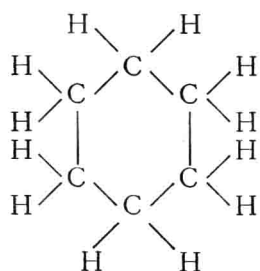


甲醚

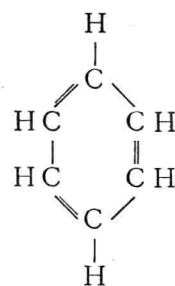
结构异构现象普遍存在于有机化学中。故分子式已被确定的化合物，往往包括了多种可能的异构体。因此，必须用结构式表示某一具体化合物。上述乙醇和甲醚的结构式中的短横线表示成键原子共用的一对电子，这种写法称为蛛网结构式，由于写法很麻烦，所以常用结构简式（示性式）表示，如：



有时还常常略去 C、H、用更为简明的键线式。如环己烷和苯：



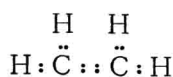
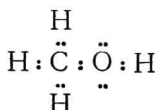
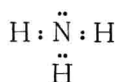
写作



写作



用小圆点表示价电子的结构式叫路易斯（G·N·Lewis）结构式，又称电子式。如：



原子中的未共用电子对，往往影响化合物的性质，所以常常写出，如上式中的氧、氮原子。

四、有机化合物的分类

为了研究和学习上的方便，对有机化合物根据一定原则进行系统分类是必要的。按分子碳骨架不同有机物可分为三类：

1. 开链化合物

分子中碳骨架可以是直链或带有支链，如前述的四碳链状化合物的各种异构体。因链状

化合物最初是在油脂中发现的，所以，开链化合物又叫脂肪族化合物。

2. 碳环化合物

由碳原子组成的环状化合物，可分为脂环族和芳香族化合物两类。脂环族化合物的性质类似于脂肪族，如：



环己烷



环戊烷

芳香族化合物是分子中含有一个或多个苯环，它们在性质上和脂环族不同。由于最初得自有芳香味的树脂中，故得名芳香族化合物。如：



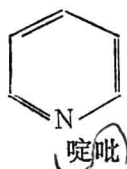
甲苯



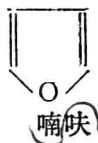
苯乙醇

3. 杂环化合物

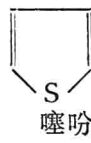
分子中含有由碳原子和其它原子（常是N、O、S）组成的环。如：



吡啶



呋喃



噻吩

有机化学主要是研究有机物的结构和性质。而上述分类法，并不能反映结构和性质的联系。实验证明，有机反应主要发生在分子的官能团上，相同官能团可以发生相类似的反应。常见的重要官能团列表如下：

表 1—5

重要官能团及结构

化合物类别	官 能 团 特 征		化合物类别	官 能 团 特 征	
	结 构	名 称		结 构	名 称
烯 烃	$>C=C<$	双 键	醛	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-H \end{array}$	醛 基
炔 烃	$-C\equiv C-$	三 键	酮	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \end{array}$	酮 基
卤 代 烃	$-X$	卤 素	羧 酸	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-OH \end{array}$	羧 基
醇、酚	$-OH$	羟 基	腈	$-C\equiv N$	腈 基
醚	$-C-O-C-$	醚 键	胺	$-NH_2$	氨 基
硫 醇	$-SH$	巯 基	硝基化合物	$-NO_2$	硝 基
硫 醚	$-C-S-C-$	硫 醚 键	磺 酸	$-SO_3H$	磺 酸 基

第二节 共价键

一、共价键理论

有机化合物是共价化合物。原子轨道中运动的电子是如何结合起来的，是什么力量把原子拉在一起，共价键的强度来自何处，也即共价键的实质是什么？对于共价键的形成，目前有两种理论，即价键理论和分子轨道理论。

1. 价键理论

价键理论认为共价键是由成键原子的原子轨道进行最大重叠形成的。自旋相反的两个价电子在原子轨道重叠的区域内为两个成键原子所共有，即定域于成键二原子之间，它们同时受到两个核的吸引，直至吸引力与核间斥力达到动态平衡状态。这就是所谓最大重叠原理。

价键理论还认为，为了提高成键能力，能量相近的原子轨道可以进行杂化。这是为解释碳在有机物中表现为四价而提出的。碳原子的电子排布是 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，当碳与四个氢原子组成甲烷分子时，碳原子为了提供四个未成对电子，先要激发一个 $2s$ 电子到空的 $2p$ 轨道上，然后再使一个 $2s$ 轨道和三个 $2p$ 轨道混合起来，重新组合，形成四个能量相等的 sp^3 杂化轨道。它们对称轴的方向指向正四面体的四个顶角。每两个杂化轨道对称轴之间的夹角是 109.5° 。在甲烷分子中，氢原子的 $1s$ 轨道，沿碳原子的 sp^3 轨道方向进行重叠形成 $C-H$ 键，每个 $C-H$ 键具有相同的键长。如图 1-1 所示。将这种四面体结构按一定方向投影在平面上，即为前面所提的蛛网结构式。为了形象地表示分子，常按照分子的实际立体形象做成球棒模型或合乎原子大小和键长的比例关系的比例模型。

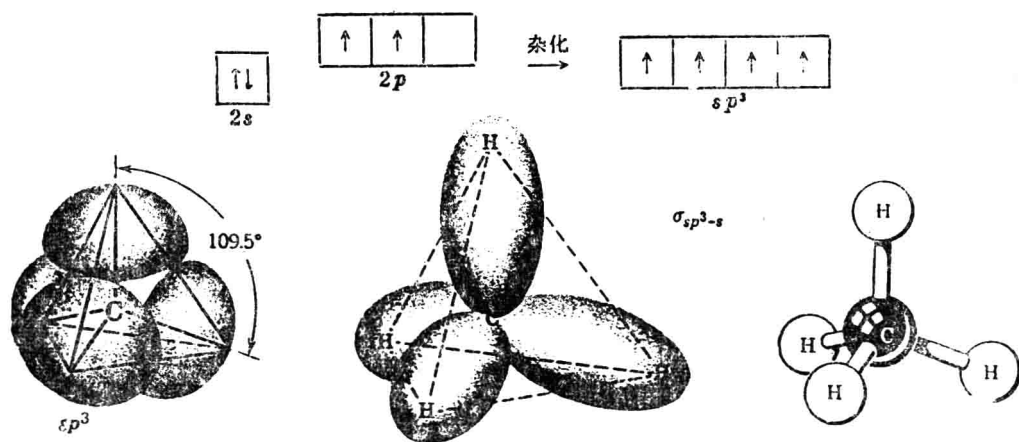


图 1-1 sp^3 杂化轨道和甲烷分子

原子轨道（或杂化轨道）进行最大重叠形成共价键。由于重叠方式不同，形成不同类型的共价键。

(1) σ -键 H_2 分子是由两个 H 原子的 $1s$ 轨道重叠而形成的共价键，轨道呈椭球形，长轴在两个氢核的联线上，轨道对长轴呈圆筒形对称，即轨道截面是圆形的。这种沿键轴呈

圆筒形对称的轨道称 σ 轨道，这种键称 σ 键。 σ 轨道中的电子主要处在二核之间，引力最大，因此 σ 键也最强。有机物分子中的单键一般都是 σ 键，组成 σ 轨道的原子轨道除S轨道外，S与P、P与P以及各种杂化轨道均可形成 σ 轨道（见图1—2）。

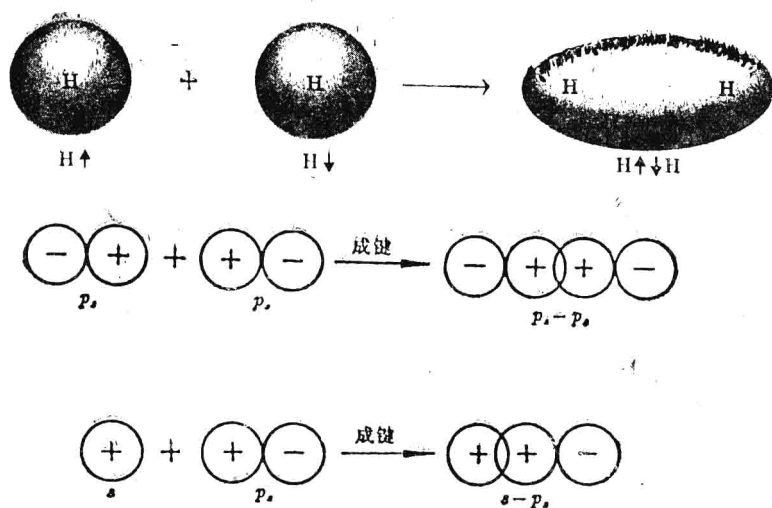


图1—2 原子轨道重叠形成 σ -轨道

(2) π -键 两个P轨道的对称轴以平行方向而重叠形成的轨道不再是轴对称，而是相对于一个平面对称。在此平面上几乎不出现成键电子，这个面叫节面。有一个包含键轴的节面的轨道叫 π 轨道，这种键叫 π 键，如图1—3所示。在 π 键中电子主要出现在节面上下二个部分，电子云处于两个原子核连线之外，电子与核引力不如 σ 轨道大，所以 π 键强度较 σ 键弱。有机分子中的 $C=C$ 、 $C=O$ 等双键和 $C\equiv C$ 、 $C\equiv N$ 等三键中分别含有一个或二个 π 键。

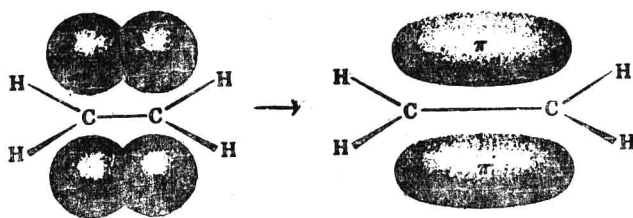


图1—3 π -轨道

由于 σ 轨道沿键轴呈圆筒形对称分布，所以，当成键原子绕 σ 键轴旋转时，并不影响原子轨道的最大重叠，从理论上讲分子中成键两原子可以绕 σ 键作相对旋转。在 π 键中当键合原子绕键轴逐渐旋转时，两个P轨道的重叠将逐渐削弱，以致于 π 键断开，这就是说原子不能绕 π 键旋转。正是由于 π 键限制了分子的旋转，因而产生了分子中原子或基团在空间的不同排列。这种分子绕键轴的可旋转和不可旋转的性质，组成了立体化学中很丰富的一部分内容——构象和顺反异构（见第二章）。现将 σ 键和 π 键的特征比较如下表。

表 1—6

 σ 键与 π 键的比较

σ -键	π -键
存 在 情 况	
(1) 可以单独存在	必须与 σ 键共存
(2) 存在于任何含共价键的分子中	仅存在于双键和三键中
成 键 原 子 轨 道 的 重 叠	
两成键轨道沿键轴方向重叠	两成键轨道相互平行而侧面重叠
电子云的重叠及分布情况	
(1) 重叠程度较大	重叠程度较小
(2) 分布呈圆柱形	分布呈块状
(3) 有对称轴呈圆柱形对称	有一个含键轴的对称面
(4) 电子云密集于两原子之间	电子云较扩散
(5) 对称轴上电子云最密集	对称面上电子云密度最小
键 的 情 况	
(1) 键能较大	键能较小
(2) 可沿键轴自由旋转	较难旋转
(3) 键的极化性较小	键的极化性较大

由上述可知,在原子轨道中,一个电子只受到一个核的吸引而存在。在分子中,同是这个电子,由于轨道的重叠,将受到两个核的吸引而存在,比在原子中更稳定。这种共用电子和原子核间更强的静电引力便是共价键强度和分子稳定性的由来,也是共价键的实质。

2. 分子轨道理论

分子轨道理论放弃了在分子中两原子间局限有电子对的主张,它认为电子应属于整个分子所有,电子在整个分子中运动的空间范围称为分子轨道(Molecular orbital,简称为MO)。其运动状态以波函数 ψ 描述。如果把价键法中的轨道视为局限于二个键合原子之间的定域轨道,而MO法中的分子轨道则是从整个分子出发的离域轨道。这是一个很大不同点。它的基本原则是用两个能级相近的原子轨道线性组合成两个分子轨道,其中一个能量比原子轨道能量低的叫成键分子轨道,另一个比原子轨道能量高的叫反键分子轨道。由于原子图形是依波函数绘制的,而波函数数值有正负,所以原子轨道的重叠可以理解为波函数的加合,自然,同号部分才能合并。即成键轨道就相当于轨道同号叶瓣之间的作用,而反键轨道则相当于异号叶瓣之间的作用。一般地说,有几个原子轨道,就可以组成几个分子轨道,其中成键轨

道数与反键轨道数相等。反键轨道上一般并不进入电子,电子填充到分子轨道中也同样遵守鲍利原理、能量最低原理和洪特规则。分子的总能量为被电子占据的分子轨道的能量总和。如果电子都进入成键轨道或者进入成键轨道比进入反键轨道的多,则体系的总能量降低,两原子便可成键,如电子进入成键轨道与进入反键轨道数相等则能量互相抵消等于没成键是非键轨道。

图 1—4 列举了由两个P轨道所组成的不同的分子轨道。

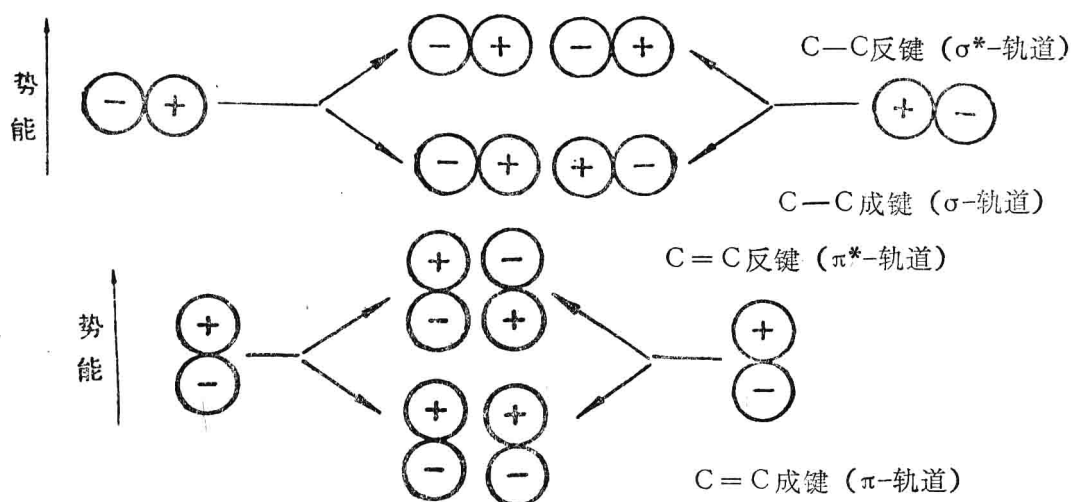


图 1—4 分子轨道

二、共价键的属性

1. 键能

原子结合成分子要放出能量,同样,把分子分解为原子,也要消耗相等的能量。这种断裂或形成一根键时所消耗或放出的能量叫键的离解能,常以D表示。以 CH_4 为例:

$$D(\text{CH}_3-\text{H})=104\text{千卡/摩}$$

$$D(\text{CH}_2-\text{H})=106\text{千卡/摩}$$

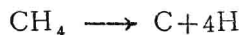
$$D(\text{CH}-\text{H})=106\text{千卡/摩}$$

$$D(\text{C}-\text{H})=81\text{千卡/摩}$$

键能是指 1 个大气压下 25°C 时使 1 摩气态化合物离解为气态原子所需要的能量,以E表示。对双原子分子,共价键的离解能等于键能。如:



多原子分子共价键的键能,一般是指断裂分子中全部同类键所需要离解能的平均值。所以不能将键能与键的离解能等同起来。例如:



$$E=\frac{104+106\times 2+81}{4}=99.3\text{千卡/摩}$$

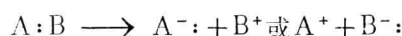
键能的大小,反映键的稳定性。现将常见价键的键能和离解能列表 1—7、1—8

表 1—7

共 价 键 的 键 能

键	键 能 千卡/摩	键	键 能 千卡/摩	键	键 能 千卡/摩	键	键 能 千卡/摩
C—H 平均	99.3	C=N	147	H—N	93.4	F—F	37
C—C	82.6	C≡N	212.6	N—N	39	H—F	135
C=C	145.8	C—F	116	N=N	100	Cl—Cl	57.87
C≡C	199.6	C—Cl	81	N≡N	225.8	H—Cl	103.1
C—O	85.5	C—Br	68	N—O	48	Br—Br	45
C=O 醛	176	C—I	52	O—H	110.6	C—Br	87.5
酮	179	C—S	65	S—H	83	I—I	36
C—N	72.8	H—H	104.2	S—O	119	H—I	71.4

共价键的断裂和形成的过程就是有机物进行反应的过程。共价键断裂有两种方式，如果构成共价键的一对电子在每个碎片上各带一个，叫均裂。两个电子都跑到同一个碎片上叫异裂。



由均裂产生的各带一个电子的原子或基团叫自由基，异裂产生离子。两种开裂方式将决定进行两种类型不同的反应，即自由基反应和离子型反应。

2. 键长

以共价键结合的二个原子核间的平衡距离叫键长，以 Å 为单位。同类键的键长随成键原子杂化状态不同以及分子中原子或基团电负性影响而有差异，但基本波动于一定数值范围之内，近似于定值。如 sp^3 杂化的烷烃分子中，C—H 键长在 1.085~1.121 Å；C—C 键长在 1.525~1.54 Å 的范围内。故书籍和文献中所载数据，有时不尽统一。现将一些键长列表 1—9。

表 1—9

一 些 共 价 键 的 键 长

键	键 长	键	键 长	键	键 长	键	键 长
C—H	1.09	C—I	2.14	C=O	1.22	C—N	1.47
C—C	1.54	N—H	1.03	C≡C	1.20		
C—Cl	1.76	O—H	0.97	C=N	1.30		
C—Br	1.94	C=C	1.34	C≡N	1.16		

键长总的趋势是 三键 $\lt$ 双键 $\lt$ 单键。在重键中随 π 键增加而键长变短。