

YOUJI HUAXUE

有机化学

覃兆海 马永强 编著



化学工业出版社

有机化学

第三版 下册

化学工业出版社

有机化学

覃兆海 马永强 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书以烃为主体,以各类元素的取代为主线,重点介绍了烃分子中的氢原子被取代后形成的化合物(卤代烃、醇、酚、醚、醛、酮、羧酸、羧酸衍生物、胺、硝基化合物、磷、硅烷、金属有机化合物等)的结构特点、性质变化规律以及应用等。另外,还对有机化学中的某些重点领域,如现代物理方法在有机化学中的应用、对映异构现象、糖化学、蛋白质化学、杂环化学、周环反应、萜和甾体化学等均以专论的形式作了比较详细的介绍。

本书可作为高等学校本科生学习有机化学的入门教材,也可作为研究生及科研人员案头的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/覃兆海,马永强编著. —北京:化学工业出版社,2014.6
ISBN 978-7-122-20547-6

I. ①有… II. ①覃…②马… III. ①有机化学-高等学校-教材 IV. ①O62

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第087020号

责任编辑:刘 军
责任校对:宋 夏

文字编辑:刘志茹
装帧设计:关 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京市振南印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张30¼ 字数792千字 2014年11月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:65.00元

版权所有 违者必究

前言

有机化学学科经过数百年的发展，已经迈入了蓬勃发展的时期，各分支学科发展迅速，新的成果不断涌现，展现了这一古老学科旺盛而持久的生命力。

有机化学学科暴发式的发展给有机化学的教学提供了越来越丰富的素材，但同时由于一些传统的边界被不断打破，也给有机化学教材的编写，乃至有机化学的教学增加了难度。但我们认为，有机化合物的基本组成元素是碳和氢，如果将碳原子比作一棵树的树干，那么氢原子就是树叶。所以有机化合物中最根本的是碳骨架（碳干），而氢则可以认为是衡量所有改变对碳干造成何种影响的一个标杆。理解这一点对于掌握有机化学知识非常有益。

本书正是按这个脉络进行编写的。第2、3、4章介绍了烃的种类、命名、结构、理化性质及其制备等，这是一切有机化合物的基础；第7、8、9章介绍了烃分子中的氢原子被电负性大于碳的元素（第ⅦA、ⅥA和ⅤA族元素）取代后引起的化合物的性质变化规律以及制备；第10和11章则介绍了烃分子中的氢原子被电负性小于碳的元素（硅和金属元素）取代后引起的化合物的性质变化规律以及制备；读者应该注意到，这种取代对化合物性质的影响是系统性的，即不仅仅是取代部位的影响（即便取代后成为官能团），而是对分子整体的影响。在具体某一类化合物的介绍时，则均按结构—性质—应用的脉络来编写。

本书的其余各章为专论，其中第1章为绪论，介绍了有机化学学科的总体发展历史和整体介绍，以及对有机结构理论的简要介绍；第5章介绍了现代物理学方法在有机化合物结构解析中的应用，重点介绍了其基本原理和简单的应用；第6章介绍了对映异构现象，是现代立体化学中的重要组成部分；第12章介绍了各种基本的有机杂环化合物，它们的命名、结构、性质、制备和应用等；第13和14章分别介绍了两大天然有机聚合物——糖类和蛋白质类的基本知识；第15章介绍了几类常见的天然萜类和甾体化合物，重点在于它们的命名和应用；第16章则介绍了有机化学中的一类特殊反应——周环反应，是通过环状过渡态进行的一类协同反应，重点在于对前线轨道理论的理解和应用。

马永强编写本书的第10和11章，覃兆海编写其余各章节，并最后审定全书。限于作者的知识水平和能力，书中难免会有一些疏漏抑或不妥之处，欢迎各位读者给予批评和指正，编者在此先致谢忱！

本书既可以作为本科生学习有机化学的入门教材，也可作为研究生及科研人员案头的一本参考书。本书倘能对广大读者的学习和研究工作有所裨益，则作者的努力是值得的。

编者

2014年6月于北京

目 录

1. 绪论/001

1.1 有机化学发展简史	001	1.3.1 有机化合物的特点	010
1.2 有机化合物结构理论和有机反应机理 ...	002	1.3.2 有机化合物的研究方法	010
1.2.1 原子结构理论	002	1.4 有机化合物的分类	012
1.2.2 有机化合物结构理论	004	1.4.1 按碳骨架分类	012
1.2.3 有机反应机理	009	1.4.2 按官能团分类	012
1.3 有机化合物的特点和研究方法	010		

2. 烃类化合物的分类、命名和结构/015

2.1 烃类化合物的分类和同分异构现象	015	2.3.1 碳骨架与构造异构	022
2.2 烃类化合物的命名	018	2.3.2 构型与构型异构	023
2.2.1 烷烃的命名	018	2.3.3 诱导效应、共轭效应与超共轭效应 ...	025
2.2.2 单烯烃的命名	019	2.3.4 环烷烃的构型和环的稳定性	029
2.2.3 炔烃的命名	020	2.3.5 芳烃的结构	030
2.2.4 脂环烃的命名	020	2.3.6 轮烯和非苯系芳烃的结构	033
2.2.5 芳烃的命名	021	2.3.7 构象与构象分析	036
2.3 烃类化合物的结构	022		

3. 烃类化合物的物理性质和化学性质/047

3.1 烃的物理性质	047	3.2 烃的化学性质	053
3.1.1 有机化合物的常用物理性质及其物理涵义	047	3.2.1 化学反应的本质与有机化合物反应的类型	053
3.1.2 烷烃的物理性质	048	3.2.2 烷烃的化学性质	053
3.1.3 烯烃的物理性质	050	3.2.3 烯烃的化学性质	058
3.1.4 炔烃的物理性质	051	3.2.4 炔烃的化学性质	071
3.1.5 环烷烃的物理性质	051	3.2.5 环烷烃的化学性质	076
3.1.6 芳烃的物理性质	052	3.2.6 芳烃的化学性质	077

4. 烃类化合物的用途和制备/099

4.1 烷烃的用途和制备	099	4.1.1 自然界中的烷烃及用途	099
--------------------	-----	------------------------	-----

4.1.2 烷烃的制备	100	4.4.1 自然界中的环烷烃及用途	107
4.2 烯烃的用途和制备	102	4.4.2 脂环烃的制备	107
4.2.1 烯烃的存在及用途	102	4.5 芳烃的用途和制备	109
4.2.2 烯烃的制备	102	4.5.1 石油催化重整	109
4.3 炔烃的用途和制备	105	4.5.2 烃基苯的合成	110
4.3.1 炔烃的存在及用途	105	4.5.3 联苯类化合物的合成	111
4.3.2 炔烃的制备	106	4.5.4 稠环芳烃的合成	112
4.4 脂环烃的用途和制备	107		

5. 有机波谱分析/115

5.1 电磁波谱	116	5.2 质谱	133
5.1.1 电磁波谱的一般概念	116	5.2.1 基本原理	133
5.1.2 紫外-可见光谱	117	5.2.2 质谱表示法	134
5.1.3 红外光谱	121	5.2.3 质谱分析法的应用	135
5.1.4 核磁共振谱	126	5.3 谱图组的综合解析	138

6. 对映异构/146

6.1 物质的旋光性	147	6.3.1 含手性中心的化合物	152
6.1.1 平面偏振光和物质的旋光性	147	6.3.2 含手性轴的化合物	158
6.1.2 旋光仪和比旋光度	148	6.3.3 含手性面的化合物	160
6.2 对映异构现象与分子结构的关系	149	6.3.4 螺旋手性	160
6.2.1 对映异构现象的发现	149	6.4 不对称合成和立体专一反应	161
6.2.2 手性和对称因素	149	6.4.1 不对称合成	161
6.2.3 物质产生旋光的原因	151	6.4.2 立体专一反应	162
6.3 含不同手性因素的化合物的立体化学	152	6.5 外消旋体的拆分	163

7. 烃的卤素衍生物/168

7.1 卤代烃的分类、命名和同分异构现象	168	7.4 卤代芳烃	183
7.2 一卤代烷	169	7.4.1 亲核取代反应	183
7.2.1 物理性质	169	7.4.2 亲电取代反应	184
7.2.2 光谱性质	170	7.4.3 偶联反应	184
7.2.3 化学性质	171	7.5 卤代烃的制备与应用	185
7.3 氟代烷	181	7.5.1 卤代烷的制备	185
7.3.1 氟代烷的性质	181	7.5.2 卤代芳烃的制备	187
7.3.2 氟代烷的制备	182	7.6 重要代表物	187

8. 烃的含氧和含硫衍生物/193

8.1 醇和硫醇	193	8.1.3 物理性质	195
8.1.1 分类、命名和同分异构现象	193	8.1.4 光谱性质	196
8.1.2 结构特点	194	8.1.5 化学性质	199

8.1.6 醇和硫醇的制备	213	异构现象	239
8.1.7 重要代表物	215	8.4.2 结构特点	240
8.2 酚和硫酚	217	8.4.3 醛、酮的物理性质	240
8.2.1 (硫)酚类化合物的命名	217	8.4.4 醛、酮的光谱性质	242
8.2.2 结构特点	217	8.4.5 醛、酮的化学性质	242
8.2.3 物理性质	218	8.4.6 醛、酮、醌的制备	260
8.2.4 光谱性质	218	8.4.7 重要代表物	267
8.2.5 化学性质	218	8.5 羧酸	269
8.2.6 酚和硫酚的制备	222	8.5.1 分类、命名和同分异构现象	269
8.2.7 重要代表物	223	8.5.2 结构特点	270
8.3 醚和硫醚	224	8.5.3 物理性质	270
8.3.1 (硫)醚类化合物的分类和命名	224	8.5.4 光谱性质	272
8.3.2 结构	225	8.5.5 化学性质	272
8.3.3 物理性质	225	8.5.6 羧酸的来源和制备	283
8.3.4 光谱性质	226	8.5.7 重要代表物	285
8.3.5 化学性质	226	8.6 羧酸衍生物	290
8.3.6 醚和硫醚的制备	233	8.6.1 羧酸衍生物	291
8.3.7 重要代表物	235	8.6.2 碳酸衍生物	302
8.4 醛和酮	239	8.6.3 油脂和表面活性剂	304
8.4.1 醛和酮的分类、命名和同分			

9. 烃的含氮和含磷衍生物/316

9.1 胺和磷	317	9.2.2 亚磷(膦)酸酯	333
9.1.1 分类和命名	317	9.2.3 磷(膦)酸衍生物	335
9.1.2 结构	318	9.3 含碳氮重键和氮氮重键的化合物	337
9.1.3 物理性质	319	9.3.1 分类和命名	337
9.1.4 光谱性质	319	9.3.2 亚胺	338
9.1.5 化学性质	321	9.3.3 肟	338
9.1.6 胺和磷的制备	328	9.3.4 腈	340
9.1.7 重要代表物	329	9.3.5 重氮化合物	341
9.2 氮和磷的含氧衍生物	331	9.3.6 偶氮化合物	346
9.2.1 硝基化合物	331		

10. 烃的含硅衍生物——有机硅化学/351

10.1 有机硅化合物的分类和命名	351	10.4 Si—X 键化合物	356
10.2 有机硅化合物的结构	352	10.4.1 物理性质	356
10.3 C—Si 键化合物	352	10.4.2 化学性质	357
10.3.1 物理性质	352	10.4.3 制备和应用	358
10.3.2 红外光谱	352	10.5 硅氧烷化合物	358
10.3.3 制备	353	10.5.1 物理性质	358
10.3.4 化学性质	354	10.5.2 化学性质	358

10.5.3 制备和应用	359	10.6.2 硅橡胶	359
10.6 常见有机硅化合物	359	10.6.3 硅树脂	360
10.6.1 硅油	359		

11. 烃的金属衍生物——金属有机化学/362

11.1 金属有机化合物的分类	362	11.3.1 18~16 电子规则	365
11.2 主族有机金属化合物	362	11.3.2 过渡金属有机化合物的基元反应	365
11.2.1 主族有机金属化合物的制备	362	11.3.3 有机铜化合物	366
11.2.2 有机锂化合物	363	11.3.4 有机锌试剂	367
11.2.3 有机锡化合物	364	11.3.5 过渡金属有机化合物的应用	368
11.3 过渡金属有机化合物	365		

12. 有机杂环化合物/373

12.1 分类和命名	373	12.3 六元杂环化合物	393
12.2 五元杂环化合物	375	12.3.1 吡啶和吡喃环系	393
12.2.1 呋喃、噻吩和吡咯环系	375	12.3.2 二噻和三噻环系	402
12.2.2 唑类化合物	384	12.3.3 苯并六元杂环化合物	406
12.2.3 苯并五元杂环化合物	390		

13. 碳水化合物/412

13.1 单糖	414	13.2.3 纤维二糖	424
13.1.1 单糖的分类	414	13.2.4 乳糖	424
13.1.2 单糖的结构和命名	414	13.3 寡糖和多糖	426
13.1.3 单糖的化学性质	416	13.3.1 寡糖	426
13.1.4 重要的单糖	422	13.3.2 多糖	426
13.2 双糖	423	13.4 其他重要的糖及其衍生物	430
13.2.1 蔗糖	423	13.4.1 其他生物上重要的糖	430
13.2.2 麦芽糖	424	13.4.2 含氮糖类	430

14. 氨基酸、多肽和蛋白质/434

14.1 氨基酸	434	14.2.1 多肽和蛋白质的组成分析	439
14.1.1 氨基酸的结构和命名	434	14.2.2 多肽和蛋白质的氨基酸序列分析	440
14.1.2 氨基酸的等电点	436	14.2.3 多肽和蛋白质的高级结构	442
14.1.3 氨基酸的化学性质	437	14.2.4 多肽和蛋白质的人工合成	446
14.1.4 氨基酸的制备与应用	438	14.2.5 蛋白质的性质	448
14.2 多肽和蛋白质	439	14.2.6 多肽和蛋白质的应用	450

15. 萜类和甾体化合物/453

15.1 萜类化合物	453	15.1.3 二萜	457
15.1.1 单萜	454	15.1.4 三萜	458
15.1.2 倍半萜	456	15.1.5 四萜	459

15.2 甾体化合物	460	15.2.3 甾体激素	462
15.2.1 甾醇	461	15.2.4 甾体皂苷	463
15.2.2 胆汁酸	462	15.3 萜类和甾体化合物的生物合成	464

16. 周环反应/467

16.1 周环反应的理论	468	16.1.4 芳香过渡态理论	469
16.1.1 轨道对称性	468	16.2 电环化反应	470
16.1.2 前线轨道理论	468	16.3 环加成反应	475
16.1.3 能量相关理论	469	16.4 σ 键迁移反应	477

参考文献/483

绪论

有机化学是研究有机化合物的科学，“有机化合物”的原意为“有生命的化合物”，这是因为早期的有机化合物均来自于生命体。历史上，A. Kekulè (1829—1896) 和 K. Schorlemmer (1834—1892) 曾先后将有机化合物定义为“碳化合物”和“碳氢化合物及其衍生物”，显然后者更准确地反映了有机化合物的结构组成特征。本书也正是根据此而编撰的。

$$\text{AgOCN} + \text{NH}_4\text{Cl} \longrightarrow \text{NH}_4\text{OCN} + \text{AgCl} \downarrow$$

$$\downarrow \Delta$$

$$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$$

尿素

这一发现的意义是巨大的，首先它宣告了“生命力”学说的终结，说明有机化合物不仅可能人工合成，而且可以由纯粹的无机化合物合成；其次，它使得有机化学从此走上了人工合成的道路。随后陆续有一批原本由生物体中提取的有机化合物被人工合成出来，如 1845 年 Kolbe 合成出醋酸，同年 Mberthelot 合成出油脂等。在这一时期，初步的有机化学结构理论也逐渐建立起来，如 1858 年 Kekulé 和 Couper 提出的碳四价和碳链的概念，1865 年

Kekulé 提出苯的结构式, 1874 年 Van' t Hoff 和 Le Bel 共同建立起有机分子的立体概念, 阐释了对映异构和几何异构现象等。第三个时期是以 20 世纪初价键理论的建立和量子化学在有机化学中的应用, 20 世纪中叶各种仪器分析方法, 如红外光谱、紫外-可见光谱、核磁共振波谱、质谱及 X 射线晶体衍射等在有机化学中的全面应用为标志, 这使得有机化学从此进入了蓬勃发展的时期, 因此这一时期可称为有机化学的快速发展时期, 一直延续到现在。如今, 有机化学各分支学科的发展均非常迅猛, 新的研究成果层出不穷, 展现了这一古老而又年轻学科的无穷魅力。

有机化学所涵盖的范围非常广。首先它是我们了解生命存在和生命过程的基础。亿万年以前, 大多数地球上的碳原子是以甲烷形式存在的, 它与 H_2O 、 NH_3 和 H_2 构成大气层的主要成分。当闪电或其他高能辐射大气层时, 甲烷被裂分成高活性的碎片, 这些碎片彼此结合逐步形成较复杂的分子, 包括氨基酸、甲醛、氢氰酸、嘌呤和嘧啶等。此后这些化合物被雨水冲入大海, 成为生命形成和发展的基础物质: 氨基酸的自身聚合形成早期的蛋白质, 甲醛自身聚合形成糖, 这些糖中的一部分与无机磷酸盐及嘌呤和嘧啶结合形成简单的脱氧核糖核酸 (DNA) 和核糖核酸 (RNA), RNA 能携带遗传信息和作为酶在最初原始的自我复制系统中起作用。从这些早期系统, 以迄今还远未弄清楚的方式, 通过长期的自我选择, 形成了今天地球上的各种生物。事实上, 就生物体而言, 它本身就是一个复杂的有机化学系统, 分子生物学中的分子实际上就是有机化合物。

其次, 有机化学也是我们人类提高生活水平、改善生活质量的重要保证。有人说, 化学是一门中心科学, 那么有机化学就是这个中心中的中心。人类的生产活动和日常生活的各个方面都与有机化合物有着密切的联系, 如汽油、合成橡胶、塑料和树脂、医药、农药、新型材料、食品、合成纤维等。但是另一方面, 如果使用不当, 有机化合物也带给人类许多严重的环境污染问题, 许多有机化合物以远远超出人们当初想象的程度被扩散到环境中, 如多年前被广泛使用的许多农药品种现已禁止使用, 因为它们不仅能杀死有害生物, 对其他有益生物也会造成危害, 甚至危及人类自身。

深刻了解有机化合物的性质特点, 就可趋利避害, 让其造福人类, 而这正是我们学习和研究有机化学的主要目的。

1.2 有机化合物结构理论和有机反应机理

1.2.1 原子结构理论

原子是构成分子的基本结构单元, 由原子核和核外电子构成, 而原子核又由质子和中子构成。由于在化学反应的层次上不涉及原子核的变化, 主要是原子核外电子的运动状态发生变化所致, 因此对核外电子运动状态的了解非常关键。

核外电子围绕在原子核周围做高速运动, 其具有波粒二象性。根据测不准原理, 人们无法同时准确地测出电子的能量和位置, 其运动状态只能用薛定谔方程来描述。薛定谔方程的解就是描述电子运动状态的波函数, 用 Φ 来表示, 这些波函数也称为原子轨道, 表示能量为 E 的电子在相应能级轨道中出现的概率。

1.2.1.1 原子轨道的角度分布

确定某个电子的运动状态需要 4 个量子数: 主量子数、角量子数、磁量子数和自旋量子

数，它们的关系见表 1-1。

表 1-1 4 个量子数

名称	符号	可能的数值	主要规定的性质
主量子数	n	1, 2, 3, …	原子轨道的大小和能量
角量子数	l	0, 1, 2, …, $n-1$	原子轨道的形状
磁量子数	m	0, $\pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$	原子轨道的空间取向
自旋量子数	m_s	1/2, -1/2	电子自旋的方向

当 n, l, m, m_s 取不同的值时，波函数的计算公式便不相同，据此绘出的原子轨道也就不一样，通常用 s, p, d, f 等来表示不同类型的原子轨道。在 $n=1$ 的能层中，原子轨道只有一种，称为 1s 态；在 $n=2$ 的能层中，原子轨道有两种，即 2s 态和 2p 态；在 $n=3$ 的能层中，原子轨道有三种，即 3s、3p 和 3d 态。量子数与态的关系如表 1-2 所示。

表 1-2 量子数与态的关系

n	1	2		3		
l	0	0	1	0	1	2
m	0	0	-1, 0, +1	0	-1, 0, +1	-2, -1, 0, +1, +2
态	1s	2s	2p	3s	2p	3d
角度分布	s	s	p_x, p_y, p_z	s	p_x, p_y, p_z	$d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$

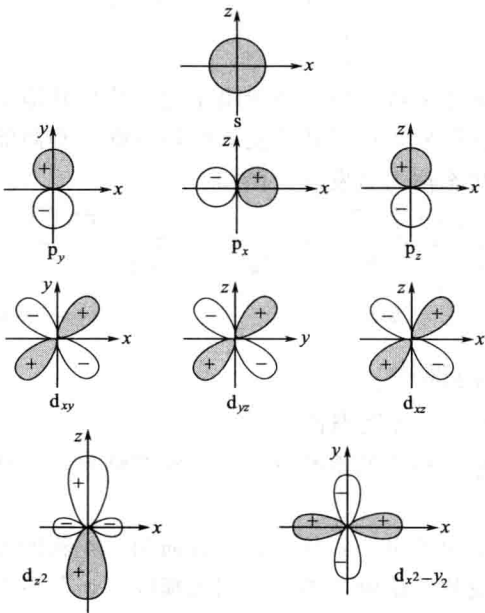


图 1-1 s、p、d 轨道的角度分布图（剖面图）

如图 1-1 所示，s 轨道的形状是以原子核为中心的球面，沿轨道对称轴旋转任何角度，轨道的位相都不会改变，因此没有方向性。

p 轨道沿着 x 、 y 、 z 坐标轴三个方向伸展，分别称为 p_x 、 p_y 和 p_z 轨道，彼此垂直呈哑铃形，由两瓣组成，原子核处于两瓣之间，能量比同能层的 s 轨道高，其中的正、负号表示波函数 Ψ 在不同位相的符号，而不是表示电荷。每个轨道有一个节面，轨道被节面分为两

部分,在节面的两侧波函数的符号相反。这些轨道能量相同,称为简并轨道。

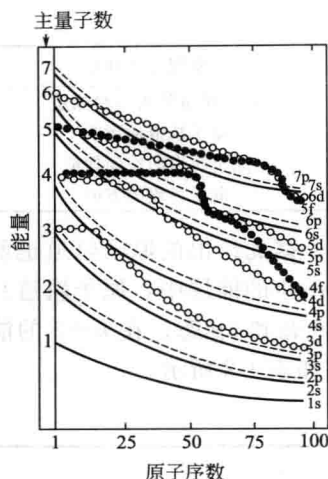


图 1-2 科顿 (F. A. Cotton)
原子轨道能级图

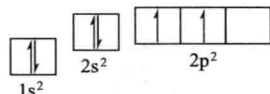
1.2.1.2 原子轨道的能级

电子运动状态不同,反映出原子轨道的能量不同,各种原子轨道的能级大小的比较可以参见科顿原子轨道能级图(见图 1-2)。可见,原子轨道的能级可以分为几组,同组内的原子轨道之间的能级相差较小,而不同组之间的能级相差较大。

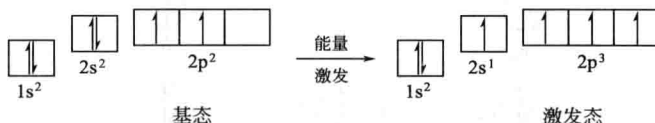
1.2.1.3 原子的电子构型

电子的自旋方向有顺时针和逆时针两种,常用“ $\downarrow$ ”和“ $\uparrow$ ”来表示。自旋量子数反映的就是这种运动状态。

原子核外电子的排布具有一定的规律性,它们遵循三大原则,即能量最低原理、泡利不相容原理和洪德规则。在基态下,电子会尽可能占据能量最低的轨道,以保持体系的能量最低,此为能量最低原理;任何一个原子轨道最多只能容纳两个自旋方向相反的电子,此为泡利(W. Pauli)不相容原理;一个轨道若要填充 2 个电子,只有在与之能量相同的简并轨道都被一个电子占据后才有可能,此为洪德(F. Hund)规则。以碳原子为例,其在基态时的电子排布为:



每个占有电子的最外层轨道称为价层轨道或价电子层,价层轨道中没有填充电子的称为空轨道。电子在获取能量后受到激发,可以从低能级的轨道跃迁到高能级轨道上去,称为电子的跃迁。跃迁后的电子排布状态称为激发态。例如:



1.2.2 有机化合物结构理论

1.2.2.1 价键理论与杂化轨道理论

价键的形成可看作是原子轨道的重叠或电子配对的结果,成键的电子只是在相连的两个原子之间运动。

如果两个原子都有未成对的电子,并且自旋方向相反,就能配对,原子轨道就能重叠形成共价键。由一对电子形成的共价键叫单键,用短横线“—”表示;由两个原子中的两对电子或三对电子形成的共价键叫双键或叁键,分别用“=”或“≡”表示。原子的未成对电子数通常就是其原子价数。

如果一个原子的未成对电子已经配对,它就不能再与其他电子配对了,即共价键具有饱和性。另外,共价键还有方向性,即轨道重叠总是按重叠最多的方向进行,这样形成的共价键最强。例如 $1s$ 轨道与 $2p_x$ 轨道沿 x 轴方向能有最大重叠,因而可以成键。若按其他方向重叠,则重叠较少或不能重叠,因此不能成键(见图 1-3)。像这种电子云沿键轴方向重叠形成的共价键称为 σ 键,其特征是电子云的分布沿键轴呈圆柱形对称,如 $s-s$ 键、 $s-p_x$ 键

和 p_x-p_x 键等均为 σ 键。如果两个原子的 p 轨道从侧面平行重叠，所形成的共价键则称为 π 键，其特征是其电子云分布在两个成键原子键轴平面的上、下方，键轴周围的电子云密度较低。 π 键的键能低于 σ 键。

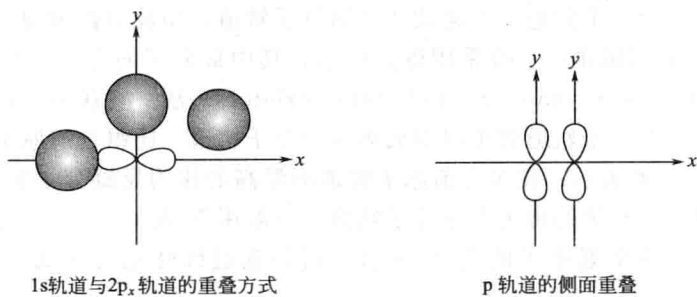
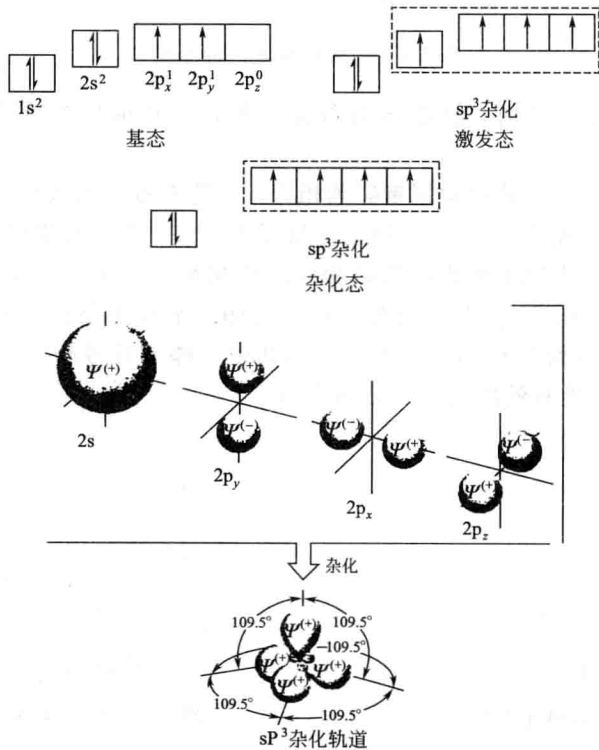


图 1-3 2p 轨道与 1s 轨道及 2p 轨道之间的重叠

按照价键理论的推断，碳原子在基态下的 4 个价轨道是不同的，它只有 2 个未成对电子，因此，它理应形成二价化合物。但事实是，在有机化合物中，碳基本上都表现为四价，而且在如甲烷这样的对称分子中，其四价是等同的。

为了解释这一现象，人们提出了轨道杂化的概念。根据杂化轨道理论，为了使原子的成键能力更强，体系能量更低，能量相近的原子轨道在成键的瞬间可进行杂化，组成能量相等的杂化轨道，这样成键后可以达到最稳定的分子状态。以甲烷为例，成键时碳原子 2s 轨道上的一个电子受激发到 2p_z 轨道，然后 2s 轨道与 3 个 2p 轨道重新组合（杂化），形成 4 个完全相同的杂化轨道，称为 sp^3 杂化轨道，每个轨道中含 1/4 的 s 轨道成分和 3/4 的 p 轨道成分。这种轨道的形状既不同于 s 轨道，也不同于 p 轨道，而是电子云集中在原子核一端的呈一头大、一头小的“梨”形轨道，这样使轨道的方向性加强了。



除了 sp^3 杂化外, 还有 sp^2 (平面三角形) 和 sp 杂化 (线形)。

1.2.2.2 分子轨道理论

分子轨道理论认为, 两个原子形成分子后, 电子就在整个分子区域内运动, 而不是局限于某一个原子周围。分子中价电子的运动状态即分子轨道, 用波函数 Ψ 表示。

求解分子轨道 Ψ 很困难, 一般采用近似解法, 其中最常用的方法是原子轨道线性组合法, 简称为 LCAO (linear combination of atomic orbitals) 法。它认为, 在由原子轨道组成分子轨道时, 有多少个原子轨道就可以组成多少个分子轨道, 比组合前原子轨道能量低的称为成键分子轨道, 用 Ψ 表示; 比组合前原子轨道能量高的称为反键分子轨道, 用 Ψ^* 表示; 与组合前原子轨道能量相等的称为非键分子轨道, 一般用 N 表示。

以氢分子为例, 两个氢原子的两个 $1s$ 轨道可以通过线性组合形成 2 个分子轨道, 分别为:

$$\Psi_1(\sigma_{1s}) = C_1(\Phi_A + \Phi_B)$$

$$\Psi_2(\sigma_{1s}^*) = C_2(\Phi_A - \Phi_B)$$

Ψ_1 表示 Φ_A 和 Φ_B 的符号相同, 即位相相同, 它们之间的作用互相加强, 原子核间的电子云密度增加, 分子能量降低, 称为成键轨道。 Ψ_2 表示 Φ_A 和 Φ_B 的符号相反, 即位相相反, 它们之间的作用互相削弱, 原子核间的电子云密度减小, 分子能量升高, 称为反键轨道 (见图 1-4)。

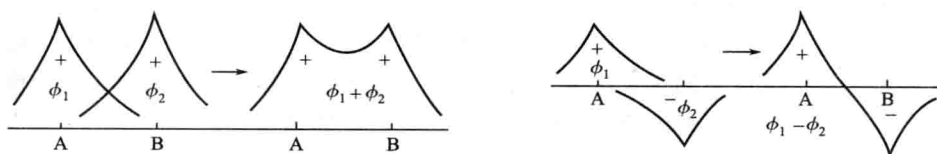


图 1-4 σ_{1s} 轨道和 σ_{1s}^* 的形成

原子轨道组成分子轨道时, 还必须具备能量相近、轨道最大重叠和对称性匹配 3 个条件:

① 能量相近 两个原子轨道的能量必须相近, 才能有效地组成分子轨道。如 $1s$ 轨道与 $2p$ 轨道能量相近, 可以成键, 但与 $4p$ 轨道能量相差太大, 则不易成键。

② 对称性匹配 两个原子轨道必须以相同的位相叠加, 才能有效地成键, 否则不能形成有效的分子轨道。如 p_y 与 p_y 轨道符号相同, 能侧面平行重叠有效地成键组成分子轨道。而 s 轨道与 p_y 轨道从侧面虽有部分重叠, 但因其中一部分符号相同, 另一部分符号相反, 二者正好相互抵消, 不能有效地成键 (见图 1-5)。

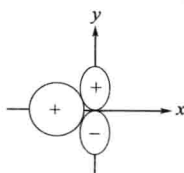


图 1-5 对称性不匹配

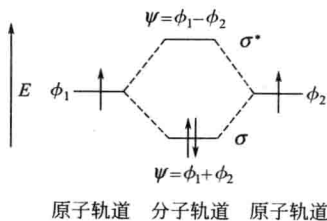


图 1-6 H_2 分子基态时的电子排布

③ 轨道最大重叠 两个原子轨道在重叠时还必须保持一定的方向性,以便使重叠最大,形成的键最强。

每个分子轨道都有相应的能量和图像,分子的能量 E 等于分子中电子能量的总和,而电子的能量即为被它们所占据的分子轨道的能量。根据原子轨道的重叠方式和形成的分子轨道的对称性不同,可将分子轨道分为 σ 成键、 π 成键和 σ^* 反键、 π^* 反键轨道。按分子轨道的能量大小,可以排出分子轨道的近似能级图。

原子轨道组成分子轨道后,分子中所有电子便遵从原子轨道电子排布三原则进入分子轨道,即得分子的基态电子构型。如氢分子基态时的电子排布见图 1-6。

1.2.2.3 共价键的键参数

共价键的重要性质表现在键长、键角、键能、键的极性键参数上,通过这些参数,可以对化合物的性质及其立体结构有进一步的了解。

键长——形成共价键的两个原子之间的平均核间距为键长,单位为 nm。用 X 射线衍射、光谱等现代物理学方法,可以测定各种共价键的键长。表 1-3 列出了常见共价键的键长数据。

表 1-3 常见共价键的键长

共价键	键长/nm	共价键	键长/nm	共价键	键长/nm
C—H	0.109	N—H	0.103	C=N	0.130
C—C	0.154	O—H	0.097	C≡N	0.116
C—Cl	0.176	C=C	0.134	C=O	0.122
C—Br	0.194	C≡C	0.120		
C—I	0.214	C—N	0.147		

需要注意的是,即使同一类型的共价键,在不同的化合物中键长也可能稍有区别,这是因为构成共价键的原子在分子中不是孤立的,而是相互影响的。表 1-4 列出了 C—C 键在不同分子中的键长。

表 1-4 在不同分子中的 C—C 键键长

键类型	化合物	键长/nm	键类型	化合物	键长/nm
sp^3-sp^3	CH_3-CH_3	0.153	sp^3-sp	$H_3C-C\equiv CH$	0.146
sp^3-sp^2	$CH_3-CH=CH_2$	0.151	sp^2-sp	$H_2C=CH-C\equiv CH$	0.143
sp^2-sp^2	$H_2C=CH-CH=CH_2$	0.147	$sp-sp$	$HC\equiv C-C\equiv CH$	0.137

键角——键角是指参与成键的原子轨道之间的夹角。键角决定了分子的几何构象。饱和碳原子的轨道夹角是 $109^\circ28'$,呈四面体形状。当中心原子连接的基团体积较大或存在孤对电子时,键角会受到压缩或扩张,但若偏离正常键角过大,则会影响分子的稳定性。

键能——形成共价键时会释放能量,从而使体系的能量降低;当共价键断裂时则需吸收能量。形成一个共价键所释放的能量或断裂这个共价键所需吸收的能量称为该键的离解能。所谓键能是指断裂分子中同类共价键的离解能的平均值。

对于双原子分子,键能就是离解能。例如将 1mol 氢气分解成 2mol 氢原子需要吸收 435kJ 热量,则 H—H 键的键能就是 435kJ/mol。

对于多原子分子,共价键的键能和离解能是不同的,其键能一般是指同一类共价键离解