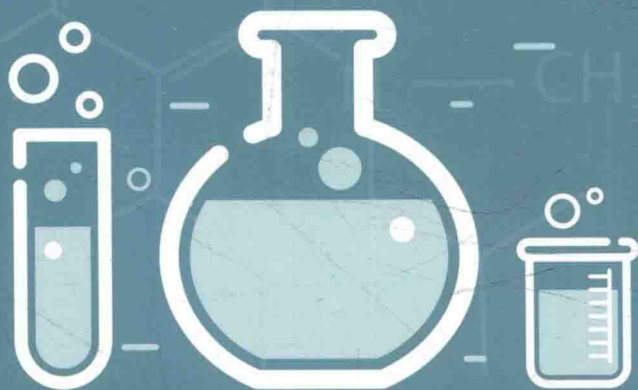


YOUJI HUAXUE

有机化学

刘莹 李志伟 / 主编



电子科技大学出版社

YOUJI HUAXUE

有机化学

刘莹 李志伟 / 主编

常州大学图书馆
藏书章



电子科技大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

有机化学 / 刘莹, 李志伟主编. — 成都: 电子科技大学出版社, 2017.6

ISBN 978-7-5647-4636-0

I. ①有… II. ①刘… ②李… III. ①有机化学—教材 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 134580 号

有机化学

刘 莹 李志伟 主编

策划编辑 罗 雅

责任编辑 熊晶晶

出版发行 电子科技大学出版社

成都市一环路东一段 159 号电子信息产业大厦九楼 邮编: 610051

主 页 www.uestcp.com.cn

服务电话 028-83203399

邮购电话 028-83201495

印 刷 成都市火炬印务有限公司

成品尺寸 185mm×260mm

印 张 12

字 数 310 千字

版 次 2017 年 6 月第一版

印 次 2017 年 6 月第一次印刷

书 号 ISBN 978-7-5647-4636-0

定 价 42.00 元

版权所有 侵权必究

前 言

20 世纪,高速发展的有机化学不仅揭示了构成物质世界的有机化合物分子中原子键合的本质以及有机分子转化的规律,而且创造了无数具有特定性能或生物活性的有机分子(如医药、农药、材料等),为相关学科(如生命科学、材料科学、环境科学等)的发展提供了理论、技术和材料,为推动科技发展和社会进步,提高人类生活质量,改善人类生存环境等做出了独特贡献。科学家认识到,只有化学与生命科学相结合才能在分子水平上研究生命。因此新的学科,如生物化学、生物有机化学、分子生物学、化学生物学、生物无机化学、化学生物信息学等蓬勃发展。

进入 21 世纪以后,为适应学科的发展和人才培养的需要,我们认为有必要编写一本内容新颖的有机化学参考书。本书是经过精心整理、删改、充实、提高,并吸取了国内外同类教学参考书的优点编写而成的,它是我们多年从事有机化学教学改革成果,也是我们多年教学实践经验的结晶。取材新颖、内容精炼、通俗易懂、风格独特是本书的主要特色。

未来,现代生物技术将起主导地位,这就要求生物和生命科学工作者要有更为扎实的有机化学基础理论知识。因此,掌握和熟悉有机化学基本原理、基本技能及一些典型有机化合物的结构和性质是十分必要的。

有机化学是医学类、生物学类、农林科学类各专业的主要基础课程。学生学习这些课程,是为各专业的后续课程生物化学、植物生理学、医学生理生化、分子生物学、生物技术、基因工程及农药学、资源化学、生物资源综合利用等打好基础,亦是将来从事上述研究、生产工作打好基础。

本书在介绍完整知识体系的同时,尽量联系前沿的有机化学科研进展,进行知识的拓展,启发学生思考,力争使学生打好基础的同时,也有适当的提升。有机化学的发展日新月异,很多最新的文献讲述了一些便捷、创新的合成方法。因此,本书的很多内容参考了近年来最新报道的一些科研成果,在此我们表示衷心的感谢。

编写一本面向医学、生物、农林类各专业的有机化学教材,是编者面临的新课题。由于编者水平有限,虽然尽了最大的努力,但书中可能还会有错误和不当之处,我们恳请使用本书的老师和同学提出批评和建议。

编 者

目 录

第一章 绪论	1
第一节 有机化学和有机化合物	1
第二节 有机化学发展概况	2
第三节 有机化合物的分类	5
第四节 有机化合物反应的类型	6
第五节 共价键	7
第二章 烷烃和环烷烃	12
第一节 烷烃	12
第二节 环烷烃	21
第三节 重要化合物	29
第三章 烯烃和炔烃	32
第一节 烯烃	32
第二节 炔烃	44
第四章 卤代烃	50
第一节 卤代烃的分类、异构、命名和结构	50
第二节 卤代烃的物理性质及波谱特征	51
第三节 卤代烃的化学性质	55
第四节 卤代烃的制备	63
第五节 多卤代烃和氟代烃	65
第五章 芳香烃	67
第一节 苯及其同系物	67
第二节 稠环芳烃	76
第三节 非苯芳烃	80
第四节 联苯及多苯代脂烃	85
第六章 醇、酚和醚	88
第一节 醇	88

第二节 酚	96
第三节 醚	104
第四节 硫醇、硫酚和硫醚	109
第七章 醛、酮和醌	111
第一节 醛和酮	111
第二节 醌类化合物	124
第八章 羧酸及其衍生物	128
第一节 羧酸	128
第二节 羧酸衍生物	136
第三节 碳酸和原酸的衍生物	146
第九章 含氮有机化合物	149
第一节 硝基化合物	149
第二节 胺	154
第三节 季铵盐和季铵碱	162
第四节 重氮化合物和偶氮化合物	165
第十章 杂环化合物与生物碱	171
第一节 杂环化合物的分类和命名	171
第二节 杂环化合物的结构与芳香性	177
第三节 杂环化合物的化学性质	178
参考文献	186

第一章 绪 论

第一节 有机化学和有机化合物

有机化学(Organic Chemistry)是研究有机化合物(organic compound)的组成、结构、性质、合成与制备、反应与转化、功能与应用的一门学科,是化学学科的一个重要分支。有机化合物与人类社会的发展和日常生活密切相关。构成生命物质基础的核酸、蛋白质和碳水化合物是有机化合物;人类赖以生存的矿物质能源如煤炭、石油和天然气,其可燃成分也属于有机化合物;数以万计的有机化合物作为治疗药物广泛用于临床治疗各种疾病,保障人类健康,或作为农作物保护剂(如杀虫剂、杀菌剂等)用于农业生产,提高粮食、果蔬产量。近年来,越来越多的有机化合物被开发成为光电功能材料,用于平板显示、太阳能电池等领域。与此同时,生产和制备这些有机化合物离不开有机反应,离不开简洁、高效、绿色的合成方法。由此可见,人类生存离不开有机化合物和有机化学。

从元素组成来看,有机化合物都含有碳,所以 1848 年 L. Gmelin 将有机化合物定义为含碳的化合物,将有机化学定义为研究碳的化学。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、碳酸盐等。后来,C. Schorlemmer 提出碳的四个价键除各自相连外,其余都与氢相连,于是有了烃(hydrocarbon)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,故烃及其衍生物被称为有机化合物,有机化学则被定义为研究烃及其衍生物的化学,这一概念一直沿用至今。

组成有机化合物的元素并不多,绝大多数有机化合物是由碳、氢、氧、氮、卤素、硫、磷等少数元素组成,但有机化合物的数目非常庞大,已超过 3000 万种。有机化合物数目庞大的一个原因是碳原子处于第 IV A 族,结合力很强,碳与碳之间可以通过单键、双键、三键连接成链状或环状化合物,并且参与的碳原子数可多可少。另一个原因是有机化合物普遍存在同分异构现象,即具有相同的分子式而结构不同的现象。例如,乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)和甲醚(CH_3OCH_3)具有相同的分子式,即 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$,但两者的结构和性质截然不同。

有机化合物与无机化合物相比,除了在元素组成和结构上有差别外,在性质上也有明显的不同。例如,大多数有机化合物都容易燃烧;有机化合物熔点低,一般在 400°C 以下;大多数有机化合物难溶于水,易溶于有机溶剂;有机化合物热稳定性差,受热易分解;有机化合物反应速率慢,通常需加热或加催化剂,且副反应多。

第二节 有机化学发展概况

一、有机化学的发展与其他学科的关系

有机化学是化学的一个重要的分支,最初是从研究生物体中的有机化合物性质和化学反应而发展起来的。18 世纪中叶,化学家们一般认为有机化合物只能存在于生物体中,是“生命力”在制造这些有机化合物。

19 世纪初,德国化学家 F. Wöhler 首先发现:用公认的无机化合物氰酸铵(NH_4OCN)在实验室中可以制造出原来只能从人体排泄物——尿——中取得的有机化合物尿素(H_2NCONH_2)。从此,化学家们摒弃了不科学的“生命力”学说。100 多年来,有机化合物的人工合成研究得到了极大的发展。创造新物质成了化学家的首要任务,许多新技术被用于有机化合物的合成,如高压合成、光合成、声合成、微波合成、固相合成、仿生合成等。现在,一些复杂天然化合物也能够通过化学合成的方法来获得,如人工合成了奎宁、胆固醇、可的松、叶绿素和利血平等一系列复杂有机化合物。如今,每年有数千种新的有机化合物出现。因此,毫不夸张地说,化学家为人类在自然界旁合成了一个新的自然界。

现代生命科学和生物技术的崛起给化学注入了新的活力,研究生命现象和生命过程、揭示生命的起源和本质是 21 世纪自然科学的重大研究课题。从 20 世纪初化学家开始对生物小分子(如糖、血红素、叶绿素、维生素等)的化学结构与合成进行研究,到 1955 年 Vigneand 首次合成多肽激素催产素和加压素而获得诺贝尔化学奖,1958 年 Sanger 因对蛋白质特别是牛胰岛素分子结构测定的贡献而获得诺贝尔化学奖,1953 年 J. D. Watson 和 H. C. Crick 提出了 DNA 分子双螺旋结构模型,有机化学家和生物化学家在分子水平上打开了一个又一个通向生命奥妙的大门。这些杰出的成果对于生命科学具有划时代的贡献,为分子生物学和生物工程的发展奠定了基础。

科学家也认识到只有化学与生命科学相结合才能在分子水平上研究生命,因此新的学科如生物化学、生物有机化学、分子生物学、化学生物学、生物无机化学、化学生物信息学等蓬勃发展。

在研究生命现象的领域里,化学不仅提供了理论还提供了技术和方法,如药物对人类健康的贡献,利用药物治疗疾病是人类文明的重要标志之一。由于我们对分子结构和药理作用的深入研究,药物化学得以迅速发展并成为化学学科一个重要领域。化学家通过合成、半合成或从动植物、微生物中提取而得到的化学药物超过 2 万种。例如,1909 年德国化学家艾里希合成了治疗梅毒的特效药物。磺胺药使许多细菌性传染病特别是肺炎、流行性脑炎、细菌性痢疾等长期危害人类健康和生命的疾病得到控制。青霉素、链霉素、金霉素、氯霉素、头孢菌素等类型抗生素的发明为人类的健康做出了巨大贡献。

农业科学研究的对象是生物。在农业生产中,为了使动植物朝着人们所期望的方向发

展,就必须掌握动植物生长发育规律,了解各种有机化合物在生物体内的合成、转化、分解等过程。只有对有机化合物的一些典型结构、性质和变化规律有了认识之后,才能深入了解生物体中的这些生理变化过程,掌握和控制动植物的生长发育动向。

在农业科学研究和农产品的综合利用中,人们经常要对生物体内的某些有机化合物进行提取、分离和检测。如果不知道这些有机化合物的基本结构和性质,就不能很好地理解和掌握分离、检测技术,更不可能创造新的分离、检测方法并开发某些农副产品的新用途。

有机合成产品正越来越广泛地应用于农业生产中。合成的有机杀虫剂、杀菌剂、除草剂和植物生长调节剂等在生产中发挥了不小的作用。其他如兽用药物、医疗器材、饲料中的各种添加剂,还有农用塑料薄膜、塑料农具、燃料和润滑油等农用化学品也得到了广泛应用。只有了解这些化学品的组成、结构、理化性质和生理功能等,人们才能安全、合理、有效地使用它们。

未来,现代生物技术将占主导地位,这就要求生物和生命科学工作者具有更为扎实的有机化学基础理论知识。因此,掌握和熟悉一些有机化学基本原理、基本技能和一些典型有机化合物的结构和性质是十分必要的。

二、有机化合物的一般特性

有机化学是化学中一门相对独立的学科。除了因为有数目庞大和种类繁多的有机化合物外,主要是由于有机化合物在结构和性质上具有与无机化合物不同的特点。

有机化合物主要由碳、氢元素组成,一般还含有氧、氮元素,以及卤素、硫、磷等少数元素。从结构上看,绝大多数的有机化合物的骨架由碳组成,有机化合物可以看成是碳氢化合物以及由碳氢化合物衍生出来的化合物。有机化学就是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。

有机化合物都含有碳原子。碳处于周期表第ⅣA族,原子半径较小,价电子比较多,碳原子之间的结合能力比其他元素的原子要强得多。碳原子之间可以通过单键、双键或三键互相结合成链状的、环状的、有分支的等各种各样从简单到复杂的结构。而结构稍有不同,即使元素组成不变,也会成为另一种化合物。因此,有机化合物中普遍存在着同分异构现象。结构复杂、同分异构现象普遍存在是有机化合物数目庞大和种类繁多的重要原因之一。

碳原子有4个价电子,要失去4个电子或得到4个电子使之形成稀有气体的稳定电子构型,在通常情况下是不可能的。因此,在有机分子中,碳原子与碳原子之间、碳原子与其他元素的原子之间只能通过电子对的共享,即以共价键相结合。因此,有机化合物一般都是共价化合物。

有机化合物原子间以共价键结合,结构复杂,同分异构现象普遍。这些结构上的特点使有机化合物与无机化合物相比,特别是与无机盐类相比,具有如下的特性。

(1)大多数有机物是共价化合物,一般极性较弱或无极性,而水是强极性的。因此,有机物一般难溶或不溶于水,而易溶于有机溶剂。

(2)大多数有机物能燃烧,生成水和二氧化碳,燃烧后没有或极少留下灰分。

(3)一般有机化合物热稳定性较差,受热易分解,许多有机化合物在 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 时即逐渐分解。有机化合物分子间力主要以色散力为主,分子间的作用力较小。因此,许多有机化合物在常温条件下是气体、液体。常温下是固体的有机物,它们的熔点也较低,熔点超过 300°C 的有机物很少。

(4)有机化合物结构比较复杂,反应往往不是单一的。有机化合物的化学反应多数不是离子反应,因而反应速率较慢,往往需用光照、加热或使用催化剂以加速反应。反应物间可同时发生不同的反应,得到几种产物。一般把某一特定条件下主要进行的反应称为主反应,其他反应称为副反应。因此,选择合适的反应条件,减少副反应,提高主反应产物的产量是有机化学家的一项重要任务。

(5)有机化合物结构复杂,同分异构现象普遍,有些有机化合物还含有一个或多个手性碳原子。因此,认定一个有机化合物的结构,往往需要用多种物理和化学手段。有机化合物结构的鉴定也是有机化学家的一项重要任务。

三、有机化学的研究方法

有机化合物的化学性质很大程度上取决于有机化合物的结构。研究有机化合物(不管是来自生物体的天然有机物还是人工合成的有机物),首先必须研究它的结构。一般从下列几点着手研究。

(一)提取、分离和纯化

研究某一有机物,首先必须把它从样本(生物材料或反应混合物)中提取出来。最常用的方法是用适当的溶剂提取。这样得到的化合物是不纯的,需进行分离、纯化。分离纯化的方法很多,如蒸馏、重结晶、萃取、升华、吸附、透析等,可根据研究对象选择合适的方法,但是必须保证在操作过程中目的化合物不受破坏或发生变化。色谱法是现代广泛应用的分离纯化手段,具有快速、简便、灵敏、可靠等优点,并可用于微量物质的分离。分离纯化后的物质,通过沸点、熔点等物理常数的测定,以鉴定物质的纯度。

(二)元素定性分析

化合物中碳和氢的存在可由燃烧法检定:让化合物与氧化铜一起加热,使碳转变为二氧化碳,氢转变为水;以共价键结合的卤素、氮、硫等元素,用钠熔法把它们转变为无机离子后再作分析;化合物中的氧没有简单的化学检定法,它的存在与否将由定量分析确定。

(三)元素定量分析

碳、氢元素是通过燃烧法来定量的。将一定量的有机物样品装在盛有氧化铜的管子中,加热到 $600 \sim 800^{\circ}\text{C}$,彻底燃烧分解。其后通过装有干燥剂(通常是高氯酸镁)的管子和装有强碱(通常是碱石棉,即附着在石棉上的氢氧化钠)的管子,生成的水被干燥剂吸收,二氧化碳被碱吸收。从每根管子质量的增加便可知碳、氢的含量。在卤素、氮、硫、磷等元素的定量分析中,必须把共价键结合的卤素、氮、硫、磷等元素转变为无机离子后再定量。氧的百分

含量常用 100% 减去其他所有元素的百分含量求得。

(四) 相对分子质量的测定

化合物的相对分子质量可用经典的凝固点下降法、沸点上升法等测定。但现在几乎都用质谱法测定,它能给出正确的数值。测出元素的百分含量和相对分子质量,分子式就容易求得了。

第三节 有机化合物的分类

有机化合物的结构及性质具有明显的规律性,这种规律性就是指导分类的基本原则。通常,有机化合物按照分子结构有两种分类方法:按碳骨架分类和按官能团分类。

一、根据碳骨架分类

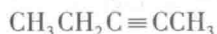
有机化合物分子中的碳原子相互连接构成分子的骨架,即碳骨架。按照碳骨架形式通常可以将有机化合物分为以下几类。

(一) 开链化合物

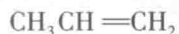
开链化合物(open chain compound)分子中的碳原子通过单键、双键或者三键连接成链状,不形成闭合的环。例如:



正己烷



2-戊炔



丙烯



乙醇

开链化合物最初是在油脂中发现的,因此也称脂肪族化合物。

(二) 碳环化合物

碳环化合物(carbocyclic compound)分子中含有完全由碳原子组成的环,根据碳环的特点又可分为以下两类。

1. 脂环化合物(alicyclic compound)

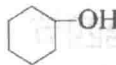
分子中的碳原子通过单键、双键或者三键连接成闭合的环,性质与脂肪族化合物相似,可以视为开链化合物关环而成。例如:



环戊烷



环戊二烯



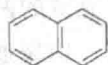
环己醇

2. 芳香族化合物(aromatic compound)

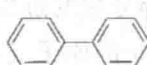
分子中含有一个由碳原子组成的在同一平面内的闭环共轭体系。它们中大多含有苯环结构,性质与脂肪族化合物有较大区别,具有“芳香性”。例如:



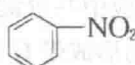
苯



萘



联苯



硝基苯

(三) 杂环化合物

杂环化合物(heterocyclic compound)分子中含有由碳原子和其他原子(如 O、N、S 等)连

成的环。例如：



呋喃



噻吩



吡啶

二、根据官能团分类

官能团是分子中比较活泼而容易发生反应的原子或基团。一般而言,含有相同官能团的化合物具有相似的性质。常见官能团见表 1-1。

表 1-1 常见官能团

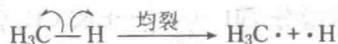
有机物分类	官能团名称	官能团结构	举例
烯烃	碳碳双键		$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
炔烃	碳碳三键	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\text{CH}\equiv\text{CH}$
卤代烃	卤原子	$-\text{X}$	CH_3-X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)
醇和酚	羟基	$-\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}, \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
醚	醚键	$(\text{C})-\text{O}-(\text{C})$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
醛和酮	羰基		$\text{CH}_3\text{COCH}_3, \text{CH}_3\text{CHO}$
羧酸	羧基	$-\text{COOH}$	CH_3COOH
酯	酯基	$-\text{COOR}$	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
酰胺	酰胺基	$-\text{CONH}_2$	CH_3CONH_2
胺	氨基	$-\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{CH}_3\text{NH}_2$
硝基化合物	硝基	$-\text{NO}_2$	CH_3NO_2
硫醇	巯基	$-\text{SH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$
磺酸	磺酸基	$-\text{SO}_3\text{H}$	$\text{SO}_3\text{H}, \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$

第四节 有机化合物反应的类型

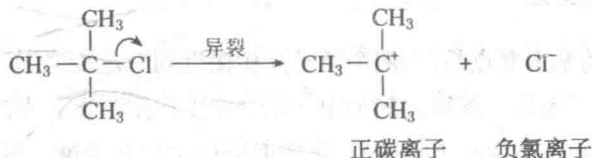
许多有机反应要经过形成不稳定的中间体或过渡态的中间过程才能生成产物。对反应过程的描述称为夏立机制 (mechanism)。有机反应涉及反应物旧键的断裂和产物新键的形成。键的断裂有均裂和异裂两种方式。

均裂是指有机反应中共价键均等分裂的过程,即成键的两个原子从共享的一对电子中各得到一个电子,分别形成带有单电子的原子或基团。均裂通常用半箭头($\curvearrowright$)表示一个电子的移动方向。例如:甲烷(CH_4)的一个碳氢键均裂,形成 $\text{H}_3\text{C}\cdot$ 和 $\cdot\text{H}$,均带有一单电子。带有单电子的原子或基团称为自由基 (free radical)。“ $\text{H}_3\text{C}\cdot$ ”为甲基自由基,“ $\cdot\text{H}$ ”为氢自由基,即氢原子。这种经过均裂生成的自由基参与的反应叫作自由基反应。一般自由基反

应在光、热或过氧化物 (ROOR) 存在下进行。



异裂是指在有机反应中共价键非均等的断键过程,即成键的两个原子之一得到了原来共享的一对电子,形成两个带相反电荷的离子。异裂使用弯箭头($\curvearrowright$)表示一对电子的移动方向。这种经共价键异裂,有正负离子生成的反应,称为离子型反应。带正电荷的碳原子称为正碳离子。自由基、正碳离子均不稳定,只能瞬间存在。

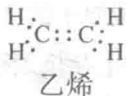
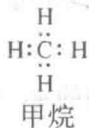


第五节 共价键

碳原子的电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^2$ 。碳原子为四价,通常通过其外层四个电子与其他原子的外层电子共享电子对,形成稀有气体的外层电子构型,生成稳定的分子。碳原子能够与其他碳原子通过单键、双键或三键相互结合形成各种链状或环状结构,碳原子还能与氢、氧、硫、氮、磷、卤素等许多其他元素的原子通过化学键相结合。构成有机分子最主要的化学键是共价键。

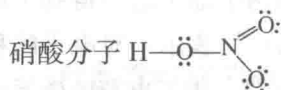
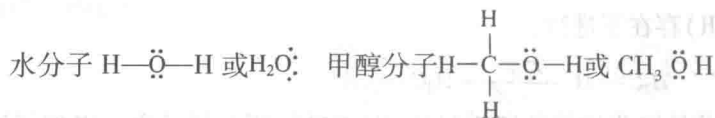
一、Lewis 共价键理论

1916 年化学家 Lewis 提出了经典共价键理论:当两个电负性相同或相近的原子相互靠近,原子通过共享电子形成稳定的稀有气体外电子层构型,原子间的共享电子对即共价键 (covalent bond)。Lewis 共价键理论又称为八隅律 (octet rule),因为除氦 (He) 含两个价电子外,大多数稀有气体原子的外电子层含八个电子。有机化合物中各原子的结合遵循八隅律,例如:



由上可见,甲烷分子中,碳原子与 4 个氢原子共享 4 对电子;乙烯分子中,2 个碳原子之间共享 2 对电子,每个碳原子又分别与 2 个氢原子共享 2 对电子;乙炔分子中,2 个碳原子之间共享 3 对电子,每个碳原子又分别与 1 个氢原子共享 1 对电子。甲烷、乙烯和乙炔分子中的碳原子和氢原子均形成了稀有气体外电子层构型(碳的价电子层含八个电子,氢的价电子层含 2 个电子),符合八隅律。

这种用电子对表示共价键结构的化学式称为 Lewis 结构式,其简化式的表示方式为:标出或省略分子中的孤对电子(未共享电子对),成键电子对(共价键)用短直线表示(或省略短直线)。水分子、甲醇分子和硝酸分子的 Lewis 简化式为



二、现代共价键理论

现代共价键理论的基本要点是:当两个原子互相接近到一定距离时,两个自旋方向相反的单电子相互配对,形成了密集于两核之间的电子云,该电子云降低了两核间正电荷的排斥力,使体系能量降低,并分别对两核产生吸引力,导致形成稳定的共价键。每个原子所能形成共价键的数目取决于该原子中的单电子数目,即一个原子含有几个单电子,就能与几个自旋方向相反的单电子形成共价键,该性质是共价键的饱和性;形成共价键的原子轨道重叠程度越大,核间电子云越密集,形成的共价键就越稳定。因此,原子总是尽可能地沿着原子轨道最大重叠方向形成共价键,该性质决定了共价键的方向性。共价键的方向性使共价分子的各原子间具有一定的空间构型,例如,甲烷分子的4个氢原子构成的空间结构为正四面体型。

三、碳的杂化轨道

1931年,鲍林(Pauling)提出了杂化轨道理论:原子在形成分子时,形成分子的各原子相互影响,使得同一个原子内不同类型能量相近的原子轨道重新组合,形成能量、形状和空间方向与原来轨道不同的新原子轨道。这种原子轨道重新组合的过程称为杂化,所形成的新原子轨道称为杂化轨道(hybrid orbital)。有机化合物中,碳原子有 sp^3 、 sp^2 和 sp 三种杂化轨道。

(一) sp^3 杂化轨道

基态碳原子最外层的电子构型为 $2\text{s}^2 2\text{p}_x^1 2\text{p}_y^1 2\text{p}_z^0$, 即球形的 2s 轨道有两个电子,相互垂直的哑铃形的 2p_x 和 2p_y 轨道各有一个电子, 2p_z 轨道是空的(图 1-1)。

依据鲍林的杂化轨道理论,碳原子与氢原子成键时,在氢原子的影响下,碳的 2s 轨道中的一个电子被激发到原来空的 2p_z 轨道,形成碳原子的激发态。此时,一个 2s 轨道和三个 2p 轨道各有一个单电子,这4个轨道相互影响,发生杂化,形成4个相同的 sp^3 杂化轨道(图 1-2)。 sp^3 杂化轨道类似葫芦,一头大一头小。碳的 sp^3 杂化过程见图 1-3。

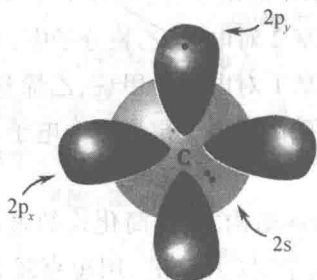


图 1-1 基态碳原子的外层电子构型

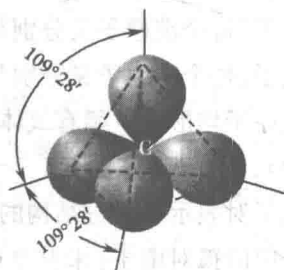
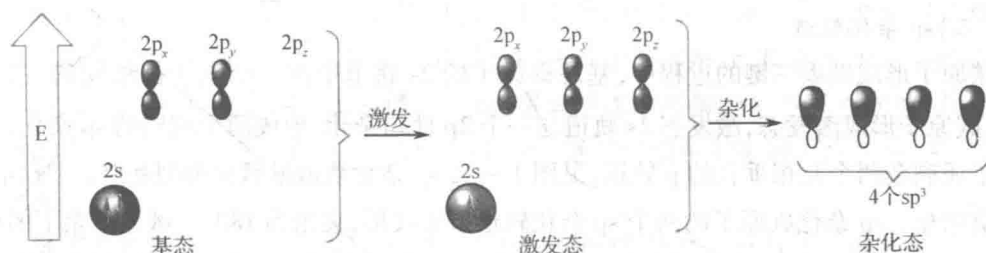


图 1-2 sp^3 杂化碳的构型

图 1-3 碳的 sp^3 杂化过程

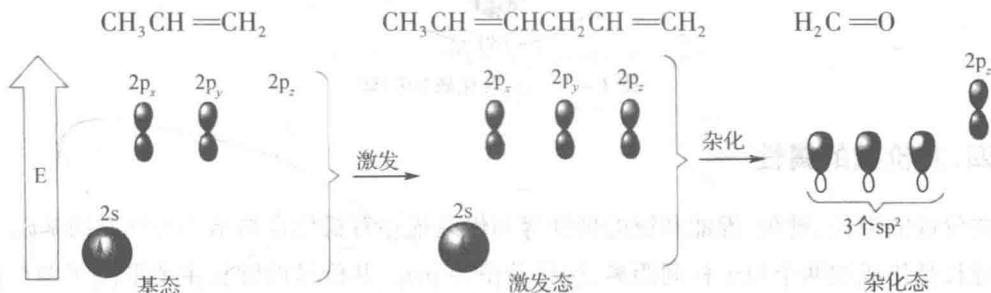
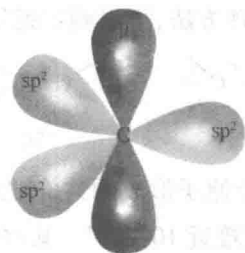
sp^3 杂化碳的结构为正四面体型 (图 1-2), 碳原子核位于正四面体的中心, 四个 sp^3 杂化轨道环绕在碳原子核的周围, 指向正四面体的四个顶点, 相邻两个杂化轨道间的夹角均为 $109^\circ 28'$ 。

当一个碳原子与其他四个原子直接键合, 该碳原子是饱和碳原子, 为 sp^3 杂化。例如, 下列三个化合物分子中的碳原子均为 sp^3 杂化。



(二) sp^2 杂化轨道

碳原子形成双键的过程中, 基态碳原子的 $2s$ 轨道中的一个电子被激发到空的 $2p_x$ 轨道, 碳原子转变为激发态; 激发态碳的 $2s$ 轨道 (含一个单电子) 与两个 $2p$ 轨道相互杂化, 形成三个相同的 sp^2 杂化轨道, 碳原子还剩一个未参与杂化的 p 轨道。 sp^2 杂化轨道的形状也类似葫芦, 一头大一头小, 但比 sp^3 杂化轨道略短。此杂化过程见图 1-4。 sp^2 杂化碳原子的三个 sp^2 杂化轨道处于同一平面, 其夹角为 120° , 余下的一个未参与杂化的 p 轨道垂直于三个 sp^2 杂化轨道所在的平面 (图 1-5)。双键碳原子一般为 sp^2 杂化。例如, 下列三个化合物中的双键碳原子均为 sp^2 杂化。

图 1-4 碳的 sp^2 杂化过程图 1-5 sp^2 杂化碳的构型

(三) sp 杂化轨道

碳原子形成碳碳三键的过程中,基态碳原子的 2s 轨道中的一个电子被激发到空的 2p_z 轨道,碳原子形成激发态,激发态 2s 轨道与一个 2p 轨道杂化,形成两个相同的 sp 杂化轨道,碳原子还剩余两个互相垂直的 p 轨道,见图 1-6。sp 杂化轨道形状也类似葫芦,但比 sp² 杂化轨道稍短。sp 杂化碳原子的两个 sp 杂化轨道呈直线形,夹角为 180°。碳原子余下的两个互相垂直的 p 轨道,均垂直于两个 sp 杂化轨道所呈的直线(图 1-7)。构成三键的碳为 sp 杂化,另外,与两个双键直接相连的碳也是 sp 杂化。

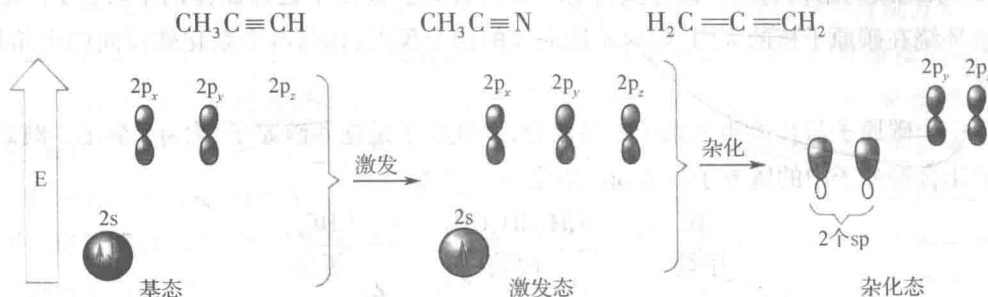


图 1-6 碳的 sp 杂化过程

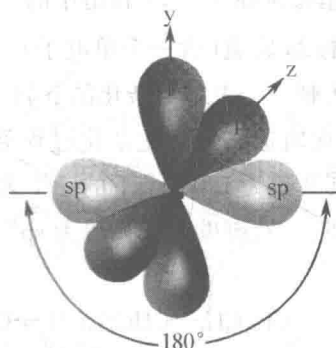
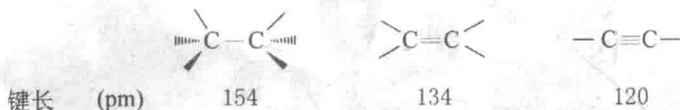


图 1-7 sp 杂化碳的构型

四、共价键的属性

共价键的键长、键角、键能和键的极性等属性是描述有机化合物结构和性质的基础。

键长是指成键两个原子核间距离,键长单位为 pm。共价键的键长主要取决于两个原子的成键类型,而受邻近原子或基团的影响较小。碳碳双键比碳碳单键的键长短,而比碳碳三键的键长长。应用 X-射线衍射等物理方法,可以测定键长。



分子中一个原子分别与另外两个原子形成的共价键之间的夹角称为键角。在有机分子中,饱和碳原子四个键的键角等于或接近 109°28'。某些键角受外力作用,改变过大会影响分子的稳定性。

离解能是裂解分子中某一个共价键时所需的能量,键能是指分子中同种类型共价键离解能的平均值。以共价键结合的双原子分子的键能等于其离解能,但多原子分子键能不同于其离解能。例如,甲烷有四个碳氢键,其先后裂解所需的离解能是各不相同的,其键能就是四个碳氢键离解能的平均值($415.3\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。通过键能可判断键的稳定性,键能越大,键越稳定。

共价键的极性是共价键的属性之一。电负性相同的原子形成的共价键为非极性共价键,成键的一对电子均等地分配在两个原子之间;电负性不同的原子形成的共价键为极性共价键,成键电子云靠近电负性较大的原子,使其带部分负电荷(以 δ^- 表示);电负性较小的原子带部分正电荷(以 δ^+ 表示)。例如,氯甲烷分子中的碳氯键($\text{H}_3\text{C}\delta^+ - \text{Cl}\delta^-$)为极性共价键,其成键电子云不是平均分配在成键两个原子核之间。

键的极性大小取决于成键两个原子的电负性差异。一般,电负性差值等于或大于1.7的两种元素间形成离子键;电负性差值小于1.7的元素间形成的价键为共价键,其中电负性差值在0.7~1.6的两种元素间形成的价键为极性共价键。有机化合物中,H的电负性相对值为2.20,其他常见的几种元素的电负性数据如图1-8所示。

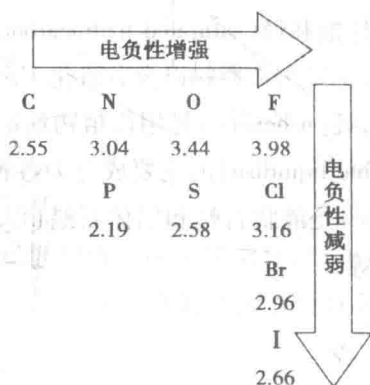


图1-8 几种常见元素的电负性数据