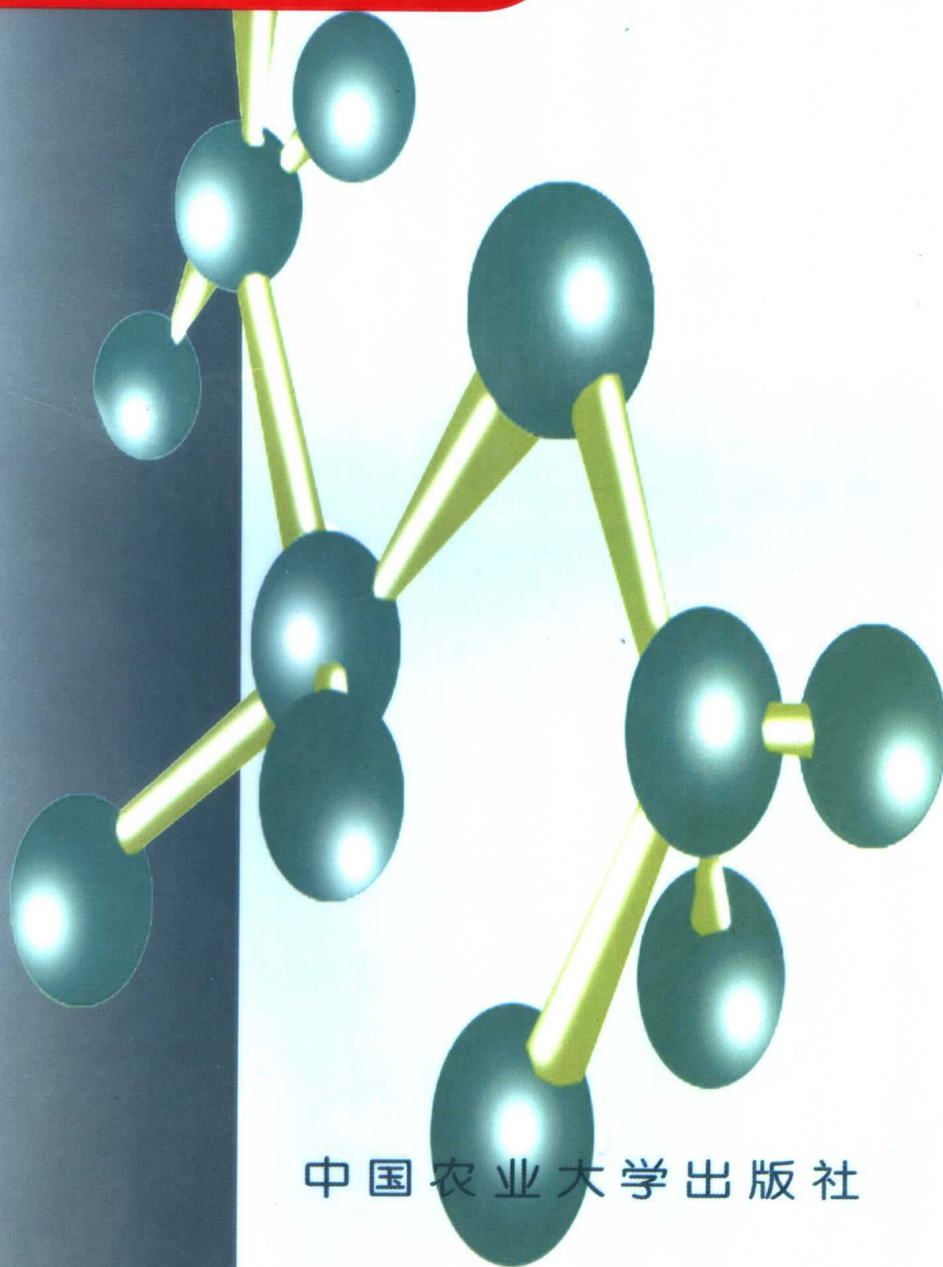


YOU JI HUA XUE

有机化学

杨青芹 李忠义 殷耀兵 杜彩云 主编



中国农业大学出版社

有 机 化 学

杨青芹 李忠义 殷耀兵 杜彩云 主编

中 国 农 业 大 学 出 版 社

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/杨青芹等主编. —北京:中国农业大学出版社,2000.6
ISBN 7-81066-225-2/O·6

I .有... II .杨... III .有机化学—高等学校—教材 IV .O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000) 第 26101 号

出版 中国农业大学出版社
发行
经 销 新华书店
印 刷 山东省莱芜市印刷厂
版 次 2000 年 7 月第 1 版
印 次 2000 年 7 月第 1 次印刷
开 本 16 12.25 印张 307 千字
规 格 787×1092
印 数 1~3050
定 价 17.50 元

主 编 杨青芹 李忠义 殷耀兵 杜彩云

副主编 张明霞 曹东林 王秀梅

主 审 曹艳霞

责任编辑 任丽萍

封面设计 郑 川

前 言

为适应 21 世纪高等农林专科院校教学和农业产业化的需要,参照全国普通高等农业专科课程建设委员会对农林院校有机化学课程的基本要求,结合我校广大教师多年来的教学实践经验和科研成果而编写的。重点是突出高等专科院校的教学特点,以理论够用为度,适当增加了实践环节,以增强学生的动手、动脑能力。

全书可用 50 ~ 70 学时完成教学任务。可作为学生的教科书及农林、牧等专业的函授,成教及自学考试人员的参考书。本书为力求体现高等农林专科教育的特色,精选教材内容。从教学实际出发,深入浅出,循序渐进,通俗易懂,便于学生自学。

全书共分十二章。内容包括烃、烃的衍生物、天然化合物三部分。重点介绍有机化学的基础知识和基本理论,以官能团的结构为基础,并以现代价键理论和电子效应来阐明各类有机化合物结构和性质之间的关系。主要反应历程穿插结合在讲授各类化合物的反应时加以介绍。对于构型、构象及旋光异构等立体化学内容,提前安排,以利于学生尽早地建立有机化合物空间的概念,较深入地理解化合物的结构和反应机理。重要化合物中注意充实与农林生产密切相关的内容。

本书由曹艳霞教授担任主审。在编写过程中得到学校、基础部领导及化学教研室老师的大力支持和帮助,在此表示衷心的感谢。

由于时间仓促,编者水平有限,书中错漏和不当之处恳请广大读者批评指正。

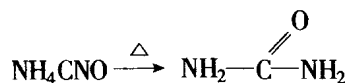
编 者
1999.10.1

绪 论

一、有机化学的产生和发展

在很远的古代,我们的祖先已经知道利用许多动植物产品来做药物、染料和香料;已经知道造酒、制饴和酿醋了。他们不但利用现成的动植物,还设法从动植物中提取有用的成分并纯化它们。为了提取和纯化,他们创造了不少有用的工具和技巧,例如,浸泡、压榨、过滤、蒸馏等。通过长期劳动实践,积累了大量经验知识。

随着生产的发展和科学技术的进步,人们对物质的认识更为丰富起来。17 世纪中叶起,根据来源而将物质分为动物物质、植物物质和矿物物质三大类。到了 18 世纪末,通过化学分析发现,植物物质通常都含有碳、氢、氧,而动物物质除了这三种元素外还含有氮。同时也感到上述分类法有着实际上的困难。例如,蚁酸可以从蒸馏蚂蚁得到,应属于动物物质,但也可以从糖的氧化得到,又应属于植物物质了。又如,油脂既存在于动物中也存在于植物中。这些事实使化学家不得不将动、植物物质合为一类,称为有机物质,并相应地将矿物质称为无机物质。这时,有机物质的定义是:“从动植物有机体获得的物质。”在对有机物研究的过程中,瑞典化学家伯奇里厄斯(Berzelius)发现不论是在元素组成还是性质上,有机物都有明显不同于无机物的特点,考虑到有机物的来源,于 1806 年定义了有机化学:研究“动植物的或在生命力影响下所形成的物质”的化学(生命力论)。这种唯心的“生命力”论阻碍了有机化学的发展。1828 年德国化学家韦勒(Wohler)发现无机物氯化铵和氰酸银一起加热,可以制得有机物尿素。



尿素的人工合成,动摇了唯心的“生命力”论,打破了有机化学的局限性,启发了许多化学家去进行有机合成的工作。到 19 世纪中叶,醋酸、柠檬酸、油脂、糖等相继合成出来,“生命力”学说才彻底被否定。从此以后,人们深信,不但可以从简单物质合成与天然有机物完全相同的物质,还可以合成有机体不能合成的物质,有机化学得到了迅速发展,1850~1900 年成千上万的药品、染料被合成出来,现在绝大多数有机物已不是从天然的有机体提取。但是由于历史和习惯的原因,还保留“有机”这个名词。随着科学技术的发展,人们对有机物从组成和结构上得到了进一步的认识,所有的有机物质都含有碳,多数的含有氢;其次是含有氧、氮、卤素、硫、磷等,因此,葛美林(L Gmelin)于 1848 年对有机化学的定义是研究含碳化合物的化学,1874 年肖马来(Schorlemmer K)提出有机化学是“碳氢化合物及其衍生物的化学”这两个定义现仍在应用,尤其后一个被公认为是有机化学最确切的定义。

随着科学研究水平的提高,人们对有机物的认识越来越广,越来越深,根据需要有机化学分离出许多分支如有机合成、有机分析、有机高分子化学等。在刚刚过去的 20 世纪里,有机化学真

正成为了一门最有用的科学。化学科学的研究成果和化学知识的应用,创造了无数的新产品进入每一个普通家庭的生活,使我们的衣食住行丰富多彩。更不用说化学药物对人们防病去疾,延年益寿,更高质量地创造和享受生活的神奇功效了;另一方面,随着有机化学品的大量生产和广泛应用,给人类本来绿色平和的生态环境带来了黑色的污水,黄色的烟尘,五颜六色的废渣和看不见的无色毒物等,这些又威胁着人们的健康,破坏了我们赖以生存的地球环境,所以说我们在尽情享受有机化学为我们创造的丰富多彩的生活时,千万不要忘记它带来的负作用,要用我们的智慧去改造它,完善它,力争使它变成对环境非常友好的化学——绿色化学。

二、有机化合物的特点

有机物与无机物相比,在组成、结构和性质方面具有如下特点。

1. 组成和结构上的特点

组成有机化合物的元素种类较少,但有机化合物的数目繁多。已知的含碳化合物的数目远远超过由其它 100 多种元素组成的化合物的数目。例如,由氧和氢两种元素组成的化合物至今只有两种: H_2O 和 H_2O_2 , 而由碳和氢两种元素组成的有机物至少有 3 000 种。

从结构上看,有机物多为共价化合物。这是由碳元素既不易获得电子又不易失去电子的特性决定的,另外,碳元素自身结合能力极强,碳原子之间可以以单键、双键或叁键的方式结合成链状或环状化合物,因而有机化合物普遍存在着同分异构现象。这是有机物数目繁多,结构复杂的根本原因。

3. 性质上的特点

(1)物理性质 由于有机物多为共价化合物,分子呈弱极性或非极性。有机物分子间主要靠范德华力结合,分子间力远小于无机物中离子间的静电引力,这一点体现在物理性质上为有机物挥发性大,熔、沸点一般较低。由于有机化合物大多为弱极性或非极性分子,所以有机物大多难溶于水或不溶于水而易溶于有机溶剂。

(2)化学性质 有机物热稳定性差,受热易分解,绝大多数有机物易燃烧,同时放出大量热。由于大多数有机物以分子状态存在,反应时涉及到旧键的断裂与新键的形成,这就造成大多数有机反应速率慢,需要一定时间甚至长达几十小时才能完成,此外,由于有机物分子结构复杂,分子中受试剂影响的部位较多,而不是只局限于某一特定部位,因此,在主反应之外,常伴随着不同的副反应,反应产物常常是混合物。这给研究有机化合物带来许多麻烦。为此在研究之前,首先要进行分离提纯。常用的分离提纯方法有:重结晶、蒸馏、升华、萃取、层析等。

三、有机化合物的分类

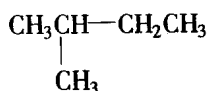
对于有机化合物的分类,站在不同的角度,具有不同的分法,常见的分类方法有两种。

1. 根据碳架不同分类

(1)开链化合物 分子中碳原子间结合成直链状或带支链状的结构。此类化合物也称脂肪族化合物。如:



丙烷



2-甲基丁烷



2-丁烯

(2)碳环化合物 分子中碳原子间结合成环状结构的化合物。根据碳环的结构特点不同又可分为两类:

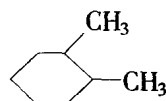
①脂环族化合物 性质与开链化合物相似环状化合物。如:



环己烷



环戊烯

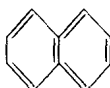


1,2-二甲基环己烷

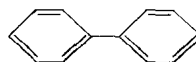
②芳香族化合物 分子中含有苯环结构的化合物。如:



苯



萘

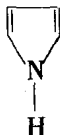


联苯

(3)杂环化合物 分子中构成环的原子除碳原子外,还有其它元素原子,这样的环状化合物称杂环化合物。如:



呋喃



吡咯



噻吩

2. 根据官能团不同分类

能反映某类化合物特性的原子或原子团称为官能团。一般说来,含有相同官能团的化合物其化学性质是相似的。几种重要的化合物及其所含官能团列于下表。

常见的官能团及其相应代表物

化合物类别	官能团结构	官能团名称	实 例
烯 烃	$\text{C}=\text{C}$	双 键	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
炔 烃	$\text{C}\equiv\text{C}$	叁 键	$\text{CH}\equiv\text{CH}$
卤 代 烃	$-\text{X}$	卤 素	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{Cl}$
醇 酚	$-\text{OH}$	羟 基	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$
醚	$(\text{R})-\text{O}-(\text{R})$	醚 键	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$
醛 酮	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	羰 基	$\begin{array}{cc} \text{O} & \text{O} \\ \parallel & \parallel \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{H} & \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$

续 表

化合物类别	官能团结构	官能团名称	实 例
羧 酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	羧 基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{OH} \end{array}$
胺	$-\text{NH}_2$	氨 基	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$
硝基化合物	$-\text{NO}_2$	硝 基	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$
硫醇 硫酚	$-\text{SH}$	硫 基	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{SH} \quad \text{C}_6\text{H}_5-\text{SH}$
二硫化物	$-\text{S}-\text{S}-$	二硫键	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$
磺 酸	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺酸基	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3\text{H}$

四、有机化学与农业科学的关系

在科学技术高速发展的今天,没有哪一个学科能孤立存在,有机化学与农业科学也是一样,它们互相渗透,有着密切联系。

农业科学研究的对象是动植物,而动植物体主要是由有机化合物构成的,只有对有机物的结构、性质和变化规律有了认识以后,才能研究这些有机物在生物体内的合成、分解和转化,各种肥料和饲料的营养价值及它们进入生物体前后的转化情况,进而掌握和控制动植物的生长发育情况,促进农、林、牧、渔的优质高产。

有机化学工业为农业的生产发展提供了充足的物质条件,例如,可以提供含氮、含钾、含磷较高的优质化肥和微肥,以及土壤改良剂、杀虫杀菌剂、除草剂、植物生长调节剂等农药。使用这些有机产品,需要一定的有机化学知识。随着农业生产技术的不断发展,农业科学向有机化学提出了更高要求,如寻找合成高效、低毒、低残留的新农药,培育优良品种所需的化学杀雄剂和化学诱变剂、防治害虫的引诱剂、不育剂等等,这就促进了有机化学的进展。

农产品加工及农副产品的综合利用,是有机化学为农业服务的主要内容,利用玉米芯、米糠、高粱壳等可制造糠醛、菲汀、食用色素等,这样既充分利用了农业资源,又为有机化学工业提供了丰富的原料。

不可否认,随着有机化学工业的发展,大量有毒、有害物质进入大气、土壤和水源并严重污染了食物链,这需要有机化学与农业科学密切配合,更好地来解决这一问题。

有机化学是高等农业院校的一门重要基础课,掌握有机化学的基础知识、基本理论和实验技能,对学好专业基础和专业课是十分必要的。

目 录

绪论	(1)
一、有机化学的产生和发展	(1)
二、有机化合物的特点	(2)
三、有机化合物的分类	(2)
四、有机化学与农业科学的关系	(4)
第一章 饱和烃	(1)
第一节 烷烃	(1)
一、烷烃的同系列和同分异构现象	(1)
二、烷烃的命名	(2)
三、烷烃的结构	(3)
四、烷烃的物理性质	(5)
五、烷烃的化学性质	(7)
六、自然界的烷烃	(8)
第二节 环烷烃	(9)
一、环烷烃的分类和命名	(9)
二、环烷烃的物理性质	(9)
三、环烷烃的化学性质	(9)
四、环烷烃的结构	(10)
习题	(12)
第二章 不饱和烃	(13)
第一节 烯烃和炔烃	(13)
一、烯烃和炔烃的结构	(13)
二、烯烃和炔烃的异构现象和命名	(14)
三、烯烃和炔烃的物理性质	(17)
四、烯烃和炔烃的化学性质	(18)
五、重要化合物	(23)
第二节 二烯烃	(24)
一、二烯烃的分类和命名	(24)
二、1,3-丁二烯的结构和共轭效应	(25)
三、共轭二烯烃的化学性质	(26)
习题	(28)
第三章 芳香烃	(30)
第一节 单环芳烃	(30)
一、单环芳烃的命名	(30)

二、苯的结构	(31)
三、单环芳烃的物理性质	(32)
四、单环芳烃的化学性质	(33)
五、苯环上取代反应的定位规律	(36)
六、定位规律的应用	(38)
第二节 稠环芳烃	(38)
一、萘	(39)
二、蒽和菲	(40)
第三节 休克尔规则和非苯芳烃	(40)
一、休克尔规则	(40)
二、非苯芳烃	(41)
习题	(42)
第四章 旋光异构	(43)
第一节 物质的旋光性	(43)
一、偏振光	(43)
二、物质的旋光性和旋光度	(43)
第二节 旋光性与分子结构的关系	(45)
一、手性与手性分子	(45)
二、分子的手性与对称因素	(45)
第三节 含一个手性碳原子化合物的旋光异构	(46)
一、对映异构体	(46)
二、旋光异构体构型的表示法	(47)
三、构型的标记	(48)
第四节 含两个手性碳原子化合物的旋光异构	(50)
一、含两个不同手性碳原子的化合物	(50)
二、含两个相同手性碳原子的化合物	(51)
第五节 环状化合物和不含手性碳化合物的旋光异构	(52)
一、环状化合物旋光异构	(52)
二、不含手性碳原子化合物的旋光异构	(52)
习题	(53)
第五章 卤代烃	(55)
第一节 卤代烃的分类和命名	(55)
一、分类	(55)
二、命名	(55)
第二节 卤代烃的物理性质	(56)
第三节 卤代烃的化学性质	(57)
一、取代反应	(57)
二、消除反应	(58)
三、与金属反应	(59)

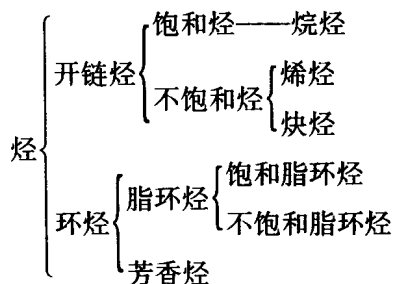
第四节 亲核取代反应历程	(60)
一、单分子亲核取代反应($\text{S}_{\text{N}}1$)	(60)
二、双分子亲核取代反应($\text{S}_{\text{N}}2$)	(61)
第五节 卤原子的化学活性与卤代烃结构的关系	(62)
一、卤原子的化学活性次序	(62)
二、卤原子活性大小的解释	(62)
第六节 重要的卤代烃	(63)
一、三氯甲烷	(63)
二、四氯化碳	(64)
三、氯乙烯	(64)
四、四氟乙烯	(64)
习题	(64)
第六章 醇 酚 醚	(66)
第一节 醇	(66)
一、醇的分类和命名	(66)
二、醇的物理性质	(67)
三、醇的化学性质	(69)
四、重要化合物	(71)
第二节 酚	(73)
一、酚的分类和命名	(73)
二、酚的物理性质	(74)
三、酚的化学性质	(75)
四、几种重要的酚	(77)
第三节 醚	(78)
一、醚的分类和命名	(78)
二、醚的物理性质	(79)
三、醚的化学性质	(79)
四、几种重要的醚	(81)
习题	(81)
第七章 醛 酮 醌	(83)
第一节 醛和酮	(83)
一、醛、酮的分类和命名	(83)
二、醛、酮的物理性质	(84)
三、醛、酮的化学性质	(84)
四、几种重要的醛和酮	(95)
第二节 醌	(96)
一、醌的结构和命名	(96)
二、醌的性质	(97)
三、自然界中的醌	(98)

习题	(99)
第八章 羧酸和取代酸	(101)
第一节 羧酸	(101)
一、羧酸的分类和命名	(101)
二、羧酸的物理性质	(102)
三、羧酸的化学性质	(103)
四、重要的羧酸	(108)
第二节 羧酸衍生物	(109)
一、羧酸衍生物的命名	(109)
二、羧酸衍生物的物理性质	(110)
三、羧酸衍生物的化学性质	(110)
第三节 取代酸	(111)
一、羟基酸	(112)
二、羧基酸	(114)
习题	(118)
第九章 含氮和含磷有机化合物	(120)
第一节 胺	(120)
一、胺的定义、分类和命名	(120)
二、胺的物理性质	(121)
三、胺的化学性质	(122)
四、重要的胺	(127)
第二节 酰胺	(128)
一、酰胺的定义、结构和命名	(128)
二、酰胺的物理性质	(129)
三、酰胺的化学性质	(129)
第三节 含磷有机化合物	(131)
一、有机磷化合物的主要类型	(131)
二、有机磷农药	(132)
习题	(134)
第十章 杂环化合物和生物碱	(136)
第一节 杂环化合物	(136)
一、杂环化合物的分类和命名	(136)
二、杂环化合物的结构	(138)
三、杂环化合物的性质	(139)
四、重要的杂环化合物	(141)
第二节 生物碱	(148)
一、生物碱的一般性质	(148)
二、生物碱的提取方法	(149)
三、重要的生物碱	(149)

习题	(152)
第十一章 糖类	(153)
第一节 概述	(153)
第二节 单糖	(153)
一、单糖的构型	(153)
二、单糖的环状结构	(155)
三、单糖的性质	(157)
第三节 二糖	(161)
一、还原性二糖	(161)
二、非还原性二糖	(162)
第四节 多糖	(163)
一、淀粉	(164)
二、糖元	(166)
三、纤维素	(166)
四、半纤维素	(167)
习题	(167)
第十二章 油脂和类脂化合物	(170)
第一节 油脂	(170)
一、油脂的存在和用途	(170)
二、油脂的化学组成和结构	(170)
三、油脂的性质	(173)
第二节 表面活性剂	(175)
一、表面活性剂的分类	(175)
二、表面活性剂的作用	(176)
第三节 类脂	(177)
一、蜡	(178)
二、磷脂	(178)
三、甾体化合物	(179)
习题	(181)

第一章 饱和烃

只含碳和氢两种元素的有机化合物叫做碳氢化合物,简称烃。烃是组成最简单的一类有机化合物,其它有机化合物都可以看做是烃的衍生物。根据碳原子间连接方式不同,烃可分类如下:



本章讨论饱和烃,即烷烃和环烷烃。

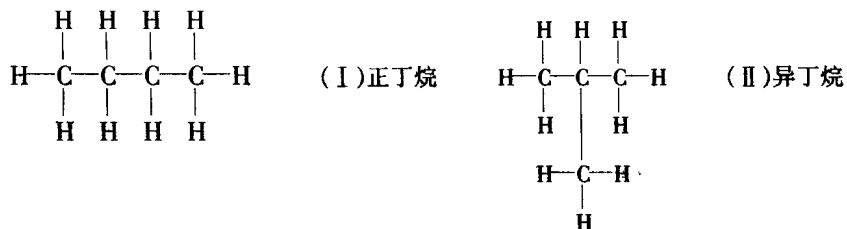
第一节 烷 烃

烷烃属于饱和链烃。在这类烃分子中,碳原子的四个价键,除以单键结合成碳链外,其余的价键完全为氢原子所饱和。

一、烷烃的同系列和同分异构现象

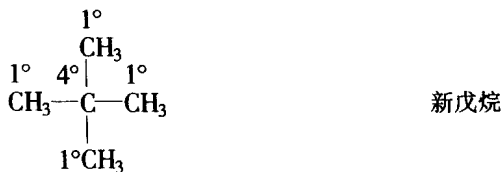
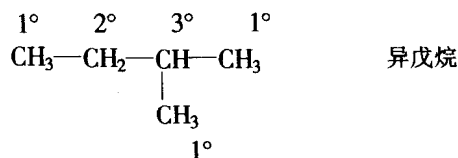
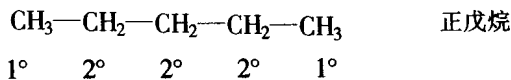
最简单的烷烃是含一个碳原子的甲烷,其次是乙烷、丙烷、丁烷、戊烷等等。这些结构相似,在组成上相差一个 CH_2 或多个 CH_2 的一系列化合物,叫同系列。同系列中的各化合物互称同系物, CH_2 叫系差。

如果把甲烷分子中的任一个氢换成碳原子,这个碳原子上其余的价键再与氢相连,就得到乙烷。同样,由乙烷可导出丙烷。但是,由丙烷按这种方法导出丁烷时,可以导出 I 和 II 两个化合物:



I 是直链的化合物,II 是带有支链的化合物。它们的分子式相同(即组成相同)而构造不同,称为同分异构体,简称异构体。产生异构体的原因有多种,在这里是由于分子中碳原子连

接顺序不同而产生的同分异构,叫做碳链异构。随着碳原子数目增加,碳链异构体的数目迅速增加。例如,戊烷有下列三种异构体:



在这里“正”代表不含支链的化合物,“异”表示分子中碳链的一端带有一个 CH_3 -侧链的化合物,而“新”字是指链端第二个碳原子与四个碳原子相连的化合物。从戊烷的三个异构体中可以看出,分子中碳原子所处的结构地位不完全相同。有的碳原子只与另一个碳原子直接相连,这种碳原子叫一级(伯)碳原子,常以 1° 表示;有的碳原子与两个碳原子相连,叫二级(仲)碳原子,常以 2° 表示;与三个碳原子相连的叫三级(叔)碳原子,常以 3° 表示;还有的与四个碳原子相连,叫四级(季)碳原子,常以 4° 表示。相应地,与伯、仲、叔碳原子相连的氢原子,分别称作一级(伯)氢原子,二级(仲)氢原子,三级(叔)氢原子,分别记作 1°H 、 2°H 、 3°H 。

烷烃分子中去掉一个氢剩下的基团叫烷基。通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$,常用 $\text{R}-$ 表示。烷基的异构现象更普遍。

二、烷烃的命名

1. 普通命名法

用甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸十个字(天干)分别表示 10 个以下碳原子的数目,十个以上的碳原子就用中文数字十一、十二、十三等表示,用正、异、新等字区别同分异构体,然后加上“烷”字就是全名。由于普通命名法只能用正、异、新等字区别同分异构体,对于结构稍为复杂的化合物或基团无法命名。

2. 系统命名法

系统命名法是采用国际上通用的 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry 国际纯粹与应用化学联合会)命名原则,结合我国文字特点而制定的。主要原则是:

(1)从分子中选择一个最长的碳链(不管它是“直”的还是“曲”的)作为主链,根据它所含碳原子的数目称为“某”烷。支链看做取代基。

(2)由距离支链最近的一端开始,将主链上的碳原子用阿拉伯数字编号,支链所在的位置就以它所连接的碳原子的号数来表示。

(3)取代基名称写在烷烃名称的前面,并在取代基名称的前面,注明它所在的位置。

(4)如果主链上含有几个不同的取代基,则应按优先次序规则排列,较优基团在后。如果含有相同的取代基,则应在前面用汉字数字表明相同取代基的数目。

按照“次序规则”排列较优基团的方法如下:

①将各取代基中与母体相连的原子或原子团按原子序数大小排列,原子序数大的为优先基团。如: $\text{Cl} > \text{O} > \text{C} > \text{H}$ 。

②如各取代基中与母体相连的第一个原子相同时,则比较与该第一个原子相连的第二个原子。第二个原子相同时,则比较第三个原子的原子序数,依次类推。

(5)在选取主链有两种或两种以上可能时,则选取含取代基最多且取代基位次和最小的最长碳链作为主链。

三、烷烃的结构

1 烷烃的分子结构

在形成甲烷分子时,四个氢原子的 s 轨道分别沿着碳原子的 sp^3 杂化轨道的对称轴方向接近,实现最大程度的重叠,形成四个等同的 $\text{C}-\text{H}$ 键,因此,甲烷分子具有正四面体的空间结构。甲烷分子中碳氢键是轨道沿对称轴方向相互重叠所形成的共价键,其特点是电子云分布呈轴对称,两核连线间电子云密度最大。任何两个原子轨道,只要是沿着轨道对称轴方向相互重叠所形成的键称 σ 键。 σ 键比较牢固,沿对称轴能自由旋转而不影响电子云重叠程度。

乙烷分子是由两个碳原子各用一个 sp^3 杂化轨道沿对称轴方向重叠形成 $\text{C}-\text{C}\sigma$ 键,每个碳原子再用其余三个 sp^3 杂化轨道,与三个氢原子的 s 轨道形成 $\text{C}-\text{H}\sigma$ 键。乙烷分子中的六个 $\text{C}-\text{H}\sigma$ 键都是等同的(图 1-1)。

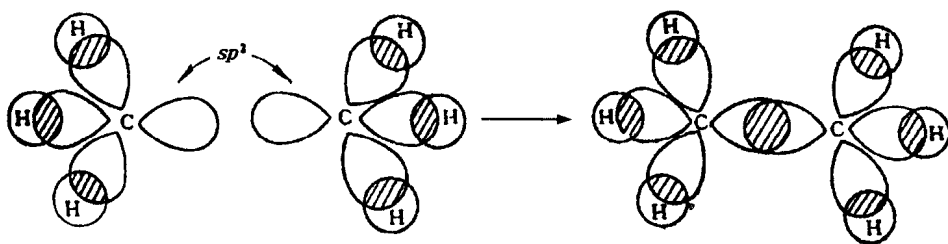


图 1-1 乙烷分子中 $\text{C}-\text{C}\sigma$ 键形成示意图

依次类推,所有烷烃分子中的 $\text{C}-\text{C}\sigma$ 键都为 $sp^3 - sp^3$ 杂化轨道组成, $\text{C}-\text{H}\sigma$ 键为 $sp^3 - s$ 轨道组成。由此看出,烷烃分子的碳链不可能是直线,而是锯齿形的立体结构。一般写的直链式是它们的平面投影式。

2. 烷烃的构象

乙烷是最简单的含有 $\text{C}-\text{C}$ 单键的化合物。成键的两个碳原子可以沿着键轴做相对旋转,而不破坏单键。当乙烷分子中的两个甲基绕 $\text{C}-\text{C}\sigma$ 键轴做相对旋转时,两个甲基中氢原子的相对位置将不断改变,产生许多不同的空间排列形式。这种仅仅由于围绕 σ 键旋转而产生分子中原子或原子团在空间的不同排列形式称为构象。同一分子的不同构象互称为构象异构体。

乙烷分子比较典型的构象有两种:交叉式和重叠式。可以用透视式和纽曼投影式表示。在纽曼投影式中,圆圈表示离眼睛远的碳原子,圆周上的三条短线表示碳碳键以外的三个键。