

伍越寰 李伟昶 沈晓明 编

有机化学

YJHX



中国科学技术大学出版社

有机化学

伍越寰 李伟昶 沈晓明 编

中国科学技术大学出版社

1994·合肥

(皖)新登字 08 号

有 机 化 学

伍越寒 李伟昶 沈晓明 编

*

中国科学技术大学出版社出版
(安徽省合肥市金寨路 96 号, 230026)

安徽省金寨县印刷厂印刷

安徽省新华书店发行

*

开本: 787×1092/16 印张: 38 字数: 920 千
1994 年 5 月第 1 版 1994 年 5 月第 1 次印刷

印数: 1—3900 册

ISBN 7-312-00556-X/O·141 定价: 17.70 元

(凡购买中国科大版图书, 如有白页、缺页、倒页者, 由本社发行部负责调换)

前 言

本书是在给我校化学系和生物系本科生多年来讲授的有机化学内容的基础上,并吸收了国内外有关教材的有益经验加以整理,充实而编写成的。

本书是按官能团体系,将脂肪族化合物和芳香族化合物混合方式编写的。全书共分21章,内容包括各类有机化合物的结构、命名、物理性质、反应及其机理、合成、用途、立体化学、测定结构的物理方法(UV、IR、 ^1H 及 ^{13}C -NMR,MS)、杂环化合物(生物碱)、周环反应以及天然产物——碳水化合物、蛋白质和核酸、类脂化合物、萜类和甾体化合物等。在编写每一章内容时,着重突出每类化合物的结构与其性质的关系,并结合各类重要有机反应的反应机理及有关的立体化学进行介绍,尽量联系到有机物或有机反应与生物体的关系以及在合成上的应用。这样会使学生阅读或听课时感到生动有趣,易于理解接受。

有机化学的内容非常丰富,确定其中哪些为了满足学生的需要而应加以描述,哪些为了不使学生负担过重应予以舍去,是一个困难的问题。本书是按照国家教委制定的有机化学教学基本要求的精神而编写的,力求做到内容有一定的广度和深度,而又要“少而精”。同时在内容编排上尽量注意系统性、逻辑性,力求通俗易懂,以利于学生自学。

本书各章后都附有一定数量的练习题,目的在于帮助学生对有机化学内容的更深入理解和掌握。

本书可供综合性大学化学系,生物系作教材使用,也可供其它有关专业和化学工作者阅读和参考。

限于编者水平,书中缺点错误在所难免,敬希读者批评指正。

在本书编写过程中,陈昆松同志担任了部分缮写和全部插图的注释工作,编者特在此向她表示致谢。

编 者

1993年1月于合肥中国科学技术大学

5-4.5
29

目 次

前 言	(i)
第一章 绪论	(1)
1.1 有机化学及其重要性	(1)
1.2 有机化合物的特性	(3)
1.3 有机化合物中的化学键——共价键	(4)
1.4 研究有机化合物的一般方法	(15)
1.5 有机反应的类型	(15)
1.6 有机化合物的分类	(16)
习题	(18)
第二章 烷烃	(21)
2.1 烷烃的同系列、通式和同分异构现象	(21)
2.2 烷烃的命名	(24)
2.3 烷烃的结构	(26)
2.4 烷烃的物理性质	(33)
2.5 烷烃的反应	(36)
2.6 烷烃的来源和用途	(44)
习题	(45)
第三章 烯烃	(49)
3.1 烯烃的结构	(49)
3.2 烯烃的同分异构和命名	(51)
3.3 烯烃的物理性质	(53)
3.4 烯烃的反应	(54)
3.5 烯烃的来源	(73)
习题	(74)
第四章 二烯烃和炔烃	(78)
4.1 二烯烃的分类和命名	(78)
4.2 共轭二烯烃的结构——共轭效应	(79)
4.3 二烯烃的物理性质	(84)
4.4 二烯烃的反应	(84)
4.5 炔烃的结构	(89)
4.6 炔烃的同分异构和命名	(91)
4.7 炔烃的物理性质	(91)
4.8 炔烃的反应	(92)

4.9 炔烃的来源	(99)
习题	(100)
第五章 脂环烃	(104)
5.1 脂环烃的分类和命名	(104)
5.2 脂环化合物的结构	(105)
5.3 脂环化合物的立体异构现象	(108)
5.4 脂环烃的性质	(114)
5.5 脂环烃的来源	(116)
5.6 构象分析	(117)
习题	(120)
第六章 有机化合物的波谱分析	(122)
6.1 结构式与波谱	(122)
6.2 紫外光谱 (UV)	(123)
6.3 红外光谱 (IR)	(128)
6.4 核磁共振谱 (NMR)	(138)
6.5 质谱 (MS)	(150)
习题	(159)
第七章 芳香烃	(164)
7.1 苯的结构	(164)
7.2 苯的同系物命名和异构现象	(169)
7.3 苯及其同系物的物理性质	(170)
7.4 苯及其同系物的反应	(171)
7.5 苯环上取代基的定位效应和规律	(182)
7.6 芳烃的来源	(191)
7.7 萘	(192)
7.8 蒽和菲	(196)
7.9 致癌烃	(197)
习题	(198)
第八章 立体化学	(203)
8.1 对映异构体和手性分子	(204)
8.2 对映异构体的物理性质——光学活性	(208)
8.3 含有一个手性碳原子的化合物	(211)
8.4 对映异构体构型的表示法 (D/L法 D S法)	(213)
8.5 含一个以上手性碳原子的化合物	(216)
8.6 含有其它(除了碳以外)手性原子的化合物	(219)
8.7 不含手性碳原子的化合物	(220)
8.8 环状化合物的立体异构	(222)
8.9 对映体的化学性质	(225)

8.10 立体化学的重要应用举例	(231)
习题	(234)
第九章 卤代烃	(237)
9.1 卤代烃的分类、命名及同分异构	(237)
9.2 卤代烃的物理性质	(238)
9.3 卤代烃的反应	(239)
9.4 卤代烃的一些重要应用举例	(261)
习题	(263)
第十章 醇、酚、醚	(267)
10.1 醇的结构、分类和命名	(267)
10.2 醇的物理性质	(269)
10.3 醇的反应	(271)
10.4 一些重要醇的来源和应用	(285)
10.5 酚的结构、分类和命名	(287)
10.6 酚的物理性质	(289)
10.7 酚的反应	(290)
10.8 酚的来源及其重要应用	(298)
10.9 醚的结构、分类和命名	(300)
10.10 醚的物理性质	(301)
10.11 醚的反应	(301)
10.12 醚的合成法	(305)
10.13 一些醚的重要应用	(307)
习题	(309)
第十一章 醛、酮、醌	(314)
11.1 醛、酮的结构、分类和命名	(314)
11.2 醛、酮的物理性质	(316)
11.3 醛、酮的反应	(319)
11.4 重要的醛、酮	(345)
11.5 醌	(347)
习题	(349)
第十二章 羧酸及其衍生物	(354)
12.1 羧酸的结构、分类和命名	(354)
12.2 羧酸的物理性质	(356)
12.3 羧酸的反应	(357)
12.4 一些重要羧酸的来源和应用	(365)
12.5 羧酸衍生物的命名	(367)
12.6 羧酸衍生物的物理性质	(368)
12.7 羧酸衍生物的反应	(371)

12.8	重要的羧酸衍生物	(378)
12.9	碳酸衍生物	(379)
	习题	(383)
第十三章	取代羧酸	(388)
13.1	羟基酸的分类、命名和来源	(388)
13.2	羟基酸的性质	(389)
13.3	重要的羟基酸	(392)
13.4	羧酸的分类、命名	(395)
13.5	重要的羧基酸	(396)
	习题	(403)
第十四章	胺和其它含氮化合物	(405)
14.1	胺的分类和命名	(405)
14.2	胺的物理性质	(406)
14.3	胺的反应	(409)
14.4	胺的制法	(419)
14.5	个别重要化合物	(422)
14.6	重氮化反应	(424)
14.7	重氮盐的性质	(424)
14.8	偶氮染料	(428)
14.9	重要的重氮化合物	(429)
14.10	含氮化合物与人体健康	(432)
	习题	(432)
第十五章	含硫和含磷有机化合物	(437)
15.1	硫醇(硫醚)的制备、命名	(438)
15.2	硫醇的物理性质	(438)
15.3	硫醇的反应	(439)
15.4	磺酸的分类、命名和制法	(443)
15.5	磺酸的反应	(444)
15.6	磺胺药物	(445)
15.7	含磷有机化合物的分类、命名和制备	(446)
15.8	含磷有机化合物的结构和反应	(448)
15.9	有机磷杀虫剂	(450)
	习题	(453)
第十六章	杂环化合物、生物碱	(455)
16.1	杂环化合物的分类和命名	(455)
16.2	一杂五元杂环化合物	(457)
16.3	一杂六元杂环化合物	(465)
16.4	二杂五元杂环化合物	(469)

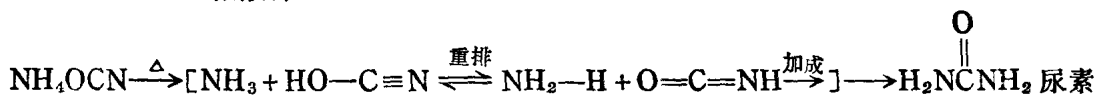
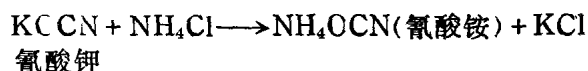
16.5	二杂六元杂环化合物	(472)
16.6	稠环杂环化合物	(473)
16.7	生物碱	(480)
	习题	(482)
第十七章	周环反应	(486)
17.1	电环化反应	(490)
17.2	环加成反应	(494)
17.3	σ 键迁移反应	(496)
	习题	(501)
第十八章	碳水化合物	(504)
18.1	单糖	(505)
18.2	葡萄糖的结构	(507)
18.3	果糖的结构	(512)
18.4	单糖的物理性质	(513)
18.5	单糖的反应	(513)
18.6	葡萄糖的生物合成	(520)
18.7	重要的戊糖和己糖	(521)
18.8	二糖的结构和性质	(523)
18.9	重要的二糖	(525)
18.10	多糖	(526)
	习题	(532)
第十九章	氨基酸、多肽、蛋白质和核酸	(534)
19.1	氨基酸的结构、分类和命名	(534)
19.2	氨基酸的性质及反应	(536)
19.3	氨基酸的来源	(539)
19.4	多肽结构的测定	(540)
19.5	多肽的合成	(344)
19.6	蛋白质的性质	(547)
19.7	蛋白质的空间结构	(548)
19.8	蛋白质的代谢作用	(553)
19.9	核酸的组成	(554)
19.10	核酸的结构	(556)
19.11	核酸的生物功能	(559)
	习题	(564)
第二十章	类脂化合物	(567)
20.1	油脂的组成	(567)
20.2	油脂的性质	(569)
20.3	蜡	(571)

20.4	磷脂	(572)
20.5	肥皂和合成洗涤剂	(574)
	习题	(576)
第二十一章	萜类和甾体化合物	(578)
21.1	萜类	(578)
21.2	甾体化合物	(586)
21.3	萜类和甾体化合物的生物合成	(592)
	习题	(595)

第一章 绪 论

1.1 有机化学及其重要性

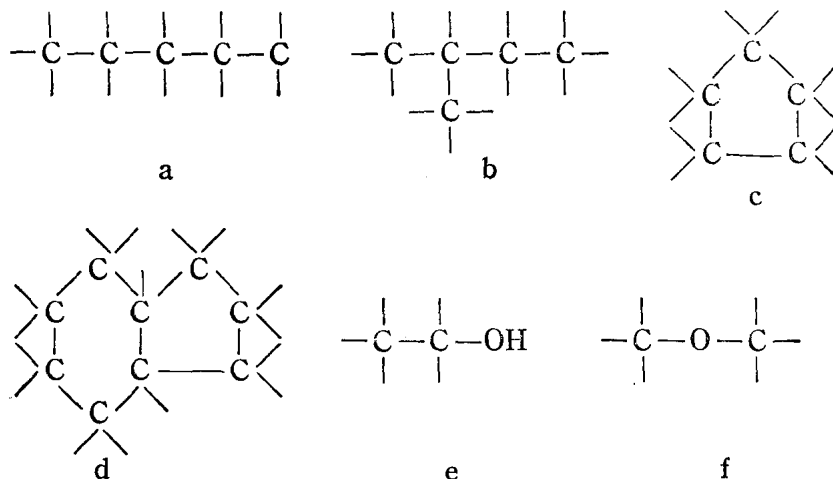
“有机”这个名称是历史上遗留下来的。当时，人们根据化合物的来源把它们划分为无机物和有机物两大类：从矿物中得到的化合物称为无机物，而从动、植物有机体中得到的化合物称有机物。远在几千年前，人类就知道利用和加工制造许多有机物质。例如酿酒，制醋，造纸，使用中草药医治多种疾病等等。但这些有机物都是不纯的。直到18世纪末期，随着工业生产的发展和科学技术的进步，人类才从动、植物中取得一系列较纯的有机物质。如1773年罗勒(Roullé)首次从哺乳动物的尿中取得纯的尿素。随后人们又从葡萄汁内取得酒石酸，从柠檬汁内取得柠檬酸，从尿中取得尿酸，从酸牛奶中取得乳酸，从鸦片中取得吗啡等等。当时人们还不能从本质上认识有机物，对于有机物在有机体中如何形成尚缺乏认识。有些学者认为有机物只能在生物体中神秘的“生命力”的影响下才能制造，无论如何不能用人工的方法由无机物合成，这就是所谓的“生命力”论。它严重地阻碍了有机化学的发展。但是通过生产实践和科学实验，人们终于用人工方法由无机物合成了一些有机物。例如：1828年德国Göttingen大学的化学教授乌勒(F. Wöhler)在实验室里从无机物氰酸铵制得了有机物尿素。他进行的反应如下：



1845年柯尔柏(H. Kolbe)合成了醋酸，1854年柏赛罗(M. Berthelot)合成了油脂等，证明人工合成有机物是完全可能的，“生命力”论彻底被否定了。这在有机化学发展史上是一个重大突破，消除了无机物与有机物之间的界限，从而开辟了人工合成有机物的时代。1850—1900年，成千上万的药品、染料从煤焦油中合成出来。近年来每年出现的新的有机化合物为10—15万种。据统计，目前已知的有机物数目已达1100万种以上，而无机物大约只有几十万种。

如此包罗万象的有机物，其本质上的特点是：它们都含有碳(多数含有氢，其次是氧、氮、卤素、硫、磷等)。所以，有机化合物就是含碳化合物，有机化学现代的定义就是含碳化合物的化学。(有的书中则把有机化合物看作是碳氢化合物及其衍生物，因此有机化学被称为碳氢化合物及其衍生物的化学)。有机化学就是研究含碳化合物的结构、性质、合成方法，有机化合物之间的相互转变以及根据这些事实资料归纳出一般的规律和理论，从而更好地为生产实践服务。

我们把有机化合物作为一门独立的学科来研究，其主要原因之一是由于碳化合物的数目非常庞大，追究其原因首先是由于构成有机化合物的碳原子相互结合的能力特别强，一个有机化合物分子中的碳原子数目可以很大。其次是其连接的方式（可以是碳与碳，也可以是碳与别的元素）又是多种多样的，可以是直链的，带支链的或者成环状的。例如：



以上每个式子代表不同的化合物。但是 a 和 b (e 和 f) 是具有相同的分子式的不同化合物，我们叫它们是同分异构体，这种现象叫同分异构现象，它的普遍存在也是有机化合物数目特别多的原因之一。

再一个原因是典型的有机化合物同典型的无机化合物在性质上有显著的差异，研究有机化合物需要使用一些特殊的研究方法。

有机化学是一门非常重要的学科。正如前面我们所提到过的，有机化学涉及到的物质（包括天然和合成的）数目之多是任何一门学科所不能比拟的。这些有机物质无论是对人类的生活、国民经济、还是对其它学科的发展，都起着非常重要的作用。

首先我们看看有机化学和人类生活的密切关系，可以讲有机物质直接影响我们日常生活所需的各个方面。例如我们穿的衣服、棉花、合成纤维；吃的东西：大米、面粉、葡萄糖、肉、蔬菜、水果、维生素……；治病的药物：治疗肺结核用的雷米丰（学名叫异烟肼），消炎用的青霉素、磺胺类药、抗癌用的喜树碱，避孕用的己酸孕酮等；洗衣服用的肥皂，洗衣粉……等等不胜枚举。因此人类的衣、食、住、行都离不开有机物质。

其次有机化学与国民经济的各个部门的关系也是十分密切。诸如国防、石油化工、三大合成材料、医药、染料、农药、日用化工等工业都依赖于有机化学的成就。

最后我们谈谈有机化学与生物学科的关系。有机化学是一门基础理论课程，它对于无论从事化学中哪一个领域工作的人都是不可缺少的一门基础知识。因此，也是生物学的一门重要基础课。我们知道，生物体的组成除了水和一些无机盐外，绝大多数是有机化合物。它们在生物体中起着各种不同的作用，生物体内的新陈代谢，遗传都涉及到有机化合物的转变，所以，生命过程说到底是一个有机化学的问题。早在 100 年前恩格斯就已指出：“生命是蛋白体的存在形式及其化学组成部分的不断的自我更新”。其中说的蛋白体主要就是蛋白质和核酸，它们是生命活动的主要物质承担者（蛋白质）和遗传性状的控制者（核酸），而蛋白质和核酸都是

有机高分子化合物。1965年我国成功地在世界上首次合成了具有生命活力的蛋白质——由51个氨基酸组成的牛胰岛素,为人工合成蛋白质迈出了极为重要的一步。随后国外又合成了124个氨基酸组成的核糖核酸酶,188个氨基酸组成的生长激素……。人们把无生命活力的有机小分子用化学方法合成了有生命活力的有机大分子:蛋白质、核酸。彻底揭开蛋白质、核酸结构的奥秘将对生物学的研究有着极为重要的意义。特别值得提出的是在生物体内细胞中制造的碳水化合物和在实验室中制备的那些碳水化合物以及它们的变化都受相同的化学规律的支配。只是生物化合物常更大,结构更复杂。因此,可以说有机化学和生物化学之间没有严格的分界线。可见有机化学是生物化学,分子生物学或一些别的生物学科的一门十分重要的基础课。

1.2 有机化合物的特性

上面我们已经提到所以把有机化学作为一门独立的学科来研究,其原因之一是典型的有机化合物和无机化合物在性质上存在着显著的差异。有机化合物与无机化合物比较,一般有如下几个特性:

1. 可燃性

一般有机物都可以燃烧(这与它含碳和氢有关)。如酒精、汽油等都容易燃烧,燃烧时放出大量的热,最后碳变成二氧化碳,氢则生成水。燃烧后不留残渣(含金属的有机物例外)。而大多数无机物如NaCl等不能燃烧,因此灼烧试验可用来区别有机物与无机物。

2. 熔点低

有机物的挥发性大,在常温下通常以气体,液体或低熔点的固体的形式存在。大多数固体有机物的熔点在室温-300℃之间,一般不高于400℃。而一般无机物的熔点都比较高,如NaCl的熔点为808℃。这是由于有机化合物的晶格质点是分子,它们之间的结合靠范德华力(Van der Waals forces)来维持的,而无机化合物的晶格质点是正、负离子,它们之间的结合是靠静电吸引来维持的。又因为范德华力的键合力比化学键的键能小1—2个数量级。所以,当它们熔化时,破坏有机化合物的晶格所需的能量要小于破坏无机化合物的晶格所需要的能量。因此,有机物的熔点比无机物要低。

3. 难溶于水,易溶于有机溶剂

大多数有机物难溶于水,而易溶于乙醇,乙醚,丙酮等有机溶剂中。这些物质在溶解性能方面的一个经验规则——“相似相溶”。其实质是结构相似的分子之间的作用力比结构上完全不同的分子间的作用力强。正因为如此,有机反应常在有机溶剂中进行。

4. 反应速度慢

无机反应一般进行的速度很快。例如酸碱中和反应,Ag⁺与Cl⁻离子生成AgCl沉淀的反应都是在瞬间完成的。这是因为无机反应是离子反应,反应的发生靠离子间的静电引力,故结合比较迅速。而有机反应一般来说都是分子间的反应。反应时必须使分子具有一定的能量,以引起某个键的破裂,才能起反应。所以比较慢,需要较长的时间,几十分钟,几小时或更多的时间才能完成。为了加速有机反应,常采用加热,振摇(或搅拌)或加催化剂等措施。

5. 反应产物复杂,常有副反应发生,因而收率低

在有机反应进行时,除主要反应外,还常伴随有副反应发生。这是由于有机物分子大都是

由多个原子结合而成的复杂分子,所以当它和某一试剂作用时,分子中易受试剂影响的部位较多,而不是只局限于分子的某一特定部位发生反应。因此,在反应后得到的产物常为一较复杂的混合物,使主要反应的产量大大降低。所以,一个有机反应若能达到80%~90%的理论产量已经是很满意的反应了。这与无机反应一般能按反应式定量地进行不同,为了提高有机反应的产率,控制反应条件是一个重要手段,当然也可以使用不同的试剂等方法。由于有相反反应得到的产物往往是一个混合物,故需要经分离、提纯的手续。通常是用重结晶、蒸馏、升华、抽提及层析法、离子交换等,这些可以参考有关的实验书籍,在此不作详细讨论。

6. 异构现象普遍存在

分子式相同的不同化合物叫异构体,这种现象叫异构现象。有机化合物中普遍存在着多种异构现象,如构造异构、顺反异构、对映异构、构象异构等。这是有机化合物的一个重要特点,也是造成有机物数目特别多的重要原因之一,而无机化合物很少有这现象。

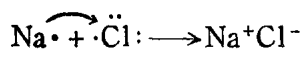
以上所述的有机化合物的特点都是相对的,并不是有机物特性的绝对标志。例如一般有机物都可燃烧,但也有一些不能燃烧的,如 CCl_4 ,不但不燃烧,而且可作为灭火剂。又如糖、酒精、醋酸等也是非常易溶于水的。有的有机反应速度可以很快,甚至以爆炸的形式进行。因此,在认识有机化合物的共性时,也要注意它们的个性。

造成以上有机物和无机物性质上差异的原因在于:有机物中把碳原子和其它原子连结起来的化学键的本质。

1.3 有机化合物中的化学键——共价键

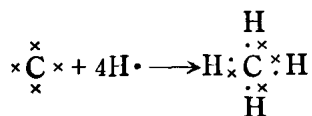
物质的化学性质主要决定于分子的性质,而分子的性质又由分子的内部结构所决定。所谓分子的结构通常包括两方面的内容:一是分子的空间构型问题(分子在空间里呈现的一定的几何形状叫构型)。另一种是化学键问题(分子中将原子结合在一起的力叫化学键)。而化学键的键型是决定物质性质的一个关键因素。因此这里我们着重讨论有机化合物分子中原子间的相互作用,即化学键问题。这个问题在无机化学中已讲过,所以在此只作简单的回顾。

在1916年柯塞尔(Walther Kossel)和路易士(G.N. Lewis)就分别提出了两种化学键的概念——离子键和共价键。这两种键都是从原子要达到一个稳定的(惰性气体的)电子构型这一趋向而形成的。典型的无机物分子中的化学键是离子键。如当活泼的金属原子(Na)和非金属原子(Cl)相互作用,由于彼此的电负性相差较大,于是发生了彼此间的电子转移,其结果Na的价电子转给了Cl原子而成为带正电荷的 Na^+ 离子,Cl原子获得电子成为带负电荷的 Cl^- 离子。这时正、负离子之间的吸引和排斥(包括正、负离子的静电相互吸引,电子与电子、原子核之间的相互排斥)达到暂时平衡时,整个体系的能量会降低到最低点,于是正、负离子之间就形成了稳定的化学键——离子键。



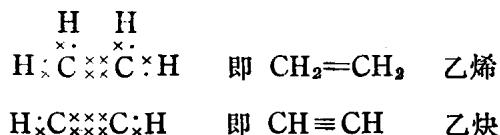
有机化合物是含碳化合物,但对于碳来说它外层有四个价电子,必须失去或接受四个电子才能达到惰性气体的电子构型,这显然很困难。因此,当碳原子和其它元素形成化合物时,为了要达到稳定的电子构型,它是采取和别的元素共用电子对的方式来把它们结合在一

起，这就是共价键。共价键也是一种静电吸引力，是成键电子和两个核之间的吸引力，例如一个C和4个H形成4个共价键。这样就使C和H分别达到氦和氢的电子构型：



也可简写为CH₄，甲烷。

如果两个原子间共用两对，三对电子，便形成了双键和叁键。如：



这就是1916年路易士(Lewis)提出的共价键理论。共价键是有机化合物分子中最普遍的一种典型键。Lewis的共价键理论比较正确地反映了离子键和共价键的区别，但它并没有揭示共价键的真正本质，无法解释为什么共享一对电子就可以促使两个原子结合在一起，以及有机化合物结构中的许多具体问题，如碳碳单键，双键和叁键的区别，以及分子的立体形象。例如：甲烷分子为什么不是平面的，而是呈正四面体的结构等等。直到1927年海特勒(W.Heitler)和伦敦(F.London)应用量子力学处理氢分子的结构，才开始了近代的共价键理论。它揭示了共价键的本质问题。但是用量子力学来处理分子时，所用的微分方程比较复杂，经作一些不同的合理的假设进行简化计算，因而形成了共价键的两个稍有区别的理论：价键理论和分子轨道理论。两者最根本的区别是：价键理论把形成化学键的电子只限于成键的两个原子之间的区域，这和Lewis的价键概念很相似，不过有了量子力学的理论根据，提出了一些成键的条件。分子轨道理论则认为原子形成分子时，原子的全部电子都对成键有贡献，只是其中有些电子起主要作用，并且形成化学键的电子是在整个分子中运动的。这两种理论各有其优点，下面对它们分别作一简单介绍。

1.3.1 价键理论(简称VB法 Valence Bond Theory)，又叫电子配对理论

它是量子力学对氢分子处理的结果推广到其它分子体系而发展成为量子化学中的一个重要近似方法，其要点如下：

(1) 自旋方向相反的未成对电子互相接近时才能形成稳定的共价键。假如原子A和原子B各有一个未成对电子，则可互相配对构成共价键。例如： $\text{H}\cdot + \text{H}\cdot \longrightarrow \text{H}-\text{H}$ 。如果原子A和原子B各有两个或三个未成对的电子，则能俩俩配对构成共价双键或叁键。例如：N原子有三个未成对的P电子，可以形成叁键 $\text{N} \equiv \text{N}$ 。如果原子A有两个未成对的电子，而原子B只有一个未成对电子，则一个A原子与两个B原子结合。例如： H_2O 。He没有未成对电子，因此两个He原子接近时，不能形成共价键。

(2) 如果一个原子的未成对电子已经配对，它就不能再与其它原子的未成对电子配对。例如：H原子的1s电子已彼此配对成 H_2 分子后，就不能再与第三个H原子的1s电子配对成“ H_3 ”分子。这是共价键的饱和性。

(3) 形成共价键实质上是电子云重叠。成键时，两个电子的电子云重叠的越多，所形成

的共价键越强。因此要尽可能在电子云密度最大的地方重叠。这就是共价键的方向性，例如：氢原子的 $1s$ 电子云与 Cl 原子的 $3p_x$ 电子云的三种重叠情况如图 1.1 所示。

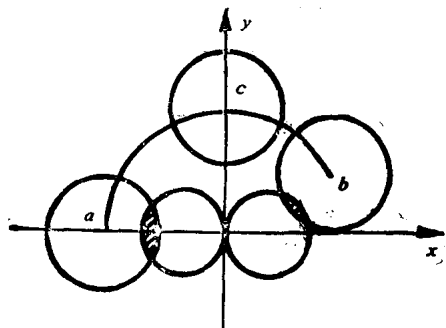


图 1.1 H 的 $1s$ 和 Cl 的 $3p_x$ 电子云重叠的方向性

a) H 沿 x 轴向 Cl 靠近，电子云重叠最大，形成稳定的共价键。

b) H 沿另一方向向 Cl 靠近，电子云重叠较少，形成的共价键不牢固，H 有向 x 轴方向移动的倾向。

c) H 沿 y 轴向 Cl 靠近，电子云没有重叠，因而 H 与 Cl 不能在这个方向成键。

象 a 那样沿键轴方向电子云重叠而形成的键叫 σ (Sigma) 键， σ 键的电子云是围绕键轴对称分布的。

按照价键法，当两个原子互相接近时，它们间的相互作用就逐渐增强。如果它们所带的两个电子是自旋反平行的，那末两个原子间的作用是互相吸引的，而且能量降低。当两个原子核间的距离缩小到一定距离，即吸引力与排斥力达到平衡时，体系的能量达到最低。此时两个原子核之间具有较大的电子云密度，从而形成一个由两个原子核和两个电子相互吸引的较稳定状态。这时，两个原子成键而形成稳定的分子。如图 1.2 中能量曲线 E_1 所示。

如果两个原子所带的电子是自旋平行的，那末它们相互接近时的作用是相互排斥的，且随核间距离越小体系能量越高，故不能形成稳定的分子；如图 1.2 中能量曲线 E_2 所示。这就是价键法对成键本质的解释 图中假设核间距离 r 很远时体系能量为零。

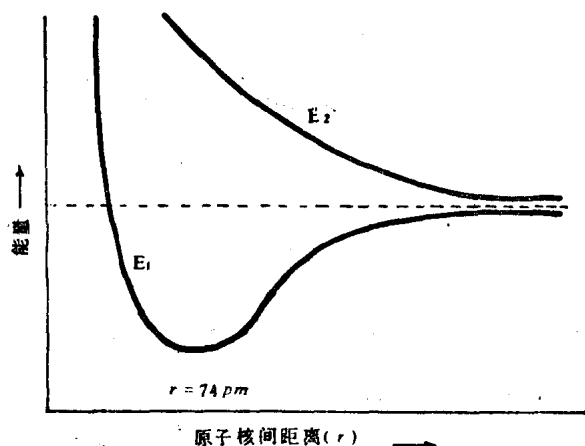


图 1.2 两个氢原子相互作用的能量曲线

可见，价键法较好地阐明了共价键的本性。它解释了经典的 Lewis 共价键理论所无法说明的问题，如：为什么互相排斥的电子在形成键时反会集中在两个原子核之间，同时价键法对问题的说明比较形象、容易明了并易于接受。但价键法有其局限性。例如，按价键法，电子配对后应呈反磁性，而氧分子却具有顺磁性。又如对有机共轭分子的许多问题也不能解释：1,3-丁二烯有两个双键，乙烯有一个双键，为什么 1,3-丁二烯的氢化热 ($-236.6 \text{ kJ mol}^{-1}$)

不是乙烯的氢化热(-136.7kJmol^{-1})的二倍等等。在克服 VB 法的不足之后,现代发展起来的一种近似理论——分子轨道理论对上述问题有比较满意的解释。

1.3.2 分子轨道理论(Molecular Orbital Theory)简称 MO 法

根据量子力学的观点,认为共价键可以用原子轨道的重迭形成的分子轨道来描述。原子中电子的运动状态叫原子轨道,用薛定谔(Schrödinger)波动方程式的解——波函数 ϕ 表示。同样,所谓分子轨道,就是分子中电子的运动状态,也可用波函数 ψ 来表示。分子轨道与原子轨道相似,也有不同的能层。在基态下,分子中电子的排列从能量最低的轨道排起,按能量的增高依次排上去(最低能量原理);电子将尽量占据最多的能级相同的分子轨道,且自旋方向相同(洪特规则),每个分子轨道最多只能容纳两个电子,而且自旋必须相反(鲍林原理)。两者不同的是,原子轨道是单中心的,而分子轨道是多中心的,原子轨道符号用 s, p, d, f... 来表示,分子轨道符号用 σ , π 来表示。按照分子轨道理论,有 n 个原子轨道可以组成 n 个分子轨道。例如氢分子轨道的波函数 ψ 可用两个 H 原子的 1s 轨道线性组合得到:

$$\psi_1 = \phi_1 + \phi_2 \quad \psi_2 = \phi_1 - \phi_2$$

ψ_1 , ψ_2 分别表示两个氢分子轨道的波函数, ϕ_1 , ϕ_2 分别表示组成氢分子的两个氢原子的波函数。电子波和光波, 声波一样, 在分子轨道 ψ_1 中两个波函数 ϕ_1 , ϕ_2 符号相同, 即位相相同, 它们将相互作用而加强。如图 1.3 所示:

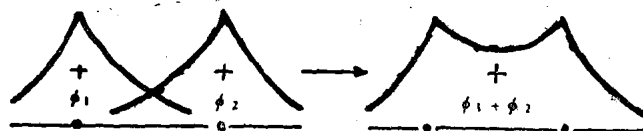


图 1.3 符号相同的波函数相互作用而加强

波函数加强说明两个原子核间的电子云密度增大,起着促使两个原子核结合成键的作用。其结果是形成的分子轨道的能量较原来的原子轨道低。这样形成的分子轨道其形状象橄榄(如图 1.5), 没有节面, 称为成键轨道, 以 σ 表示。

而在分子轨道 ψ_2 中, 两个波函数 ϕ_1 , ϕ_2 符号不同, 即它们的位相不同, 它们将相互作用而减弱。如图 1.4 所示。

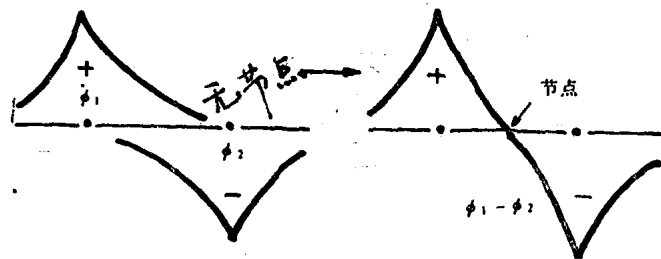


图 1.4 符号相反的波函数相互作用而减弱

波函数减弱说明两个原子核间的电子云密度将减小。电子云集中在两个核的外侧, 把两个核向外吸引, 再加上两个原子核之间的排斥力, 促使两核分离, 其结果是能量较高。这样形成