



21世纪高职高专“十二五”规划教材

有机化学

YOUJI HUAXUE

主编 李文有 张禄梅



天津大学出版社
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

21 世纪高职高专“十二五”规划教材

有机化学

主编 李文有 张禄梅

 天津大学出版社
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

本书是按照化工及相关专业有机化学教学的基本要求,在教学实践和广泛征集意见的基础上编写而成的。除绪论外,全书共有十二章,主要内容有饱和烃,不饱和烃,芳香烃,卤代烃,醇、酚和醚,醛和酮,羧酸及其衍生物,有机含氮化合物,杂环化合物,对映异构,碳水化合物,氨基酸、蛋白质及核酸等。各章设有学习指南、问题与章后习题,帮助学生复习总结和巩固提高。为扩展学生的知识面,还安排了一些有机化学前沿领域的阅读材料。本书采用了现行国家标准规定的术语、单位符号,化合物的命名依据 IUPAC 及中国化学会提出的命名原则,体现了科学性和先进性。

本书可作为高职院校或本科院校所办的职业技术学院化学、化工、生物、纺织、制药、分析检验等专业的教学用书,也可用作成人教育化工及相关专业的教材,还可供从事化学、化工及相关技术专业的工作人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/李文有,张禄梅主编. —天津:天津大学出版社,2013.9

21 世纪高职高专“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5618-4809-8

I. ①有… II. ①李… ②张… III. ①有机化学—高等职业教育—教材 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 225401 号

出版发行 天津大学出版社

出 版 人 杨欢

地 址 天津市卫津路 92 号天津大学内(邮编:300072)

电 话 发行部:022-27403647

网 址 publish.tju.edu.cn

印 刷 廊坊市长虹印刷有限公司

经 销 全国各地新华书店

开 本 185mm × 260mm

印 张 20.25

字 数 505 千

版 次 2013 年 10 月第 1 版

印 次 2013 年 10 月第 1 次

定 价 40.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,烦请向我社发行部门联系调换

版权所有 侵权必究

前 言

本书是按照化工及相关专业有机化学教学的基本要求,在教学实践和广泛征集意见的基础上编写而成的。除绪论外,全书共有十二章,主要内容有饱和烃,不饱和烃,芳香烃,卤代烃,醇、酚和醚,醛和酮,羧酸及其衍生物,有机含氮化合物,杂环化合物,对映异构,碳水化合物,氨基酸、蛋白质及核酸等。各章设有学习指南、问题与章后习题,帮助学生复习总结和巩固提高。为扩展学生的知识面,还安排了一些有机化学前沿领域的阅读材料。

本书从教学实际出发,对各章节的教学内容进行了重新整合,使之更加方便教师备课和进行课堂教学;对有关物质结构(主要是成键轨道理论)、反应历程等方面的内容进行了适当的删减;对化合物的分类、命名以及制备方法等内容进一步加以提炼;精选了问题与章后习题,有利于指导学生学习。教材中还编写了一定数量的选学内容(以*标记),以便各校根据实际需要灵活取舍,使教材安排富有弹性。

本书可作为高职院校或本科院校所办的职业技术学院化学、化工、生物、纺织、制药、分析检验等专业的教学用书,也可用作成人教育化工及相关专业的教材,还可供从事化学、化工及相关技术专业的工作人员参考。

本书由李文有、张禄梅主持编写,其中李文有编写了绪论、第一章至第五章;张禄梅编写了第六章至第十章;杨文龙编写了第十一章;郭文婷编写了第十二章;刘吉和帮助排版、校稿;许兴兵对有关内容给予了精心指导,在此致以衷心的感谢。

限于编者的水平,本书不足之处在所难免,敬请同行与读者批评指正。

编者

2013年7月

目 录

绪论	1
第一节 有机化合物和有机化学	1
一、有机化合物	1
二、有机化学	1
第二节 有机化合物的结构	2
一、分子的构造及构造式	2
二、共价键	3
三、有机化合物中的共价键	7
四、共价键的断裂和反应类型	11
第三节 有机化学中的酸碱概念	14
一、布朗斯特酸碱理论(质子理论)	15
二、路易斯酸碱理论(电子理论)	15
第四节 有机化合物的分类	15
一、按碳的骨架分类	15
二、按官能团分类	15
习题	18
第一章 饱和烃	19
第一节 烷烃	19
一、烷烃的结构	19
二、烷烃的命名	21
三、烷烃的构象	24
四、烷烃的物理性质	25
五、烷烃的化学性质	28
第二节 脂环烃	30
一、脂环烃的分类、异构和命名	30
二、环烷烃的性质	33
三、环烷烃的结构与稳定性	36
四、环己烷及其衍生物的构象	37
习题	41
第二章 不饱和烃	44
第一节 单烯烃	44
一、烯烃的结构	44
二、烯烃的异构现象和命名	45
三、烯烃的物理性质	48
四、烯烃的化学性质	49
第二节 炔烃	54

一、炔烃的结构和命名	55
二、炔烃的物理性质	57
三、炔烃的化学性质	58
第三节 二烯烃	62
一、二烯烃的分类和命名	62
二、二烯烃的结构	63
三、共轭二烯烃的反应	64
习题	67
第三章 芳香烃	69
第一节 苯的结构	69
一、苯的凯库勒式	70
二、苯分子结构的价键观点	70
第二节 芳烃的异构现象和命名	71
一、异构现象	71
二、命名	72
第三节 单环芳烃的性质	74
一、单环芳烃的物理性质	74
二、单环芳烃的化学性质	75
第四节 苯环的亲电取代定位效应	82
一、定位基和定位效应	82
二、定位效应的解释	83
三、二取代苯的定位规则	85
四、取代定位效应的应用	86
第五节 稠环芳烃	87
一、萘	87
二、蒽	90
三、菲	91
四、其他稠环烃	91
第六节 芳烃	92
一、休克尔规则	92
二、非苯芳烃	92
习题	96
第四章 卤代烃	99
第一节 卤代烃的分类、异构及命名	99
一、卤代烃的分类及异构	99
二、卤代烃的命名	100
三、卤代烃的结构	101
第二节 卤代烃的性质	102
一、卤代烃的物理性质	102

二、卤代烃的化学性质	103
第三节 卤代烯烃和卤代芳烃	107
一、乙烯型卤代烯烃和卤苯	107
二、烯丙基型卤代烃和苄基型卤代烃	107
三、孤立型卤代烃	107
第四节 重要的卤代烃	108
一、氯乙烷	108
二、三氯甲烷	108
三、二氟二氯甲烷	108
四、四氟乙烯	108
习题	109
第五章 醇、酚和醚	111
第一节 醇	111
一、醇的结构、分类和命名	111
二、醇的物理性质	114
三、醇的化学性质	116
第二节 酚	123
一、酚的结构、分类和命名	123
二、酚的物理性质	124
三、酚的化学性质	125
第三节 醚	130
一、醚的结构、分类和命名	130
二、醚的物理性质	131
三、醚的化学性质	132
四、环醚	134
习题	139
第六章 醛和酮	142
第一节 醛和酮的结构及命名	142
一、醛和酮的结构	142
二、醛和酮的分类及命名	143
第二节 醛和酮的性质	145
一、醛和酮的物理性质	145
二、醛和酮的化学性质	146
第三节 醌	161
一、醌的结构	162
二、醌的命名	163
三、醌的化学性质	163
习题	165
第七章 羧酸及其衍生物	168

第一节 羧酸及其衍生物的结构、分类和命名	168
一、羧酸及其衍生物的结构	168
二、羧酸及其衍生物的分类	169
三、羧酸及其衍生物的命名	170
第二节 羧酸及其衍生物的性质	173
一、羧酸及其衍生物的物理性质	173
二、羧酸及其衍生物的化学性质	176
第三节* β -二羰基化合物	189
一、乙酰乙酸乙酯	189
二、丙二酸二乙酯	194
第四节 油脂和蜡	196
一、油脂	196
二、磷脂	198
三、蜡	199
第五节* 碳酸衍生物	200
一、碳酰氯(光气)	200
二、碳酸的酰胺	201
三、胍	203
习题	204
第八章 有机含氮化合物	207
第一节 硝基化合物	207
一、硝基化合物的分类与结构	207
二、硝基化合物的性质	208
第二节 胺	213
一、胺的结构	213
二、胺的分类	213
三、胺的命名	214
四、胺的性质	215
五、季铵盐和季铵碱	223
第三节 重氮盐和偶氮化合物	225
一、重氮盐的制备	226
二、重氮盐的结构	226
三、重氮盐在有机合成中的应用	226
第四节 腈类化合物	230
一、腈的结构及命名	230
二、腈的性质	230
三、异腈和异氰酸酯	231
习题	236
第九章 杂环化合物	238

第一节 杂环化合物的分类和命名	238
一、杂环化合物的分类	238
二、杂环化合物的命名	239
第二节 单杂环化合物的结构和芳香性	241
一、五元杂环化合物的结构	241
二、五元杂环化合物的化学性质	242
三、重要的五元杂环化合物及其衍生物	245
四、呋喃、噻吩、吡咯的制备	250
第三节 六元杂环化合物	250
一、吡啶	250
二、喹啉	253
三、嘧啶和嘌呤	254
习题	257
第十章* 对映异构	259
第一节 物质的旋光性	259
一、平面偏振光和物质的旋光性	259
二、旋光仪与比旋光度	260
第二节 对映异构现象与分子结构的关系	262
一、对映异构现象的发现	262
二、手性和对称因素	262
第三节 含一个手性碳原子化合物的对映异构	264
一、对映体	264
二、外消旋体	265
三、对映体构型的表示方法	265
第四节 含两个手性碳原子化合物的对映异构	267
一、含两个不同手性碳原子的化合物	267
二、含两个相同手性碳原子的化合物	268
第五节 构型的标记—— <i>R,S</i> 命名规则	269
习题	274
第十一章 碳水化合物	275
第一节 碳水化合物的来源和分类	275
第二节 单糖	276
一、单糖的结构	276
二、单糖的性质	281
三、单糖的衍生物	284
第三节 二糖	285
一、蔗糖	285
二、麦芽糖	286
三、纤维二糖	287

四、乳糖	288
第四节 多糖	288
一、淀粉	288
二、纤维素	289
习题	290
第十二章 氨基酸、蛋白质及核酸	291
第一节 氨基酸的分类及结构	291
一、分类	291
二、构型	293
第二节 氨基酸的来源及制法	293
一、蛋白质水解	293
二、 α -卤代酸氨解	294
三、斯特雷克尔合成法	294
四、盖布瑞尔合成法	294
第三节 氨基酸的性质	295
一、 α -氨基酸的物理性质	295
二、氨基酸的化学性质	296
第四节 肽	299
一、肽的结构和名称	299
二、多肽链的测定	299
第五节 蛋白质	300
一、蛋白质的组成	300
二、蛋白质的性质	301
三、蛋白质的结构	301
第六节* 核酸	303
一、核酸的组成	303
二、核苷	304
三、核苷酸	305
四、多聚核苷酸	305
第七节* 核糖核酸和脱氧核糖核酸	306
一、DNA 和 RNA 的基本化学组成	306
二、DNA 和 RNA 的结构	307
习题	310
参考文献	311

绪 论

学习指南

有机化学是研究有机化合物的化学。有机化合物就是碳氢化合物及其衍生物。有机化合物分子中的碳原子是四价的,它以共价键与其他原子结合。由于结构的特殊性,有机化合物具有不同于无机化合物的一些特殊性质。

本章主要介绍有机化合物的结构特点、有机化学中的酸碱概念、有机化合物的分类等。

学习本章内容,应在了解有机化学的研究对象和研究内容的基础上做到:

1. 了解有机化合物的结构特点,熟悉有机化合物的特征性质;
2. 理解有机化学中的酸碱概念,掌握有机化合物中的共价键;
3. 了解有机化合物的分类方法,掌握有机化合物构造式的书写方法。

第一节 有机化合物和有机化学

一、有机化合物

“有机”这个名称来源于化合物的分类。18 世纪末,人们把化合物分为无机物和有机物两类:无机物是从矿物中得到的化合物;有机物是从动植物,亦即生物体所产生的物质中得到的化合物。直到 20 世纪初,许多化学家还认为有机物只能在生物体中,于“生命力”的存在下制造得到,而不可能由无机物合成。

1828 年,德国化学家武勒(F. Wöhler)在实验室里由无机化合物氰酸铵(NH_4CNO)制得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)。以后许多化学家在实验室中以简单的无机物为原料,合成了许多其他有机化合物。从此,化学家们摒弃了不科学的生命力学说的束缚,加强了有机化合物的人工合成研究,促进了有机化学学科的发展。有机化合物的数目也迅速增加,已知由合成或分离方法获得并已确定结构的有机化合物在 700 万种以上,且每年都有数以千计的新有机化合物出现。

绝大多数的有机化合物除含碳元素外,一般都含有氢,还含有氧、氮、卤素、硫、磷等少数元素。从结构上看,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,即有机化合物是碳氢化合物及其衍生物。有机化学就是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。这个提法体现了所有有机化合物在结构上的相互联系,是较为科学的定义。从历史遗留下来的“有机”这个名称,现在虽仍在采用,但它的含义已经发生了变化。

二、有机化学

有机化学是化学的一个分支,是研究有机化合物的组成、结构、性质、应用及其变化规律的科学。

有机合成化学是有机化学最重要的基础学科之一,是创造新有机化合物的主要手段。它关注的是化学区域选择性、立体选择性、对映选择性等有机合成的高选择性;选择反应速率大、反应时间短、产率高、工艺简便的合成路线,减少合成步骤,使用物美价廉的原料、平和的反应条件,从而提高效率,减少对环境的影响。

有机化合物遍布自然界,人们的衣、食、住、行都和有机化合物密切相关。有机化学的发展历史也是人类认识自然、征服自然的历史。从由生物体中分离有机物开始,到今天可以合成许多极为复杂的有机物,都是随着人们对有机物分子结构的逐步深入了解和有机化学学科的发展而实现的。

有机合成产品正越来越广泛地应用于农业生产。合成的有机杀虫剂、杀菌剂、除草剂和植物生长调节剂在农业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、结构和理化性质等,人们才能安全、合理、有效地使用它们。

有机化学是一门与生命科学和人们日常生活密切相连的化学分支科学。一方面人们的生活离不开有机化学工业,对生命现象本质的阐述也离不开有机化学的基础研究;另一方面,有机化学的发展有赖于人们日益增长的物质生活需求,也有赖于对生命现象的深入研究。在有机化学给人们带来诸多好处的同时,还需不断加强对环境友好的新方法、新反应等的研究,不断减少直至消除对环境的污染。因此,有机化学也就成为化学学科及相关学科(如生命科学、药学、环境科学等多种学科)的一门主要基础课。

第二节 有机化合物的结构

一、分子的构造及构造式

有机化合物分子中的原子是按一定的顺序和方式相连接的。分子中原子间的排列顺序和连接方式叫作分子的构造,表示分子构造的化学式叫构造式。

有机化合物为什么用构造式表示,而不用分子式表示?

有机化合物是碳氢化合物及其衍生物。在有机化合物的分子中,碳原子与碳、氢、氧、氮、磷、硫、卤素等原子以四个共价键相连,可形成碳链、碳环,也可以与杂原子(除碳以外的原子)形成杂链或杂环;碳原子可以单键、双键、三键方式与碳原子或其他原子相连。因此分子式已不能表示唯一的化合物,必须用构造式表示。

有机化合物的构造式常用路易斯式、短线式、缩简式和键线式四种方式表示。

(1) 路易斯构造式:也称为电子构造式。用两个圆点表示形成共价键的两个电子,放到两成键原子之间。标出所有共用和未成键电子的化学式,能清楚表达各原子的成键关系、价电子数。

(2) 短线构造式:用一条短线表示一个共价键,放在两成键原子间。单键以一条短线相连,双键或三键则以两条或三条短线相连。

(3) 缩简构造式:为了书写简便,在不造成错觉的情况下,也可省略一些代表单键的短线,这就是缩简式。这是目前使用较为普遍的书写方法。

(4) 键线构造式:只表示出碳链或碳环(统称碳架或分子骨架)和除碳、氢原子以外的原子或基团与碳原子的连接关系。键线构造式中不写出碳原子和氢原子,用短线代表碳碳键,

短线的连接点、端点,链或环的端点、折角处均表示一个碳原子。这种方法简便,表示清楚,被普遍接受。

具体示例如表 0-1 所示。

表 0-1 构造式的书写方式

化合物	路易斯构造式	短线构造式	缩简构造式	键线构造式
丁烷	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \text{H} : \text{C} : & \text{C} : & \text{C} : & \text{C} : \text{H} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}-\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $	<chem>CH3CH2CH2CH3</chem>	
2-溴丁烷	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \text{H} : \text{C} : & \text{C} : & \text{C} : & \text{C} : \text{H} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \text{H} & \text{Br} & \text{H} & \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}-\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{Br} & \text{H} & \text{H} \end{array} $	<chem>CH3CHBrCH2CH3</chem>	
2-甲基丙醇	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \\ \text{H} : \text{C} : & \text{C} : & \text{C} : & \text{O} : \text{H} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \\ \text{HH} : & \text{C} : & \text{HH} & \\ & \vdots & & \\ & \text{H} & & \end{array} $	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \\ & & & \\ \text{H}-\text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{O}-\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H}-\text{C}- & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ & \text{H} & & \end{array} $	<chem>(CH3)2CHCH2OH</chem>	

二、共价键

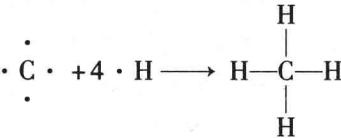
研究化合物的结构必须从化学键开始,化学键是分子中将原子结合在一起的力。

1916 年,人们提出了两种化学键:柯塞尔(Kossel)的离子键和路易斯(Lewis)的共价键。它们都是基于如下的原子概念提出来的。

在一个带正电荷的原子核周围,围拢着排列在各个同心壳层即不同能级的电子。每一壳层能容纳的电子数目有一个最大值:第一层 2 个,第二层 8 个,第三层 8 或 18 个等。当外层填满时,就像惰性气体那样,原子最稳定。

离子键和共价键都是由于原子要达到这个稳定的电子构型而形成的。离子键是通过电子转移而形成的。例如氟化锂的形成,一个锂原子内层有 2 个电子,外层(价电子层)有 1 个电子。失去 1 个电子就使锂具有一个 2 个电子的饱和外层。一个氟原子内层有 2 个电子,在价电子层上有 7 个电子,得到 1 个电子就使氟具有一个 8 个电子的饱和外层。氟化锂是通过锂转移 1 个电子给氟而形成的。电子转移的结果使锂带 1 个正电荷,氟带 1 个负电荷。即 $\text{Li} \longrightarrow \text{Li}^+$, $\text{F} \longrightarrow \text{F}^-$ 。带相反电荷的离子间的静电吸引力称为离子键。

共价键是通过电子的共用而形成的。例如氢分子的生成,每个氢原子各有 1 个电子,通过共用 1 对电子,两个氢原子都能具有 2 个电子的电子层。两个氯原子的价电子层都有 7 个电子,通过共用 1 对电子就可完成它们的八隅体结构。可以按同样方式设想 CH_4 , CCl_4 的形成,这里的键合力同样也是静电吸引力,但这里是指共用电子对之间的吸引力。



共价键是含碳化合物中典型的键,它是研究有机化学最重要的化学键。

(一) 原子轨道

电子不仅呈现粒子性,而且还有波动性。因此,不能用经典的力学概念来描述原子核外电子的运动状态,只能用量子力学概念来描述,其基本表达式为薛定谔方程。它是根据能量来描述一个电子运动的数学表示式,称为波动方程。一个波动方程有一系列的解,称之为波函数,每一个波函数对应于电子的不同能级。对波动方程进行数学处理是非常困难的,目前只能得到它的近似解。虽然如此,但量子力学所给的结果与事实非常符合,是了解原子和分子结构的有效的近似法。

一个波动方程不能确切地告诉我们在某一瞬间电子在何处或它的运动速度有多快,就是说我们无法绘制出电子围绕原子核运动的精确轨道,只能告诉我们电子在某处出现的概率。1个电子在空间最可能出现(譬如在95%的时间)的区域称为1个轨道,即原子轨道。轨道有不同的类型,它们大小和形状各不相同,而且以特定的方式围绕在核的周围。不同能量的电子在不同能级的原子轨道上运动。可以把电子运动状态表示为轮廓不清的一团云,把这团云想象成快速运动电子的一张模糊不清的照片,云的形状就是轨道的形状。

在有机化学中常遇到的原子轨道为s(1s,2s)轨道和p(2p)轨道。s轨道是一个以原子核为中心的球体,1s轨道的能量最低,2s轨道的能量比1s高。2p轨道有3个,它们的能级相同;每个2p轨道都呈哑铃形,由两瓣组成,原子核处在它们的中间;每个2p轨道的轴垂直于其他两个2p轨道的轴,分别用 $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ 的名称来区别它们,这里的 x , y , z 是指相应的轴。p电子的原子轨道在空间具有一定的取向,只有当它们在某一方向互相接近时,才能使原子轨道得到最大程度的重叠,生成分子时能量得到最大程度的降低,形成稳定的分子,如图0-1所示。

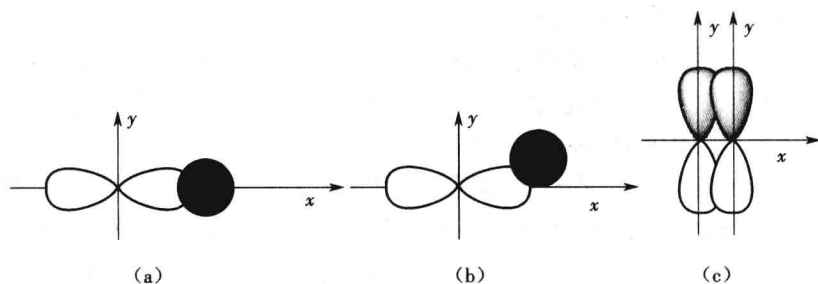


图0-1 共价键的方向性

(a) 1s 轨道与 $2p_x$ 轨道最大重叠 (b) 1s 轨道与 $2p_x$ 轨道不是最大重叠

(c) p 轨道在侧面有最大重叠

(二) 共价键的形成

共价键是原子间通过电子的共用(配对)而形成的。量子力学在处理共价键和分子结构时有两种近似方法:价键法和分子轨道法。

价键法认为,如果两个原子轨道各有一个电子,而且自旋方向相反,那么,两个原子轨道就可重叠,两个自旋方向相反的电子就配对。配对的电子在两核之间即轨道重叠部分出现的概率最大,由于电子的屏蔽效应,克服了两核之间的斥力,使两个原子结合在一起,这就是共价键。现以两个氢原子形成氢分子为例,每个氢原子为了形成一个共价键,两个核必须靠

得足够近,使两个原子轨道发生重叠,这样电子就配对形成共价键。

分子轨道理论是在 1932 年提出来的,它是从分子的整体出发去研究分子中每一个电子的运动状态,认为形成化学键的电子是在整个分子中运动的。分子轨道理论认为化学键是原子轨道重叠产生的,当任何数目的原子轨道重叠时就可以形成同样数目的分子轨道。定域键重叠的原子轨道是两个,结果组成两个分子轨道,其中一个比原来的原子轨道的能量低,叫成键轨道;另一个叫反键轨道,比原来的原子轨道的能量高。

分子轨道同原子轨道一样,容纳电子时,也遵守能量最低原理、泡利不相容原理和洪特规则。分子轨道波函数的平方即为分子轨道电子云密度的分布。成键轨道中的电子云在核间较多,对核有吸引力,使两个核接近而能量降低,因此成键轨道能量较两个原子轨道为低。当电子从原子轨道进入成键分子轨道后,形成了化学键,体系能量降低,形成稳定的分子,能量降低得越多,形成的分子越稳定。相反,反键轨道中核间电子云密度大,而外侧对核的吸引力较大,使两个核远离,同时两核之间相互也有排斥力,因此反键轨道的能量比原子轨道要高。

分子轨道理论还认为,原子轨道要组合形成分子轨道,必须具备能量相近、电子云最大重叠和对称性相同这三个条件。能量相近就是指组成分子轨道的两个原子轨道的能量应比较接近,因为当两个能量相差较大的原子轨道组合成分子轨道时,成键轨道的能量与能量较低的那个原子轨道的能量非常接近,生成的分子轨道自然也不够稳定。电子云最大重叠则要求原子轨道在重叠时应有一定的方向,才能使重叠最大有效,形成较强的键。如两个 p 轨道应头碰头重叠或者肩并肩重叠,其他方向重叠则是无效或很少有效的。对称性相同实际上是形成化学键最主要的条件。

共价键具有以下两个特性:①饱和性,即两个自旋方向相反的电子配对后,就不能再与第三个电子配对;②方向性,即两个原子轨道只能按一定方向接近,才能实现最大程度的重叠,形成最稳定的共价键。

按原子轨道重叠的方式不同,共价键有两种: σ 键和 π 键。

1. σ 键

原子轨道重叠时,两个原子轨道都沿着轨道对称轴的方向重叠,键轴(原子核间的连线)与轨道对称轴重合。轨道重叠部分对称于键轴,这样形成的共价键称为 σ 键。形象地说, σ 键是两个原子轨道以“头碰头”的方式重叠而形成的共价键,如图 0-1(a)所示。

根据分子轨道的对称性,轨道呈圆柱形对称,沿键轴旋转,这种分子轨道称为 σ 轨道。两个 s 轨道或一个 s 轨道与一个 p 轨道或两个 p 轨道头碰头重叠时,组成的分子轨道对于键轴呈圆柱形对称,它们形成的键是 σ 键,此时成键轨道为 σ ,反键轨道则用 σ^* 表示,如图 0-2 所示。

2. π 键

如果两个 p 轨道的对称轴相平行,同时它们的节面又互相重合,那么这两个 p 轨道就可以从侧面互相重叠,重叠部分对称于节面,这样形成的共价键称为 π 键。此时成键轨道为 π ,反键轨道则用 π^* 表示。形象地说, π 键是两个 p 轨道以“肩并肩”的方式重叠而形成的共价键,如图 0-1(c)所示。这里需说明一点, π 键只存在于双键和三键中。

两个相互平行的 p 轨道在侧面重叠形成分子轨道,如 $p_z - p_z$ 或 $p_y - p_y$,所形成的分子轨道中间有节面,这种分子轨道叫作 π 轨道,如图 0-3 所示。

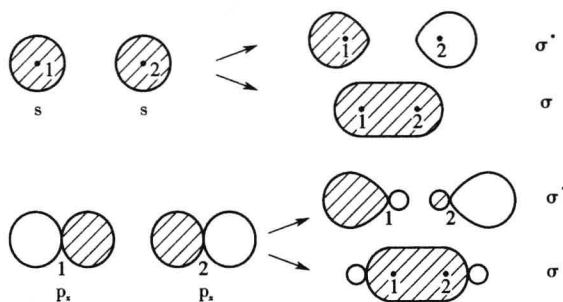


图 0-2 σ 分子轨道的形成

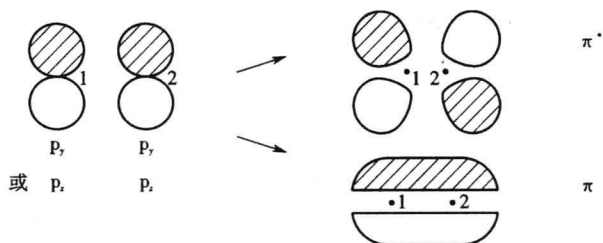


图 0-3 π 分子轨道的形成

3. σ 键和 π 键的比较

(1) σ 键是原子轨道以“头碰头”的方式重叠而成的,因而重叠程度比较大,键比较稳定。而 π 键是两个 p 轨道以“肩并肩”的方式重叠而成的,重叠程度比较小,键比较活泼。

(2) σ 键电子的流动性小, π 键电子的流动性大,易极化。

(3) 以 σ 键相连的两个原子可以绕键轴自由旋转,而以 π 键相连的两个原子不能旋转。

(4) 两个原子间只能有一个 σ 键,而 π 键可以有一个或两个,且 π 键不能单独存在。因此,单键必然是 σ 键;双键中有一个 σ 键,一个 π 键;三键中有一个 σ 键,两个 π 键。 σ 键、 π 键的特征比较见表 0-2。

表 0-2 σ 键、 π 键的特征比较

σ 键	π 键
由原子轨道轴向交叠而成,交叠程度大	侧面交叠,交叠程度较小
电子云对键轴呈圆柱形对称分布,核对其束缚力较大	π 电子云分布在分子平面上下,流动性较大,极化性也大
绕键轴旋转不破坏交叠	不能自由旋转,C—C 原子相对旋转会减少甚至破坏交叠,造成键的断裂,因此有顺反异构现象
键能大,稳定	键能较小,易断裂,易起化学反应

三、有机化合物中的共价键

(一) 碳原子的杂化轨道

1. sp^3 杂化

在甲烷(CH_4)分子中,碳原子与4个氢原子形成的4个C—H键是等同的,键长都是0.109 nm,键能为435 kJ/mol,2个C—H键间的夹角是 109.5° 。从这些实验数据可以知道,碳原子是不可能用1个2s轨道和3个2p轨道与4个氢原子形成4个C—H键的,因为这样就不能形成4个等同的C—H键。

现代价键理论认为,这4个等同的共价键是由4个原子轨道(1个2s和3个2p轨道)经过杂化,形成4个完全等同的 sp^3 杂化轨道后成键的。 sp^3 轨道的能量稍高于2s轨道,但略低于2p轨道。在每个 sp^3 杂化轨道上都有1个可用于成键的电子(未配对电子)。

由s轨道和p轨道杂化后所形成的 sp^3 杂化轨道的形状既不是球形也不是哑铃形,而是像保龄球那样具有一头大一头小的两个耳垂。杂化轨道小的一端不用于成键,大的一端用于成键,因此杂化轨道成键时可实现最大程度的重叠,以形成更强的共价键。

sp^3 杂化轨道围绕在原子核周围,由于每个杂化轨道上都有1个电子,互相间具有排斥力,为使轨道尽可能隔开,从几何学角度,这4个轨道分布呈夹角为 109.5° 的正四面体最为有利,甲烷分子中,4个 sp^3 杂化轨道分别与4个氢原子的1s轨道重叠,形成4个完全等同的C—H键($sp^3-s\sigma$ 键)。为了使 sp^3 杂化轨道彼此达到最大的距离及产生最小的干扰,以碳原子为中心,4个轨道分别指向正四面体的每一个顶点,所以碳原子的4个轨道都有一定的方向性,轨道彼此间保持一定的角度,按照计算,这个角度应该是 109.5° ,这样可以使每个轨道达到最低干扰的程度。甲烷中碳原子的 sp^3 杂化如图0-4所示。

把1个s轨道和3个p轨道重新组合,形成4个能量相等的杂化原子轨道,每一个轨道相当于 $1/4s$ 成分和 $3/4p$ 成分,所以这种杂化叫作 sp^3 杂化。甲烷分子形成如图0-5所示。

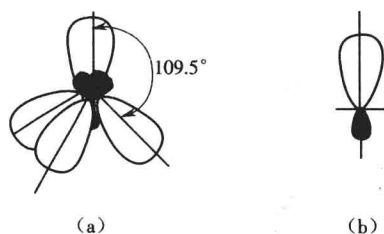


图0-4 碳原子的 sp^3 杂化

(a)4个 sp^3 杂化轨道 (b) sp^3 杂化轨道

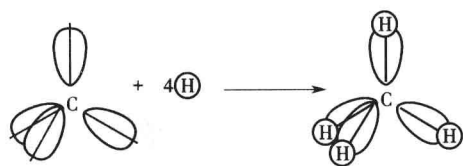


图0-5 甲烷分子形成示意

2. sp^2 杂化

当碳原子与其他原子形成双键时,碳原子是以 sp^2 杂化轨道成键的,在 sp^2 杂化中,碳原子的2s轨道和2个2p轨道杂化,形成3个完全等同的 sp^2 杂化轨道,还有1个2p轨道未参与杂化。 sp^2 杂化轨道对称地分布在碳原子的周围,处于同一个平面上,三者之间的夹角是 120° 。 sp^2 杂化轨道的形状与 sp^3 相似。每个 sp^2 杂化轨道都有1个可用于成键的电子,未参与杂化的2p轨道也有1个可成键的电子。

sp^2 杂化轨道围绕着原子核,为使它们之间处于尽可能分开的位置,3个 sp^2 杂化轨道分