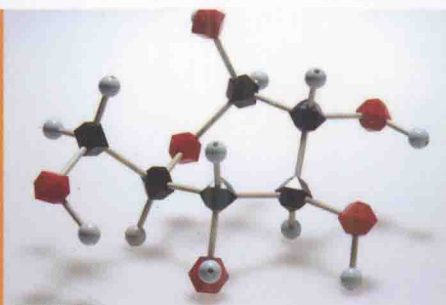
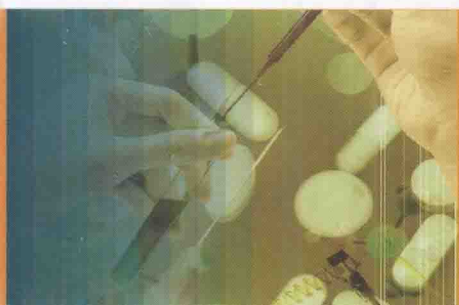




普通高等教育“十二五”规划教材

高职高专专业基础课教材系列



Youji Huaxue

有机化学

• 彭建兵 滕业方◎主 编 马翠萍 肖陆飞◎副主编



科学出版社

普通高等教育“十二五”规划教材

高职高专专业基础课教材系列

有机化学

彭建兵 滕业方 主 编
马翠萍 肖陆飞 副主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书重点讲述烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃、卤代烃、醇、酚、醚、醛、酮、醌、羧酸及其衍生物、含氮有机化合物、杂环化合物、氨基酸、蛋白质和酶的命名、结构、物理性质、化学性质以及重要的有机化合物等,按照基础理论、基本知识以“必需”与“够用”为度的原则,通过案例分析,加强应用性,为后续专业课服务。

本书编排格式分成了知识目标、能力目标、案例分析、必备知识、拓展知识、课堂讨论、阅读材料等,便于学生理解与掌握,以及职业能力的培养。

本书适用于精细化工、日化、工业分析与检测、应用化工等专业学生使用,也可以作为相关行业从业人员学习参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/彭建兵,滕业方主编. 北京:科学出版社,2012
(普通高等教育“十二五”规划教材·高职高专专业基础课教材系列)
ISBN 978-7-03-034675-9

I. ①有… II. ①彭…②滕… 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(2012)第 120452 号

责任编辑:周 恢 / 责任校对:柏连海
责任印制:吕春珉 / 封面设计:东方人华平面设计部
排版:科地亚盟

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012 年 7 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2012 年 7 月第一次印刷 印张:20 1/4

字数:477 000

定价:35.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换<路通>)

销售部电话 010-62140850 编辑部电话 010-62135235(VP04)

版权所有,侵权必究

举报电话:010-64030229;010-64034315;13501151303

前 言

根据教育部《关于全面提高高等职业教育教学质量的若干意见》(教高[2006]16号),教育部、财政部《关于实施国家示范性高等职业院校建设计划 加快高等职业教育改革与发展的意见》(教高[2006]14号)等一系列文件精神,为了贯彻落实《国家中长期教育改革和发展规划纲要(2010~2020年)》,深化高等职业教育教学改革,提高教育教学质量,大力培养高端技能型专门人才,编者组织了在高职教育领域长期从事有机化学教学的老师制订了课程标准,编写了本书。

本书是根据化学化工类相关企业职业岗位(群)的任职要求,参照相应的职业资格标准,按照基础理论、基本知识以“必需”与“够用”为度的原则,加强应用性,为后续专业课服务。本书以官能团分类为主线,明确列出每章知识目标、能力目标,让学生在学完该章知识后该掌握什么,能干什么,然后通过一个典型的与该章知识有关的案例进行分析,激发兴趣,导入该章节学习内容。根据各个专业对学生掌握知识要求不同,整个内容分成了必备知识和拓展知识,以满足不同专业的需要。书中配备了课前思考题、课堂讨论、习题,目的在于让学生检查学习情况,同时也是训练学生分析问题与解决问题的能力。

本书由顺德职业技术学院彭建兵老师、常州轻工职业技术学院滕业方老师担任主编,济宁职业技术学院马翠萍老师、滁州职业技术学院肖陆飞老师担任副主编,参加编写的还有济宁职业技术学院冯兴丽老师、陈可涛老师,茂名职业技术学院戴日强老师、胡鑫鑫老师。具体分工如下:彭建兵老师编写了第5章、第7章,滕业方老师编写了第3章、第14章,马翠萍老师编写了第1章、第8章,肖陆飞老师编写了第2章、第6章、第11章、第13章,冯兴丽老师编写了第4章,陈可涛老师编写了第9章,戴日强老师编写了第10章,胡鑫鑫老师编写了第12章。全书由彭建兵老师统稿。

本书在编写过程中参考了大量相关的书籍与文献资料,在此向相关作者表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中难免存在错误与不妥之处,敬请广大读者批评指正。

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
第一节 有机化合物和有机化学	3
第二节 共价键的形成	6
第三节 共价键的属性	10
第四节 有机反应的类型和试剂的类型	13
第五节 质子酸碱和路易斯酸碱	14
第六节 有机化合物的分类	16
第 2 章 烷烃	23
第一节 烷烃的通式、同系列、构造异构和结构	24
第二节 烷烃的命名	30
第三节 烷烃的性质	36
第四节 常见的烷烃和烷烃的来源	41
第 3 章 烯烃和二烯烃	46
第一节 烯烃的结构	47
第二节 烯烃的命名	49
第三节 烯烃的物理性质	52
第四节 烯烃的化学性质	52
第五节 二烯烃	61
第六节 烯烃的来源和制备	66
第七节 常用的单烯烃和二烯烃	66
第 4 章 炔烃	74
第一节 炔烃的命名和异构现象	75
第二节 乙炔分子的直线形结构	75
第三节 炔烃的性质	76
第四节 炔烃的制法	79
第 5 章 脂环烃	84
第一节 脂环烃的分类和命名	85

第二节 环烷烃的分子结构	87
第三节 环烷烃的物理性质	88
第四节 环烷烃的化学性质	88
第五节 环烷烃的立体化学	90
第六节 常用的脂环烃	93
第 6 章 芳烃	97
第一节 单环芳烃的结构、命名	98
第二节 单环芳烃的性质	102
第三节 苯环上取代反应的定位规律	109
第四节 常见的稠环芳烃	116
第五节 芳烃的来源和常见的芳烃	120
第 7 章 卤代烃	126
第一节 卤代烃的分类、同分异构和命名	127
第二节 卤代烃的物理性质	130
第三节 卤代烃的化学性质	131
第四节 卤代烃的制法	135
第五节 氟代烃简介	136
第六节 常用的卤代烃	137
第七节 卤代烃的亲核取代反应历程	139
第 8 章 醇、酚、醚	148
第一节 醇	150
第二节 酚	165
第三节 醚	172
第 9 章 醛和酮	183
第一节 醛和酮的分类和命名	184
第二节 醛酮的制法	186
第三节 醛和酮的性质	188
第四节 醛和酮的重要化合物	199
第 10 章 羧酸及其衍生物	207
第一节 羧酸	208
第二节 羧酸衍生物	221
第三节 β -二羰基化合物在有机合成上的应用	229

第四节 有机合成路线的选择	237
第 11 章 含氮有机化合物	243
第一节 硝基化合物	244
第二节 胺	249
第三节 芳香族重氮和偶氮化合物	258
第四节 腈	263
第 12 章 杂环化合物	271
第一节 杂环化合物的分类和命名	272
第二节 五元杂环化合物	274
第三节 六元杂环及稠环化合物	282
第 13 章 碳水化合物	291
第一节 单糖	292
第二节 低聚糖与多糖	297
第 14 章 氨基酸、蛋白质和酶	302
第一节 氨基酸	302
第二节 肽	306
第三节 蛋白质	307
第四节 酶	309
主要参考文献	315

第1章 绪 论



知识目标

- (1) 了解有机化合物和有机化学的含义，了解有机化学工业的发展。
- (2) 掌握有机化合物的特点及其与无机化合物的区别和联系。
- (3) 理解共价键的形成及其属性，有机化合物中的质子酸碱和路易斯酸碱。
- (4) 掌握有机化学反应的类型和有机试剂的类型。
- (5) 掌握有机化合物的分类，官能团的含义。



能力目标

- (1) 能识别有机化合物中的官能团。
- (2) 会判断有机反应的类型。
- (3) 能利用路易斯酸碱理论区分有机化合物的酸、碱性。



案例分析 1

人生五味子之一——醋（酸）

醋的化学名字叫乙酸，分子式为 CH_3COOH 。醋不仅是一种调味品，而且还有很多用途。

(1) 在烹调蔬菜时，放点醋不但味道鲜美，而且有保护蔬菜中维生素 C 的作用（因维生素 C 在酸性环境中不易被破坏）。

(2) 在煮排骨、鸡、鱼时，如果加一点醋，可以使骨中的钙质和磷质被大量溶解在汤中，从而大大提高了人体对钙、磷的吸收率。

(3) 患有低酸性胃病（胃酸分泌过少，如萎缩性胃炎）的人，如果经常用少量的醋作调味品，既可增进食欲，又可使疾病得到治疗。

(4) 在鱼类不新鲜的情况下，加醋烹饪不仅可以解除腥味，而且可以杀灭细菌。

(5) 醋可以作为预防痢疾的良药。痢疾病菌一遇上醋就一命呜呼，所以在夏季痢疾流行的季节，多吃点醋，可以增加肠胃内杀灭痢疾病菌的作用。

(6) 醋还可以预防流行性感冒。将室内门窗关严，将醋倒在锅里慢火煮沸至干，便可以起到消灭病菌的作用。

(7) 擦皮鞋时，滴上一滴醋，能使皮鞋光亮持久。

(8) 铜、铝器用旧了，用醋涂擦后清洗，就能恢复光泽。

- (9) 杀鸡鸭前 20min, 给鸡鸭灌一些醋, 拔毛就容易了。
- (10) 衣服上沾染了水果汁, 用醋一泡, 一搓就掉。
- (11) 用醋浸泡暖水瓶中的水垢, 可以达到除垢的目的。
- (12) 夏天毛巾易发生霉变而出异味, 用少量的醋洗毛巾就可以消除异味。



案例分析 2

尼龙纤维

为什么古人“三天打鱼, 两天晒网”? 因为过去的渔网是用麻纤维织的, 麻纤维吸水易膨胀, 潮湿时易腐烂, 所以渔网用上两三天后晒两天, 以延长渔网的寿命。现在用不着这样做, 这是因为现在织渔网的材料一般选用: 尼龙纤维。

尼龙纤维学名为聚酰胺 (polyamide) 纤维, 其原为杜邦公司所生产的聚己二酰己二胺的商品名, 即一般通称为尼龙六六 (Nylon 66)。聚酰胺纤维是第一个合成高分子聚合物商业化的合成纤维制品, 其为在 1937 年由美国杜邦公司卡罗瑟斯 (Caarothers) 研究发明聚六甲基己二酰胺 (即尼龙六六酰), 因而开启了合成纤维的第一页, 其至今仍是聚酰胺纤维的代表。

聚酰胺纤维具有耐磨性、抗断裂强度高、弹性回复率高、耐磨、易染色、耐腐蚀、难油污、防水透气性好、抗菌防臭等优良性能。聚酰胺纤维在工业生产中广泛用于制造轴承、圆齿轮、凸轮、伞齿轮、各种滚子、滑轮、泵叶轮、风扇叶片、蜗轮、推进器、螺钉、螺母、垫片、高压密封圈、耐油密封垫片、耐油容器、外壳、软管、电缆护套、剪切机滑轮套、牛头刨床滑块、电磁分配阀座、冷陈设备、衬垫、轴承保持架、汽车和拖拉机上各种输油管、活塞、绳索、传动皮带, 日用品和包装薄膜等。



案例分析 3

塑料王——聚四氟乙烯

不粘锅之所以不粘食物, 是因为锅底涂上了一层特殊物质: “特富隆”, 其化学名叫聚四氟乙烯, 俗名叫塑料王。

聚四氟乙烯 (英文缩写为 Teflon 或 $[PTFE, F_4]$), 被美誉为“塑料王”, 中文商品名“铁氟龙”、“特氟隆” (teflon)、“特氟龙”、“特富隆”、“泰氟龙”等。它是由四氟乙烯经聚合而成的高分子化合物, 其结构简式为 $[-CF_2-CF_2-]_n$, 具有优良的化学稳定性、耐腐蚀性 (是当今世界上耐腐蚀性能最佳材料之一, 除熔融金属钠和液氟外, 能耐其他一切化学药品, 在王水中煮沸也不起变化, 广泛应用于各种需要抗酸碱和有机溶剂的)、密封性、高润滑不黏性、电绝缘性和良好的抗老化耐力、耐温优异 (能在 $-180 \sim 250^\circ\text{C}$ 的温度下长期工作)、无毒性等优良性能。

聚四氟乙烯编织盘根是一种良好的动密封材料, 是由膨体聚四氟乙烯带条编织而

成,具有低摩擦系数、耐磨、耐化学腐蚀、密封性良好、不水解、不变硬等优良性能。用于各种介质中工作的衬垫密封件和润滑材料以及在各种频率下使用的电绝缘件、电容器介质、导线绝缘、电器仪表绝缘等。聚四氟乙烯薄膜适用于作电容器介质、特种电缆的绝缘层、导线绝缘、电器仪表绝缘及密封衬垫,还可做不粘带、密封带、脱模。此外,生活中用的不粘锅的内衬也使用聚四氟乙烯制作的,就是利用了聚四氟乙烯耐高温,不粘的特点。



课前思考题

1. 查阅文献,谈谈有机化学在人们日常生活中的重要性。
2. 仔细观察你生活中都见过和使用过哪些有机化学品?
3. 谈谈你生活中的化学现象及与化学有关的生活小常识。
4. 根据你的化学常识,谈谈有机物与无机物的区别。

第一节 有机化合物和有机化学

一、有机化合物

在化学上通常把化合物分为两大类:一类是不含碳的化合物,例如,水(H_2O)、氨(NH_3)、硫酸(H_2SO_4)等,叫做无机化合物;另一类是含碳的化合物,例如,甲烷(CH_4)、乙烯(C_2H_4)、乙炔(C_2H_2)、苯(C_6H_6)等,叫做有机化合物。有机化合物就是含碳的化合物。研究有机化合物的化学叫做有机化学。生产有机化合物的工业叫做有机化学工业。

1. 有机化合物的发现

历史上,最初是把来源于无生命矿物的化合物叫做无机化合物;来源于有生命的动植物的化合物叫做有机化合物。由于这个历史原因,像一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO_2)、碳酸钠(Na_2CO_3)、碳酸钙(CaCO_3)等这些来源于无生命矿物的化合物,虽然含有碳,但是并不叫做有机化合物,而是叫做无机化合物。

最早的有机物大都是由动植物等有机体得到的物质,例如,糖、染料、酒和醋等。在我国古代,周朝已知道用胶,汉朝发明了造纸,这便是对有机物的初级认识即性质的应用,而不是结构与性质的了解。到了18世纪才出现了有机化合物纯物质的概念。例如,从葡萄汁中获得了酒石酸,从尿液中获得了尿素,从酸牛奶中取得了乳酸等。由于这些物质均为从有生命的物体中获得(同无机物,如矿石、金属相比)并且由于当时的条件所限制,不能用人工合成,“有机”这一词便由此而生。

随着科学的发展,更多的有机物被合成,“生活力”才彻底被否定,从此有机化学进入了合成的时代。

1828年,魏勒第一次人工合成了尿素;1845年,Kolbe合成了醋酸;1854年,Berthelot合成了油脂。



必备知识

2. 有机化合物的特点

众所周知，有机化合物和无机化合物之间并没有一个不可逾越的界限。实验早已证明，有机化合物可以由无机化合物合成得到。但是无论在结构上，还是在性质上，无机化合物和有机化合物有比较明显的差异。表现在性质上，有机化合物常常容易燃烧，而无机化合物则难以燃烧；有机化合物熔点较低，一般不超过 400°C ，无机化合物一般熔点较高，常常难以熔化；有机化合物常常难溶于水，易溶于有机溶剂，而无机化合物则常常相反；有机化合物的反应速率一般较低，常伴有副反应发生，而无机化合物的反应则大多能瞬间完成等。显然，这只是大致的情况，而所谓“例外”则是很多的。例如，有机化合物四氯化碳不但不燃烧，反而能灭火，是一种灭火剂；酒精和醋酸在水中甚至是无限溶解的等。

有机化合物在结构上的特点是普遍存在异构现象。这是由于碳原子和碳原子之间以及碳原子和其他原子之间能形成共价键，可以通过单键、双键、叁键连接成原子数目不同的开链状或环状化合物，即使化合物的组成相同，也可以由于分子中原子间相互连接的顺序和方式不同或在空间的排列不同而形成不同的化合物。正是由于碳原子的这种独有的性质，才使有机化合物数目巨大、种类繁多、异构现象普遍存在；才使这一种元素（碳）的化合物构成了一门化学“有机化学”的研究内容。而所有单质和碳以外的所有元素的化合物的总和才构成另一门化学“无机化学”的研究内容。

与无机化合物比较（无机化合物由离子键组成，硬度大，熔点高，水溶性大）。有机化合物具有以下 6 个方面的特点：

(1) 容易燃烧。 CO_2 和 H_2O 是主要燃烧产物。从生活中的防火知识进行演绎，得出大多数有机物易燃的结论，即碳碳键和碳氢键大都可以转变成碳氧键和氢氧键并且放出能量。

(2) 有机化合物的熔沸点低，很少超过 400°C 。很多典型的无机物是离子化合物，它们的结晶是由离子排列而成的，晶格能较大，若要破坏这个有规则的排列，则需要较多的能量，故熔点、沸点一般较高。而有机物多以共价键结合，它的结构单元往往是分子，其分子间的作用力较弱。因此，熔点、沸点一般较低。在实验室里便于测定，所以常用测定有机物的熔点来鉴定、鉴别有机物。

(3) 难溶于水，易溶于有机溶剂。从石油、食油、氯仿、苯的水溶性导出大多数有机物不溶于水的结论，即相似相溶。相似相溶，是物质溶解性能的经验规律，极性强的化合物易溶于极性强的溶剂中，极性弱或非极性化合物易溶于弱极性或非极性的溶剂中。

例如， NaCl 易溶于水中（有溶剂化作用）、油不溶于水中（分子间作用力小）、汽油溶于石蜡中（分子间作用力相差不大）、乙醇溶于水（有氢键的作用）等。

(4) 反应速度慢。无机反应一般都是离子反应，往往瞬间可完成。例如，卤离子和银离子相遇时即刻形成不溶解的卤化银沉淀。有机反应一般是非离子反应，速度较慢，但也

有例外,有机炸药的爆炸。为了加速有机反应常采用加热,加催化剂或用光照射等手段。

(5) 反应复杂,副产物多,反应物转化率和产物的选择性很少达到100%。有机反应常伴有付反应发生,有机物分子比较复杂,能起反应的部位比较多。因此反应时常产生复杂的混合物,使主要的反应产物大大降低。一个有机反应若能达到60%~70%的产率,就比较令人满意了。但科学研究中为了提取某种需要的物质,往往产率只有1%也认为是可行的。由于产物复杂,所以,有机物的分离技术是很重要的。

(6) 数量多,结构复杂。有机物至今已有2000多万种以上,而且还不断增加,每天,全世界被发现和被合成的有机物大约有1000种。构成有机物的元素不多,其主体C原子结合的很牢固,结合的方式也多种多样,存在多种异构体(碳链、位置、几何、旋光等异构)。



拓展知识

二、有机化学的发展

有机化学是研究有机化合物的组成、结构、性质及其变化规律的一门学科,是一门以实验为基础,理论与实验并重的学科。它是有机化学工业的基础。

20世纪以来,以煤焦油和石油为主要原料的有机化学工业获得快速发展,生产合成了许多染料、药物、橡胶、树脂等有机化合物。现今,人们的衣、食、住、行都离不开有机化合物;一些尖端科学和生命科学的发展离不开有机化学;经济建设和国防建设离不开有机化学工业。以有机化学为基础的石油、化工、医药、涂料、合成材料已成为我国国民经济的支柱产业;生物化工、功能材料等也将成为我国重点发展的工业。

随着近代科学技术的发展,波谱技术如红外光谱、核磁共振谱、紫外光谱和质谱应用于有机化合物分子结构的测定及超分子体系的研究中;一些新技术如光化学、催化化学、微波和超声波技术应用于有机反应中,更加速了有机化学工业的发展。

随着有机化学与各学科(如物理、数学、生物等)的相互渗透与交叉逐步形成一些新的学科,如金属有机化学、数学化学、生物有机化学、超分子化学等。这些新学科、新支柱产业将更好地推动有机化学工业的发展,更好地解决人们在能源、医学、材料、环境保护等方面所遇到的新问题。

综上所述,有机化学作为一门基础课程是许多有关学科的理论(或)技术基础。通过有机化学课程的学习,能比较系统和全面地了解有机化学的内容,认识有机化合物的结构与性质之间的关系,掌握有机化合物的基本知识和基础理论,为今后学习有关专业知识,进一步掌握新的科学技术打下必需的基础。

三、有机化学的研究任务

(1) 分离、提取自然界存在的各种有机物,测定、确定其结构、性质即天然产物的提取、分离、结构鉴定、开发与应用研究,如食品、药物等。

(2) 研究有机物的结构与性质间的关系,有机物的反应、变化经历的途径、影响反应的因素,揭示有机反应的规律,以便控制反应的有利发展方向。

(3) 由简单的有机物(石油、煤焦油)为原料,通过反应来合成自然界存在或不存在的有机物作为人们所需的物质。例如,维生素、药物、香料、染料、农药、塑料、合成纤维、合成橡胶等。

第二节 共价键的形成

有机化合物分子中各原子之间一般是以共价键连接起来的。对于共价键形成的理论解释,常用的有两种方法——价键理论和分子轨道理论。



拓展知识

一、价键理论(电子配对理论)

价键理论认为,共价键的形成是来自原子轨道的重叠,在重叠的轨道上有两个自旋相反的电子,这就是电子“配对”。轨道重叠得越多,共价键就越牢固。所以,形成共价键时,在两个原子核间距离(键长)一定的条件下,轨道总是尽可能地达到最大程度的重叠,这就是轨道最大重叠原理。

价键理论又称电子配对法,一个未成对电子一经配对成键,则不能再与其他未成对电子配对,这就是共价键的饱和性。由于成键原子轨道不都是球形对称的,例如, p 原子轨道,具有方向性,为使原子轨道最大程度的重叠,因此共价键也就具有了方向性。

如果不是从轨道,而是从与轨道相对应的电子云的观点来看,共价键的形成则是来自电子云的重叠。电子云重叠得越多,共价键就越牢固。所以,形成共价键时,在键长一定的条件下,电子云总是尽可能地达到最大程度的重叠,这就是电子云最大重叠原理。

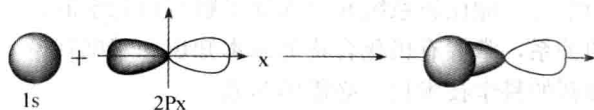
基本要点:

(1) 假定分子的原子具有未成对电子且自旋反平行时,就可偶合配对,每一对电子成为一个共价键。

(2) 共价键具有饱和性。

(3) 共价键具有方向性。电子云重叠越多,形成的键越强。

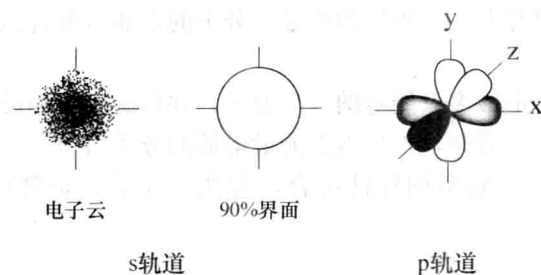
(4) 能量相近的原子轨道可进行杂化,组成能量相等的杂化轨道,这可使成键能力更强,体系能量降低,成键后可达到最稳定的分子状态。



二、分子轨道理论

1. 基本概念

A. 原子轨道:原子中电子的运动状态叫原子轨道。原子中的电子有 s 电子、 p 电子等,它们相应的运动状态为 s 轨道和 p 轨道。



B. 分子轨道：分子中电子的运动状态，由原子轨道的重叠而形成，共价键可用原子轨道的重叠形成的分子轨道来描述；用波函数 Ψ 表示。

分子轨道理论是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，通过薛定谔方程的解，可以求出描述分子的电子运动状态的波函数 Ψ ，实际求解波函数 Ψ 是很困难的，通常只能用近似方法，最常用的是原子轨道线性组合法得到，缩写 LCAO。即把分子轨道看成是所属原子轨道的线性组合。

以 H_2 分子为例。介绍求解结果所得的直观图形，来了解共价键形成的过程。

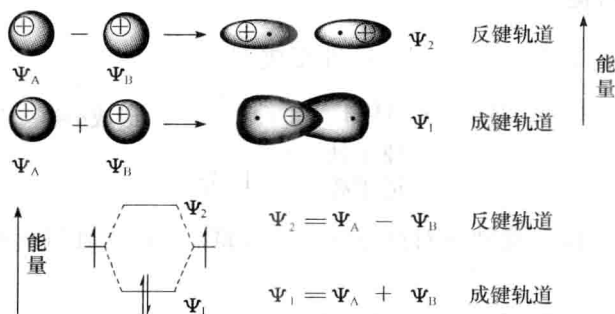
$$\Psi_1 = C_1 \Psi_A + C_2 \Psi_B \quad \Psi_2 = C_1 \Psi_A - C_2 \Psi_B$$

Ψ_1 、 Ψ_2 是 H_2 分子轨道。

Ψ_A 、 Ψ_B 是 H_A 、 H_B 原子的原子轨道。

C_1 、 C_2 是系数。

图示：



由图可见，两个电子从 $1s$ 轨道转入 H_2 分子的分子轨道 Ψ_1 时，体系的能量大大降低，这样成键轨道 Ψ_1 的能量低于 H 原子的 $1s$ 态电子的能量。相反，反键轨道 Ψ_2 的能量则高于 H 原子的 $1s$ 态电子的能量。所以氢原子形成氢分子时，一对自旋相反的电子进入能量低的成键轨道中，电子云主要集中于两个原子之间，从而使 H_2 分子处于稳定的状态，反键轨道恰好相反，电子云主要分布于两个原子核的外侧，有利于核的分离而不利于原子的结合。所以当电子进入反键轨道时，反键轨道的能量高于原子轨道，则体系不稳定， H_2 分子自动离解为两个 H 原子。

2. 分子轨道的基本要点

(1) 假设分子中每个电子运动是在整个分子中运动的。

(2) 每个分子轨道都有一个相应的能量, 分子的总能量就近似的等于各电子占据着的分子轨道能量的总和。

(3) 每一个分子轨道最多只能容纳 2 个电子, 并自旋方向相反。

(4) 电子填充分子轨道时, 首先占据能量最低的分子轨道。

(5) 分子轨道是原子轨道的线性组合, 有几个原子轨道就可组合成等同的分子轨道。

3. 组成分子轨道的三个原则

(1) 对称匹配的原则。组成分子轨道的原子轨道的符号 (即位相) 必须相同, 才能匹配组成分子轨道, 否则就不能组成分子轨道。

(2) 能量接近原则。成键的原子轨道的能量相近, 能量差越小越好, 这样才能够有效地组成分子轨道。

(3) 最大重叠原则。原子轨道重叠的部分要最大, 越大越好, 使所形成的键稳定。

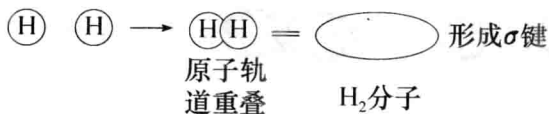
虽然分子轨道理论对共价键的描述更为确切, 但由于价键理论的定域描述比较直观, 易于理解, 因此在有机化学中使用较多的还是价键理论。只有在一些具有明显离域的体系中才用分子轨道理论。



必备知识

三、有机物中的共价键

(1) H 原子的电子构型: $1s^1$, H 和 H 形成 H_2 。



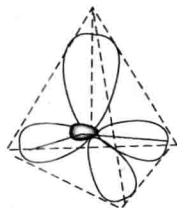
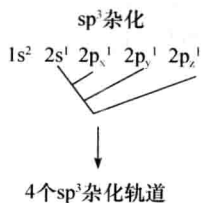
H-H 键的电子云围绕键轴成对称分布, 叫 σ 键。(p 轨道和 p 轨道之间也可形成 σ 键。)

(2) C 原子电子构型: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ 。

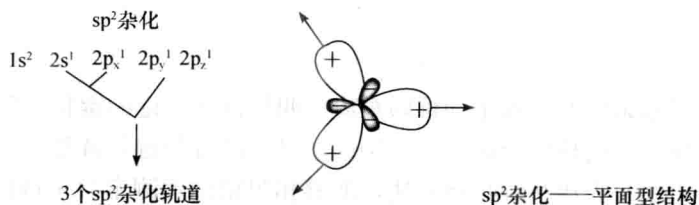
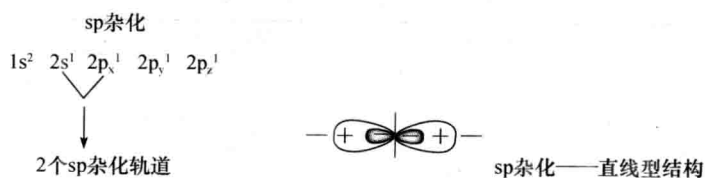
C 原子以杂化状态存在能量更低、更稳定: $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 。

有机化合物分子中原子和原子之间的杂化方式有 3 种。

1. sp^3 杂化

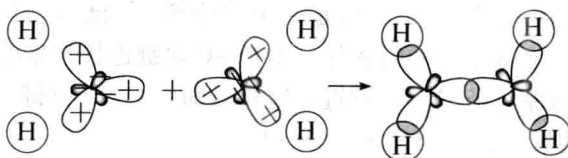


sp^3 杂化——正四面体

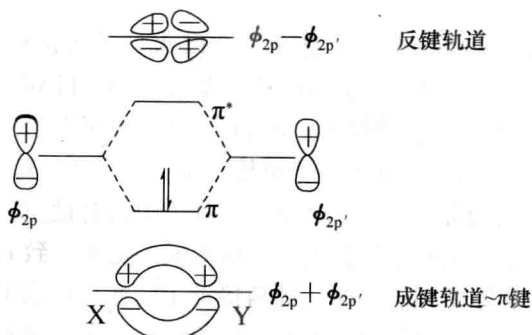
2. sp^2 杂化3. sp 杂化

(1) $H_2C=CH_2$ (乙烯), 其中C原子为 sp^2 杂化。

价键法:



分子轨道理论: π 键的形成

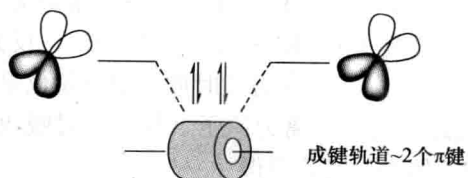


(2) $HC\equiv CH$ (乙炔), 其中C原子为 sp 杂化。

价键法:



分子轨道理论:



第三节 共价键的属性

一、键长

由共价键连接起来的两个原子的核间距离,叫做该共价键的键长。例如,实验测得氢分子中的两个氢原子的核间距离是 0.074nm , $\text{H}-\text{H}$ 键的键长就是 0.074nm 。X 射线衍射法、电子衍射法、光谱法等物理方法,能够相当精确地测定共价键的键长。表 1.1 给出一些共价键的键长。

表 1.1 一些共价键的键长

键的种类	键长/nm	键的种类	键长/nm
$\text{C}-\text{C}$	0.154	$\text{C}-\text{N}$	0.147
$\text{C}=\text{C}$	0.134	$\text{C}-\text{F}$	0.141
$\text{C}\equiv\text{C}$	0.120	$\text{C}-\text{Cl}$	0.177
$\text{C}-\text{H}$	0.109	$\text{C}-\text{Br}$	0.191
$\text{C}-\text{O}$	0.143	$\text{C}-\text{I}$	0.212

从表 1.1 中可以看出, $\text{C}=\text{C}$ 双键的键长比 $\text{C}-\text{C}$ 单键的短, $\text{C}\equiv\text{C}$ 三键的键长比 $\text{C}=\text{C}$ 双键的短。这是因为 $\text{C}-\text{C}$ 单键只是一个共价键 (σ 键), 而 $\text{C}=\text{C}$ 双键则是两个共价键 (σ 键和 π 键), 与 $\text{C}-\text{C}$ 单键相比, 由 $\text{C}=\text{C}$ 双键连接起来的两个 C 原子显然是结合得较强, 被拉得较紧, 所以距离较近, 键长较短; $\text{C}\equiv\text{C}$ 三键 (σ 键、 π 键和 π 键) 的键长比 $\text{C}=\text{C}$ 双键的短, 其原因是相同的。

二、键角

由于共价键有方向性, 所以出现了键角。今以水分子为例说明键角的涵义。 H_2O 分子有两个 $\text{O}-\text{H}$ 键, 这两个 $\text{O}-\text{H}$ 键键轴之间的夹角叫做 H_2O 分子的键角, 或 H_2O 分子中两个 $\text{O}-\text{H}$ 键的键角。实验测得, H_2O 分子的键角是 104.5° (图 1.1)。显然, 双原子分子没

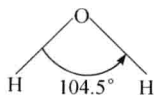


图 1.1 水分子的键角 有键角, 在 ≥ 3 个原子的分子中就有键角。

在有机化合物分子中, 碳原子与其他原子所形成的键角大致有以下几种情况: C 原子以四个单键分别与四个原子相连接时, 键角接近 109.5° ; C 原子以一个双键和两个单键分别与三个原子相连接时, 键角接近 120° ; C 原子以一个三键和一个单键或两个双键分别与两个原子相连接时, 键角是 180° 。

三、键能 (平均键能)

双原子分子的键能就是 1mol 双原子分子 (气态) 解离为原子 (气态) 时所吸收的能量。例如, 实验测得 25°C 时, 1mol H_2 分子 (气态) 解离为 H 原子时吸收的能量是 436.0kJ , $\text{H}-\text{H}$ 键的键能就是 $436.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (25°C)。反过来, 25°C 时, H 原子 (气态) 互相结合生成 1mol H_2 分子 (气态) 时放出的能量也是 436.0kJ 。

1mol 多原子分子 (气态) 完全解离为原子 (气态) 时吸收的能量等于多原子分子中所有共价键键能的总和。例如, 实验测得