

应用型本科高等院校“十二五”规划教材

有机化学

李发胜 李映苓 主编



科学出版社

内 容 简 介

本书为应用型本科高等院校“十二五”规划教材化学类核心课程教材,是在总结应用型本科院校有机化学的教学经验和教学成果基础上,根据医药学各专业教学基本要求编写而成的。

全书共 17 章,按照官能团主线,以各类有机化学的结构为切入点,阐明它们的性质和相互转变。章末附有知识拓展、小结、主要反应总结和习题。本书力求内容精炼、重点突出,增加应用性知识,并紧密结合和突出有机化学与生物科学的联系。

本书可作为高等医学院校基础医学、临床、口腔、药学、检验、预防、护理、中医、中药学、制药、生物、环境等专业的教材,也可供相关专业的教师和学生参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/李发胜,李映苓主编. —北京:科学出版社,2012.6

应用型本科高等院校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-03-035023-7

I. ①有… II. ①李… ②李… III. ①有机化学-高等院校-教材
IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 133216 号

责任编辑:陈雅娴 杨向萍 韩 赞 / 责任校对:陈燕凤

责任印制:闫 磊 / 封面设计:迷底书装

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>

铭浩彩色印装有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012 年 6 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2012 年 6 月第一次印刷 印张:19 1/2

字数:493 000

定价:45.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《有机化学》编委会

主 编 李发胜 李映苓

副主编 江 波 朱松磊 徐 红 郭晏华

编 委 (按姓氏拼音排序)

耿明江 新乡医学院

郭晏华 辽宁中医药大学

郭蕴苹 昆明医学院

江 波 遵义医学院

李发胜 大连医科大学

李映苓 昆明医学院海源学院

孙艳涛 辽宁中医药大学

卫星星 长治医学院

徐 红 贵阳医学院

燕小梅 大连医科大学

周兆平 大连医科大学

朱松磊 徐州医学院

前 言

有机化学是化学科学中极为重要的一个分支,也是一门与生命科学紧密相关的重要基础课。教材是完成教学工作的知识载体,也是众多优秀老师教学经验的总结。编写一本适合于应用型本科医学院校使用的有机化学教材一直是广大师生的长久期待。在科学出版社的筹划与支持下,大连医科大学、昆明医学院海源学院、遵义医学院、徐州医学院、贵阳医学院、辽宁中医药大学、昆明医学院、长治医学院、新乡医学院九所院校共同编写了这本《有机化学》教材,为探索应用型本科院校有机化学教学改革作出了有益的尝试。

本书突出有机化学的基本理论和基础知识,力求内容精炼、重点突出,增加应用性知识,特别是近年来有机化学的最新成果和发展趋势,并紧密结合和突出有机化学与生物科学的联系。在内容叙述上先易后难、由浅入深、通俗易懂、言简意赅,以利于学生学、教师教,使学生在尽可能短的时间内掌握所学的课程内容。

本书以有机官能团为主线,以各类有机化学的结构为切入点,阐明它们的性质和相互转变。全书分为17章,前11章主要介绍有机化学的基本概念、基础知识和基本理论,12~15章重点介绍与生命物质基础相关的杂环化合物、糖、脂类、氨基酸、蛋白质、核酸等生物分子,16~17章简要介绍医用高分子材料和有机波谱学知识。为方便学生学习,每章还有知识拓展、小结和主要反应总结,有助于拓宽学生的知识视野和学习。

参加本书编写的有大连医科大学李发胜(第1、15章)、昆明医学院海源学院李映苓(第2、3章)、徐州医学院朱松磊(第4、16章)、辽宁中医药大学郭晏华(第5章)、大连医科大学周兆平(第6、17章)、新乡医学院耿明江(第7章)、大连医科大学燕小梅(第8章)、昆明医学院郭蕴苹(第9、14章)、长治医学院卫星星(第10章)、遵义医学院江波(第11章)、辽宁中医药大学孙艳涛(第12章)、贵阳医学院徐红(第13章)。李发胜教授和李映苓教授负责全书的统稿。

在本书编写过程中得到了大连医科大学、昆明医学院海源学院和科学出版社等单位的大力支持,特别是承蒙大连医科大学李明阳教授指导和审定,在此一并表示衷心的感谢!

限于编者水平,书中难免存在疏漏和错误,敬请读者不吝赐教。

编 者

2012年2月

目 录

前言

第 1 章 绪论 1

1.1 有机化合物和有机化学..... 1

1.2 有机化学与生命科学的关系..... 2

1.3 有机化合物的结构和特征..... 2

1.3.1 路易斯共价键理论 3

1.3.2 价键理论..... 3

1.3.3 杂化轨道理论 3

1.3.4 分子轨道理论 5

1.3.5 共振论 6

1.3.6 共价键的性质 6

1.3.7 分子间作用力 8

1.3.8 有机化合物的特征 9

1.4 有机化学反应的基本类型..... 9

1.5 有机化学中的酸碱概念 10

1.5.1 酸碱质子理论 10

1.5.2 酸碱电子理论 10

1.6 有机化合物的分类和构造式的表示方法 11

1.6.1 有机化合物的分类..... 11

1.6.2 有机化合物构造式的表示方法 12

1.7 研究有机化合物结构的步骤与方法 13

知识拓展..... 14

小结..... 15

习题..... 15

第 2 章 烷烃和环烷烃..... 16

2.1 烷烃 16

2.1.1 烷烃的结构 16

2.1.2 烷烃的异构现象 17

2.1.3 烷烃的命名 19

2.1.4 烷烃的物理性质 22

2.1.5 烷烃的化学性质 23

2.2 环烷烃 26

2.2.1 环烷烃的分类和命名 26

2.2.2 小环烷烃的结构与不稳定性 ... 27

2.2.3 环戊烷的构象 28

2.2.4 环己烷的构象 28

2.2.5 环烷烃的物理性质 30

2.2.6 环烷烃的化学性质 31

知识拓展..... 32

小结..... 32

习题..... 33

第 3 章 烯烃和炔烃..... 35

3.1 烯烃 35

3.1.1 烯烃的结构和异构 35

3.1.2 烯烃的命名 36

3.1.3 烯烃的物理性质 38

3.1.4 烯烃的化学性质 39

3.1.5 亲电加成反应机理 43

3.2 炔烃 46

3.2.1 炔烃的结构和异构 46

3.2.2 炔烃的命名 47

3.2.3 炔烃的物理性质 47

3.2.4 炔烃的化学性质 48

3.3 二烯烃 50

3.3.1 二烯烃的分类和命名 50

3.3.2 共轭二烯烃 51

3.3.3 共轭二烯烃的化学性质 53

知识拓展..... 55

小结..... 55

习题..... 57

第 4 章 芳香烃..... 59

4.1 苯的结构 59

4.1.1 苯的凯库勒结构式 59

4.1.2 苯分子结构的现代解释 59

4.2 芳香烃的分类和命名 60

4.2.1 芳香烃的分类 60

4.2.2 芳香烃的命名 61

4.3 单环芳香烃的物理性质	62	第6章 卤代烃	88
4.4 单环芳香烃的化学性质	63	6.1 卤代烃的分类和命名	88
4.4.1 苯环的亲电取代反应	63	6.1.1 卤代烃的分类	88
4.4.2 烷基苯侧链上的反应	65	6.1.2 卤代烃的命名	88
4.4.3 加成反应	65	6.2 卤代烃的物理性质	89
4.5 苯环亲电取代反应的定位效应	66	6.3 卤代烃的化学性质	90
4.5.1 定位效应	66	6.3.1 卤代烷的亲核取代反应及其反应机理	90
4.5.2 定位效应的应用	66	6.3.2 卤代烷的消除反应	93
4.5.3 定位效应的解释	67	6.3.3 不饱和卤代烃的取代反应	95
4.6 稠环芳香烃	68	6.3.4 卤代烃与金属反应	96
4.6.1 萘	68	6.4 重要的卤代烃	96
4.6.2 蒽和菲	70	知识拓展	97
4.6.3 致癌芳香烃	70	小结	97
4.7 非苯型芳香烃	71	习题	98
4.7.1 芳香性和休克尔规则	71	第7章 醇、酚、醚	100
4.7.2 非苯型芳香性化合物	71	7.1 醇	100
知识拓展	72	7.1.1 醇的结构、分类和命名	100
小结	73	7.1.2 醇的物理性质	102
习题	74	7.1.3 醇的化学性质	102
第5章 对映异构	75	7.1.4 重要的醇	106
5.1 物质的旋光性	75	7.2 酚	107
5.1.1 偏振光和旋光性	75	7.2.1 酚的结构、分类和命名	107
5.1.2 旋光度与比旋光度	76	7.2.2 酚的物理性质	108
5.2 手性和对称性	77	7.2.3 酚的化学性质	109
5.2.1 对映异构和手性分子	77	7.2.4 重要的酚	112
5.2.2 分子的对称性和对映异构	78	7.3 醚	112
5.3 对映体的表示方法	79	7.3.1 醚的结构、分类和命名	112
5.4 对映体构型的标记	80	7.3.2 醚的物理性质	113
5.4.1 D/L 构型标记法	80	7.3.3 醚的化学性质	113
5.4.2 R/S 构型标记法	81	7.3.4 重要的醚	114
5.5 具有手性碳原子的分子	82	7.4 硫醇和硫醚	115
5.5.1 具有一个手性碳原子的对映异构体	82	7.4.1 硫醇	115
5.5.2 具有两个手性碳原子化合物的对映体	82	7.4.2 硫醚	116
5.6 对映异构与生物活性	84	知识拓展	117
知识拓展	84	小结	118
小结	85	习题	119
习题	85	第8章 醛、酮、醌	121
		8.1 醛、酮	121
		8.1.1 醛和酮的结构	121

8.1.2 醛和酮的分类和命名	121	10.6.1 尿素	165
8.1.3 醛和酮的物理性质	123	10.6.2 胍	166
8.1.4 醛和酮的化学性质	124	10.6.3 丙二酰脲	166
8.1.5 重要的醛和酮	134	知识拓展	167
8.2 醌	135	小结	168
8.2.1 醌的结构和命名	135	习题	169
8.2.2 醌的化学性质	136	第 11 章 含氮、磷的有机化合物	172
8.2.3 重要的醌	137	11.1 胺	172
知识拓展	137	11.1.1 胺的结构、分类和命名	172
小结	138	11.1.2 胺的物理性质	174
习题	139	11.1.3 胺的化学性质	175
第 9 章 羧酸和取代羧酸	141	11.1.4 重要的胺类化合物	179
9.1 羧酸	141	11.2 重氮化合物和偶氮化合物	180
9.1.1 羧酸的结构、分类和命名	141	11.2.1 结构	180
9.1.2 羧酸的物理性质	143	11.2.2 重氮盐的性质	180
9.1.3 羧酸的化学性质	143	11.3 生物碱	182
9.1.4 重要的羧酸	147	11.3.1 生物碱的概念及分类	182
9.2 取代羧酸	147	11.3.2 生物碱的性质	182
9.2.1 羟基酸	147	11.3.3 重要的生物碱	182
9.2.2 酮酸	150	11.4 含磷有机化合物	184
知识拓展	151	11.4.1 含磷有机化合物的结构和命名	184
小结	151	11.4.2 有机磷农药	185
习题	152	知识拓展	185
第 10 章 羧酸衍生物	154	小结	186
10.1 羧酸衍生物的结构和命名	154	习题	187
10.1.1 羧酸衍生物的结构	154	第 12 章 杂环化合物	189
10.1.2 羧酸衍生物的命名	154	12.1 杂环化合物的分类和命名	189
10.2 羧酸衍生物的物理性质	157	12.1.1 杂环化合物的分类	189
10.3 羧酸衍生物的化学性质	157	12.1.2 杂环化合物的命名	190
10.3.1 酰基亲核取代反应	157	12.2 五元杂环化合物	191
10.3.2 还原反应	160	12.2.1 呋喃、噻吩和吡咯的结构	191
10.3.3 酯缩合反应	161	12.2.2 呋喃、噻吩和吡咯的性质	191
10.3.4 酰胺的特性	162	12.2.3 重要的五元杂环化合物及其衍生物	192
10.4 β -二羰基化合物	162	12.3 六元杂环化合物	194
10.4.1 乙酰乙酸乙酯酮式-烯醇式互变异构	163	12.3.1 吡啶的结构	194
10.4.2 乙酰乙酸乙酯合成法	163	12.3.2 吡啶的性质	195
10.4.3 丙二酸二乙酯合成法	164	12.3.3 重要的六元杂环化合物及其衍生物	196
10.5 重要的羧酸衍生物	164		
10.6 碳酸衍生物	165		

12.4 稠杂环化合物	197	14.4.2 单萜类化合物	228
12.4.1 喹啉及异喹啉	197	14.4.3 倍半萜类化合物	230
12.4.2 嘌呤	197	14.4.4 二萜类化合物	230
知识拓展	198	14.4.5 三萜类化合物	231
小结	199	14.4.6 四萜类化合物	231
习题	200	知识拓展	231
第 13 章 糖类	201	小结	232
13.1 单糖	201	习题	232
13.1.1 单糖的分类、开链结构和 构型	201	第 15 章 氨基酸、肽、蛋白质、酶和 核酸	234
13.1.2 单糖的变旋光现象和环状 结构	203	15.1 氨基酸	234
13.1.3 单糖的物理性质	206	15.1.1 氨基酸的结构、分类和 命名	234
13.1.4 单糖的化学性质	206	15.1.2 氨基酸的性质	237
13.1.5 重要的单糖及其衍生物	209	15.2 肽	239
13.2 双糖	210	15.2.1 肽的结构和命名	239
13.3 多糖	212	15.2.2 肽链结构的测定	241
13.3.1 淀粉	212	15.2.3 生物活性肽	242
13.3.2 糖原	213	15.3 蛋白质	244
13.3.3 纤维素	214	15.3.1 蛋白质的元素组成和分类	244
13.3.4 右旋糖酐	214	15.3.2 蛋白质的结构	244
13.3.5 透明质酸	215	15.3.3 蛋白质的性质	246
13.3.6 肝素	215	15.4 酶的化学	248
知识拓展	215	15.4.1 酶的概念	248
小结	216	15.4.2 酶的分类和命名	248
习题	217	15.5 核酸	249
第 14 章 脂类和萜类化合物	219	15.5.1 核酸的化学组成	250
14.1 油脂和蜡	219	15.5.2 核酸的分子结构	252
14.1.1 油脂的组成、结构和命名	219	15.5.3 核酸的理化性质	255
14.1.2 油脂的物理性质	220	知识拓展	256
14.1.3 油脂的化学性质	221	小结	256
14.1.4 蜡	222	习题	257
14.2 磷脂	222	第 16 章 生物医用高分子材料	259
14.2.1 甘油磷脂	222	16.1 生物医用高分子材料概述	259
14.2.2 鞘磷脂	224	16.1.1 高分子化合物的组成和 结构	259
14.3 甾族化合物	224	16.1.2 高分子化合物的分类和 命名	260
14.3.1 甾族化合物的结构	224	16.1.3 高分子化合物的合成方法	261
14.3.2 重要的甾族化合物	225	16.2 生物医用高分子化合物的	
14.4 萜类化合物	228		
14.4.1 萜类化合物的结构和分类	228		

性质	262	17.2.1 紫外光谱的基本原理	275
16.2.1 高分子化合物的物理性质 ...	263	17.2.2 紫外光谱解析	276
16.2.2 高分子化合物的化学性质 ...	263	17.3 红外光谱	277
16.2.3 医用高分子化合物的生物 相容性	264	17.3.1 红外光谱的基本原理	277
16.3 生物医用高分子材料在医药学 上的应用	266	17.3.2 基团的特征吸收频率与 指纹区	278
16.3.1 生物医用高分子材料的条件 要求	266	17.3.3 红外光谱图解析	279
16.3.2 生物医用高分子材料在医学上 的应用	266	17.4 核磁共振谱	280
16.3.3 生物医用高分子材料在药学上 的应用	270	17.4.1 核磁共振氢谱的基本原理 ...	281
知识拓展	272	17.4.2 化学位移	282
小结	272	17.4.3 自旋偶合与自旋裂分	283
习题	273	17.4.4 ^1H NMR 谱图解析	285
第 17 章 有机波谱学基础	274	17.5 质谱	286
17.1 吸收光谱概述	274	知识拓展	287
17.2 紫外光谱	275	小结	287
		习题	288
		主要参考文献	290
		中英文对照索引	291

第 1 章 绪 论

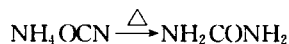
本章重点阐述有机化合物分子中共价键的本质、碳原子的三种杂化方式、共价键的极性、分子间作用力及路易斯酸碱理论；其次介绍有机化合物的分类、主要官能团和有机反应的类型；简要说明有机化学的发展历程及研究有机化合物结构的步骤和方法，为后续章节的学习奠定基础。

1.1 有机化合物和有机化学

从组成上看，有机化合物(organic compound)是指除 CO、CO₂ 和简单碳酸盐之外的所有含碳化合物。除含有碳元素外，绝大多数还含有氢元素，而且许多有机化合物中还含有氧、氮、硫、磷和卤素等其他元素，所以也常把有机化合物称为碳氢化合物及其衍生物(compound of hydrocarbon and its derivatives)。而有机化学(organic chemistry)就是研究有机化合物的化学，是研究有机化合物的结构、性质及其反应的一门科学。

有机化合物广泛存在于自然界中。人类很早就知道，如何从动植物中提取加工得到一些有用物质，如糖、酒、醋、香料、染料和药物等。据我国《周礼》记载，当时已设专司管理染色、酿酒和制醋等工艺；我国在汉代就发明了造纸术，在《神农本草经》中记载几百种重要的药物，其中大部分是植物。18 世纪以来，人们已经分离提取得到一系列较纯的化合物，如乙二酸、酒石酸、柠檬酸、乳酸、苹果酸、尿素和吗啡等。由于这些物质都是从有生命的动植物体中获得，并且因当时条件所限，不能人工合成，因此，早期化学家把这类物质称为有机化合物。1806 年，瑞典化学家贝采利乌斯(J. J. Berzelius)首先提出了“有机化学”这一名词，以区别于其他矿物质的化学——“无机化学”。他认为有机化合物只能在生物体内通过神秘莫测的“生命力”作用才能产生，在实验室内不能由无机化合物合成。

1928 年，28 岁的德国化学家维勒(Wöhler)在加热无机化合物氰酸铵时得到了有机化合物尿素：



维勒的实验结果给“生命力”学说带来第一次强大的冲击，突破了无机化合物与有机化合物之间的严格界限。此后，更多的有机化合物相继合成出来。例如，1845 年，德国化学家科尔柏(H. Kolbe)合成了乙酸；1854 年，法国化学家贝特洛(M. Berthelot)合成了油脂；1856 年，英国化学家佩金(W. H. Perkin)合成了苯胺紫。人们逐渐摒弃了“生命力”学说，有机化学进入了人工合成时代，并得到迅速的发展。如今，许多结构复杂的生物大分子(如蛋白质、核酸、激素和多糖等)也都成功地合成出来。“有机”这一名词已不再反映其原有的涵义，只是由于历史和习惯的缘故才沿用至今。

19 世纪中期，德国化学家凯库勒(A. Kekulé)、英国化学家库珀(A. S. Couper)和俄国化学家布特列洛夫(A. M. Butlerov)分别提出有机化合物的结构学说，极大地推动了有机化学的发展。1874 年，荷兰化学家范特霍夫(J. H. van't Hoff)和法国化学家勒贝尔(J. A. Lebel)同时提出了碳的四面体学说，建立了分子的立体概念，从而开创了以立体观点来研究有机化合物的立体化学。

20 世纪 30 年代,量子力学原理和方法引入到有机化学后,阐明了化学键的微观本质,进而形成了价键理论和分子轨道理论等。20 世纪 60 年代,合成维生素 B₁₂ 过程中分子轨道守恒原理的发现,使人们对有机化学反应过程有了比较深入的认识。

随着近代科学技术的发展,应用现代物理实验技术(如红外光谱、核磁共振谱、紫外光谱、质谱、色谱和 X 射线衍射等)测定有机化合物的精细结构,加速了有机化合物的研究。一些新的实验技术,如光化学技术、催化化学技术、微波技术和超声波技术等应用到有机化学反应中,提高了反应的转化速率和产物的选择性。

20 世纪 70 年代,美国化学家科里(E. J. Corey)提出逆合成分析理论,基于此,他合成了许多结构非常复杂且具有生理活性的有机化合物,这种理论成为现代有机合成设计思想的基石。

有机化学经历了 200 多年的发展,已由实验性科学发展成为实验、理论并重的学科,并形成了有机合成化学、天然有机化学、生物有机化学、金属与元素有机化学、物理有机化学以及有机物分离分析等分支学科。同时,有机化学与生物学、物理、材料等多种学科的交叉、融合、协同促进,新型交叉学科不断诞生,如绿色化学、化学生物学、化学基因组学、蛋白质组学、化学糖生物学和化学遗传学等。有机化学在当今社会将发挥越来越重要的作用。

1.2 有机化学与生命科学的关系

随着生命科学的发展,特别是近年来分子生物学、分子医学、遗传组学、蛋白组学、代谢组学、糖生物学等学科的相继出现,生命科学的发展进入了分子水平,而化学的宗旨是在分子、原子水平上认识和改造物质世界,所以生命科学与化学学科的关系极为密切。组成生命体的物质除水分子和无机离子外,其他物质几乎都是有机化合物,生物体内所发生的化学反应大多数属于有机化学反应。这些化学物质在生物体内进行一系列复杂的变化,完全遵循化学反应的普遍规律,以维系机体的生命活动。尽管生命是一个极为复杂的过程,但其物质基础和生命活动都离不开化学分子和化学反应。化学在生命中的作用,正如 1959 年诺贝尔(Nobel)生理学或医学奖获得者美国生物化学家科恩伯格(A. Kornberg)所认为:“人类的形态和行为都是由一系列各负其责的化学反应来决定的”,“把生命理解成化学”。因此,有机化学是生命科学不可缺少的化学基础。人们只有掌握并应用有机化学的理论和方法,才能认识到蛋白质、核酸、酶和多糖等生命大分子的结构和功能,为探索生命的奥妙奠定基础,促进生命科学的发展;同时,生命科学也充实和丰富了有机化学的内容,在大分子和超分子水平上,有机化学与生命科学将在更广阔范围和更深层次上相互渗透、全面互补。有机化学与生命科学的密切结合,是现代科学发展的需要和必然结果。

1.3 有机化合物的结构和特征

有机化合物的结构是指分子的组成、分子中各原子相互结合的顺序和方式、价键结构、分子中电子的分布状态、三维结构和分子中原子或基团之间相互影响等。有机化合物的结构决定了化合物的性质,而有机化合物的性质又将反映其结构特征。有机化合物结构的研究中首先涉及的就是原子间相互结合的化学键。

有机化合物都含有碳元素,碳原子处于元素周期表中第二周期ⅣA 族,基态碳原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^2$,其外层有 4 个电子。当碳原子与其他原子(包括碳原子)形成化合物

时,它不易失去或获得价电子,而总是通过共享电子,即以共价键(covalent bond)形成稳定的电子构型。对于共价键的解释,主要有路易斯共价键理论、价键理论、杂化轨道理论、分子轨道理论和共振论等。

1.3.1 路易斯共价键理论

1916年,美国物理化学家路易斯(C. N. Lewis)提出了经典共价键理论:分子中的每个原子都有达到稳定的稀有气体结构的倾向。在非金属原子组成的分子中,原子达到稀有气体稳定结构不是通过电子的得失,而是通过共享一对或几对电子来实现的。这种由共享电子对所形成的化学键称为共价键。稀有气体除氦仅有两个价电子外,其他的价电子层均为八个价电子,所以路易斯共价键理论又称为八隅律(octet rule)。

1.3.2 价键理论

路易斯共价键理论揭示了共价键与离子键的区别,但未能说明共价键是如何形成的。随着量子力学在化学中的应用,化学家建立了价键理论,其基本要点为:当两个原子接近时,自旋方向相反的未成对电子相互配对,原子轨道重叠,核间电子出现的概率密度增大,使系统能量降低,形成稳定的共价键;每个原子形成共价键的数目取决于单电子数目,即一个原子含有几个未成对电子,通常就能与其他原子的几个自旋方向相反的未成对电子配对形成共价键,这就是共价键的饱和性;形成共价键的原子轨道重叠越多,两核间电子出现的概率密度就越大,形成的共价键就越牢固,因此在可能情况下,共价键的形成将沿着原子轨道最大重叠的方向进行,这就是共价键的方向性。

有机化合物中的共价键类型主要有 σ 键(σ bond)和 π 键(π bond)两种。由两个成键原子轨道沿着轨道的键轴方向重叠所形成的共价键称为 σ 键,其电子云呈圆柱形对称分布于键轴周围,轨道的重叠程度最大,成键的两个原子可以沿键轴自由旋转。由两个p轨道从侧面相互平行重叠形成的共价键称为 π 键,其电子云分布在键轴的参考平面(节面)的上方及下方,在节面上电子云密度几乎为零,此种轨道重叠程度最小。 π 键不能自由旋转,也不如 σ 键牢固。有机化合物分子中的单键都是 σ 键。

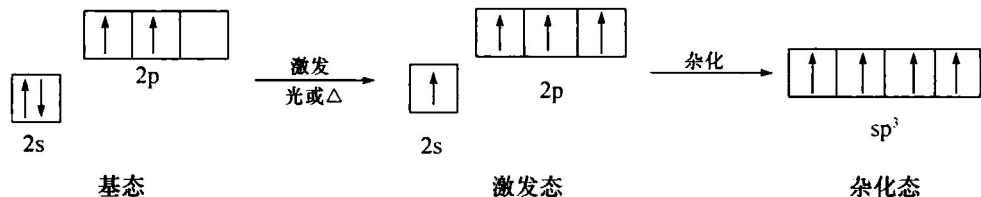
1.3.3 杂化轨道理论

价键理论比较简明地阐明了共价键的形成过程和本质,并成功地解释了共价键的方向性和饱和性等特点,但在解释分子的空间结构方面遇到了困难。为了解释多原子分子的空间结构,1931年,美国化学家鲍林(L. G. Pauling)在价键理论的基础上,提出了杂化轨道理论,其基本要点如下:原子在形成分子时,由于原子间相互影响,同一原子中参与成键的不同类型、能量相近的原子轨道进行重新组合,形成能量、形状和空间取向与原来轨道不同的新的原子轨道,这个过程称为原子轨道的杂化(hybridization),所形成的新的原子轨道称为杂化轨道(hybrid orbital)。杂化轨道的数目等于参与杂化的原子轨道的数目,杂化轨道的成键能力比未杂化的原子轨道的成键能力强,形成的化学键的键能大,杂化轨道的空间构型取决于中心原子的杂化类型。碳原子的杂化方式主要有 sp^3 、 sp^2 、 sp 三种。

1. sp^3 杂化轨道

碳原子在基态时的外层电子构型为 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$,在形成共价键时,2s轨道上的1个电子激

发到 $2p_z$ 空轨道上, 形成 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ (激发态), 然后 1 个 $2s$ 和 3 个 $2p$ 轨道进行杂化, 形成 4 个完全相同的 sp^3 杂化轨道。



sp^3 杂化轨道的形状类似葫芦形, 一头大、一头小[图 1-1(a)]。四个 sp^3 杂化轨道对称地排在碳原子的周围, 它们的对称轴在空间的取向相当于从正四面体的中心伸向四个顶点的方向, 形成正四面体的空间构型, 杂化轨道对称轴间的夹角为 109.5° [图 1-1(b)]。这样 sp^3 杂化轨道之间的相互斥力最小, 能量最低, 体系最稳定。

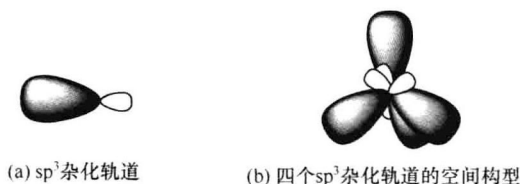
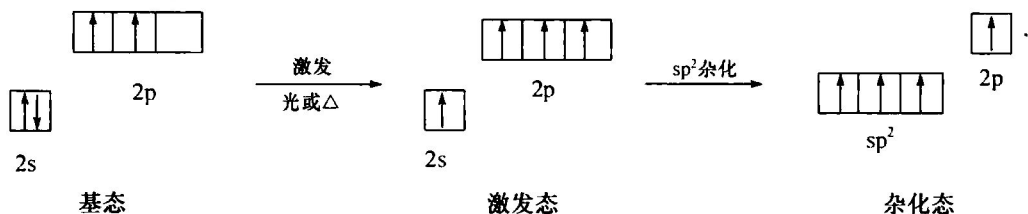


图 1-1 碳原子的 sp^3 杂化

2. sp^2 杂化轨道

如果碳原子激发态中的 1 个 $2s$ 轨道与 2 个 $2p$ 轨道进行杂化, 形成 3 个完全相同的 sp^2 杂化轨道, 还剩 1 个 p 轨道未参与杂化。



sp^2 杂化轨道的形状也类似葫芦形, 一头大、一头小, 但比 sp^3 略短一些。3 个 sp^2 杂化轨道的对称轴在同一平面上, 构成三角形的平面构型, 杂化轨道对称轴间的夹角为 120° [图 1-2(a)]。碳原子上余下 1 个未参与杂化的 $2p$ 轨道, 它的对称轴垂直于 sp^2 杂化轨道的平面[图 1-2(b)]。

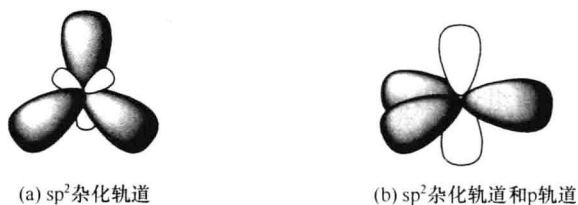
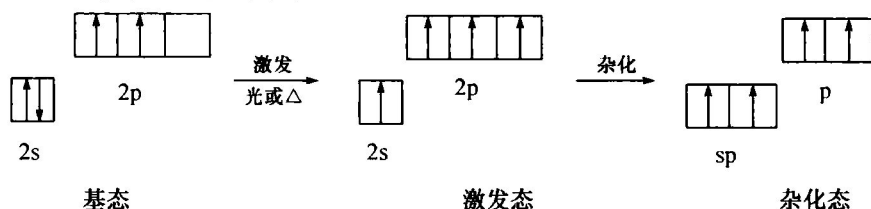


图 1-2 碳原子的 sp^2 杂化

3. sp 杂化轨道

如果碳原子激发态中的 1 个 $2s$ 轨道与 1 个 $2p$ 轨道进行杂化, 形成 2 个完全相同的 sp 杂

化轨道,还剩2个p轨道未参与杂化。



sp 杂化轨道的形状也类似葫芦形,但比 sp^2 还要短一些。2 个 sp 杂化轨道呈直线形构型,杂化轨道对称轴间的夹角为 180° [图 1-3(a)]。余下 2 个未参与杂化的 2p 轨道与 sp 杂化轨道相互垂直[图 1-3(b)]。

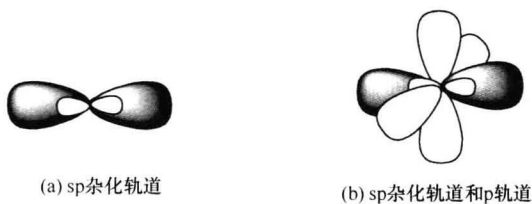


图 1-3 碳原子的 sp 杂化

1.3.4 分子轨道理论

价键理论形象、直观、易理解,是从定域(成键的电子只局限于成键两原子之间)的观点出发,说明了共价键的形成和分子空间构型等问题,但没有把分子看成是一个整体,因此,该理论具有一定的局限性。而分子轨道理论是以离域(成键的电子分布在整个分子中)的观点为基础,对分子的描述更准确,并逐渐在有机化学理论中占据主导地位。分子轨道理论的基本要点如下:

(1) 成键的电子在分子中空间的运动状态称为分子轨道(molecular orbital),可用波函数 Ψ 来描述。分子轨道是由组成分子的原子轨道线性组合而成。形成的分子轨道数与参与成键原子轨道数相等。例如,两个原子轨道线性组合得到两个分子轨道,一个是成键分子轨道,其能量比两个原子轨道中能量较低的轨道还低,较稳定;另一个是反键分子轨道,其能量比两个原子轨道中能量较高的轨道还要高,不稳定(图 1-4)。

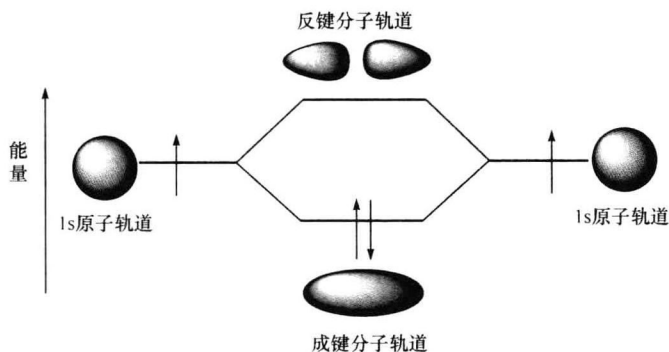


图 1-4 氢分子轨道示意图

(2) 为了有效地组合成分子轨道,参与组合的原子轨道还必须满足以下三条原则:①对称性匹配原则,成键的两个原子轨道,必须是位相相同的部分相互重叠才能形成稳定的分子轨道;②能量相近原则,只有能量相近的两个对称性匹配的原子轨道才能有效地组合成分子轨道。

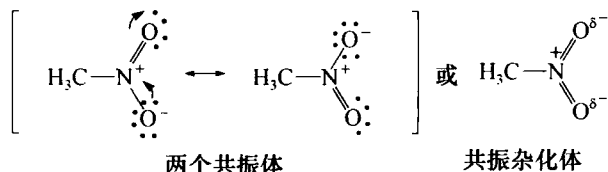
道,而且原子轨道的能量越接近,组合成的分子轨道越有效;③轨道最大重叠原则,能量相近、对称性匹配的两个原子轨道线性组合成分子轨道时,应尽可能使原子轨道重叠程度最大,以使成键分子轨道的能量尽可能降低,形成的化学键越稳定。

(3) 电子在分子轨道中的排布,同样遵循能量最低原理、泡利不相容原理和洪德规则。

1.3.5 共振论

为了解决经典结构式表达复杂的电子离域体系的矛盾,鲍林在价键理论的基础上提出了共振论(resonance theory)。其基本要点是:电子离域体系的分子、离子或自由基不能用一个经典结构式(Lewis 式)表示清楚,而需用几个可能的原子核位置不变、只是电子位置变化的 Lewis 式来表示,这些 Lewis 结构式称为共振式或共振极限式。实际上分子、离子或自由基是共振式的共振杂化体(resonance hybride)。共振杂化体表达了成键的电子离域于整个分子、离子或自由基中,因此,能比较全面地解释化合物的性质。

例如,硝基甲烷的结构可以用下列两个共振式或共振杂化体表示。



双箭头“ $\longleftrightarrow$ ”是共振符号,连接共振式,表示共振式的共振或叠加,合起来表示共振杂化体。弯箭头“ $\nearrow$ ”表示电子对转移。

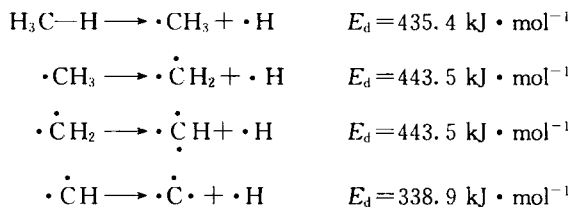
一般情况下,能级相等或近似的共振式越多,电子离域程度越大,这个体系的热力学能越低,越稳定。每个共振式对共振杂化体的贡献不是均等的,越稳定的共振式其贡献越大,相同的共振式对共振杂化体的贡献相等。

1.3.6 共价键的性质

能表征共价键性质的键参数主要有键能、键长、键角和键的极性。

1. 键能

键能(bond energy)是原子形成共价键时所放出的能量。共价键断裂成原子所吸收的能量,称为解离能。对于双原子分子来说,键能就等于其解离能。而对于多原子分子来说,即使具有相同的共价键,其解离能也不相同,但差别不大,可用各键解离能的平均值作为该键的键能。例如,甲烷分子中的四个 C—H 键各步的解离能为



C—H 键的键能为 $\frac{(435.4 + 443.5 + 443.5 + 338.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{4} = 415.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。键能是衡

量共价键强度的重要参数,一般来说,键能越大,键的稳定性越好,由该键组成的分子越稳定。

2. 键长

键长(bond length)是指分子中两个成键原子核间的平衡距离,键长的单位常用 pm 或 nm 表示。键长可通过 X 射线衍射法、电子衍射法等物理方法测定。

不同的共价键具有不同的键长,即使相同的共价键,由于成键原子受到整个分子中各部分的相互影响,其键长也稍有不同,可用其平均值即平均键长作为该键的键长。对于相同两原子形成的共价键,单键键长>双键键长>叁键键长。例如,C—C 键长为 154 pm, C=C 键长为 134 pm, C≡C 键长为 120 pm。

问题 1-1 解释乙烷、乙烯、乙炔中的 C—C 键长不同的原因。

3. 键角

键角(bond angle)是指分子中同一原子形成的两个共价键之间的夹角,是反映分子空间构型的一个重要参数。例如,甲烷分子中四个键的相邻键角为 109.5° ,是正四面体构型。通常根据分子中的键角和键长,可确定分子的空间构型。

4. 键的极性和极化性

键的极性是由成键原子的电负性不同引起的。当两个相同原子形成共价键时,由于两个原子的电负性相同,核间电子云对称地分布在两个原子之间,正、负电荷重心重合,这种键是无极性的,称为非极性共价键(nonpolar covalent bond),如 H—H、Cl—Cl。当两个不同原子形成共价键时,由于两原子的电负性不同,核间电子云偏向电负性较大原子的一端,使之带部分负电荷,通常用符号“ δ^- ”表示;而电负性较小原子的一端带部分正电荷,通常用符号“ δ^+ ”表示,正电荷重心与负电荷重心不重合,这种键具有极性,称为极性共价键(polar covalent bond),如 $\overset{\delta^+}{\text{H}}-\overset{\delta^-}{\text{Cl}}$ 。

键极性的大小主要取决于成键两原子的电负性之差,电负性差值越大,键的极性就越大。两个原子的电负性差值等于或大于 1.7,通常形成离子键。电负性差值小于 1.7 为共价键,其中差值为 0.6~1.7 的为极性共价键。

键的极性大小还可用偶极矩(键矩) μ 来表示。偶极矩等于正电荷重心(或负电荷重心)的电量(q)与正、负电荷重心之间的距离(d)的乘积,即

$$\mu = q \times d$$

其单位为库伦·米($\text{C} \cdot \text{m}$)。偶极矩是一个矢量,通常用符号“ $\rightarrow$ ”表示其方向,箭头是从正电荷重心指向负电荷重心方向。有机物分子中一些常见共价键偶极矩为 $1.33 \times 10^{-30} \sim 11.7 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 。偶极矩越大,键的极性就越大。

键的极化性(polarization of bond)是指在外界电场作用下,共价键的电子云分布发生变化,从而改变键的极性。极化性的大小与成键原子的体积、电负性、键的种类和外电场强度等因素有关。成键原子的体积越大,电负性越小,对核外价电子的束缚能力越弱,则键的极化性越大;外电场越强,键的极化性越大。

共价键的极性与极化性是共价键的重要性质,是决定分子的物理及化学性质的重要因素之一。

问题 1-2 将 C—F、C—N、C—I、C—Br 共价键按极性大小排列成序。

1.3.7 分子间作用力

1. 分子的极性

任何分子中都含有带正电荷的原子核和带负电荷的电子,如果分子的正、负电荷重心重合,则分子为非极性分子;若正、负电荷的重心不重合,则为极性分子。分子极性的常用分子的偶极矩来衡量。偶极矩为零的分子是非极性分子。分子的偶极矩越大,其极性就越强。

对于双原子分子来说,键的偶极矩就是分子的偶极矩;但对于多原子分子来说,分子的偶极矩是各键的偶极矩的矢量和,即在多原子分子中,分子的极性不仅与共价键的极性有关,还与分子的空间构型有关。例如,四氯甲烷分子中 C—Cl 键是极性键,偶极矩为 $4.87 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$,但由于分子是正四面体结构,四个 C—Cl 键偶极矩相互抵消,四氯甲烷分子的偶极矩为零,是非极性分子。而一氯甲烷分子中 1 个 C—Cl 键和 3 个 C—H 键(偶极矩为 $1.33 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$)是极性键,分子是变形的四面体结构,一氯甲烷分子的极性没有被抵消,偶极矩为 $6.20 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$,是极性分子(图 1-5)。

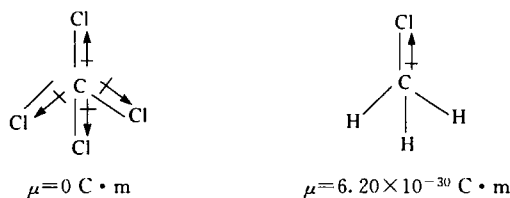


图 1-5 四氯甲烷和一氯甲烷分子的偶极方向和偶极矩

问题 1-3 下列化合物分子中有无偶极矩,若有用(+→)标明极性的方向。

- (1) CH_2Cl_2 (2) CH_4 (3) CH_3OCH_3 (4) CH_3OH

2. 分子间作用力

除化学键外,分子间还存在一种约比化学键键能小一两个数量级的较弱作用力,称为分子间作用力,它最早由荷兰物理学家范德华(J. D. van der Waals)提出,因此也称为范德华力(van der Waals forces)。这种力是决定物质熔点、沸点、溶解度、表面张力等物理性质的重要因素。

分子间作用力的实质是分子偶极间的静电作用力,不具有方向性和饱和性。分子间作用力源于分子的极化,按其产生的原因和特性可分为取向力、诱导力和色散力三种。由极性分子的偶极定向排列产生的静电作用力称为取向力,极性分子的偶极矩越大,取向力就越大。极性分子固有偶极与非极性分子的诱导偶极产生的作用力称为诱导力,极性分子之间也存在诱导力,诱导力通常很小。由非极性分子的瞬时偶极产生的吸引作用力称为色散力,非极性分子与极性分子之间及极性分子之间也存在色散力。对于大多数分子,色散力是主要的。

3. 氢键

当氢原子与电负性大、半径小的 X 原子(如 F、O、N 等)以共价键结合成分子时,密集于核