



普通高等教育“十二五”规划教材



YOUJI HUAXUE

有机化学

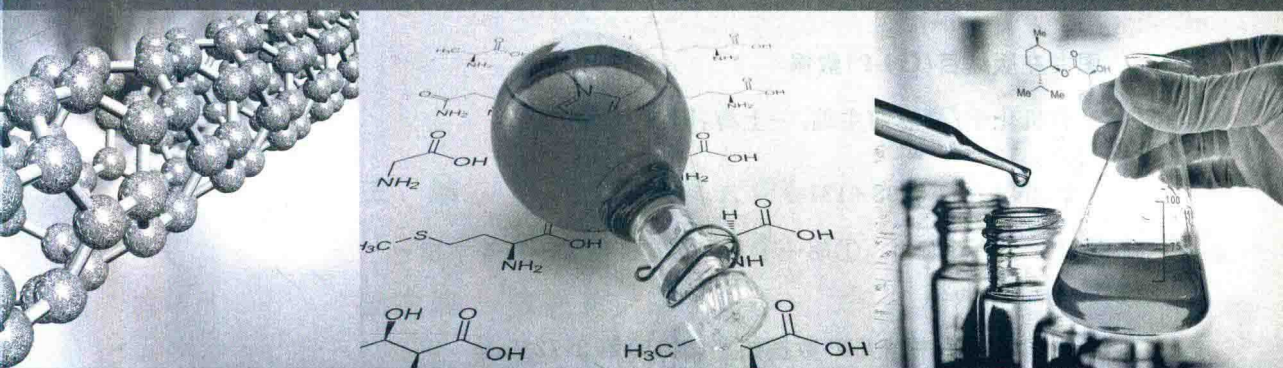
胡思前 宇 编



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS



普通高等教育“十二五”规划教材



图书馆
藏书章

YOUJI HUAXUE

有机化学

胡思前 等 编



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

本书按有机化学的官能团体系编写,与大多数教师教授有机化学课程的习惯一致,不仅便于教师教授,也便于学生由易而难,由浅入深地学习。内容包括烃类、烃类衍生物及天然有机化合物三篇,共十六章:绪论、烷烃、单烯烃、炔烃和二烯烃、有机波谱分析、对映异构、脂环烃、烃的卤素衍生物、芳烃、烃的含氧和含磷有机物(醇酚和醚,醛酮和醌,羧酸及其衍生物)、烃的含氧和含磷有机物(硝基化合物,胺,重氮化合物和偶氮化合物)、杂环化合物、碳水化合物、氨基酸、多肽和蛋白质、萜类和甾体化合物、周环反应。

本书适合各类高等院校的医学院、生物科学院、化学与环境工程学院及其他理工类专业学生学习有机化学基础课程使用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/胡思前主编. —上海:同济大学出版社,2015.12

ISBN 978-7-5608-6131-9

I. ①有… II. ①胡… 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(2015)第 317235 号

普通高等教育“十二五”规划教材

有机化学

责任编辑 陈佳蔚 责任校对 徐春莲 封面设计 李志伟

出版发行 同济大学出版社 www.tongjipress.com.cn
(上海市四平路 1289 号 邮编 200092 电话 021-65985622)

经 销 全国各地新华书店
印 刷 三河市海新印务有限公司
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 31
字 数 774000
版 次 2015 年 12 月第 1 版 2015 年 12 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5608-6131-9
定 价 59.80 元

本书若有印装质量问题,请向本社发行部调换 版权所有 侵权必究

编审委员会

- 主 编 胡思前 (江汉大学)
彭望明 (江汉大学)
- 副主编 张晓慧 (江汉大学)
高 琳 (江汉大学)
陈荷莲 (江汉大学)
姜红宇 (湖南科技学院)
李伟男 (菏泽学院)
- 编 委 汪海平 (江汉大学)
王 亮 (江汉大学)
李艾华 (江汉大学)
马慧芳 (江汉大学)
刘 芸 (江汉大学)

前 言

有机化学教学在化学化工、生命科学、医学与材料科学及环境科学等学科中占有重要的地位。

“有机化学”基本上是对高校相关专业低年级学生开设的课程。掌握有机化学的基本知识、基本理论和基本反应,是学生以后进行专业课程学习的重要基础。根据编者多年有机化学理论教学的积累,本书对有机化学教学内容进行了精选。在编写过程中,主要看重“基础”二字,本书按官能团体系进行编写,注重学科的系统性、逻辑性与完整性;由浅入深,循序渐进,有利于学生学习掌握相关知识。

全书分三篇:第一篇,烃类。包括第一章绪论、第二章烷烃、第三章单烯烃、第四章炔烃和二烯烃、第五章有机波谱分析、第六章对映异构、第七章脂环烃。第二篇,烃类衍生物。包括第八章烃的卤素衍生物,第九章芳烃,第十章烃的含氧和含硫衍生物(醇、酚和醚,醛、酮羧酸及其衍生物),第十一章烃的含氧和含磷有机物、第十二章杂环化合物。第三篇,天然有机化合物。包括第十三章碳水化合物,第十四章氨基酸、多肽和蛋白质,第十五章萜类和甾体化合物,第十六章周环反应。

本书可供化学、化工工艺、应用化学、药学、医学、生物工程、食品工程、环境科学以及高分子材料等专业学生使用。

本书在编写过程中,“光电化学材料与器件教育部重点实验室”、江汉大学及江汉大学化学与环境工程学院领导和同事等给予了大力支持,并提出了很多有益的建议;同时参阅和借鉴了许多国内外有机化学的相关教材,在此编者深深表示感谢!

由于编者水平有限,存在的错误或不妥之处,恳请读者批评指正。

编 者

2015 年 11 月

Contents

目 录

第一篇 烃 类

◆第一章 绪 论	1
1.1 有机化学发展简史	1
1.2 有机化合物结构理论和有机反应机理	2
1.3 有机化合物的特点和研究方法	10
1.4 有机化合物的分类	12
◆第二章 烷 烃	15
2.1 烷烃的通式、同系列和构造异构	15
2.2 烷烃的命名	16
2.3 烷烃的结构	17
2.4 烷烃的构象	18
2.5 烷烃的物理性质	21
2.6 烃的化学性质	23
2.7 烷烃的用途	28
◆第三章 单烯烃	30
3.1 单烯烃的分类和构造异构现象	30
3.2 单烯烃的命名	31
3.3 单烯烃的结构与顺反异构	31
3.4 烯烃的物理性质和化学性质	33
3.5 烯烃的用途和制备	48
◆第四章 炔烃和二烯烃	54
4.1 炔 烃	54
4.2 二烯烃	62
◆第五章 有机波谱分析	70
5.1 电磁波谱	70
5.2 质 谱	90
5.3 谱图组的综合解析	95
◆第六章 对映异构	104
6.1 物质的旋光性	105
6.2 对映异构现象与分子结构的关系	107
6.3 含不同手性因素的化合物的立体化学	110
6.4 不对称合成和立体专一反应	119
6.5 外消旋体的拆分	121
◆第七章 脂环烃	126
7.1 脂环烃的分类和命名	126
7.2 脂环烃的性质	128
7.3 环烷烃的构型和环的稳定性	130
7.4 环烷烃的构象	131
7.5 脂环烃的制备	137

第二篇 烃类衍生物

◆第八章 烃的卤素衍生物	140
8.1 卤代烃的分类、命名和同分异构现象	140
8.2 一卤代烷	141
8.3 氟代烷	154

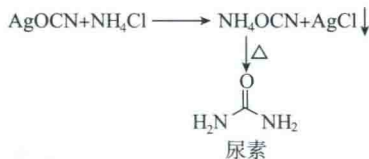
8.4	卤代芳烃	156
8.5	卤代烃的制备与应用	158
8.6	重要代表物	160
◆第九章	芳 烃	167
9.1	芳烃的分类、异构和命名	167
9.2	苯的结构	169
9.3	单环芳烃的来源和制法	176
9.4	单环芳烃的物理性质	177
9.5	单环芳烃的化学性质	180
9.6	苯环上亲电取代反应的定位规律	187
9.7	稠环芳烃	194
9.8	非苯芳烃	198
◆第十章	烃的含氧和含硫衍生物	204
10.1	醇和硫醇	204
10.2	酚和硫酚	229
10.3	醚和硫醚	236
10.4	醛和酮	251
10.5	羧酸	283
10.6	羧酸衍生物	305
◆第十一章	烃的含氮和含磷有机物	334
11.1	胺和腈	335
11.2	氮和磷的含级衍生物	349
11.3	含碳氮重键和氮氮重键的化合物	356
◆第十二章	杂环化合物	372
12.1	分类和命名	372
12.2	五元杂环化合物	373
12.3	六元杂环化合物	393
第三篇 天然有机化合物		
◆第十三章	碳水化合物	415
13.1	单糖	416
13.2	双糖	426
13.3	寡糖和多糖	429
13.4	其他重要的糖及其衍生物	434
◆第十四章	氨基酸、多肽和蛋白质	438
14.1	氨基酸	438
14.2	多肽和蛋白质	443
◆第十五章	萜类和甾体化合物	459
15.1	萜类化合物	459
15.2	甾体化合物	465
15.3	萜类和甾体化合物的生物合成	470
◆第十六章	周环反应	473
16.1	周环反应的理论	473
16.2	电环化反应	476
16.3	环加成反应	480
16.4	δ 键迁移反应	483

绪 论

1.1 有机化学发展简史

有机化学是研究有机化合物的科学,“有机化合物”的原意为“有生机的化合物”,这是因为早期的有机化合物均来自于生命体。历史上,A. Kekulè(1829—1896)和 K. Sehorlemmer(1834—1892)曾先后将有机化合物定义为“碳化合物”和“碳氢化合物及其衍生物”,显然后者更准确地反映了有机化合物的结构组成特征。本书也正是根据此而编撰的。

人类接触有机化合物的历史从人类诞生之时就已经开始了。粗略地分,有机化学的发展历史可以分为3个时期,第一个时期是素材的积累时期,这经历了一个漫长的过程。在这个时期,人们逐渐从动、植物及微生物次生代谢物中分离得到了一些纯的有机化合物,如草酸、柠檬酸、苹果酸、乳酸、尿酸、酒石酸、吗啡等。此时的人们相信,这些有机化合物只能从生物体中得到,它们是由生物体中存在的一种特殊而神秘的“生命力”所创造的,不可能用人工方法来合成。这一时期可谓有机化学的朦胧期。第二个时期是以 Friedrich Wöhler 人工合成尿素为开始和标志的,可称为有机化学的觉醒期。这位德国 Göttingen 大学的教授在试图利用氯化铵和氰酸银通过复分解反应制备氰酸时,意外地得到了尿素:



这一发现的意义是巨大的,首先它宣告了“生命力”学说的终结,说明有机化合物不仅可能人工合成,而且可以由纯粹的无机化合物合成;其次,它使得有机化学从此走上了人工合成的道路。随后陆续有一批原本由生物体中提取的有机化合物被人工合成出来,如1845年 Kolbe 合成出醋酸,同年 Mberthelot 合成出油脂等。在这一时期,初步的有机化学结构理论也逐渐建立起来,如1858年 A. Kekulè 和 Coupes 提出的碳四价和碳链的概念,1865年 A. Kekulè 提出苯的结构式,1874年 Van't Hoff 和 Le Bel 共同建立起有机分子的立体概念,阐释了对映异构和几何异构现象等。第三个时期是以20世纪初价键理论的建立和量子化学在有机化学中的应用,20世纪中叶各种仪器分析方法,如红外光谱、紫外—可见光谱、核磁共振波谱、质谱及X射线晶体衍射等在有机化学中的全面应用为标志,这使得有机化学从此进入了蓬勃发展的时期,因此这一时期可称为有机化学快速发展时期,一直延续到现在。如今,有机化学各分支学科的发展均非常迅猛,新的研究成果层出不穷,展现了这一古老而又年轻学科的无穷魅力。

有机化学所涵盖的范围非常广。首先它是我们了解生命存在和生命过程的基础。亿万年前,大多数地球上的碳原子是以甲烷形式存在的,它与 H_2O 、 NH_3 和 H_2 构成大气层的主要成分。当闪电或其他高能辐射大气层时,甲烷被裂分成高活性的碎片,这些碎片

彼此结合逐步形成较复杂的分子、包括氨基酸、甲醛、氢氰酸、嘌呤和嘧啶等、此后这些化合物被雨水冲入大海,成为生命形成和发展的基础物质;氨基酸的自身聚合形成早期的蛋白质,甲醛自身聚合形成糖,这些糖中的一部分与无机磷酸盐及嘌呤和嘧啶结合形成简单的脱氧核糖核酸(DNA)和核糖核酸(RNA),RNA能携带遗传信息和作为酶在最初原始的自我复制系统中起作用。从这些早期系统,以迄今还远未弄清楚的方式,通过长期的自我选择,形成了今天地球上的各种生物。事实上,就生物体而言,它本身就是一个复杂的有机化学系统,分子生物学中的分子实际上就是有机化合物。

其次,有机化学也是我们人类提高生活水平、改善生活质量的重要保证。有人说,化学是一门中心科学,那么有机化学就是这个中心中的中心。人类的生产活动和日常生活的各个方面都与有机化合物有着密切的联系,如汽油、合成橡胶、塑料和树脂,医药、农药、新型材料、食品、合成纤维等。但是另一方面,如果使用不当,有机化合物也带给人类许多严重的环境污染问题,许多有机化合物以远远超出人们当初想象的程度被扩散到环境中,如多年前被广泛使用的许多农药品种现已禁止使用,因为它们不仅能杀死有害生物,对其他有益生物也会造成危害,甚至危及人类自身。

深刻了解有机化合物的性质特点,就可趋利避害,让其造福人类,而这正是我们学习和研究有机化学的主要目的。

1.2 有机化合物结构理论和有机反应机理

1.2.1 原子结构理论

原子是构成分子的基本结构单元,由原子核和核外电子构成,而原子核又由质子和中子构成。由于在化学反应的层次上不涉及原子核的变化,主要是原子核外电子的运动状态发生变化所致,因此对核外电子运动状态的了解非常关键。

核外电子围绕在原子核周围做高速运动,其具有波粒二象性。根据测不准原理,人们无法同时准确地测出电子的能量和位置,其运动状态只能用薛定谔方程来描述。薛定谔方程的解就是描述电子运动的波函数,用 Φ 来表示,这些波函数也称为原子轨道,表示能量为 E 的电子在相应能级轨道中出现的概率。

1. 原子轨道的角度分布

确定某个电子的运动状态需要4个量子数:主量子数、角量子数、磁量子数和自旋量子数,它们的关系见表1-1。

表 1-1

4 个量子数

名称	符号	可能的数值	主要规定的性质
主量子数	n	1, 2, 3, ...	原子轨道的大小和能量
角量子数	l	0, 1, 2, ..., $n-1$	原子轨道的形状
磁量子数	m	0, $\pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$	原子轨道的空间取向
自旋量子数	m_s	1/2, -1/2	电子自旋的方向

当 n, l, m, m_s 取不同的值时,波函数的计算公式便不相同,据此绘出的原子轨道也就不一样,通常用s, p, d, f等来表示不同类型的原子轨道。在 $n=1$ 的能层中,原子轨道

只有一种,称为 $1s$ 态;在 $n=2$ 的能层中,原子轨道有两种,即 $2s$ 态和 $2p$ 态;在 $n=3$ 的能层中,原子轨道有三种,即 $3s, 3p$ 和 $3d$ 态。量子数与态的关系如表 1-2 所示。

表 1-2 量子数与态的关系

n	1	2		3		
l	0	0	1	0	1	2
m	0	0	$-1, 0, +1$	0	$-1, 0, +1$	$-2, -1, 0, +1, +2$
态	$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$2p$	$3d$
角度分布	s	s	p_x, p_y, p_z	s	p_x, p_y, p_z	$d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$

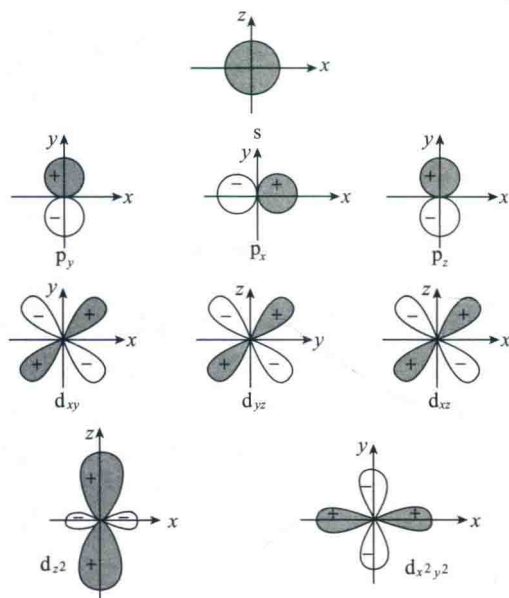


图 1-1 s, p, d 轨道的角度分布图(剖面图)

如图 1-1 所示, s 轨道的形状是以原子核为中心的球面,沿轨道对称轴旋转任何角度,轨道的位相都不会改变,因此没有方向性。

p 轨道沿着 x, y, z 坐标轴三个方向伸展,分别称为 p_x, p_y , 和 p_z 轨道,彼此垂直呈哑铃形,由两瓣组成,原子核处于两瓣之间,能量比同能层的 s 轨道高,其中的正、负号表示波函数 Ψ 在不同位相的符号,而不是表示电荷。每个轨道有一个节面,轨道被节面分为两部分,在节面的两侧波函数的符号相反。这些轨道能量相同,称为简并轨道。

2. 原子轨道的能级

电子运动状态不同,反映出原子轨道的能量不同,各种原子轨道的能级大小的比较参见科顿(F. A. Cotton)原子轨道能级图(图 1-2)。可见,原子轨道的能级可以分为几组,同组内的原子轨道之间的能级相差较小,而不同组之间的能级相差较大。

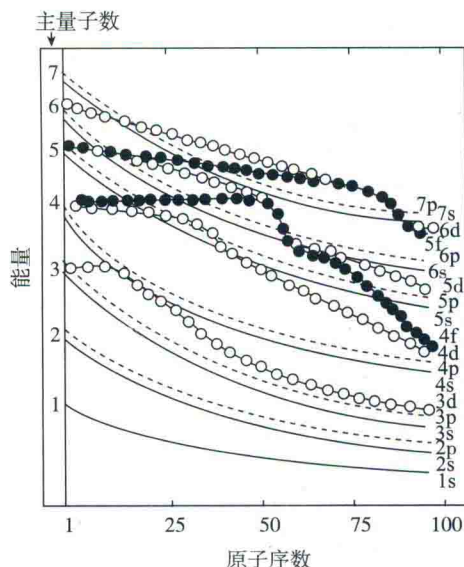
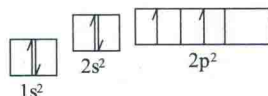


图 1-2 科顿(F. A. Cotton)原子轨道能级图

3. 原子的电子构型

电子的自旋方向有顺时针和逆时针两种,常用“ $\downarrow$ ”和“ $\uparrow$ ”来表示。自旋量子数反映的就是这种运动状态。原子核外电子的排布具有一定的规律性,它们遵循三大原则,即能量最低原理、泡利不相容原理和洪德规则。在基态下,电子会尽可能占据能量最低的轨道,以保持体系的能量最低,此为能量最低原理;任何一个原子轨道最多只能容纳两个自旋方向相反的电子,此为泡利(W. Pauli)不相容原理;一个轨道若要填充 2 个电子,只有在与之能量相同的简并轨道都被一个电子占据后才有可能,此为洪德(F. Hund)规则。以碳原子为例,其在基态时的电子排布如下:



每个占有电子的最外层轨道称为价层轨道或价电子层,价层轨道中没有填充电子的称为空轨道。电子在获取能量后受到激发,可以从低能级的轨道跃迁到高能级轨道上去,称为电子的跃迁。跃迁后的电子排布状态称为激发态。例如:



1.2.2 有机化合物结构理论

1. 价键理论和杂化轨道理论

价键的形成可看作是原子轨道的重叠或电子配对的结果,成键的电子只是在相连的两个原子之间运动,如果两个原子都有未成对的电子,并且自旋方向相反、就能配对,原子轨道就能重叠形成共价键。由一对电子形成的共价键叫单键,用短横线“—”表示;由两个原子中的两对电子或三对电子形成的共价键叫双键或叁键,分别“=”或“≡”表示。原子的未成对电子数通常就是其原子价数。

如果一个原子的未成对电子已经配对,它就不能再与其他电子配对了,即共价键具有饱和性。另外,共价键还有方向性,即轨道重叠总是按重叠最多的方向进行,这样形成的共价键最强。例如 $1s$ 轨道与 $2p_x$ 轨道沿 x 轴方向能有最大重叠,因而可以成键。若按其他方向重叠,则重叠较少或不能重叠,因此不能成键(图 1-3)。像这种电子云沿键轴方向重叠形成的共价键称为 σ 键,其特征是电子云的分布沿键轴呈圆柱形对称,如 $s-s$ 键、 $s-p_x$ 键和 p_x-p_x 键等均为 σ 键。如果两个原子的 p 轨道从侧面平行重叠,所形成的共价键则称为 π 键,其特征是其电子云分布在两个成键原子键轴平面的上、下方,键轴周围的电子云密度较低。 π 键的键能低于 σ 键。

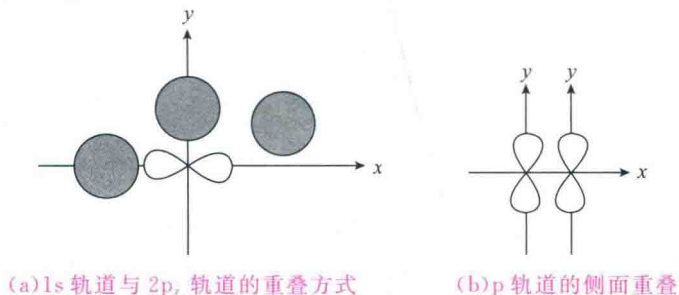
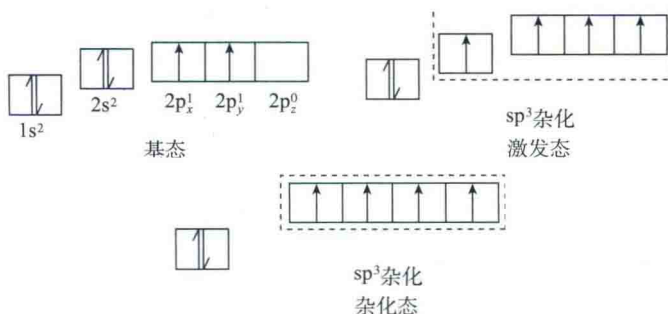


图 1-3 $2p$ 轨道与 $1s$ 轨道及 $2p$ 轨道之间的重叠

按照价键理论的推断,碳原子在基态下的 4 个价轨道是不同的,它只有 2 个未成对电子,因此,它理应形成二价化合物。但事实是,在有机化合物中,碳基本上都表现为四价,而且在如甲烷这样的对称分子中,其四价是等同的。

为了解释这一现象,人们提出了轨道杂化的概念。根据杂化轨道理论,为了使原子的成键能力更强,体系能量更低,能量相近的原子轨道在成键的瞬间可进行杂化,组成能量相等的杂化轨道,这样成键后可以达到最稳定的分子状态。以甲烷为例,成键时碳原子 $2s$ 轨道上的一个电子受激发到 $2p_z$ 轨道,然后 $2s$ 轨道与 3 个 $2p$ 轨道重新组合(杂化),形成 4 个完全相同的杂化轨道,称为 sp^3 杂化轨道,每个轨道中含 $1/4$ 的 s 轨道成分和 $3/4$ 的 p 轨道成分,如图 1-4 所示,这种轨道的形状既不同于 s 轨道,也不同于 p 轨道,而是电子云集中在原子核一端的呈一头大、一头小的“梨”形轨道,这样使轨道的方向性加强了。



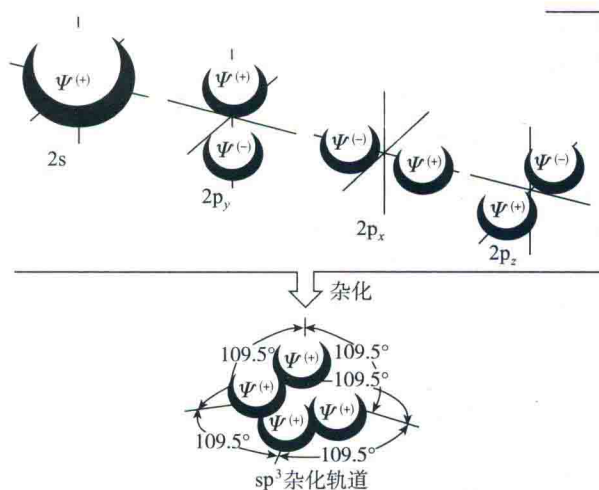


图 1-4 sp^3 杂化轨道的形成

除了 sp^3 杂化外,还有 sp^2 (平面三角形) 和 sp 杂化(线形)。

2. 分子轨道理论

分子轨道理论认为,两个原子形成分子后,电子就在整个分子区域内运动,而不是局限于某一个原子周围。分子中价电子的运动状态即分子轨道,用波函数 Ψ 表示。

求解分子轨道 Ψ 很困难,一般采用近似解法,其中最常用的方法是原子轨道线性组合法,简称为 LCAO 法(linear combination of atomic orbitals)。它认为,在由原子轨道组成分子轨道时,有多少个原子轨道就可以组成多少个分子轨道,比组合前原子轨道能量低的称为成键分子轨道,用 Ψ 表示;比组合前原子轨道能量高的称为反键分子轨道,用 Ψ^* 表示;与组合前原子轨道能量相等的称为非键分子轨道,一般用 N 表示。

以氢分子为例,两个氢原子的两个 $1s$ 轨道可以通过线性组合形成 2 个分子轨道,分别为

$$\Psi_1(\sigma_{1s}) = C_1(\Phi_A + \Phi_B)$$

$$\Psi_2(\sigma_{1s}^*) = C_2(\Phi_A - \Phi_B)$$

Ψ_1 表示 Φ_A 和 Φ_B 的符号相同,即位相相同,它们之间的作用互相加强,原子核间的电子云密度增加,分子能量降低,称为成键轨道。 Ψ_2 表示 Φ_A 和 Φ_B 的符号相反,即位相相反,它们之间的作用互相削弱,原子核间的电子云密度减小,分子能量升高,称为反键轨道(图 1-5)。

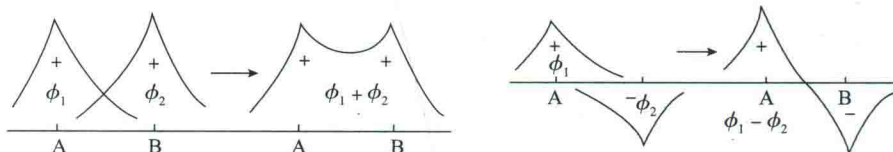


图 1-5 σ_{1s} 轨道和 σ_{1s}^* 的形成

原子轨道组成分子轨道时,还必须具备能量相近、轨道最大重叠和对称性匹配 3 个条件:

(1) 能量相近。两个原子轨道的能量必须相近,才能有效地组成分子轨道。如 $1s$ 轨道与 $2p$ 轨道能量相近,可以成键,但与 $4p$ 轨道能量相差太大,则不易成键。

(2)对称性匹配。两个原子轨道必须以相同的位相叠加,才能有效地成键,否则不能形成有效的分子轨道。如 p_y 和 p_y 轨道符号相同,能侧面平行重叠有效地成键组成分子轨道。而 s 轨道与 p_y 轨道从侧面虽有部分重叠,但因其中一部分符号相同,另一部分符号相反,二者正好相互抵消,不能有效地成键(图 1-6)。

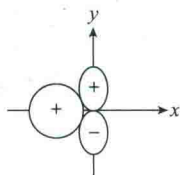
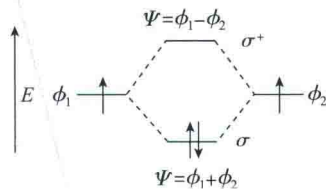


图 1-6 对称性不匹配



原子轨道 分子轨道 原子轨道

图 1-7 H_2 分子基态时的电子排布

(3)轨道最大重叠。两个原子轨道在重叠时还必须保持一定的方向性,以便使重叠最大,形成的键最强。

每个分子轨道都有相应的能量和图像,分子的能量 E 等于分子中电子能量的总和,而电子的能量即为被它们所占据的分子轨道的能量。根据原子轨道的重叠方式和形成的分子轨道的对称性不同,可将分子轨道分为 σ 成键、 π 成键和 σ^* 反键、 π^* 反键轨道。按分子轨道的能量大小,可以排出分子轨道的近似能级图。

原子轨道组成分子轨道后,分子中所有电子便遵从原子轨道电子排布三原则进入分子轨道,即得分子的基态电子构型。如氢分子基态时的电子排布见图 1-7。

3. 共价键的键参数

共价键的重要性质表现在键长、键角、键能、键的极性键参数上,通过这些参数,可以对化合物的性质及其立体结构有进一步的了解。

键长—形成共价键的两个原子之间的平均核间距为键长,单位为 nm。用 X 射线衍射、光谱等现代物理学方法,可以测定各种共价键的键长。表 1-3 列出了常见共价键的键长数据。

表 1-3 常见共价键的键长

共价键	键长/nm	共价键	键长/nm	共价键	键长/nm
C—H	0.109	N—H	0.103	C=N	0.130
C—C	0.154	O—H	0.097	C≡N	0.116
C—Cl	0.176	C=C	0.134	C=O	0.122
C—Br	0.194	N≡C	0.120		
C—I	0.214	C—N	0.147		

需要注意的是,即使同一类型的共价键,在不同的化合物中键长也可能稍有区别,这是因为构成共价键的原子在分子中不是孤立的,而是相互影响的。表 1-4 列出了 C—C 键在不同分子中的键长。

表 1-4

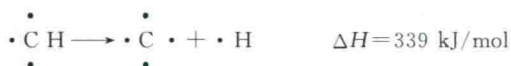
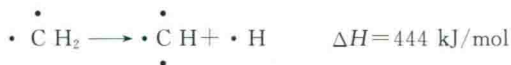
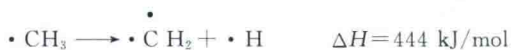
C—C 键在不同分子中的键长

键类型	化合物	键长/nm	键类型	化合物	键长/nm
sp^3-sp^3	CH_3-CH_3	0.153	sp^3-sp	$H_3C-C\equiv CH$	0.146
sp^3-sp^2	$CH_3-CH=CH_2$	0.151	sp^2-sp	$H_2C=CH-C\equiv CH$	0.143
sp^2-sp^2	$H_2C=CH-CH=CH_2$	0.147	$sp-sp$	$HC\equiv C-C\equiv CH$	0.137

键角一是指参与成键的原子轨道之间的夹角。键角决定了分子的几何构象。饱和碳原子的轨道夹角是 $109^\circ 28'$ ，呈四面体形状。当中心原子连接的基团体积较大或存在孤对电子时，键角会受到压缩或扩张，但若偏离正常键角过大，则会影响分子的稳定性。

键能一形成共价键时会释放能量，从而使体系的能量降低；当共价键断裂时则需吸收能量。形成一个共价键所释放的能量或断裂这个共价键所需吸收的能量称为该键的离解能。所谓键能是指断裂分子中同类共价键的离解能的平均值。对于双原子分子，键能就是离解能。例如将 1 mol 氢气分解成 2 mol 氢原子需要吸收 435 kJ 热量，则 H—H 键的键能就是 435 kJ/mol。

对于多原子分子，共价键的键能和离解能是不同的，其键能一般是指同一类共价键离解能的平均值。例如，甲烷有 4 个 C—H 键，逐级离解所需的离解能分别为



故其 C—H 键的平均键能为 $\Delta H = \left(\frac{435+444+444+339}{4} \right) \text{ kJ/mol} = 415.5 \text{ kJ/mol}$ 。

键能是化学键强度的主要标志，键能越大，表示轨道的重叠程度越大，结合越牢固，共价键也越稳定。常见共价键的键能见表 1-5。

表 1-5

常见共价键的平均键能

共价键	键能/(kJ/mol)	共价键	键能/(kJ/mol)	共价键	键能/(kJ/mol)
C—H	415.0	C=N	614.5	S—O	397.4
C—C	345.3	C≡N	886.2	F—F	154.7
C=C	609.4	C—F	484.9	F—H	568.5
N—H	390.4	C—Cl	338.6	Cl—Cl	442.4
N—N	163.0	C—Br	284.2	Cl—H	430.5
N=N	943.8	C—I	216.8	Br—Br	192.3
C≡	834.3	C—S	271.7	Br—H	365.8
C—O	357.4	H—H	434.7	I—I	150.5
C=O(醛)	735.7	N—O	200.6	I—H	296.8
C=O(酮)	748.2	O—H	462.3		
C—N	304.3	S—H	346.9		

极性—原子对电子的吸引能力称为原子的电负性,不同原子的电负性不同。相同原子组成的共价键,其共用电子对均匀地分布在两个原子之间,正、负电荷中心重合,这样的键没有极性,称为非极性共价键,所形成的分子称为非极性分子,如 H_2 , Cl_2 等。不同原子组成的共价键,由于两个原子的电负性差异,共用电子对会偏向电负性较大的原子一侧,正负电荷中心不能重合,这样的键具有极性,称为极性共价键,其极性的强弱取决于两个成键原子电负性差异的大小。电子对偏向的原子带部分负电荷,电子对偏离的原子带部分正电荷,例如:



共价键极性的可用键矩 μ 来表示。键矩是矢量,单位为库伦·米($\text{C} \cdot \text{m}$),其方向是由正电荷指向负电荷,用“ $\rightarrow$ ”表示。表 1-6 和表 1-7 分别列举了部分原子的电负性和一些共价键的键矩。

表 1-6 部分原子的电负性值

H	Li	Be	B	C	N	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Br
2.15	0.95	1.5	2.0	2.6	3.0	3.5	3.9	0.9	1.2	1.5	1.9	2.1	2.6	3.1	0.8	1.0	2.9

表 1-7 一些共价键的键矩($\times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$)

共价键	键矩	共价键	键矩
C—H	1.334(0.40D)	C—I	6.672(2.00D)
C—O	5.001(1.50D)	N—H	4.370(1.31D)
C—Cl	7.672(2.30D)	C—N	3.836(1.15D)
C—Br	7.339(2.20D)	O—H	5.004(1.50D)

分子的极性可用偶极矩来衡量,它是分子中各共价键键矩的矢量和,单位也是 $\text{C} \cdot \text{m}$,也可用德拜(D)来表示。对于双原子分子,共价键的极性就是分子的极性。而对多原子分子,其分子的极性就是所有共价键键矩的矢量和。因此在某些对称型分子中,虽然共价键具有极性,但因为分子的对称性而使极性相互抵消,致使整个分子不显极性,是非极性分子,如 CO_2 , CH_4 , CCl_4 等。

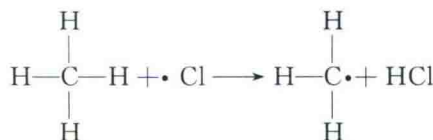
分子的极性对化合物的熔点、沸点和溶解度都有重要影响,是分子的一个重要理化参数。键的极性则对分子的化学反应性能具有决定性的影响。

1.2.3 有机反应机理

反应机理也叫反应历程或反应机制,是指一个化学反应所经历的过程。总的来说,化学反应的实质是原子核外电子运动状态发生变化的结果,即从反应物分子中的运动状态转化为生成物(产物)分子中运动状态的过程,这个过程涉及反应物中化学键的断裂和生成物中化学键的形成。

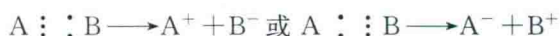
如前所述,一个共价键是由两个原子共用一对电子形成的,当这个键断裂时,这对电子的转移方式就决定了这个反应的机理。一般而言,有机化学反应可分为均裂、异裂和协同三种方式。

(1)均裂反应(hemolytic reaction)。当共价键断裂时,成键电子对平均分属两个成键原子,这种断裂方式称为均裂。例如:



均裂时所生成的带单电子的原子或原子团称为自由基或游离基(free radical),它是电中性的。由于碳原子的价电子层不满足八隅体规则,因此是不稳定的中间体。这种以键的均裂生成自由基的方式所进行的反应称为自由基反应,其所需的能量较高,一般在光照、高温或自由基引发剂存在的条件下进行。

(2)异裂反应(heterolytic reaction)。当共价键断裂时,成键电子对完全转移到其中一个成键原子上,这种断裂方式称为异裂。例如:



异裂时生成碳正离子或碳负离子,其中碳正离子的价电子层也不满足八隅体规则,因此也是不稳定的中间体,而碳负离子则因为满足八隅体规则,因此相对稳定。这种经过共价键的异裂生成碳正离子或碳负离子的反应成为离子型反应。离子型反应一般在酸、碱或极性物质催化下进行。

(3)协同反应(concerted reaction)。以上两种反应是按先打破,后重建的方式进行的。“除此以外,还有一种反应其旧键的断裂和新键的形成是同时进行的,即同时有多个反应中心反应过程中没有离子或自由基中间体产生,也不能分辨共价键是均裂还是异裂,这种反应成为协同反应。如双烯合成反应就是经过如下六元环状过渡态完成的”。



有机化学反应数量众多,以上是反应的总体类型,掌握这个总纲,就可以比较顺利地理解各种类型的反应过程,应该说明的是,即使是同类型的反应,不同化合物的反应机理也有较大的区别,将在介绍到各类化合物时分别做介绍。

1.3 有机化合物的特点和研究方法

1.3.1 有机化合物的特点

有机化合物数量非常庞大,绝大多数为共价化合物。相比于经典的离子型化合物,它们具有如下一些特点。

(1)容易燃烧。离子型化合物大多不易燃烧,而有机化合物则大多容易燃烧,有些还可以烧尽,完全转化为气体产物。这是区别于离子型化合物的一大标志,常可用于简单鉴别有机物和无机物。但应注意,有些有机物也是不易燃烧的,如一些有机阻燃剂。

(2)热稳定性差。有机化合物的热稳定性大都较差,在较高温度下容易产生分解,如淀粉、蛋白质等,而无机离子型化合物则非常稳定,很难分解。