



中国科学院教材建设专家委员会规划教材
全国高等医药院校规划教材

供药学、药物制剂、临床药学、中药学、制药工程、医药营销等专业使用

案例版TM

有机化学

第2版

主 编 陆 阳 申东升



科学出版社

中国科学院
全国高等医药院校规划教材

供药学、药物制剂、临床药学、中药学、制药工程、医药营销等专业使用

案例版™

有机化学

第2版

主 编 陆 阳 申东升
副主编 余 瑜 顾生玖 李 莉 李发胜
编 委 (按姓氏笔画排序)

卫星星	长治医学院	王全瑞	复旦大学
王学东	潍坊医学院	申东升	广东药科大学
刘 毅	徐州医学院	闫福林	新乡医学院
李 莉	新疆医科大学	李发胜	大连医科大学
李家明	安徽中医药大学	杨 旭	第三军医大学
杨若林	上海交通大学	肖 怀	大理大学
余 瑜	重庆医科大学	陆 阳	上海交通大学
林 琦	上海交通大学	林友文	福建医科大学
罗素琴	内蒙古医科大学	聂长明	南华大学
顾生玖	桂林医学院		

科学出版社

北 京

郑 重 声 明

为顺应教育部教学改革潮流和改进现有的教学模式,适应目前高等医学院校的教育现状,提高医学教学质量,培养具有创新精神和创新能力的医学人才,科学出版社在充分调研的基础上,引进国外先进的教学模式,独创案例与教学内容相结合的编写形式,组织编写了国内首套引领医学教育发展趋势的案例版教材。案例教学在医学教育中,是培养高素质、创新型和实用型医学人才的有效途径。

案例版教材版权所有,其内容和引用案例的编写模式受法律保护,一切抄袭、模仿和盗版等侵权行为及不正当竞争行为,将被追究法律责任。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学 / 陆阳,申东升主编. —2版. —北京:科学出版社,2017. 1
中国科学院教材建设专家委员会规划教材·全国高等医药院校规划教材
ISBN 978-7-03-050573-6

I. ①有… II. ①陆… ②申… III. ①有机化学-医学院校-教材 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 271225 号

责任编辑:胡治国 周 园 / 责任校对:李 影

责任印制:赵 博 / 封面设计:陈 敬

版权所有,违者必究。未经本社许可,数字图书馆不得使用

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>

安泰印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010 年 8 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2017 年 1 月第 二 版 印张:28 1/2

2017 年 1 月第八次印刷 字数:738 000

定价:69.80 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

生物药学是国民经济的支柱产业,也是现代产业的阳光行业。药学专业为该行业培养高级人才。有机化学是药学专业的重要专业基础课程及核心课程之一。该专业学生通过有机化学的学习可以掌握药理学学习、工作及研究所必需的有机化学基本理论、基础知识和基本概念,并有助于深刻认识生命科学。

本教材系科学出版社为药学类专业组织编写的系列教材之一,突出高质量、强调系统性为本教材编写特点。本教材从改变内容的表达形式入手,力求能适应新世纪高等教育在知识结构和能力培养上的需要,以培养创新型人才为编写目标。本教材是在参考目前国内外《有机化学》教材的基础上,结合药学专业的特点及全体编委多年教学实践的体会,对原有教材加以改进编写而成。在不打破现有学科体系及教学核心内容的前提下,在教材中增加学科有关案例,并根据案例提出问题、解答问题,以此突出教学重点。案例教学有利于师生在课堂上的互动及激发教师和学生的创新能力。本教材第2版为了进一步突出自身特色,对内容和形式做了一些调整:优化了案例的选择及表述;另外,不再安排各章的练习和 summary 及书末的“部分练习和习题参考答案”。为了培养和提高学生分析问题和解决问题的能力,满足学生复习的要求,同步编写了与本教材配套的《有机化学笔记与考试复习指南》,该书含本教材各章习题的解答。欢迎师生选用。

本书与其他同类教材相比,主要有以下几个特点:

(1) 教材以药学和药物制剂专业本科生为重点对象,同时兼顾其他专业需求。教材内容应满足:①教育部制定的基本教学要求;②执业药师考试的需求;③硕士研究生入学考试的需求。

(2) 本教材为案例版教材,其特色为教材中穿插了形式多样的案例,因此用本教材组织教学时,既可按传统模式讲授,案例作为补充,供学生阅读使用;也可以案例为先导进行教学,使课堂讲解内容更加形象、生动。

(3) 本教材各章节突出“三基”内容,知识点明确。教材的编写目标为学生易学、教师易教,使学生在尽可能短的时间内掌握所学课程内容。

(4) 充实附录内容。将常见元素的电负性;常见符号和缩写;各类化合物的鉴别反应,包括反应试剂、鉴别对象、所得现象等也编入附录内,供学习时参考。

本教材由全国18所院校22名教师编写,各位老师的分工如下:重庆医科大学余瑜(第一章),广东药科大学申东升(第二章),福建医科大学林友文(第三章),

安徽中医药大学李家明、方方(第四章),上海交通大学医学院杨若林(第五章)、陆阳(第九章)、林琦(第十三章),桂林医学院顾生玖(第六章),内蒙古医学院布仁、罗素琴(第七章),长治医学院卫星星(第八章),大理大学肖怀(第十章),徐州医学院刘毅(第十一章),潍坊医学院王学东(第十二章),新乡医学院闫福林(第十四章),新疆医科大学李莉(第十五章),中国人民解放军第三军医大学杨旭(第十六章),大连医科大学李发胜(第十七章),南华大学聂长明(第十八章),复旦大学王全瑞(第十九章),包头医学院程向晖(第二十章)。申东升、余瑜、顾生玖、李莉、李发胜等老师为本教材书稿的组织和修改做了大量工作,在此一并表示衷心的感谢。

由于本书在编排上不同于以往传统格式,不妥之处在所难免,诚请广大师生和读者提出宝贵意见。

编 者

2016年5月

目 录

第一章 绪论	(1)	拆分	(129)
第一节 有机化合物与有机化学	(1)	第六节 光学纯度和前手性化合物	(132)
第二节 有机物的结构	(3)	习题	(133)
第三节 有机物的分类	(17)	第七章 卤代烃	(135)
第四节 酸碱理论	(19)	第一节 分类和命名	(135)
习题	(24)	第二节 结构和物理性质	(136)
第二章 烷烃及环烷烃	(26)	第三节 化学性质	(137)
第一节 烷烃	(26)	第四节 亲核取代反应机制	(141)
第二节 环烷烃	(42)	第五节 消除反应机制	(146)
习题	(51)	第六节 不饱和卤代烃	(150)
第三章 烯烃	(53)	第七节 卤代烃的制备	(153)
第一节 结构与命名	(53)	第八节 有机氟化物和多卤代烃	(154)
第二节 物理性质	(55)	习题	(156)
第三节 化学反应	(57)	第八章 醇和醚	(158)
第四节 制备	(69)	第一节 醇	(158)
习题	(69)	第二节 醚和环氧化合物	(169)
第四章 炔烃和二烯烃	(72)	习题	(176)
第一节 炔烃	(72)	第九章 有机化合物的结构测定	(178)
第二节 二烯烃	(81)	第一节 样品的纯化	(179)
习题	(92)	第二节 物理常数的测定	(181)
第五章 芳烃	(94)	第三节 化学方法	(182)
第一节 芳烃的分类、命名和物理性质	(94)	第四节 波谱方法	(184)
第二节 苯的结构	(96)	第五节 质谱	(185)
第三节 苯的化学性质	(98)	第六节 紫外-可见光谱	(189)
第四节 苯衍生物的化学反应	(102)	第七节 红外光谱	(192)
第五节 稠环芳烃	(108)	第八节 核磁共振谱	(195)
第六节 芳香性	(112)	第九节 多谱联用	(203)
习题	(115)	习题	(205)
第六章 立体化学	(117)	第十章 醛和酮	(207)
第一节 概述	(117)	第一节 结构、分类和命名	(207)
第二节 对映异构和非对映异构	(121)	第二节 化学性质	(209)
第三节 取代环状化合物的立体异构体	(125)	第三节 醛、酮的制备	(230)
第四节 不含手性碳原子化合物的旋光异构现象	(127)	第四节 α, β -不饱和醛、酮	(232)
第五节 手性分子的形成和外消旋体的		第五节 烯酮	(235)

第十一章 酚和醌	(239)	第二节 电环化反应	(352)
第一节 酚	(239)	第三节 环加成反应	(356)
第二节 醌	(252)	第四节 σ 迁移反应	(360)
习题	(256)	第五节 周环反应选择规律总结	(365)
第十二章 羧酸和取代羧酸	(258)	习题	(366)
第一节 羧酸	(258)	第十七章 氨基酸、肽、蛋白质和酶化学	
第二节 取代羧酸	(273)		(368)
习题	(279)	第一节 氨基酸	(368)
第十三章 羧酸衍生物	(282)	第二节 肽	(375)
第一节 结构、命名和物理性质	(282)	第三节 蛋白质	(382)
第二节 化学性质	(284)	第四节 酶的化学	(386)
第三节 制备	(292)	习题	(387)
第四节 碳酸衍生物	(293)	第十八章 糖	(389)
第五节 原酸衍生物	(297)	第一节 单糖	(390)
第六节 乙酰乙酸乙酯	(297)	第二节 低聚糖和多糖	(401)
第七节 丙二酸二乙酯	(301)	第三节 生物活性多糖及糖苷	(406)
习题	(302)	习题	(408)
第十四章 有机含氮化合物	(305)	第十九章 核酸 辅酶	(410)
第一节 芳香硝基化合物	(305)	第一节 核酸	(410)
第二节 胺类	(308)	第二节 辅酶	(423)
第三节 重氮化合物和偶氮化合物	(320)	习题	(428)
习题	(323)	第二十章 脂类	(430)
第十五章 杂环化合物	(326)	第一节 油脂和磷脂	(430)
第一节 分类和命名	(326)	第二节 萜类	(437)
第二节 六元杂环化合物	(330)	第三节 甾族化合物	(441)
第三节 五元杂环化合物	(340)	习题	(446)
习题	(347)	附录一 符号和缩写	(447)
第十六章 周环反应	(350)	附录二 重要元素的电负性	(449)
第一节 周环反应的理论	(350)	附录三 重要的鉴别反应	(450)

第一章 绪 论



学习目标

- 掌握 有机化学和有机化合物的概念。
- 熟悉 有机化合物的结构类型、分类及酸碱理论。
- 了解 有机化学的发展史。

第一节 有机化合物与有机化学

视窗 1-1

人类与有机化合物

无论是人类最基本的需求——生存,还是人类最高级的渴望——长寿,都离不开有机化合物。有机化合物广泛存在于现代生活、生产、研究等各个领域。人类衣食住行等生活必需品如糖类、油脂、蛋白质、石油、天然气、天然橡胶等属于天然有机物,塑料、合成纤维、合成橡胶、合成药物等人工合成的有机化合物也广泛应用于人类生活的方方面面。现代社会对于人工合成的具有特殊功能的有机物的依赖程度正日益增加。大量具有特殊功能的有机化合物的合成,大大改善了人类的生活质量,并改变了人们的生活习惯。与此同时,由于有机化学工业产生的废弃污染物,以及传统生产工艺及装备对环境带来的种种污染,又使有机化学面临人类可持续发展要求的巨大挑战。

有机化合物(organic compound)简称有机物,是指含碳元素和氢元素的化合物及其衍生物。与其他元素不同,碳元素之间可以通过相互成键形成各种链状或环状的有机物。有机物除含碳元素和氢元素外,还可含有氧、氮、硫和卤素等元素。有机化合物是生命现象的物质基础,所有的生命体都含有糖、脂肪、核酸、蛋白质及血红素、叶绿素或激素等有机物。生物体内的新陈代谢和生物遗传过程均涉及有机物的相互转变。

与无机化合物(inorganic compound)相比,有机物的特点包括:①含有碳元素和氢元素,其结构复杂、种类繁多、数目庞大且存在同分异构现象(isomery);②沸点低、熔点低(一般不超过 400°C)、具有挥发性;③易溶于酒精、汽油、四氯化碳、乙醚和苯等有机溶剂,不溶或难溶于水;④不导电;⑤稳定性差,易受温度、细菌、空气或光照等影响而分解变质;⑥可燃烧;⑦有机物之间的反应速率慢;⑧反应比较复杂,在相同的条件下,一个有机物可能发生几个不同的反应,生成不同的产物。

有机化学(organic chemistry)是研究碳氢化合物及其衍生物的化学,或是研究有机物的组成、结构、性质、制备方法及其应用的化学,是一个极其重要的化学分支。19世纪初,许多化学家相信只有依靠在生物体内存在的所谓“生命力”才能产生有机物,而人类不能在实验室合成有机物。1806年,瑞典化学家贝采里乌斯针对当时存在的“无机化学”首次提出了“有机化学”的概念;1828年,德国化学家维勒在实验室中成功将无机物氰酸铵转化为哺乳动物蛋白质代谢的有机物——尿素,这一结果第一次冲击了当时占统治地位的“生命力论”,动摇了“生命力论”的根基。此后,越来

越多的有机物不断地在实验室中合成出来,其中绝大部分是在与生物体内迥然不同的条件下合成出来的。“生命力论”被抛弃了,而有机化学一词却沿用至今。

视窗 1-2

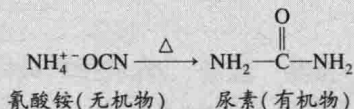
化学名家

维勒 (Friedrich Wohler, 1800~1882) (图 1-1), 德国化学家, 主要从事有机合成和无机物研究。维勒 1820 年进入马尔堡医科大学学医, 1823 年取得外科博士学位。他求学期间常在宿舍进行化学试验。维勒还曾到海德堡大学拜著名化学家格美林 (L. Gmelin, 1788~1853) 和生理学家蒂德曼 (F. Tiedemann, 1781~1861) 为师。他的第一篇科学论文



图 1-1 维勒

以“关于硫氰酸汞的性质”为题, 发表在“吉尔伯特年鉴”上。该文章受到瑞典著名化学家贝采里乌斯 (J. J. Berzelius, 1779~1848) 的重视。维勒毕业后在贝采里乌斯实验室工作一年, 随后在法兰克福、柏林等地任教。1828 年维勒发表了《论尿素的人工制成》一文, 开创了以无机物 (氰酸铵) 合成有机物 (尿素) 的新时代, 引起了化学界的震动。这一反应被认为是人类第一次合成有机物, 对当时流行的生命力学说是巨大的冲击。



维勒还曾研究了苦杏仁油, 发现了氢醌、尿酸、可卡因等有机物。他在无机化学领域也有不少贡献。1827 年和 1828 年发现了铝和铍两种元素。他对硼、钛、硅的化合物进行了广泛研究并发现了硅的氢化物。

有机化学发展初期, 有机物主要来自动物体和植物体。19 世纪中期到 20 世纪初期, 逐渐形成以煤焦油为主要原料的合成工业; 20 世纪 30 年代, 合成工业原料转向乙炔, 随后又转向石油和天然气, 合成橡胶、塑料和纤维等为合成工业的主要产品。由于石油资源将日趋短缺, 以煤替代石油作为原料的有机化学工业发展起来。合成染料的发现, 促进了染料和制药工业的蓬勃发展, 推动了对芳香族化合物和杂环化合物的研究, 同时也使药学得到了长足的进步。20 世纪初期至 30 年代, 先后确定了单糖、氨基酸、核苷酸、牛胆酸、胆固醇和某些萜等天然有机物的结构。20 世纪 30~40 年代, 确定了维生素、甾族激素和多糖等结构及一些肽和蛋白质的组成, 完成了一些甾族激素和维生素等的合成研究。20 世纪 40~50 年代, 完成了青霉素 (penicillin) 等抗生素结构测定及其合成; 20 世纪 50 年代, 合成了催产素 (oxytocin) 等生物活性小肽; 全合成了一些甾族化合物和吗啡 (morphine) 等生物碱; 确定了胰岛素 (insulin) 的化学结构; 发现了蛋白质的螺旋结构和 DNA 的双螺旋结构。20 世纪 60 年代, 完成了胰岛素全合成; 完成了低聚核苷酸的合成。20 世纪 70~80 年代初期, 完成了前列腺素 (prostaglandin)、维生素 B₁₂、昆虫信息素激素及美登木素 (maytansine) 的全合成。2000 年 6 月 26 日人类自然科学史上三大计划之一的“人类基因组计划” (human genome project, HGP) 的人类基因组草图绘制工作完成, 这标志着人类生命科学向纵深迈进。1901~2008 年, 共颁发诺贝尔化学奖 100 项, 其中涉及有机化学的化学奖 43 项 (43%), 可见有机化学在化学中的重要性。

视窗 1-3

DNA 的双螺旋结构

1952年,美国生物化学家查戈夫(E. Chargaff, 1905~2002)测定了DNA中4种碱基的含量,发现其中腺嘌呤与胸腺嘧啶的含量相等,鸟嘌呤与胞嘧啶的含量相等。这使英国生物学家、物理学家及神经科学家克里克(F. H. C. Crick, 1916~2004)和美国生物学家沃森(J. D. Watson, 1928~)立即想到4种碱基之间存在着两两对应的关系,形成了腺嘌呤与胸腺嘧啶配对、鸟嘌呤与胞嘧啶配对的概念。

1953年2月,沃森和克里克看到了富兰克林在1951年11月拍摄的一张十分漂亮的DNA晶体X射线衍射照片,这激发了他们的灵感。他们不仅确认了DNA是螺旋结构(图1-2),而且分析得出了螺旋参数。他们认为磷酸根在螺旋的外侧构成两条多核苷酸链的骨架,方向相反碱基在螺旋内侧,两两对应。1953年2月28日,他们用铁皮和铁丝搭建了第一个DNA双螺旋结构的分子模型。

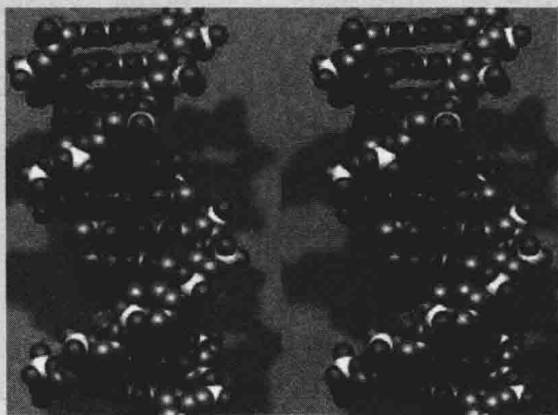


图 1-2 DNA 的双螺旋结构

双螺旋模型的意义,不仅意味着探明了DNA分子的结构,更重要的是提示了DNA的复制机制。由于腺嘌呤与胸腺嘧啶配对、鸟嘌呤与胞嘧啶配对,这说明两条链的碱基顺序是彼此互补的,只要确定了其中一条链的碱基顺序,另一条链的碱基顺序也就确定了。因此,只需以其中的一条链为模版,即可合成复制出另一条链。人们基于上述认识开创了现代生物学。

在有机化学的发展过程中,逐步形成了互相渗透并互相促进的天然有机化学、有机合成化学、生物有机化学、金属有机化学、物理有机化学及有机分析化学等学科领域。有机化学已成为药物化学、药剂学、药物分析、染料化学、生物化学及药理学等学科的重要基础。有机化学的进步还推动了药学与生命科学的蓬勃发展。今天有机化学日新月异,有机物数目和有机反应数量众多,学习有机化学除了掌握本学科的相关知识外,更重要的是掌握有机化学家思考问题、分析问题和解决问题的方法和方式。

第二节 有机物的结构

“化学键是化学家手中的金钥匙。”——美国化学家莱纳斯·卡尔·鲍林

视窗 1-4

榫卯与中国古建筑(图 1-3)

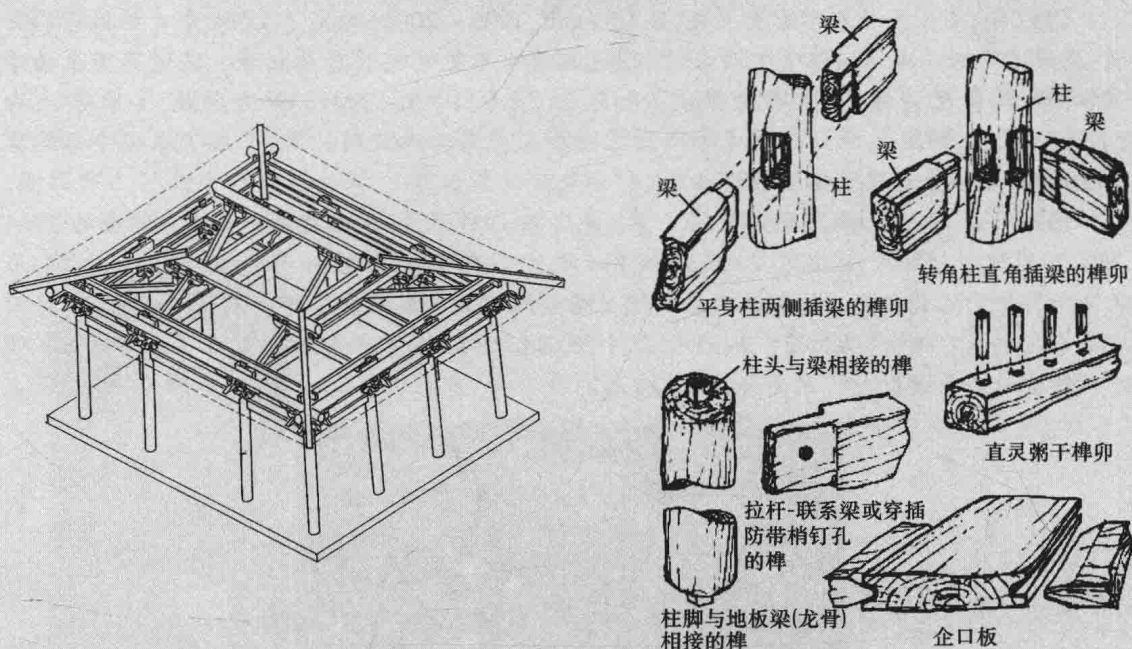


图 1-3 榫卯与中国古建筑

中国古建筑多以木材、砖瓦为主要建筑材料构建。当以木材为主要建筑材料时,多采用立柱、横梁和顺檩等主要构件方式建造古建筑,其中各个构件之间的结点以榫卯相吻合。这样一来,由于木材具有的特性,加之所用斗拱和榫卯方式又都有若干伸缩余地,可使构架的框架结构富有弹性,为此,在一定限度内可减少由地震等对这种构架(古建筑)所引起的危害。

有机物分子结构(structure)正如建筑物结构一样,其分子中的原子相当于“建筑材料”中的木材和砖瓦,而分子中的化学键相当于榫卯和水泥。

建筑结构是建筑师设计、建设各类建筑的金钥匙。

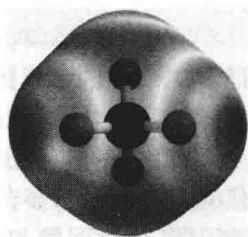


图 1-4 有机化合物的结构

有机物分子结构简称有机结构,系指有机物分子中原子的组成、相互排列结合的顺序及其方式。19 世纪,化学家创造了采用元素符号加短棍“—”的形式表明原子与原子之间按“化学价”结合的结构式(图 1-4)。当用“—”相连表示用了“1”价,如水中 H 与 O 相连的结构式为 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$;用“=”相连表示用了“2 价”,如二氧化碳中 C 与 O 相连的结构式为 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$;用“ $\equiv$ ”相连表示用了“3 价”,如氰化氢分子中的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 结构。

视窗 1-5

化学名家

凯库勒(F. A. Kekulé, 1829~1896)(图 1-5)德国有机化学家。凯库勒主要研究有机化合物的结构理论。中学时代的凯库勒已才华初露,他能流利地讲法语、拉丁语、意大利语和英语等。18 岁时,他以优异的成绩考入吉森大学。凯库勒是一个杰出的科学家,他的学术成就得

到了全世界的普遍公认。1857~1858年,他提出了有机物分子中碳原子为四价,而且可以互相结合成碳链的思想,为现代结构理论奠定了基础。

布特列洛夫(A. M. Butlerov, 1828~1886)(图1-6),闻名的俄国化学家。他是化学结构理论的创立者之一,为有机化学理论的发展作出了重大贡献。他提出物质分子包括有机物分子的本性取决于组合单元的本性、数量,同时还决定于其化学结构,并认为分子中各原子都是相互影响化合物性质的。因此根据物质的化学结构可以推知物质的化学性质,反之,根据物质的化学性质也可推断物质的化学结构。此外,他还最先用有机结构理论解释同分异构现象。

范特霍夫(J. H. Van't Hoff, 1852~1911)(图1-7),1901年,诺贝尔化学奖的第一道灵光降临在荷兰化学家范特霍夫身上。这位一生痴迷实验的化学巨匠,不仅在化学反应速度、化学平衡和渗透压方面取得了骄人的研究成果,而且开创了以有机化合物为研究对象的立体化学。

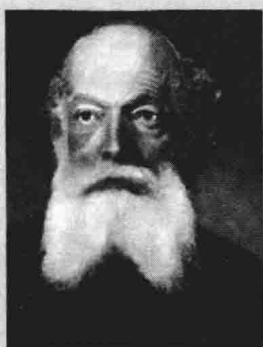


图1-5 F. A. 凯库勒



图1-6 A. M. 布特列洛夫

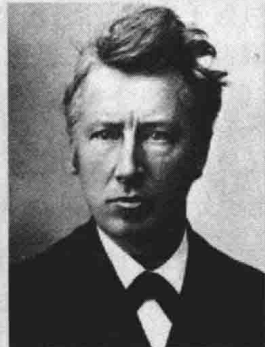


图1-7 J. H. 范特霍夫

在凯库勒原子堆积排列理论的基础上,布特列洛夫于1861年首先提出了关于有机物的结构理论,认为分子是原子通过复杂化学结合力按一定的顺序连接起来的整体,即分子的化学结构。结构决定性质,性质是结构的表现。用结构可推测性质,也可依据性质和反应来推测结构。因此,可应用结构理论去分析或解释有机物的结构,获得它所代表分子的大量信息,例如,有机物可能具有什么样的物理性质(如物态、熔点、沸点、比重、溶解度、颜色等)或化学性质(与什么试剂反应、生成什么产物、反应速率、收率等)。借助理论理解原子如何结合构成分子、不同分子的性质及其变化规律等问题。从而,有机化学成为科学家认识世界和改造世界的有力武器。

视窗 1-6

碳元素的第三种晶体形态——富勒烯

1985年,美国德克萨斯州休斯敦赖斯(Rice)大学的英国化学家克罗托(H. W. Kroto, 1939~),美国科学家史沫莱(R. E. Smalley, 1943~)等在氦气流中以激光束气化蒸发石墨实验中首次制得 C_{60} 分子(相对分子质量720.64)。为此,克罗托获得1996年度诺贝尔化学奖。 C_{60} 分子结构的提出受到建筑学家富勒(R. B. Fuller, 1895~1983)设计的美国万国博览馆球形圆顶薄壳建筑的含六边形和五边形骨架结构的启发,科学家认为 C_{60} 分子结构形似足球,因此把它叫做足球烯(footballene, soccerballene)或富勒烯(fullerene)(图1-8)。

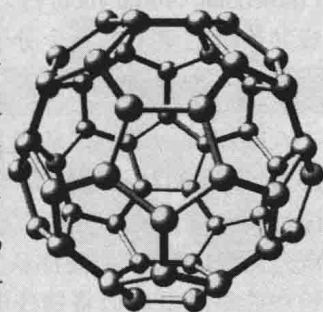


图1-8 富勒烯

富勒烯与金刚石、石墨是碳元素的三种同素异形体。富勒烯是由 60 个 sp^2 杂化碳原子结合形成的稳定分子,其结构中每个碳原子类似于萘环上两个不带氢原子的碳原子而剩余的 p 轨道在 C_{60} 分子的外围和内腔形成 π 键(故 C_{60} 分子是一种烯)。它具有 60 个顶点和非平面的 32 个面(其中 12 个为正五边形,20 个为正六边形)构成的封闭式空心球形或椭球形结构的共轭烯。 C_{60} 分子具有润滑性,可直接作为超级润滑剂。当与金属原子(M)结合时,电子从金属原子转到 C_{60} 分子上,可形成具有超导性能的 M_xC_{60} 分子(注:M 为 K、Rb 和 Cs 等; x 为掺进金属原子的数目)。例如, K_3C_{60} 在 18K 以下是超导体,在 18K 以上是导体, K_6C_{60} 中掺进 6 个 K 原子则转变为绝缘体。金属掺杂的 C_{60} 分子还可能在半导体、催化剂、蓄电池材料和药物等诸多领域得到应用。在生命科学、医学、天体物理等领域 C_{60} 分子的研究既有科学价值又有应用前景。

一、碳的原子结构

碳元素是元素周期律中的第 6 号元素,其 6 个电子在原子轨道(atomic orbital, AO)分布情况为:第一层(最内层)有 2 个电子在 1s 轨道;第二层(外层)有 4 个电子,其中 2 个电子在 2s 轨道、2 个未成对电子分别在 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道; $2p_z$ 轨道为空轨道(图 1-9)。

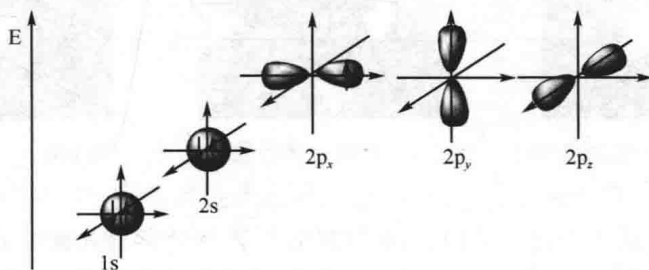


图 1-9 碳元素的原子轨道及其电子构型示意图

碳原子的结构特点为:碳原子基态的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^2$;碳原子为四价;碳原子有 sp^3 、 sp^2 和 sp 三种杂化轨道;碳原子形成共价键时有饱和性和方向性,其共价键有 σ 键和 π 键两种类型;有单键、双键和三键三种形式。

二、共价键理论

现代共价键(covalent bond)理论可分为价键理论(valence bond theory,简称 VB)和分子轨道理论(molecular orbital theory)。前者认为形成共价键的电子只处于成键的两个原子之间,后者认为形成共价键的电子在整个分子内运动。

(一) 八隅律

八隅律(octet rule)是指主族元素原子或价态原子外层满足 8 个电子达到稳态的一种现象。1916 年,德国柏林丹尼格高等技术大学教授柯塞尔(W. Kossel)提出离子键(ionic bond)的概念。美国加州大学伯克利分校教授路易斯(G. N. Lewis)发展了柯塞尔的理论,于 1923 年提出了共价键的概念(图 1-10)。他们都认为,带正电荷原子核的周围围绕着具有不同能量的电子,按离原子核远近和能量高低可以将这些电子分成按照不同能级壳层运动的电子,并且每一壳层中能容纳的电子数目有一个最大值,即第一层可容纳 2 个电子,第二层 8 个电子,第三层 8 个电子或 18 个电子等。当原子本身外层电子数目达到最大值(如惰性气体)时,则原子最稳定。

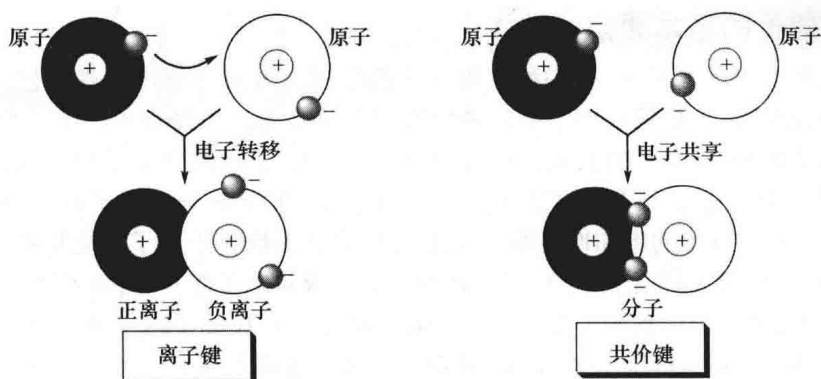
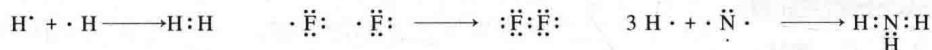


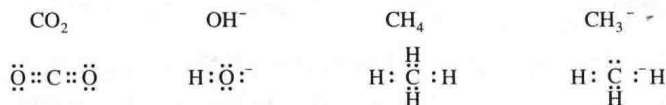
图 1-10 离子键和共价键的形成示意图

离子键是由电子的得失转移而形成的。当原子外层电子数较少时,原子倾向于通过给出电子达到新的稳态最外层;当原子的外层有较多的电子时,则原子倾向于通过获得电子达到新的稳态最外层。例如,钠原子最外层有 1 个电子,失去 1 个电子使钠原子转变为 8 个电子的稳态外层;又如,氯原子最外层有 7 个电子,获得 1 个电子使其具有 8 个电子的稳态外层结构。为达到能量最低状态,又如,氯化钠中钠原子将 1 个电子给氯原子,这样钠原子和氯原子最外层均达到稳态。于是,钠原子带正电,氯原子带负电,带相反电荷离子间的静电吸引力称为离子键。

共价键是由原子共享电子形成的。当两个原子吸引电子的能力相当时,双方都不能给出电子,则两个原子就共享电子,从而使双方最外层电子达到稳态。例如,氢原子有 1 个电子,两个氢原子共享一对电子,其外层均有 2 个电子,达到稳态,形成氢分子。又如,氟分子中,氟原子的外层为 7 个电子,离稳态最外层缺 1 个电子,当两个氟原子分别共享对方的一个电子,氟原子转变为稳态结构,形成氟分子。再如,氢原子缺 1 个电子达到稳态,而氮原子缺 3 个电子达到稳态,如果氮原子分别与三个氢原子共享电子,氢原子和氮原子都转变为稳态结构,形成氨分子。



在上述结构式中,以圆点表示分子中原子与原子间电子配成对或共价键一对电子的化学式称为路易斯结构式(Lewis structural formula)。具有重键分子和多原子离子均可写成路易斯结构式。如二氧化碳、羟基、甲烷和甲基负碳离子的路易斯结构式分别如下:



视窗 1-7

化学名家

路易斯(G. N. Lewis, 1875~1946)(图 1-11),美国化学家。路易斯在原子价电子理论方面的成就为在 1916 年《原子和分子》和 1928 年《价键及原子和分子的结构》中阐述了共价键电子理论的观点,并列无机物和有机物的电子结构式。路易斯在化学热力学方面的成就为 1901 年和 1907 年在《美国科技学会杂志》上提出“逸度”和“活度”的概念。路易斯后期研究还涉及酸碱理论,即定义“酸”是能接受电子的物质,而“碱”是能给予电子的物质,这一见解深受化学界的重视。

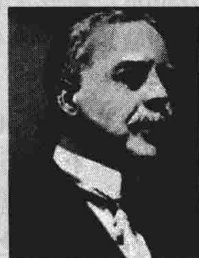


图 1-11 G. N. 路易斯

(二) 价键理论的基本要点

价键理论又称为电子配对法,是一种获得分子薛定谔方程近似解的处理方法,其核心是电子配对形成定域的化学键,主要描述分子中的共价键和共价结合。价键理论的基本要点为:① 共价键的电子对自旋方向相反,即具有自旋方向相反的未成对电子的两个原子相互接近,则可配对形成稳定的共价键。当 A 原子与 B 原子共用一对电子、二对电子或三对电子时可分别形成共价单键、双键或三键。② 共键价的饱和性。原子中未成对的电子数等于原子所能形成的共价键数目。例如, H 原子只有一个未成对电子,与另一个 H 原子的未成对电子配对后,就不能再与其他 H 原子的电子配对。再如,氨分子中氮原子三个未成对电子可与三个 H 原子的未成对电子配对形成三个共价单键,得到 NH_3 。③ 共价键的方向性。成键原子轨道重叠形成共价键,重叠程度越大,共价键越稳定,此为原子轨道最大重叠原理,或称电子云最大重叠原理。当两个成键原子轨道沿键轴方向“头碰头”的方式重叠成键,称为 σ 键;原子轨道沿键轴方向“肩并肩”的方式重叠成键,称为 π 键。

视窗 1-8

化学名家

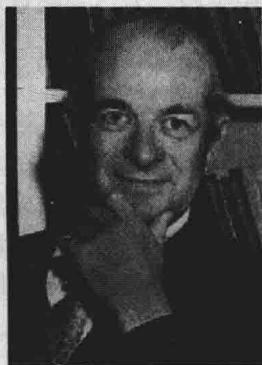


图 1-12 L. C. 鲍林

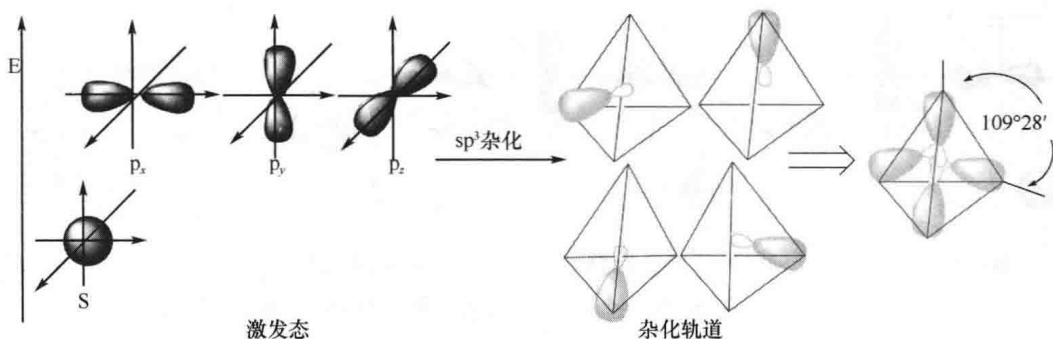
鲍林(L. C. Pauling, 1901~1994)(图 1-12),美国著名化学家,量子化学和结构生物学的先驱者之一。1954 年鲍林因在化学键方面的工作获得诺贝尔化学奖,1962 年因反对地面核试验获得诺贝尔和平奖,成为居里夫人后又一位获得诺贝尔奖不同奖项的人。他主要支持维生素 C 在医学的功用。鲍林被认为是 20 世纪对化学科学影响最大的人之一,他所撰写的《化学键的本质》被认为是化学史上最重要的著作之一。他以直观、浅白的概念从量子力学入手分析化学问题,即便是未受量子力学训练的化学家亦可利用直观图像研究化学问题,其影响深远。他所提出的电负性、共振理论、价键理论、混成轨道和蛋白质二级结构等概念和理论,如今已成为化学领域最基础和最广泛使用的概念。

(三) 杂化轨道理论

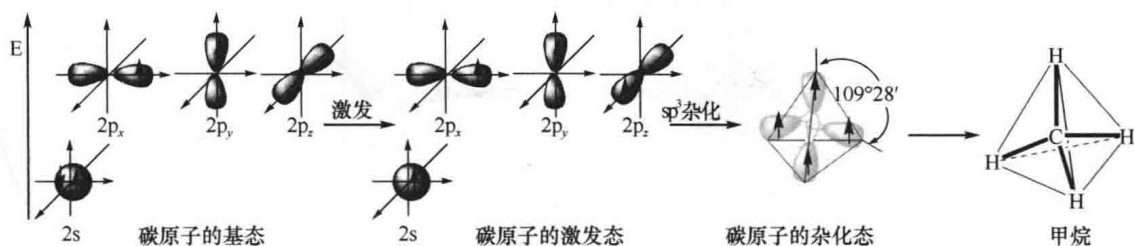
根据原子轨道理论,碳原子外层有 2 个未成对电子,只能形成两个共价键,但是有机物中碳原子成四价和甲烷分子呈正四面体结构。为了解释这一现象,美国化学家鲍林等提出了杂化轨道理论(hybrid orbital theory),即认为成键过程中同一原子能量相近的不同类型原子轨道可以进行线性组合并重新分配能量和确定空间方向,组成数目相等的新原子轨道,此过程称为杂化(hybridization),新原子轨道称为杂化轨道(hybrid orbital)。杂化轨道的方向性更强,成键能力更大。杂化的轨道可分为等性杂化轨道和不等性杂化轨道。

1. 等性杂化轨道 原子杂化后形成含原轨道成分比例及能量完全相同的杂化轨道的过程为等性杂化(equivalent hybridization)。杂化轨道包括 sp^3 杂化轨道、 sp^2 杂化轨道和 sp 杂化轨道。

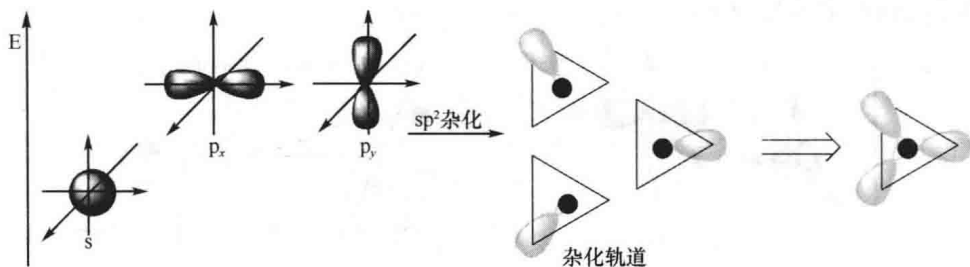
碳原子中 1 个 s 轨道和 3 个 p 轨道组合杂化生成 4 个 sp^3 杂化轨道。每个 sp^3 杂化轨道含有 $1/4$ 的 s 轨道成分和 $3/4$ 的 p 轨道成分。为了使杂化轨道间的排斥能最小,4 个 sp^3 杂化轨道朝向四面体的顶角,杂化轨道之间的键角均为 $109^\circ 28'$ (图 1-13)。

图 1-13 sp^3 杂化轨道的形成示意图

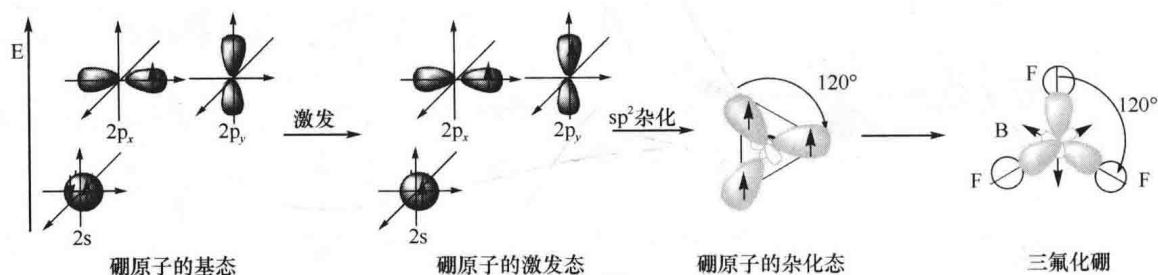
最简单的有机物甲烷分子中的碳原子属于 sp^3 杂化轨道。基态时,碳原子最外层有 4 个电子,其中 2 个电子在 $2s$ 轨道、2 个未成对电子分别在 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道;激发态下,碳原子 $2s$ 轨道中的 1 个电子激发到空的 $2p_z$ 轨道中;杂化态时,碳原子 1 个 $2s$ 轨道和 3 个 $2p$ 轨道组合成的 4 个 sp^3 杂化轨道指向正四面体的四个角,每一个 sp^3 杂化轨道与一个氢的 $1s$ 轨道重叠形成甲烷的 4 个碳氢 σ 键,碳原子在正四面体的中央,而四个氢在四个角上。碳氢 σ 键具有相同的键长, $1.01\text{\AA}$, 键角都是 $109^\circ 28'$ (图 1-14)。

图 1-14 碳原子的 sp^3 杂化过程及甲烷分子示意图

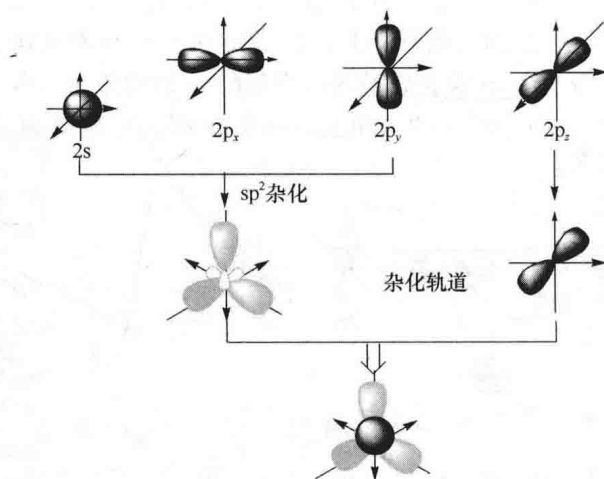
碳原子中 1 个 s 轨道和 2 个 p 轨道组合杂化生成 3 个 sp^2 杂化轨道。每个 sp^2 杂化轨道含有 $1/3$ 的 s 轨道成分和 $2/3$ 的 p 轨道成分,为了使杂化轨道间的排斥能最小,3 个 sp^2 杂化轨道呈正三角形分布,杂化轨道之间的键角为 120° (图 1-15)。

图 1-15 sp^2 杂化轨道的形成示意图

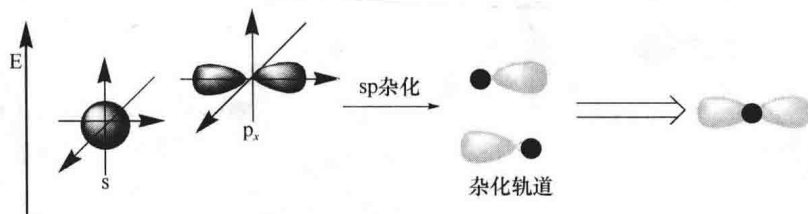
三氟化硼分子中的硼原子(第 5 号元素)属于 sp^2 杂化轨道。基态时,硼原子外层有 3 个电子,其中 2 个电子在 $2s$ 轨道、1 个未成对电子在 $2p_x$ 轨道;激发态下,硼原子 $2s$ 轨道中的 1 个电子激发到一个空的 $2p_y$ 轨道中;杂化态时,硼原子 1 个 $2s$ 轨道和 2 个 $2p$ 轨道组合成的 3 个 sp^2 杂化轨道指向正三角形的 3 个角,硼原子在三角形的中央,每个 sp^2 轨道与氟原子的 p 轨道最大重叠形成 3 个硼氟 σ 键,3 个氟原子在 3 个角上,杂化轨道之间的键角是 120° (图 1-16)。

图 1-16 硼原子的 sp^2 杂化过程及三氟化硼分子示意图

与三氟化硼中的硼原子相似,碳原子的 sp^2 杂化过程如下: $2s$ 轨道中的 1 个电子激发到 $2p$ 轨道,然后杂化组合得到 3 个能量相同的 sp^2 杂化轨道,未参与杂化的 $2p$ 轨道与 3 个杂化轨道对称轴的平面垂直(图 1-17)。

图 1-17 碳原子 sp^2 杂化轨道的形成示意图

碳原子中 1 个 s 轨道和 1 个 p 轨道组合杂化生成 2 个 sp 杂化轨道。每个 sp 杂化轨道含有 $1/2$ 的 s 轨道成分和 $1/2$ 的 p 轨道成分,为了使杂化轨道间的排斥能最小,2 个 sp 杂化轨道呈直线形分布,杂化轨道之间的键角为 180° (图 1-18)。

图 1-18 sp 杂化轨道的形成示意图

氯化铍分子中的铍原子(第 4 号元素)属于 sp 杂化轨道。基态时,铍原子外层有 2 个电子在 $2s$ 轨道;激发态下,铍原子 $2s$ 轨道中的 1 个电子激发到空的 $2p_x$ 轨道中;杂化态时,铍原子 $2s$ 轨道和 $2p_x$ 轨道组合成的 2 个 sp 杂化轨道指向直线的两端,铍原子的每个 sp 杂化轨道与氯原子的 p 轨道最大重叠形成 2 个铍氯 σ 键,铍原子在直线的中央,二个氯原子在直线两端,键角是 180° (图 1-19)。