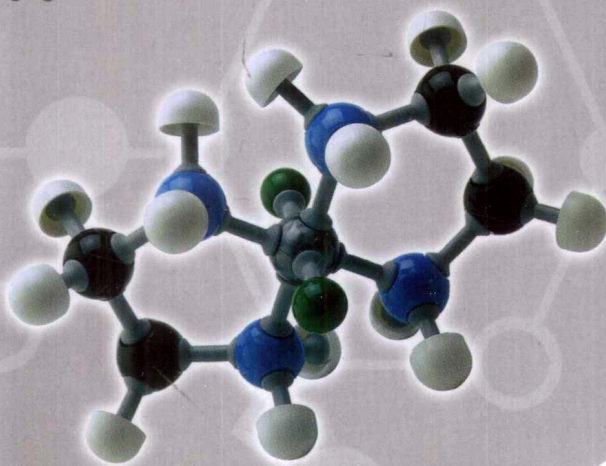




- 普通高等教育“十二五”规划教材
- 普通高等院校化学精品教材

○ ○ ○



有机化学

▶▶ 龚跃法 郑炎松 陈东红 张正波 编著



华中科技大学出版社
<http://www.hustp.com>

普通高等教育“十二五”规划教材
普通高等院校化学精品教材

有机化学

龚跃法 郑炎松 陈东红 张正波 编著

华中科技大学出版社
中国·武汉

内 容 提 要

本书是按照化学与化工学科教学指导委员会制订的普通高等学校本科化学专业规范中涉及的知识要点编写的。全书共分十八章,内容包括:绪论,有机化合物的命名,有机分子的弱相互作用与物理性质,饱和烃,有机化学中的取代基效应,烯与炔,芳香烃,对映异构,卤代烃,有机化合物的结构表征方法,醇、酚、醚,醛、酮,羧酸及其衍生物,碳氢键的化学,含氮有机化合物,芳香杂环化合物,糖与脂类化合物,含氮天然化合物。每章后面还附有一定数量的习题和参考答案。

本书可作为普通高等院校的理科、生命学科和医科等专业有机化学课程的教材,也可作为其他各类读者自学有机化学课程的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/龚跃法 郑炎松 陈东红 张正波 编著. —武汉:华中科技大学出版社, 2012. 2

ISBN 978-7-5609-7675-4

I. 有… II. ①龚… ②郑… ③陈… ④张… III. 有机化学 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 276225 号

有机化学

龚跃法 郑炎松 陈东红 张正波 编著

策划编辑:周芬娜

责任编辑:程芳

封面设计:刘卉

责任校对:朱玢

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)87557437

录 排:武汉正风天下文化发展有限公司

印 刷:仙桃市新华印务有限责任公司

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:23.25

字 数:580千字

版 次:2012年2月第1版第1次印刷

定 价:42.00元



华中出版

本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换
全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务
版权所有 侵权必究

前 言

本书是按照化学与化工学科教学指导委员会制订的普通高等学校本科化学专业规范中涉及的知识要点编写的。有机化学课程是化学与化工专业的一门重要基础课,也是生命科学、药学、医学和环境科学的必修课程之一。有机化学的基础知识包括有机化合物的命名、结构、性质,以及结构与性质的内在联系。有机化学的教学目标在于让学生能够牢固地掌握有机化学的基础理论知识,培养学生运用这些知识去解决相关问题的能力,以及培养自我更新知识、获取知识的能力。学生创新能力的培养已经成为当前高等教育的重要任务。随着科学技术的不断进步和发展,有机化学涉及的内容不断丰富,在强调基础理论知识教学的同时,适当地结合学科前沿以及发展趋向也是十分必要的。

目前国内使用的有机化学教材种类颇多,涉及的内容有简有繁,但总体上而言,内容在编排上大致都是以化合物的类型为主线进行的,即绪论、烷烃、环烷烃、烯烃、炔烃和多烯烃、芳烃、卤代烃、醇、酚、醚、醛、酮、羧酸及其衍生物、含氮有机化合物、糖、氨基酸与蛋白质、核酸等。有些教材中还涉及有机合成的基础内容。在介绍化合物类型的章节中,都涉及化合物的命名、结构、物理性质和化学性质,以及化合物的制备方法。这种编排方式已经使用了数十年,已经普遍在国内高等院校的有机化学教学中所采用。这种教学模式的可操作性强、易于讲解,其合理性和科学性不容置疑。不过,在利用这种编排模式从事有机化学教学过程中,也遇到了一些问题,特别是有些本来有密切关联的知识点分散在不同的章节中,使部分学生学习时难以进行知识点间的有机联系。因此,编者从另一种角度出发,编写了这套有机化学教材。

本书共分十八章。第一章概括性地介绍了有机化学的基础理论。第二章介绍了主要有机化合物的分类和命名。有机化合物的物理性质与分子间弱相互作用力的大小有较密切的联系,特别是有机分子间的弱相互作用已经成为当前重要的一个研究方向,因此,第三章专门介绍有机分子间的弱相互作用与物理性质间的联系。取代基效应是有机化学中的重要内容,第五章对有机化合物的酸性变化与取代基效应的关系进行了分析讨论。

有机化学反应很多。本书以有机基团为中心,介绍了不同基团的反应特性以及取代基对该基团反应性的影响规律。这方面内容涉及饱和烃(第四章),烯与炔(第六章),芳香烃(第七章),卤代烃(第九章),醇、酚、醚(第十一章),醛、酮(第十二章),羧酸及其衍生物(第十三章),碳氢键的化学(第十四章),含氮有机化合物(第十五章),芳香杂环化合物(第十六章)。

鉴于立体化学和波谱分析的重要性,在介绍官能团化合物的过程中,第八章介绍了对映异

构,第十章介绍了有机化合物的结构表征方法。糖、脂类化合物、氨基酸与蛋白质、核酸、生物碱等都是十分重要的含氧或含氮的天然有机化合物,本书在第十七章和第十八章中进行了简要的介绍。

由于编者的水平和经验有限,书中难免存在不妥之处,恳请有关专家和广大读者批评指正。

编者
2011年9月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 有机化学发展简史	(1)
第二节 有机化合物和有机化学	(2)
第三节 有机化合物的特征	(2)
第四节 有机化合物的成键方式	(2)
第五节 有机化合物的主要官能团与反应类型	(6)
第六节 有机化学中的酸碱概念	(8)
第七节 共振理论	(10)
习题	(11)
第二章 有机化合物的命名	(13)
第一节 基团的命名	(13)
第二节 普通命名法	(15)
第三节 系统命名法(IUPAC)	(16)
第四节 俗名	(23)
习题	(24)
第三章 有机分子的弱相互作用与物理性质	(27)
第一节 分子间的弱相互作用方式	(27)
第二节 分子间的弱相互作用对物理性质的影响	(30)
第三节 分子间的弱相互作用与分子识别及自组装	(35)
第四节 生物大分子的弱相互作用	(38)
习题	(39)
第四章 饱和烃	(41)
第一节 烷烃	(41)
第二节 环烷烃	(47)
习题	(53)
第五章 有机化学中的取代基效应	(55)
第一节 共价键的极性与诱导效应	(55)
第二节 π 电子的离域与共轭效应	(56)
第三节 超共轭效应	(62)
第四节 动态诱导极化效应	(63)
第五节 立体效应	(64)
习题	(66)

第六章 烯与炔	(68)
第一节 烯的主要化学性质	(68)
第二节 炔烃的主要化学反应	(78)
第三节 共轭烯键的主要化学性质	(83)
习题	(88)
第七章 芳香烃	(90)
第一节 苯环的结构与芳香性	(90)
第二节 苯的亲电取代反应与反应机理	(92)
第三节 亲电取代反应的定位规律	(97)
第四节 稠环芳烃的亲电取代反应	(101)
第五节 加成反应	(103)
第六节 氧化反应	(104)
第七节 亲核取代反应	(105)
第八节 非苯型芳香烃	(106)
习题	(107)
第八章 对映异构	(110)
第一节 手性和对映异构	(110)
第二节 分子的对称性与手性	(112)
第三节 对映异构体的命名法	(114)
第四节 对映异构体的性质	(116)
第五节 对映体的制备方法	(118)
习题	(119)
第九章 卤代烃	(121)
第一节 碳卤键的热稳定性	(121)
第二节 碳卤键的反应性	(121)
第三节 卤代烃的化学反应	(123)
习题	(138)
第十章 有机化合物的结构表征方法	(142)
第一节 电磁波谱基础	(142)
第二节 紫外-可见光谱	(143)
第三节 红外光谱	(145)
第四节 核磁共振谱	(150)
第五节 质谱	(159)
习题	(167)
第十一章 醇、酚、醚	(168)
第一节 醇	(168)

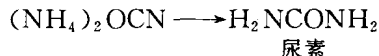
第二节 酚	(176)
第三节 醚	(181)
第四节 环醚	(182)
第五节 硫醇、硫酚、硫醚	(184)
习题	(186)
第十二章 醛、酮	(188)
第一节 羰基的结构及反应特征	(188)
第二节 醛、酮的化学反应	(190)
第三节 共轭醛、酮	(205)
习题	(209)
第十三章 羧酸及其衍生物	(211)
第一节 羧酸	(211)
第二节 羧酸衍生物	(217)
习题	(227)
第十四章 碳氢键的化学	(230)
第一节 与杂原子相连的碳氢键	(230)
第二节 与烯基或苯基相连的碳氢键	(231)
第三节 与羰基相连的碳氢键	(234)
第四节 不饱和碳氢键	(236)
第五节 与烷基相连的碳氢键	(237)
习题	(239)
第十五章 含氮有机化合物	(241)
第一节 硝基化合物	(241)
第二节 胺类化合物	(243)
第三节 重氮和偶氮化合物	(250)
第四节 季铵盐和季铵碱	(254)
第五节 酰胺的化学反应	(255)
第六节 其他氨基化合物	(257)
习题	(261)
第十六章 芳香杂环化合物	(264)
第一节 杂环化合物的分类和命名	(264)
第二节 杂环化合物的基本结构	(266)
第三节 含一个杂原子的五元芳杂环体系	(267)
第四节 含两个杂原子的五元芳杂环体系	(272)
第五节 含一个氮原子的六元芳杂环体系	(274)
第六节 含两个氮原子的六元芳杂环体系	(279)
第七节 嘌呤及其衍生物	(281)
习题	(283)

第十七章 糖类与脂类化合物.....	(286)
第一节 糖类化合物.....	(286)
第二节 脂类化合物.....	(301)
第三节 甾族化合物.....	(306)
习题.....	(310)
第十八章 含氮天然化合物.....	(313)
第一节 氨基酸、肽与蛋白质	(313)
第二节 核酸.....	(329)
第三节 生物碱.....	(337)
习题.....	(341)
习题参考答案.....	(344)

第一章 绪 论

第一节 有机化学发展简史

在中国古代,人们就已经开始了酿酒、制醋等与有机化学相关的活动。后来,又逐渐开始使用染料、香料、草药等天然物质。这个时期只是对有机物的特定性质进行运用,并不了解其主要成分和结构。在18世纪后期,人们逐渐分离得到了一些纯物质。例如,从葡萄汁、尿、酸牛奶中分别分离出了酒石酸、尿素和乳酸。19世纪初又从鸦片中分离出吗啡等物质。当时,化学家发现化学物质主要来自于两种资源,即无生命的矿物质和有生命的动植物体。来源不同的两类化合物有着显著不同的性质。限于当时的科学水平,许多化学家一直认为有机化合物必须来源于有生命的机体,决不能由无机物合成。认为有机物是在“生命力”的影响下产生的,即“生命力论”。1828年,德国28岁的年轻化学家魏勒(Wöhler)从氰酸铵制备了尿素,打破了从无机物不能得到有机物的人为制造的神话:



后来,人们在实验室合成得到了一些有用的有机物。例如,1845年柯尔伯(Kolbe)制备了醋酸,1854年柏赛罗(Berthelot)合成了油脂。此后人们又陆续地合成了成千上万种有机化合物。如今许多生命物质,例如蛋白质、核酸和激素等也都成功地合成出来。1965年我国合成了具有生物活性的蛋白质——牛胰岛素。此外,20世纪40年代开始兴起的合成纤维、合成塑料、合成橡胶,将人类生活带入了一个新材料的时代。

随着实验资料的积累,人们开始考虑这类有机化合物的结构问题。1858年,凯库勒(Kekulé)和古柏尔(Couper)指出有机物中碳为四价,发展了有机化合物结构学说;1874年,范特霍夫(Van't Hoff)和勒比尔(Le Bel)开创了从立体观点来研究有机化合物的立体化学;1917年,路易斯(Lewis)用电子对来说明化学键的生成;1931年,休克尔(Hückel)用量子化学方法解决不饱和化合物和芳烃的结构问题;1933年,英果(Ingold)等用化学动力学的方法研究并提出了饱和碳原子上发生的亲核取代反应的机理。20世纪50年代,通过对共轭分子体系的研究,又提出了前线轨道理论和轨道对称性守恒原理,使有机化学发展到了一个重要的阶段。

一些先进的科学仪器,如X单晶衍射,红外光谱、紫外光谱、核磁共振光谱和质谱等的发展和运用,为人们确定有机分子的结构提供了有力的手段。经过一个多世纪的发展,有机化学无论在理论方面还是在应用方面都获得了迅猛的发展,并取得了丰硕的成果,为人类战胜各种疾病、保持健康并大幅度延长寿命,为人类节制生育与可持续发展都作出了巨大的贡献。然而,在迄今已知的多达四千多万种有机物中,也有一些化合物(如毒品、环境激素、食品添加剂、有毒和腐蚀性物质等)会对人类的健康以及生态环境产生危害与不利影响,因此,滥用这些物质会给人类社会带来相当大的负面影响。

第二节 有机化合物和有机化学

有机物与无机物在组成上存在明显不同。所有的有机化合物都含有碳元素,多数的含有氢,其次含有氧、氮、卤素、硫和磷等元素,而构成无机化合物的元素有一百余种。尽管组成有机化合物的元素种类相对较少,但有机化合物的数目却是十分惊人的,据不完全统计,已知的有机化合物种类已超过四千万种。目前,一般将含碳的化合物或碳氢化合物及其衍生物定义为有机化合物。不过要把 CO 、 CO_2 和碳酸以及碳酸盐等除外,因为它们的性质与无机化合物的相同。有机化学的现代定义是指研究含碳化合物的化学。有机化学是生命科学、药学和医学课程中的一门重要基础课程。除了水和无机离子外,人体组织几乎都是由有机分子组成的,机体的生化代谢过程和生物转化过程实际就是机体内有机化学反应的体现。因此,只有掌握了有机化合物结构与性质的关系,才能认识蛋白质、核酸、酶和糖等生命物质的结构和功能,为探索生命的奥妙奠定理论基础。

第三节 有机化合物的特征

有机化合物一般具有如下共同特征。

① 数量多、结构复杂。碳原子通常以共价键方式与其他原子结合,化合价为四价,其特殊的结合方式使得有机化合物的相对分子质量分布变化很大,数量庞大,且存在多种构造异构体和立体异构体。

② 易燃。碳氢化合物可以在空气中燃烧,最终产物是二氧化碳和水。除少数有机化合物(如多卤代烃)外,大多有机物都易燃。这种性质常用于区别有机物和无机物。

③ 热稳定性较差,熔点、沸点较低。有机物一般以共价键结合,其结构单元是分子,分子间的非共价键作用力较弱。因此,熔点、沸点通常较低。大多数有机物的熔点一般低于 $300\text{ }^\circ\text{C}$,高于这个温度有机物会发生分解和碳化。

④ 难溶于水。水是一种极性很强、介电常数很大的液体,而许多有机物一般为非极性或弱极性的化合物,难以溶解于极性溶剂中。然而糖、乙醇、乙酸等含有强极性羟基或羧基等基团的化合物,在水中的溶解度较大。

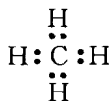
⑤ 反应速度慢,常伴有副反应。有机反应涉及共价键的断裂与形成,活化能较高,反应速度较慢。通常可以采用加热、加催化剂或光照射等手段来加速有机反应。有机物分子结构比较复杂,能起反应的部位较多,因此常伴有副反应的发生。副产物的形成不单会降低目标产物的收率,还会使产物的纯化变得困难。因此,如何控制反应的选择性一直是有机化学学科重要的研究内容。值得一提的是,虽然有机反应一般较慢,但是某些反应一旦被引发,会引起后续反应的快速进行,甚至引起爆炸。

第四节 有机化合物的成键方式

一、共价键理论

1916年, Lewis 提出了共价键理论。他认为分子中的原子都有形成稀有气体电子结构的

趋势,而共价分子中的原子达到这种稳定结构,并非通过电子转移形成离子键来完成,而是通过共享电子对来实现。例如,甲烷分子的 Lewis 结构式如下所示:



碳原子的原子序数为 6,原子核外存在 6 个电子,它们分别填充在 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ 轨道上,其电子构型为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$,其中 $1s$ 轨道属于内层原子轨道,其中的两个电子一般认为不参与成键。但实际上,碳原子的化合价一般为四价。这种现象通过现代价键理论可以得到合理的解释。1927 年 Heitler 和 London 首次完成了对氢分子中电子对键的量子力学近似处理,形成了近代价键理论的基础。Pauling 通过引入杂化轨道概念对该理论加以发展,形成了现代价键理论,成功地用于解释双原子分子和多原子分子的结构。

该理论的主要内容归纳如下。

① 假如原子 A 与原子 B 各拥有一个未成对的电子,且自旋方向相反,那么它们就可以互相配对,形成共价(单)键。如果 A 和 B 各拥有两个或三个未成对电子,那么配对形成的共价键就是双键或三键。如果 A 原子有两个未成对电子,B 原子有一个未成对电子,那么一个 A 原子可以与两个 B 原子相结合。

② 一个电子与另一个自旋相反的电子配对以后,就不能再与第三个电子配对。这说明共价键的形成具有饱和性。

③ 两个电子配对,也就是指它们的原子轨道发生重叠。原子轨道重叠越多,形成的共价键越强。因此,原子轨道要尽可能在电子云密度大的方向叠加,即共价键的形成具有方向性。

④ 能量相近的原子轨道可以进行杂化,组成能量相等的杂化轨道,这样可以使成键能力增强,体系的能量降低,而成键后可达到最稳定的分子状态。

二、杂化轨道

杂化轨道理论是 Pauling 于 1931 年提出的,其实验基础是许多分子的键角不等于原子轨道间的夹角。实验测得甲烷分子 CH_4 是正四面体结构, $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 键角为 $109^\circ 28'$ 。

杂化轨道理论指出,甲烷分子中的碳原子并不是简单地以 $2p$ 轨道与氢原子的 $1s$ 轨道成键,而是在成键前其 $2s$ 轨道和 $2p$ 轨道先进行了杂化。所谓杂化(hybridization),是指一个能量的均化过程。经过能量均化后的杂化轨道,在形成共价键时其形状更有利于轨道间的重叠,从而形成能量更低和更稳定的共价键。

碳原子在成键时,可以通过三种方式进行杂化,即 sp^3 杂化、 sp^2 杂化和 sp 杂化。

所谓 sp^3 杂化,是指由能量较低的 $2s$ 轨道与能量较高的 3 个 $2p$ 轨道进行杂化,形成 4 个简并的 sp^3 杂化轨道,并呈现为正四面体分布(见图 1.1)。每个 sp^3 杂化轨道含有 $1/4$ 的 s 轨道成分, $3/4$ 的 p 轨道成分,其能量高于 $2s$ 轨道,低于 $2p$ 轨道。



图 1.1 碳原子的 sp^3 杂化

甲烷分子的碳原子被认为是按 sp^3 杂化方式与四个氢原子形成正四面体结构的。

所谓 sp^2 杂化,是指由碳原子的一个 $2s$ 轨道和两个 $2p$ 轨道进行杂化,形成三个简并的 sp^2 杂化轨道,三个杂化轨道呈现为三角平面分布,另一个未参与杂化的 $2p$ 轨道处于该平面的垂直方向(见图 1.2(a))。 sp 杂化,是指由碳原子的一个 $2s$ 轨道和一个 $2p$ 轨道进行杂化,形成两个简并的 sp 杂化轨道,二个杂化轨道呈现线形反向分布,另两个未参与杂化的 $2p$ 轨道处于该直线的垂直方向(见图 1.2(b))。乙烯分子和乙炔分子被认为其碳原子是分别按 sp^2 杂化和 sp 杂化方式成键的。

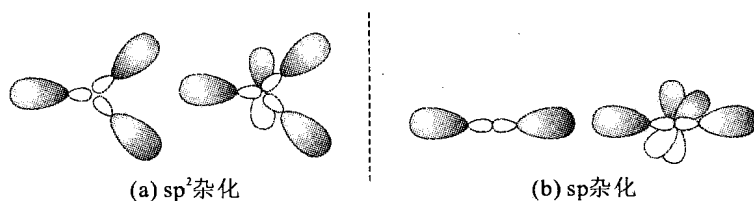


图 1.2 sp^2 杂化和 sp 杂化

三、分子轨道理论

1932年,美国化学家 Mulliken 和德国化学家 Hund 提出了一种新的共价键理论——分子轨道理论(molecular orbital theory),即 MO 法。该理论考虑到了分子的整体性,因此能更好地说明多原子分子的结构。该理论在现代共价键理论中占有很重要的地位。

该理论认为,分子轨道可以由分子中原子轨道波函数的线性组合得到。 n 个原子轨道可组合成 n 个分子轨道,其中有一半分子轨道分别由正负符号相同的两个原子轨道叠加而成,两原子核间的电子云密度增大,其能量比原来的原子轨道能量低,有利于成键,称为成键分子轨道,如 σ 、 π 轨道;另一半分子轨道分别由正负符号不同的两个原子轨道叠加而成,两原子核间的电子云密度很小,其能量比原来的原子轨道能量高,不利于成键,称为反键分子轨道,如 σ^* 、 π^* 轨道。若组合得到的分子轨道的能量跟组合前的原子轨道能量没有明显差别,所产生的分子轨道称为非键分子轨道。

σ 键是指两个原子轨道在键轴方向以“头碰头”方式发生重叠后形成的共价键(见图 1.3)。它呈圆柱形对称,可以沿键轴自由发生旋转。

π 键是指两个相互平行的 p 轨道在垂直于键轴方向以“肩并肩”方式发生侧面重叠形成的共价键(见图 1.4)。所形成的分子轨道,如 p_x-p_x 或 p_y-p_y , π 键中间的节面阻止了成键轨道围绕键轴方向发生自由旋转。

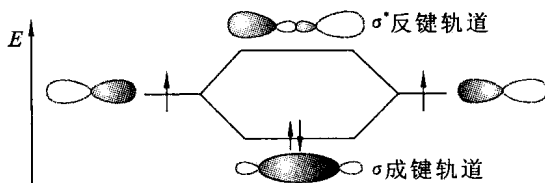
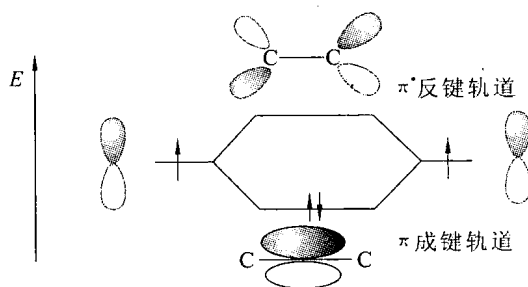


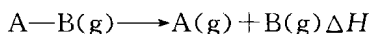
图 1.3 对称性匹配的两个原子轨道组合成 σ 分子轨道示意图

图 1.4 对称性匹配的两个原子轨道组合成 π 分子轨道示意图

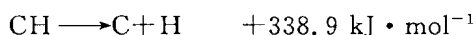
四、共价键参数

化学键的形成情况,完全可由量子力学的计算来进行定量描述。不过,人们习惯上仍用几个物理量加以描述,这些物理量称为共价键的参数。

键能:以共价键结合的分子在气体状态下裂解成原子(或原子团)时所吸收的能量称为该共价键的解离能。



对于双原子分子,共价键的解离能即等于键能;但对于多原子分子,则要注意解离能与键能的区别与联系。例如,甲烷的四个碳氢键的解离能分别为



键能则为它们的平均值,即为 $415.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。同一种共价键在不同分子中的键能会发生一定的变化,表 1.1 给出的是一些常见共价键的平均键能。

表 1.1 常见共价键的平均键能

键 型	键能/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	键 型	键能/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
C—H	414.2	N—H	389.1
C—C	347.3	C—F	485.3
C—O	359.8	C—Cl	338.9
O—H	464.4	C—Br	284.5
C—N	305.4	C—I	217.6

成键的两个原子核之间的距离,称为键长,一般以 pm 为单位。键长通常与成键原子的性质以及成键类型紧密相关。一般来说,原子半径小的原子间形成的共价键的键长较短。对两个相同原子的成键,一般单键键长最长,双键次之,三键最短。一般键长越短,键能越高。另外,键长还与成键原子杂化轨道的状态有关,杂化轨道中 s 轨道的成分越高,键长越短。例如,通常 $C(\text{sp}^3)\text{—H}$ 的键长为 110 pm, $C(\text{sp}^2)\text{—H}$ 的键长为 107 pm,而 $C(\text{sp})\text{—H}$ 的键长只有 106 pm。

在不同化合物中,相同键的键长和键能也会有所不同。例如,甲醇和甲烷中的碳氢键的键长和键能是不同的。表 1.2 给出的是一些常见共价键的平均键长。

表 1.2 常见共价键的平均键长

键 型	键长/pm	键 型	键长/pm
C—H	110	C=C(苯型)	139
C—C	154	C—F	142
C—O	143	C—Cl	178
O—H	97	C—Br	191
C—N	147	C—I	213
C=C	134	N—H	103
C≡C	120	C=O	122

分子中一个原子与另外两个原子形成的两个共价键在空间形成的夹角,称为键角。键角的大小与中心原子的性质直接相关,同时还和与中心原子成键的原子的性质有一定的关系。例如,甲烷分子是四面体结构,H—C—H的键角为 $109^{\circ}28'$,而水分子H—O—H的键角是 104.5° ,甲醇分子的C—O—H键角是 108.9° 。

五、共价键的极性

分子中不同原子间形成的共价键,若两个原子吸引电子对的能力不同,那么共用电子对会偏向吸引能力较强的原子一方,导致吸引能力较弱的原子一方相对地显正电性。这样的共价键称为极性共价键。键的极性大小取决于成键的两个原子的电负性差值,差值越大,键的极性就越大。表 1.3 给出了各种元素的电负性数据。

相同原子间形成的共价键,属于非极性共价键,简称为非极性键。仅含有非极性键的分子,属于非极性分子。但是,含有极性键的分子,不一定是极性分子,如四氯化碳和二氧化碳。

表 1.3 元素的电负性

元素	Li	H	C	N	P	O	S	F	Cl	Br	I
电负性	1.0	2.1	2.5	3.0	2.1	3.5	2.5	4.0	3.0	2.8	2.5

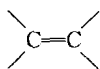

第五节 有机化合物的主要官能团与反应类型

一、有机化合物的主要官能团

有机化合物通常可以按碳原子的连接方式以及官能团进行分类。按连接方式不同,有机化合物可以分为开链和环状两类化合物。所谓官能团,是指在有机分子中能体现一类化合物性质的原子或原子团。一些常见官能团以及分类情况详见表 1.4。例如,醇类化合物中都含有羟基($-OH$),羟基的性质对醇类化合物有决定性的影响,因此,它是醇类化合物的官能团。

官能团相同的化合物通常会有相似的理化性质。

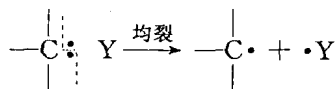
表 1.4 常见的有机官能团

化合物类型	官 能 团	实 例
烷烃	无	CH ₄ , 环己烷
烯烃	 (烯键)	CH ₂ =CH ₂ , C ₆ H ₅ CH=CH ₂
炔烃	—C≡C— (炔键)	HC≡CH, HC≡CCH ₂ OH
卤代烃	—X (卤素)	CH ₃ Br, C ₆ H ₅ Cl, CHCl ₃
醇、酚	—OH (羟基)	CH ₃ OH, C ₆ H ₅ OH
硫醇、硫酚	—SH (巯基)	CH ₃ SH, C ₆ H ₅ SH
醚	R—O—R' (醚键)	CH ₃ OCH ₃ , C ₆ H ₅ OCH ₃
醛	—CHO (醛基)	CH ₃ CHO, C ₆ H ₅ CHO
酮	 (酮基)	CH ₃ COCH ₃ , C ₆ H ₅ COCH ₃
羧酸	—COOH (羧基)	CH ₃ COOH, CF ₃ COOH
胺	—NH ₂ (氨基)	CH ₃ NH ₂ , C ₆ H ₅ NH ₂

二、有机化合物的反应类型

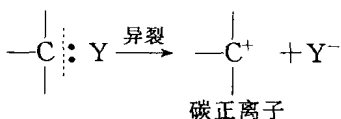
有机反应涉及反应物分子中原有共价键的断裂和产物分子内新共价键的形成。键的断裂主要有两种方式:均裂和异裂。

① 均裂:均裂是指在有机反应中,一个共价键分裂成两个中性碎片的过程。原来成键的两个原子,均裂之后各带有一个未配对的电子。如下式所示:

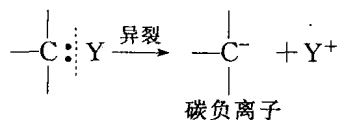


带有单电子的原子或原子团称为自由基或游离基。上述带有单电子的碳为碳自由基。这种经过均裂生成自由基的反应称为自由基反应。反应一般在光、热或过氧化物(R—O—O—R)存在下进行。自由基一般只是在反应过程中作为活泼中间体产生,存在寿命很短。

② 异裂:异裂是指在有机反应中,一个共价键分裂成两个带相反电荷碎片的过程,即原来成键的两个原子,异裂之后,一个带正电荷,另一个带负电荷。



或



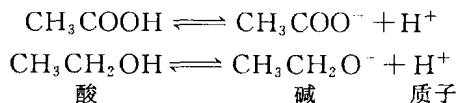
经异裂生成带正电荷和带负电荷的原子或原子团的反应,称为离子型反应。带正电荷的碳原子称为碳正离子,带负电荷的碳原子称为碳负离子。无论是碳正离子还是碳负离子通常都是非常不稳定的中间体,它们对化学反应的发生起着不可替代的作用。

第六节 有机化学中的酸碱概念

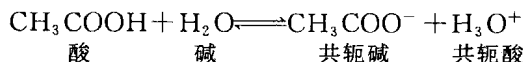
酸碱是化学中的重要概念,从广义的角度讲,多数的有机化学反应都可以被看做是酸碱反应。目前被广泛使用的酸碱理论包括 1923 年由 Brönsted 提出的质子论和 Lewis 提出的电子理论。

质子论认为:凡是能给出质子的物质(分子或离子),称为酸;凡是能接受质子的物质,称为碱。简言之,酸是质子的给予体,碱是质子的接受体。

依据 Brönsted 酸碱理论,酸给出质子后产生的碱,称为该酸的共轭碱;碱接受质子后生成的物质就是它的共轭酸。即

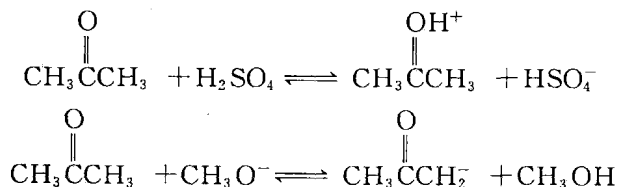


可以看出,CH₃CO₂H 给出质子是酸,生成的 CH₃CO₂⁻ 则是碱。这样的一对酸碱,称为共轭酸碱对。C₂H₅OH 和 C₂H₅O⁻ 也是如此。酸、碱的电离可以看做是两对酸碱的反应过程。例如:



醋酸在水中的电离,CH₃COOH 给出一个质子是酸,H₂O 接受一个质子为碱。这里,CH₃COOH/CH₃COO⁻ 与 H₂O/H₃O⁺ 分别是两个共轭酸碱对。

Brönsted 酸碱是一个相对的概念。一个物质(分子或离子)在一种条件下是酸,而在另一种条件下则可能是碱,这种情况在有机化学中经常遇到。例如,丙酮在硫酸中是碱,但在甲醇钠/二甲亚砜体系中则是酸:



对 Brönsted 酸碱而言,酸的酸性愈强,则其共轭碱的碱性愈弱;反之亦然。

Lewis 电子理论认为:凡是能够接受电子对的物质(分子、离子或原子)是酸,凡是能够给出电子对的物质就是碱;换句话说,酸是电子对的接受体,碱是电子对的给予体,而酸碱反应则是酸碱共享电子对的作用。

从上述定义可知,Lewis 酸碱理论突破了其他理论所要求的某一种离子、元素(如氢元素)或溶剂,而是基于物质间电子对的授受,这极大地扩展了酸碱的范围。因此,Lewis 酸碱理论又称为广义酸碱理论。

按照电子理论,酸与碱的反应就是在酸碱之间共享电子对的过程。许多极性有机反应都