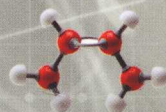
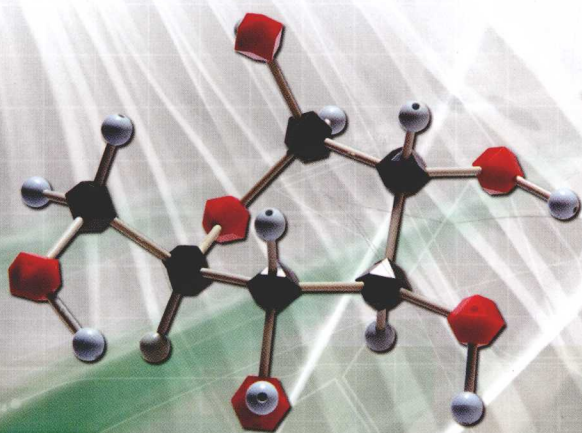




21 世纪高职高专精品规划教材

有机化学

◎ 主 编 杨继远 李伟华



YOU JI
HUA XUE

中国传媒大学出版社

1283845

• 21 世纪高职高专精品规划教材

有机化学

主 编 杨继远 李伟华
副主编 房存金 王继臣
岳学友 徐世林



淮阴师院图书馆1283845

中国传媒大学 出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学 / 杨继远, 李伟华主编. —北京: 中国传媒大学出版社, 2008. 9

ISBN 978 - 7 - 81127 - 364 - 9

I. 有… II. ①杨…②李… III. 有机化学—高等学校—教材 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 138799 号

有机化学

作 者: 杨继远 李伟华

责任编辑: 凡 思

责任印制: 曹 辉

封面设计: 千山书业

出 版 人: 蔡 翔

出版发行: 中国传媒大学出版社 (原北京广播学院出版社)

社 址: 北京市朝阳区定福庄东街 1 号 邮编: 100024

电 话: 65450532 或 65450528 传真: 010 - 65779405

网 址: <http://www.cucp.com.cn>

经 销: 新华书店总店北京发行所

印 刷: 徐水宏远印刷有限公司

开 本: 787 × 1092 毫米 1/16

印 张: 18.75

字 数: 504 千字

版 次: 2008 年 9 月第 1 版 2008 年 9 月第 1 次印刷

ISBN 978 - 7 - 81127 - 364 - 9/O · 364

定价: 36.00 元

前 言

《有机化学》是农、林、牧高职高专类各专业的一门重要基础课。它不但对提高学生的综合素质和后续教育至关重要,而且为学生专业课的学习打下良好的基础,并为以后的就业及科研工作提供了保证。

针对我国现处于高等职业教育的初期及高职高专学生素质特点,在编写中,本着实用、够用的原则,着重与专业知识的有机结合,强化实验技能训练,切合实际,为学生后续的专业技术课程打下良好的基础。实现知识与技能、能力与素质的协调统一。

教材编写时,我们力求做到简明扼要。在有机化合物结构、性质和应用上,对结构部分不作过多的探讨,重点放在性质和应用,放在与专业课的有机结合上,尽可能适应农、林、牧类高职教学的需要。本教材上篇为理论部分,下篇为实训部分。理论部分包括绪论,链烃,环烃,卤代烃,醇、酚、醚,醛、酮、醌,羧酸及其衍生物,含氮有机化合物,含硫、含磷有机物,杂环化合物和生物碱,旋光异构,碳水化合物,脂类,蛋白质和核酸等14章。实训部分包括有机化学实验的一般知识、有机化学实验基本操作、有机化合物的制备、有机化合物的性质、天然有机物的提取和分离共5个部分。

《有机化学》基本教学时间为78学时,其中理论50学时,实训28学时,在教学过程中各校可根据情况灵活掌握。

本书由杨继远、李伟华担任主编,由房存金、王继臣、岳学友、徐世林担任副主编。参加本书编写的有(以姓氏笔画为序):王秀芹、王继臣、邱自力、张向前、李伟华、杨继远、房存金、岳学友、徐世林。

本教材在编写过程中,参考了不少同类书刊并引用了一些数据,在此一并感谢。由于编者水平有限,书中不妥和错误之处在所难免,恳请广大师生和读者批评指正。

编 者

2008年3月

目 录

前 言	(1)
上篇 理论部分	
第一章 绪论	(1)
第一节 有机化学	(1)
第二节 有机化合物的结构与分类	(3)
本章小结	(13)
习题一	(13)
第二章 链烃	(14)
第一节 烷烃	(14)
第二节 烯烃	(21)
第三节 炔烃	(26)
第四节 二烯烃和萜类化合物	(29)
本章小结	(36)
习题二	(36)
第三章 环烃	(38)
第一节 环烷烃	(38)
第二节 芳香烃	(40)
本章小结	(50)
习题三	(51)
第四章 卤代烃	(53)
第一节 卤代烃的分类和命名	(53)
第二节 卤代烃的结构及性质	(54)
第三节 重要卤代烃	(57)
本章小结	(58)
习题四	(59)
第五章 醇、酚、醚	(61)
第一节 醇	(61)
第二节 酚	(67)
第三节 醚	(71)
本章小结	(75)
习题五	(75)

第六章 醛、酮、醌	(78)
第一节 醛、酮	(78)
第二节 醌	(88)
本章小结	(91)
习题六	(92)
第七章 羧酸及其衍生物	(94)
第一节 羧酸	(94)
(1) 第二节 取代酸	(101)
第三节 羧酸衍生物	(108)
本章小结	(112)
习题七	(112)
第八章 含氮有机化合物	(115)
(1) 第一节 胺	(115)
(2) 第二节 酰胺	(122)
(3) 第三节 其他含氮有机化合物	(124)
(4) 本章小结	(129)
(5) 习题八	(129)
第九章 含硫、含磷有机化合物	(130)
(1) 第一节 含硫有机化合物	(130)
(2) 第二节 含磷有机化合物	(135)
(3) 本章小结	(140)
(4) 习题九	(141)
第十章 杂环化合物和生物碱	(142)
(8) 第一节 杂环化合物	(142)
(8) 第二节 生物碱	(151)
(04) 本章小结	(156)
(02) 习题十	(156)
第十一章 旋光异构	(158)
(82) 第一节 物质的旋光性	(158)
(22) 第二节 旋光性与分子结构的关系	(160)
(42) 第三节 含手性碳原子化合物的旋光异构	(162)
(52) 本章小结	(168)
(82) 习题十一	(168)
第十二章 碳水化合物	(170)
(12) 第一节 单糖	(170)
(12) 第二节 二糖	(179)
(12) 第三节 多糖	(181)
(12) 本章小结	(185)
(25) 习题十二	(186)
(25)	(186)

第十三章 脂类	(188)
第一节 油脂	(188)
第二节 类脂化合物	(196)
本章小结	(203)
习题十三	(204)
第十四章 蛋白质和核酸	(205)
第一节 α -氨基酸	(205)
第二节 蛋白质	(209)
第三节 核酸	(214)
本章小结	(222)
习题十四	(223)

下篇 实训部分

第一部分 有机化学实验的一般知识	(225)
第二部分 有机化学实验基本操作	(231)
实验一 简单玻璃加工制作	(231)
实验二 熔点测定	(233)
实验三 沸点测定技术	(236)
实验四 水蒸气蒸馏技术——苯胺的纯化	(238)
实验五 分馏技术——50%乙醇水溶液的分馏	(241)
实验六 重结晶及过滤操作技术	(243)
实验七 萃取操作技术	(247)
第三部分 有机化合物的制备	(250)
实验一 无水乙醇的制备	(250)
实验二 乙酸乙酯的制备	(251)
实验三 己二酸的制备	(252)
实验四 苯胺的制备	(253)
实验五 乙酰苯胺的制备	(255)
实验六 阿司匹林的制备	(256)
第四部分 有机化合物的性质	(258)
实验一 醇、酚、醚的性质	(258)
实验二 醛、酮的性质	(260)
实验三 羧酸及其衍生物的性质	(262)
实验四 胺的性质	(263)
实验五 碳水化合物	(266)
实验六 氨基酸和蛋白质的性质	(267)
实验七 糖的旋光度测定	(269)
第五部分 天然有机化合物的提取和分离	(272)
实验一 烟叶中烟碱的提取	(272)

实验二	茶叶中咖啡碱的提取与纯化	(274)
实验三	菠菜叶中植物色素的提取和分离	(275)
实验四	从黄连中提取黄连素	(276)
附录		(278)
附录一	常用化学元素国际相对原子质量表	(278)
附录二	一些常见有机化合物的物理常数	(278)
附录三	常用酸碱溶液的密度和浓度	(279)
附录四	水的饱和蒸气压	(283)
附录五	常用化合物在水中最大溶解度	(284)
附录六	常用干燥剂的应用	(284)
附录七	常用有机溶剂的纯化	(285)
附录八	特殊试剂的配制	(286)
附录九	元素周期表	(289)
参考文献		(290)

上篇 理论部分

第一章 绪论

学习目标

1. 了解有机化合物的基本概念及其特征。
2. 了解有机化合物的结构特点及杂化的概念。
3. 了解有机化合物的分类。

第一节 有机化学

一、有机化学的研究对象

有机化学(organic chemistry)是化学的一个分支,它是研究有机化合物的组成、结构、性质、应用及其变化规律的科学。

有机化合物(organic compounds)简称有机物,它和人类的关系非常密切。蛋白质、淀粉、纤维素等天然高分子化合物,合成纤维、塑料、植物生长调节剂、激素、油漆、橡胶等都是有机物。有机物在自然界分布非常广泛,而且每年还有大量新的有机物被合成出来。

人类对有机物的认识经历了一个漫长的过程。受科学技术的限制,最初认识的有机物,都是来自动植物体,因此人们认为:有机物只能从动植物体内获得,而不能人工合成。“有机物”这个名称就由此而来。后来随着科学技术的逐步发展,到1828年德国化学家伍勒(F. Wohler)在实验室首次用人工方法从氰酸铵中合成了尿素,“生命力”学说才被动摇。之后,人们相继在实验室合成了醋酸(1845年柯尔伯 H. Koble)、油脂(1854年柏赛罗 M. berthelot)等有机化合物,“生命力”学说才被彻底否定。现在有机物一词已没有原来的意义了。

有机化合物一般是指含碳原子的化合物。但是含碳原子的化合物并不全被认为是有机化合物,如二氧化碳、氢氰酸、碳酸盐等仍作为无机化合物看待。实际上无机物和有机物之间很难有一个严格的界限,两者在一定条件下可以相互转化,如可用碳化钙(无机物)制取乙炔(有机物),也可通过乙醇(有机物)氧化得到二氧化碳(无机物)。目前,有机物相对确切的定义为碳氢化合物及其衍生物。

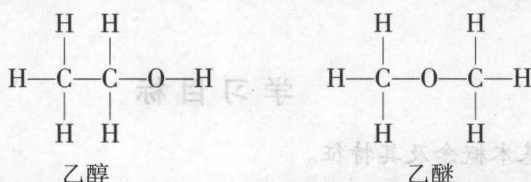
二、有机化合物的特性

有机化合物与无机化合物相比,具有以下特性:

(1)结构复杂。无机化合物多数只由几个原子组成,而有机化合物要复杂得多。如维生素 B_{12} 的分子式为 $C_{63}H_{90}O_{14}N_{14}PCo$;新型、优良的抗生素类杀虫剂阿维菌素的主要活性组分 $BI\alpha$ 的分子式为 $C_{49}H_{74}O_{14}$ 。

(2)数目繁多。1999 年 12 月美国化学文摘收录的从自然界得到的和用人工方法合成制备的化合物数目已经达到 2230 万种,其中 90% 为有机化合物。组成无机化合物的元素多达 100 多种,但总数远不能和有机化合物相比,且差距悬殊。

有机化合物之所以种类数目繁多,与碳原子有很强的成键能力有关。其形成的碳链既可以是开链状,也可以是环状的。有机化合物所含有的碳原子数目可以很多,即使相对分子质量不大的分子,其原子间的成键方式也能有不同的形式。有相同分子式但不是同一个化合物的现象在有机化合物中是一种普通现象,即同分异构现象。例如,分子为 C_2H_6O 的有机化合物就有两种结构:



(3)易燃性。因有机化合物含有碳、氢等易燃性元素,故绝大多数有机化合物易燃烧。

(4)低沸点、易挥发。绝大多数有机化合物常温下为气体或液体。由于分子之间作用力较小,故其易挥发且沸点较低。

(5)熔点低。组成有机化合物的单位是分子,通常分子与分子之间的作用力较小,所以有机化合物的熔点较低,一般不超过 400°C 。

(6)水溶性小。有机化合物大多数难溶于水,易溶于非极性或极性小的有机溶剂。而无机化合物则相反,一般较易溶于水,可用“相似相溶”的经验规律来解释有机化合物的溶解度问题。

(7)反应慢、副反应多。绝大多数有机化合物的反应都较慢,完成反应需要几个到几十个小时。有的反应涉及键的断裂和生成,但专一性的断键较难控制,即可能发生副反应,产生副产物。为了加速反应,防止副反应的发生,往往采用加热、加催化剂等手段来控制。

三、有机化学与农林科学的关系

有机化学与农林科学有着密切的关系。如植物生理、土壤肥料、微生物、动植物遗传、饲料与动物营养、农产品加工、环境保护、作物病虫害防治、兽药分析、作物营养、家畜解剖、卫生检疫、药理病理等课程,都需要以有机化学理论为指导,以有机化学知识为基础,以化学计算和实验技能为依靠。随着人们对蛋白质和核酸等生物大分子结构和功能的研究,人们可以在分子水平上解释生命现象,这必将极大地促进农林科学的发展。所以,有机化学是农业类高等职业技术教育中一门非常重要的基础课程。只有学好有机化学,掌握有机化学的基本技能和研究方法,才能更进一步学习和掌握专业知识技能。有机化学与农林生产也有着密切的关系,动、植物的生长发育过程实质上就是各种有机化合物的分解、转化、合成的过程。在农业生产中,有机肥料的生产和使用、有机农药的生产与作物防疫、良种培育与组织培养、兽药生产及检测、家畜疾病诊治、家畜饲养管理、饲养与动物营养、动植物的生长发育与外部调控、微生物发酵与农产品加工等都要要求化学能提供理论依据和解决问题的方法。

第二节 有机化合物的结构与分类

一、有机化合物的结构

(一) 共价键理论

共价键是原子在形成分子时,原子之间通过相互共用电子对而形成的化学键。现代共价键理论主要有两种,一种是价键理论(也称电子配对法),另一种是分子轨道理论。

1. 价键理论

原子间形成的共价键可以看做是成键原子的原子轨道的重叠或电子的配对。但是,只有当两个原子都有一个未成对的电子,且自旋方向相反时,它们才能配对成键,例如,在 HCl 分子中,氢原子和氯原子都有一个未成对的电子,且自旋相反,所以当它们靠近时,两个电子就配对,形成一个共价单键;如果两个原子各有两个或三个未成对的自旋相反的单电子,它们可以相互配对形成双键或叁键,例如,乙烯分子就具有一个碳碳双键,氮分子就具有一个氮氮叁键。原子间无论形成哪一类共价键,其成键的电子只处于此化学键相连的原子区域内,这就是说,成键电子对具有定域性。

在形成共价键时,一个电子和另一个电子配对以后,它就不能和其他电子再配对,即共价键具有饱和性,例如,在 HCl 分子中,氢与氯的电子已经配对,所以,就不能再与第三个电子配对了。

原子轨道重叠时,重叠的程度越大,所形成的共价键越牢固。因此,要形成稳定的共价键,原子轨道只能在一定方向上进行重叠,才能达到最大程度的重叠,这就是共价键的方向性,例如,在图 1-1 中,s 轨道和 P_x 轨道在重叠时:①沿 x 轴接近,能达到最大程度的重叠,形成稳定的共价键;②沿另一方向接近,重叠较少,不能形成稳定的共价键;③沿 Y 轴接近,不能重叠,所以 s 轨道和 p_x 轨道在重叠时,按①的方式进行。

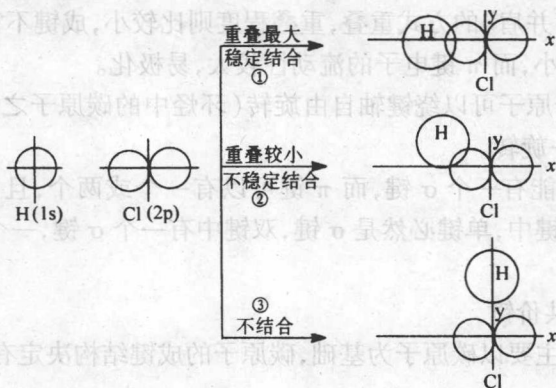


图 1-1 HCl 分子中共价键形成时轨道的重叠方向

2. 分子轨道理论

分子轨道理论认为,共价键的形成是成键原子的原子轨道线性组合成分子轨道的结果,处于分子轨道中的电子是围绕着整个分子运动的。成键电子的运动状态即分子轨道,可以用波函数 ψ 来描述。

(二) 原子间形成共价键类型

按照成键原子轨道重叠的方式不同,共价键有两种不同类型,一种是 σ 键,另一种是 π 键。

1. σ 键

原子轨道重叠时,两个原子轨道都沿着轨道对称轴的方向重叠,键轴(原子核间的连线)与轨道对称轴相重合。轨道重叠部分对称于键轴,这样形成的共价键叫 σ 键。形象地说, σ 键是两个原子轨道以“头对头”的方式重叠而形成的共价键,如图 1-2 所示。

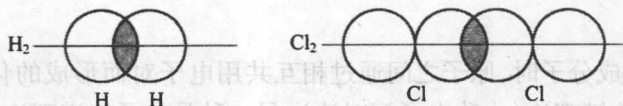


图 1-2 H_2 、 Cl_2 分子中的 σ 键

2. π 键

如果两个 P 轨道的对称轴相平行,那么这两个原子的 P 轨道在成共价键时就可以从侧面相互重叠,这样形成的共价键称为 π 键。形象地说, π 键是两个 P 轨道以“肩并肩”的方式重叠而形成的共价键。 π 键只存在于双键和叁键中(烯炔和炔炔中介绍),如图 1-3 所示。



图 1-3 双键中 p 轨道相互重叠形成 π 键

3. σ 键与 π 键的特点

(1) σ 键是原子轨道以“头对头”的方式重叠,重叠程度较大,成键较为牢固,键就比较稳定。而 π 键是两个 P 轨道以“肩并肩”的方式重叠,重叠程度则比较小,成键不牢固,键就较不稳定。

(2) σ 键电子的流动性小,而 π 键电子的流动性较大,易极化。

(3) 以 σ 键成键的两个原子可以绕键轴自由旋转(环烃中的碳原子之间的 σ 键除外),而以 π 键相连的两个原子不能单一旋转。

(4) 两个成键原子间只能有一个 σ 键,而 π 键可以有一个或两个,且 π 键不能单独存在。因此,在成键原子之间的共价键中,单键必然是 σ 键,双键中有一个 σ 键,一个 π 键,叁键中有一个 σ 键,两个 π 键。

(三) 有机化合物中的共价键

有机化合物的结构中,主要以碳原子为基础,碳原子的成键结构决定有机化合物的结构特点。

1. 原子轨道杂化理论

1931 年鲍林(Pauling)提出了原子轨道的杂化理论,很好地解释了在绝大多数有机化合物中,碳原子为什么总是四价这一事实。原子轨道杂化理论认为原子在相互形成分子的过程中,原子轨道首先要进行杂化,杂化就是成键原子不同类型的轨道重新组合成新的轨道的过程。在杂化过程中所形成的新的轨道叫杂化轨道。根据参与杂化的原子轨道的种类和数目不同,碳原子的杂化分为三种类型: sp^3 杂化、 sp^2 杂化和 sp 杂化。

(1) SP^3 杂化。研究发现在甲烷(CH_4)分子中,碳原子与 4 个氢原子形成的 4 个 C—H 键是等同的,键长都是 0.109nm ,键能为 $414\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,两个 C—H 键间的夹角为 $109.5^\circ 28'$ 。这说明碳原子是不可能用 1 个 $2s$ 轨道和 3 个 $2p$ 轨道分别去和 4 个氢原子形成 4 个 C—H 共价键的,因为这样

就不可能形成等同的4个C—H键。

原子轨道杂化理论认为,这四个等同的C—H共价键是由碳原子的1个2s和3个2p轨道,经过杂化,形成了4个能量等同的 sp^3 杂化轨道后成键的。1个s轨道和3个p轨道重新组合4个能量相同轨道的过程叫 sp^3 杂化。图1-4以碳原子轨道的杂化说明 sp^3 杂化过程,每个小方框表示一个轨道。



图1-4 碳原子的 sp^3 杂化

这样,在每个 sp^3 杂化轨道上都有1个可用于成键的电子(未配对电子),分别与氢原子的1s轨道沿“头对头”方向重叠形成4个等同的C—H σ 键。原子轨道之所以相互杂化形成新的杂化轨道,其根本原因是杂化后的电子云更集中在一个方向上,这样可实现最大程度的重叠,以形成稳定的共价键。如图1-5表示了s轨道、p轨道、 sp^3 杂化轨道的截面形状和轨道相对成键能力。

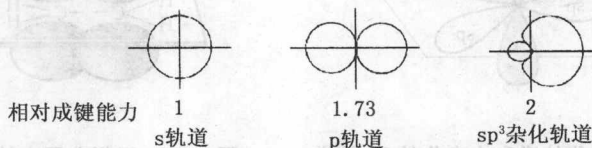


图1-5 s轨道、p轨道和 sp^3 杂化轨道截面形状及相对成键能力

sp^3 杂化轨道围绕在原子核周围,由于每个杂化轨道上都有一个电子,相互间具有排斥力,为使轨道尽可能隔开,所以4个 sp^3 杂化轨道分布成正四面体,夹角为 109.5° ,如图1-6所示。

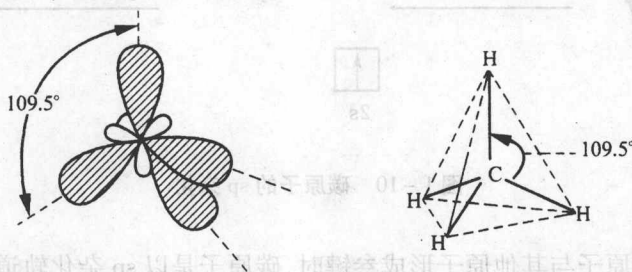


图1-6 sp^3 杂化轨道和 CH_4 空间结构

(2) sp^2 杂化。当碳原子与其他原子形成双键时,碳原子是以 sp^2 杂化轨道成键的,在 sp^2 杂化过程中,碳原子以1个2s轨道和2个2p轨道杂化,形成了3个完全等同的 sp^2 杂化轨道和1个未参与杂化的2p轨道。 sp^2 杂化轨道的形状与 sp^3 杂化轨道相似。每个 sp^2 杂化轨道都有1个可用于成键的电子,未参与杂化的2p轨道也有1个可成键的电子。图1-7以碳原子轨道的杂化说明 sp^2 杂化过程。

sp^2 杂化轨道围绕原子核,为使它们之间相互排斥力最小,尽可能分开,3个 sp^2 杂化轨道分布在同一个平面上,轨道之间的夹角为 120° ,未参与杂化的2p轨道垂直于 sp^2 杂化轨道所组成的平面(见图1-8)。

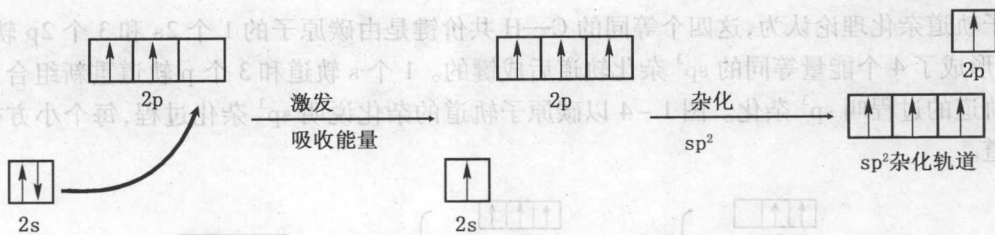


图 1-7 碳原子的 sp^2 杂化

在乙烯分子中(见图 1-9),两个碳原子间各用一个 sp^2 杂化轨道沿“头对头”重叠形成一个 $C-C\sigma$ 键(双键中的一个),每个碳原子余下的各自两个 sp^2 杂化轨道分别与四个氢原子的 $1s$ 轨道形成四个 $C-H\sigma$ 键,而每个碳原子各剩有一个未参与杂化的 $2p$ 轨道都垂直于 σ 键所形成的平面。它们从侧面相互重叠形成 π 键。

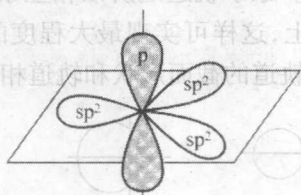


图 1-8 sp^2 杂化轨道和未杂化的 $2p$ 轨道

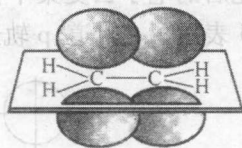


图 1-9 乙烯分子中的 σ 键和 π 键

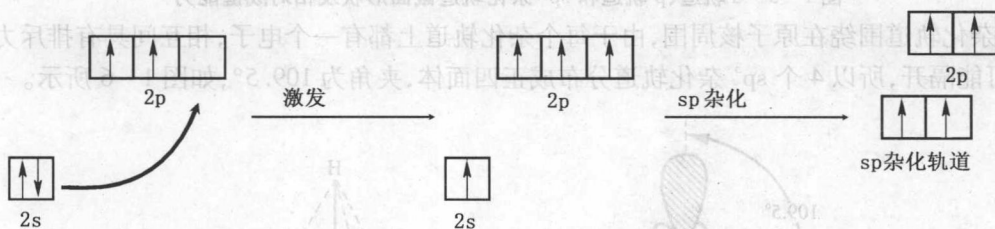


图 1-10 碳原子的 sp 杂化

(3) sp 杂化。当碳原子与其他原子形成叁键时,碳原子是以 sp 杂化轨道成键的。在 sp 杂化过程中,碳原子是由 1 个 $2s$ 轨道和 1 个 $2p$ 轨道重新组合而进行杂化,形成 2 个完全等同的 sp 杂化轨道,还剩有 2 个未参与杂化的 $2p$ 轨道。 sp 杂化轨道的形状与 sp^3 杂化轨道形状相似,电子云更集中于一端。每个 sp 杂化轨道都有 1 个可用于成键的电子。未参与杂化的两个 $2p$ 轨道也各有 1 个可成键的电子。图 1-10 以碳原子轨道的杂化说明 sp 轨道杂化过程。

sp 杂化轨道围绕原子核,为使它们之间处于尽可能分开的位置,排斥力最小。两个 sp 杂化轨道分布在一条直线上,轨道的夹角为 180° ,未参与杂化的两个 $2p$ 轨道都垂直于两个 sp 杂化轨道所构成的直线,如图 1-11 所示。

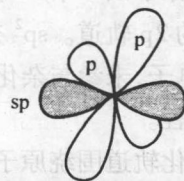


图 1-11 sp 杂化轨道和未参与杂化的两个 $2p$ 轨道

在乙炔分子中碳原子就是 sp 杂化,每个碳原子各以 1 个

sp 杂化轨道沿“头对头”方式形成一个 C—C σ 键,另各自剩的一个 sp 杂化轨道各与 1 个氢的 1s 轨道形成两个 C—H σ 键,每个碳原子的未参与杂化的两个 2p 轨道,各自以“肩并肩”的形式相互重叠形成两个相互垂直的 π 键,如图 1-12 所示。

2. 共价键参数

共价键的参数又叫共价键性质。主要包括键长、键能、键角、键的极性等物理参数。

(1) 键长。共价键键长是指成键的两个原子核间的平均距离。共价键的键长与形成共价键的原子的种类、原子间共价键的数目及共价键的类型等因素有关。共价键的键长可以通过实验方法测定。通常情况下,键长越短,共价键就越稳定。一些常见的共价键的键长如表 1-1 所示。

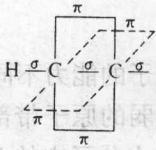


图 1-12 乙炔分子的结构

表 1-1 常见共价键的键长 (nm)

共价键	键 长	共价键	键 长
C—F	0.141	C—C	0.154
C—Cl	0.177	C=C	0.134
C—Br	0.191	C $\equiv$ C	0.120
C—I	0.212	C—O	0.143
C—H	0.109	C=O	0.123

(2) 键能。键能是指在气态下,断开 1mol 共价键所需要的能量。键能是衡量共价键强弱的物理量,键能越大,共价键就越稳定。在双原子分子中,键的离解能等于键能。一些常见的共价键的平均键能如表 1-2 所示。

表 1-2 常见共价键的平均键能 (kJ·mol⁻¹)

共价键	键 能	共价键	键 能
C—H	413	C—C	346
N—H	389	C=C	610
O—H	464	C $\equiv$ C	835
S—H	347	C=O	745
C—N	335	C $\equiv$ N	615
C—F	460	C—O	356
C—Cl	335	C—I	230
C—Br	289		

(3) 键角。键角指分子中两个共价键之间的夹角。测定共价键的键角,可确定分子的空间结构。如图 1-13 所示 CO₂、H₂O 分子的键角。

(4) 键的极性。同核双原子分子的共价键,共用电子对的电子云对称均匀地分布在两个成键原子核之间,这样的共价键没有极性,称为非极性键,如 H—H 键和 Cl—Cl 键等。如形成共价键的

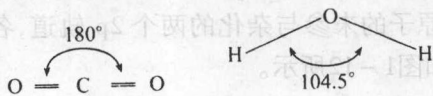


图 1-13 CO_2 和 H_2O 分子的键角

两个原子吸引电子的能力不同,则共用电子对偏向吸引电子能力强的原子,而使其带部分负电荷,吸引电子能力较弱的原子带部分正电荷,这样的共价键叫极性共价键,简称极性键。如 $\text{H}-\text{X}$ (X 表示卤素原子)、水分子中的 $\text{H}-\text{O}$ 键等都是极性键。

衡量共价键的极性用偶极矩 μ 表示,它是正电中心与负电中心的距离 d 与正电荷或负电荷 q 的乘积:

$$\mu = d \times q$$

成键的两个原子吸引电子的能力相差越大,共价键的极性就越大,偶极矩就越大。偶极矩是矢量,它的方向是从正电荷到负电荷。表 1-3 列出一些常见共价键的偶极矩。

表 1-3 共价键的偶极矩 ($\times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$)

共价键	偶极矩	共价键	偶极矩
$\text{C}-\text{H}$	1.33	$\text{C}-\text{O}$	2.47
$\text{O}-\text{H}$	5.04	$\text{C}-\text{Cl}$	4.87
$\text{Cl}-\text{H}$	3.06	$\text{C}-\text{Br}$	4.60
$\text{Br}-\text{H}$	2.74	$\text{C}-\text{N}$	0.73
$\text{I}-\text{H}$	1.47	$\text{C}-\text{F}$	5.03

共价键在外电场的作用下,共价键的极性会发生变化,这种现象叫共价键的极化。共价键极化的外电场可以是离子或极性分子等。共价键受极化的程度大小与形成共价键的原子种类、共价键类型、外电场强弱等因素有关。当外电场离去时,键的极化作用消失。

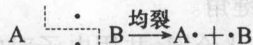
以非极性键结合的分子或以极性键结合而结构对称的分子,由于整个分子的正、负电荷分布是均匀的,这样的分子叫做非极性分子,如 H_2 ; $\text{H}-\text{H}$; N_2 ; $\text{N}\equiv\text{N}$; CO_2 ; $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 等分子均为非极性分子。

以极性键结合的双原子分子和以极性键结合的结构不对称的多原子分子,由于整个分子的正、负电荷分布不均匀、不对称,这样的分子叫极性分子,如 HCl ; $\text{H}-\text{Cl}$; H_2O 、 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 等分子均为极性分子。

3. 有机化合物中的共价键断裂方式

在有机化合物的反应中,必然有分子中原来共价键的断裂和新的共价键的形成,从而形成新的分子。共价键断裂的方式有均裂和异裂两种。

所谓共价键的均裂,就是一个共价键断裂时,组成共价键的一对电子,被两个成键原子各留一个电子,如下式所示:



A 和 B 代表原子(或基团),共价键均裂后产生的带单电子的原子或基团叫自由基或游离基。

故共价键按均裂方式进行的反应叫游离基反应或自由基反应。游离基是很活泼的原子或基团,只有极少数能稳定存在。

所谓共价键的异裂方式,就是一个共价键在断裂时,成键原子的一对共用电子对,全部留在两个键合原子中的一个原子或基团上。如下式所示:



共价键异裂后产生了离子,故共价键异裂方式进行的反应叫离子型反应。共价键异裂后产生的离子除极少数外,一般都不能稳定存在。

有机化合物中的离子型反应和无机离子反应不同。无机物的离子反应是由正负离子直接进行的反应,它可以瞬间完成反应。而有机化合物的离子型反应是在共价键异裂时产生了离子中间体,通过离子中间体进行的离子反应,它不可能瞬间完成反应。

一般来说,有机化合物分子在气体状态或非极性溶剂中,有利于共价键的均裂;而在极性溶剂中,有利于共价键异裂。

(四) 分子间作用力和氢键

1. 分子间作用力

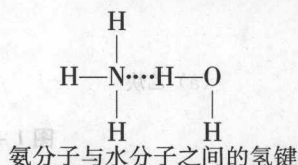
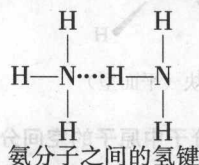
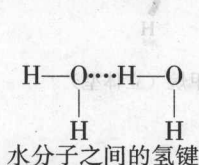
物质分子与分子之间存在较弱的作用力叫分子间作用力(或称范德华力)。分子间力可分为三种形式,即取向力、诱导力和色散力。

由永久偶极产生的分子间力叫取向力;由诱导偶极产生的分子间力叫诱导力;由瞬时偶极产生的分子间力叫色散力。对于有机化合物的分子来说,色散力是主要的分子间力。

分子间力的特点是没有方向性和饱和性,它是很微弱的,此键能小1~2个数量级。

2. 氢键

对含有氢原子结合的共价键中,一个氢原子在两个电负性强的原子之间起一种桥梁作用,它以共价键与一个原子结合,又以纯粹的静电力与另一个原子结合的特殊作用力叫氢键。通常用“...”表示氢键。当氢原子与一个电负性强的原子(如O、N)结合时,电子云向电负性强的原子有很大偏移,而使氢原子核暴露。这个屏蔽很薄弱的氢核的强正电荷受到第二个分子中电负性强的原子的负电荷强烈吸引便形成了氢键。这个氢键比氢原子与第一个原子结合的共价键的键能要弱得多。氢键的键能约为 $20\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。下面列出水分子、氨分子及水分子与氨分子之间形成的氢键。



氢键不仅对化合物的熔点、沸点、溶解度和物质的状态有重要影响,而且对某些物质,如蛋白质和核酸的结构和性质也起着很关键的作用(后面介绍)。

(五) 有机化合物的构造式及表示法

1. 结构和结构式

在有机化学中,将分子中原子的连接顺序和方式称为分子的结构。将表示分子中各原子的连接顺序和方式的化学式叫构造式(也叫结构式)。将用两个小黑点表示一对共用电子对的结构式叫电子式。将用一条短横线表示一个共价键的式子叫价键式。只表明特征价键或官能团的较为简单而仍能表明构造特点的化学式叫结构简式,或叫示性式。在有机化学中,结构简式比结构式、电子式更为常用,如表1-4所示。