



面向 21 世纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century

有机化学

傅建熙 主编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/傅建熙主编. —北京:高等教育出版社,
2000.12

ISBN 7-04-008837-1

I. 有… II. 傅… III. 有机化学 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 47673 号

有机化学

傅建熙 主编

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号

邮政编码 100009

电 话 010—64054588

传 真 010—64014048

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 北京民族印刷厂

开 本 787 × 960 1/16

印 张 27.75

字 数 510 000

版 次 2000 年 12 月第 1 版

印 次 2000 年 12 月第 1 次印刷

定 价 23.30 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

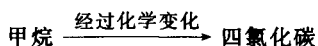
第一章 绪 论

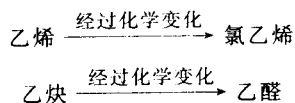
第一节 有机化学的研究对象

在化学上,我们可以把自然界的化合物按其组成和性质的异同分为两大类:一类为无机化合物,一类为有机化合物。像我们以前所认识的盐酸、氢氧化钠、氧化镁、氯化钠、碳酸氢钠、碳酸钙等都属于无机化合物。而像我们吃的饭菜、穿的衣服和鞋袜、用的纸张,以及大多数中西药物等都是有机化合物构成的。在自然界,有机化合物不但广泛存在,而且同人类的关系极为密切,其密切的程度可以引用恩格斯的一句名言来说明,他说:“生命是蛋白质存在的一种形式”,而蛋白质又是什么呢?正是有机化合物。近几十年发展起来的“分子生物学”进一步说明,生命现象是分子(主要是有机分子)的形成、运动及变化的过程,所以一切生物过程都离不开有机化合物。当然,有机化合物的存在绝不仅限于生命过程,随着合成化学的发生和发展,人们可以用无机的或有机的原料合成出自然界存在的或不存在的许多有机化合物。例如,甲醇、苯胺、塑料、合成纤维、合成药物、合成香料和染料等都是由人工合成的。

什么叫有机化合物呢?在科学地回答这个问题之前,我们首先应该知道有机化合物是由哪些元素组成的。

一些简单的有机化合物,例如,甲烷(CH_4)、乙烯(C_2H_4)、乙炔(C_2H_2)、苯(C_6H_6)、四氯化碳(CCl_4)、氯乙烯($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$)、酒精($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)、醋酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)、葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)等都是我们所熟悉的。这些化合物的元素组成有一个共同特点:都含有碳元素。所以格美林(Gmelin L)等人认为,有机化合物就是碳的化合物,有机化学是研究碳化合物的化学。但是一氧化碳、二氧化碳和碳酸盐等含碳的化合物仍属于无机化合物。另外,从上面所列出的化合物的分子式还可以看出,有机化学中所指的含碳化合物绝大部分都含有氢,而许多有机化合物除了含碳、氢外,还含有氧、氮、硫、磷和卤素等。所以薛勒迈尔(Schörllemmer C)等人认为,有机化合物就是碳氢化合物及其衍生物,有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。这里,碳氢化合物的衍生物是指由碳氢化合物经过化学变化而演变出来的一系列新的化合物。例如:

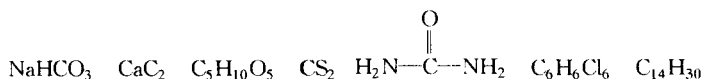




在上面三个反应式中,四氯化碳被看作是甲烷的衍生物,氯乙烯被看作是乙烯的衍生物,乙醛被看作是乙炔的衍生物,而生成它们的甲烷、乙烯、乙炔统称为母体化合物。

在化学上,通常把只含有碳、氢两种元素的化合物简称为烃,因而有机化合物亦称烃及其衍生物。有机化学就是研究烃及其衍生物的组成、结构、制备、性质及其变化规律的科学。

问题 1-1 下列物质中,哪些是有机物质? 哪些是无机物质?



第二节 有机化合物的特性

与无机化合物相比,有机化合物一般具有如下特性:

(一) 数量庞大,结构复杂

构成有机化合物的主要元素种类不多,但是有机化合物的数量却非常庞大。据估计,现在世界上有机化合物的数量已超过一千万种,而且这个数量还在与日俱增。另一方面,虽然构成无机化合物的元素种类超过一百种,但是迄今所知道的无机化合物仅有十几万种。

有机化合物存在的数量与其结构的复杂性有密切的关系。构成有机化合物主体的碳原子不但数目可以很多,而且相互结合能力很强,可以连接成不同形式的链或环。此外,在各类有机化合物中还普遍存在着同分异构现象。这些都是造成有机化合物数量庞大和结构复杂的原因。

(二) 容易燃烧

除少数例外,几乎所有的有机化合物都能燃烧,而大多数无机化合物则不能。人们常利用这个性质来初步区别有机化合物和无机化合物。

(三) 熔点和沸点低

在室温下,绝大多数无机化合物都是高熔点的固体,而有机化合物通常为气体、液体或低熔点的固体。例如,氯化钠和氯乙烷相对分子质量相近,但二者的熔点和沸点相差很大:

	NaCl(氯化钠)	CH ₃ CH ₂ Cl(氯乙烷)
相对分子质量	58.5	64.5
熔点/℃	801	-138
沸点/℃	1465	12.3

这是因为绝大多数无机化合物都是由正、负离子构成的,正、负离子之间存在着较强的静电引力,要破坏这种引力需要较大的能量。因此,无机化合物的熔点和沸点都较高;而大多数有机化合物分子间只存在着微弱的范德华(van der Waal)力,所以熔、沸点就比较低。

大多数有机化合物的熔点一般在 400℃ 以下,而且它们的熔点和沸点随着相对分子质量增加而逐渐升高。一般地说,纯粹的有机化合物都有一定的熔点、沸点,因此,熔点和沸点是有机化合物非常重要的物理常数。

(四) 大多数有机化合物难溶于水,易溶于有机溶剂

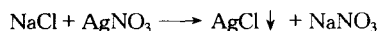
水是一个强极性物质,所以用离子键结合的无机化合物大部分都易溶于水,而难溶于有机溶剂。一般有机化合物的极性都很小,有的甚至等于零,因此,大多数有机化合物在水中的溶解度都很小(或不溶于水),但它们易溶于极性小的或非极性的有机溶剂(如乙醚、苯、烃类或油脂等)中。这就是所谓的“相似相溶”规律。

(五) 不导电

大多数无机化合物的水溶液或其熔融状态都或多或少地能导电,但是大多数有机化合物是非电解质,不能导电。

(六) 反应速率慢,且副反应多

无机化合物的反应一般都是离子反应,反应速率非常快,几乎无法测定,例如下列反应可以在瞬间完成:



大多数有机化合物之间的反应要经历共价键断裂和新共价键形成的过程,所以反应速率通常很慢,有的甚至需要几十小时或几十天才能完成。因此,常常采用催化剂、光照射和加热等措施以加速反应。

有机化合物的分子大多是由多个原子组成的,所以在有机化学反应中,反应中心往往不局限于分子的某一固定部位,常常可以在几个部位同时发生反应,得到多种产物,而且生成的初级产物还可能继续发生反应,得到进一步的产物。因此,在有机化学反应中,除了生成主要产物外,通常还有副产物生成。

问题 1-2 下列物质中,哪些能溶于水? 哪些能溶于苯?

CH₃COOH(醋酸) CH₃(CH₂)₄CH=CH₂(1-庚烯) CH₃(CH₂)₁₆COOH(硬脂酸)

CCl_4 (四氯化碳) NH_4HCO_3 (碳酸氢铵) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ (丙酸钠)

第三节 有机化合物中的化学键

化学键有多种形式,但常见的有两种,即离子键和共价键。离子键是由原子间电子的转移而形成的,共价键则是原子间共用电子对而形成的。大多数无机化合物的分子都是正、负离子以离子键结合而成的,而有机化合物分子中的原子主要是靠共价键相结合的。正是由于化学键上的差异,造成了有机化合物和无机化合物迥然不同的性能。

目前解释共价键本质的理论有价键理论、分子轨道理论和杂化轨道理论等。

一、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重叠或电子配对。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,且自旋反平行,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反平行的电子,它们可以相互配对形成双键或三键,例如乙烯分子就具有一个碳碳双键,乙炔分子就具有一个碳碳三键。原子间无论形成哪一类共价键,其成键的电子只处于以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。

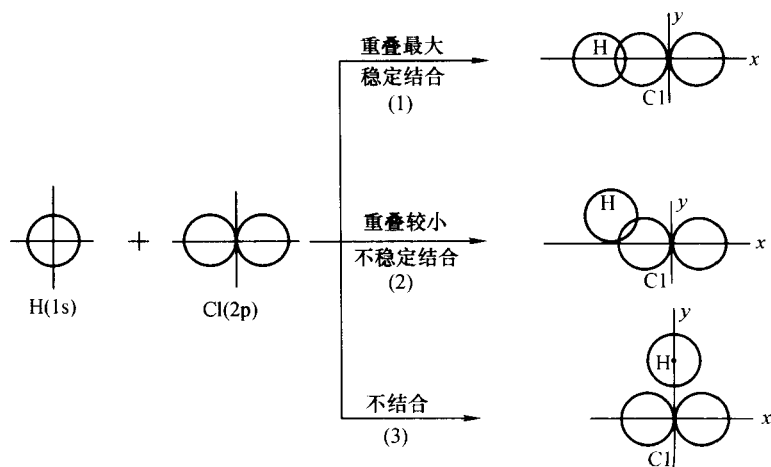


图 1-1 s 和 p 电子的原子轨道三种重叠情况

在形成共价键时,一个电子和另一个电子配对以后,它就不能和其它电子再配对,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,就不能再同第三个原子的电子配对了。

在原子轨道重叠时,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,氢的 s 轨道和氯的 p_x 轨道在重叠时,(1) 是沿着 x 轴接近,能达到最大程度的重叠,因此能形成稳定的共价键;(2) 是沿着另一方向接近,重叠较少,不能形成稳定的共价键;(3) 是沿着 y 轴接近,不能重叠。所以氢的 s 轨道和氯的 p_x 轨道在重叠时,按(1)的方式进行。

价键理论的一个最重要特点是原子在成键时只涉及到它们外层未成对价电子的变化,而外层价电子不但决定着原子的化学行为,也决定着由原子构成分子的理化性质。

二、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。

两个原子轨道可以线性组合成两个分子轨道:

$$\psi_1 = c_1 \varphi_A + c_2 \varphi_B \quad (1)$$

$$\psi_2 = c_1 \varphi_A - c_2 \varphi_B \quad (2)$$

ψ_1 和 ψ_2 为两个分子轨道的波函数; φ_A 和 φ_B 分别为原子 A 和 B 的原子轨道波函数; c_1 和 c_2 为两个原子轨道的特定系数。在式(1)中, φ_A 和 φ_B 的符号相同,即两个波函数的位相相同。它们相互叠加的结果,使两个原子核间波函数的值增大,即电子概率密度增大(图 1-2)。两原子轨道重叠达到了最大程度,形成了稳定的共价键。因此,这个分子轨道(ψ_1)叫做成键轨道。在式(2)中, φ_A 和 φ_B 的符号相反,即两个波函数的位相不同,它们相互叠加的结果,使两个原子核间波函数的值减小(或抵消),原子轨道重叠很少或不能重叠,故不能形成化学键。这个分子轨道(ψ_2)叫反键轨道(图 1-3)。

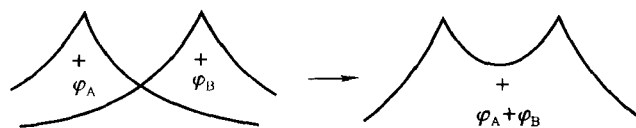


图 1-2 两个位相相同的波函数相互叠加结果示意图

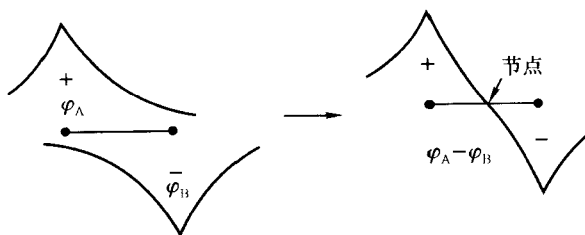


图 1-3 两个位相不同的波函数相互叠加结果示意图

与价键理论相似,每一个分子轨道也只能容纳两个电子。当两个电子处于成键的分子轨道 ψ_1 时,体系能量大大降低;相反,当处于反键的分子轨道 ψ_2 时,体系的能量则高于原子轨道的能量。例如,两个氢原子形成氢分子时(图 1-4),一对自旋相反的电子处于成键轨道中,体系能量最低,氢分子处于稳定状态。由于反键轨道的能量高于原子轨道,所以,当电子进入反键轨道时,体系不稳定,氢分子将自动地解离为两个氢原子。

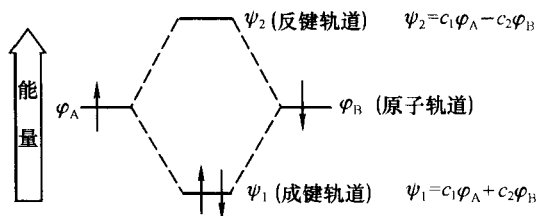


图 1-4 氢分子轨道能级图

分子轨道是由原子轨道组合而成的,但并不是任何原子轨道都可以构成分子轨道。原子轨道组合成稳定的分子轨道必须符合成键的三个原则:

1. 对称性匹配原则 只有位相(或符号)相同的原子轨道才能相互匹配组成分子轨道。
2. 能量相近原则 能量相近的原子轨道才能有效地组成分子轨道。能量差愈小的原子轨道,愈容易形成分子轨道。用这个原则可以解释为什么不同原子轨道所形成的共价键相对稳定性不同。
3. 最大重叠原则 原子轨道相互重叠的程度越大,所形成的共价键越稳定。

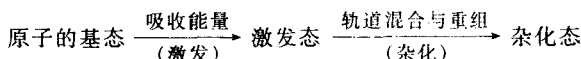
三、碳原子轨道的杂化

碳原子是构成有机化合物分子的主体原子,所以研究碳原子的电子结构、成

键能力和形成的共价键特性对阐明有机化合物分子的结构和反应性能是非常重要的。因此,对杂化理论的介绍,我们仅限于讨论碳原子的杂化。

从碳原子基态的电子构型($1s^2 2s^2 2p^2$)图我们知道,碳原子的价电子层上有两个未成对的电子。按照价键理论和分子轨道理论,碳原子只能形成两个共价键,即碳是两价的。但是,在绝大多数有机化合物中,碳原子总是四价的。为了解决这类矛盾,1931年鲍林(Pauling L)提出了原子轨道杂化理论。

杂化就是成键原子的几种能量相近的原子轨道相互影响和混合后重新组成复杂的原子轨道的过程。在杂化中所形成的新轨道叫做杂化轨道。原子轨道在杂化前后其轨道数目保持不变。杂化可以用一个简单的公式来表示:



根据参与杂化的原子轨道数目不同,碳原子的杂化分三种: sp 杂化、 sp^2 杂化和 sp^3 杂化。下面我们以 sp^3 杂化为例来说明碳原子的杂化,同时,用碳原子外层(L层)电子结构图的变化来表示这个过程:

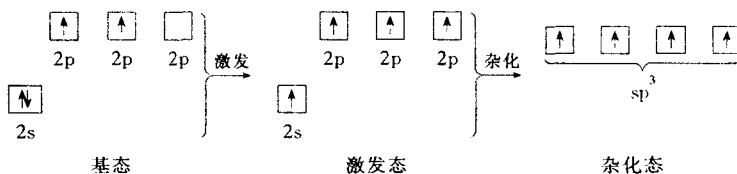


图 1-5 碳原子的 sp^3 杂化

从图 1-5 可以看出,由基态到杂化态,中间经过一个激发态。激发态是一个 $2s$ 电子吸收能量以后跃迁到能量较高的 $2p$ 轨道形成的。激发态具有四个原子轨道,每一个轨道上有一个未配对的电子。激发态能量高,不稳定,它一经形成,四个原子轨道就立即进行“混合和重组”,形成与原来不同的四个新的杂化轨道。由于这种杂化是用一个 s 轨道和三个 p 轨道进行的杂化。所以叫做 sp^3 杂化。碳原子经 sp^3 杂化形成了四个均等的 sp^3 杂化轨道,每一个轨道都含有 $1/4s$ 轨道和 $3/4p$ 轨道的成分。

sp^3 杂化轨道的形状不同于 s 轨道和 p 轨道,因为 p 轨道是由位相(符号)不同的两瓣组成的,当它与 s 轨道杂化时,位相与 s 轨道相同的一瓣增大了,与 s 轨道不同的一瓣缩小了。因此,在杂化轨道中,电子在一个方向上的概率密度增大,在相反方向上则减小。图 1-6 表示出了 s 轨道、 p 轨道和 sp^3 杂化轨道的截面形状及根据量子力学计算的各种轨道的相对成键能力。

从图 1-6 可以看出,杂化轨道在成键中不但加强了方向性,而且比未杂化的轨道成键能力大。成键能力大说明在成键时轨道间的重叠程度大,所形成的

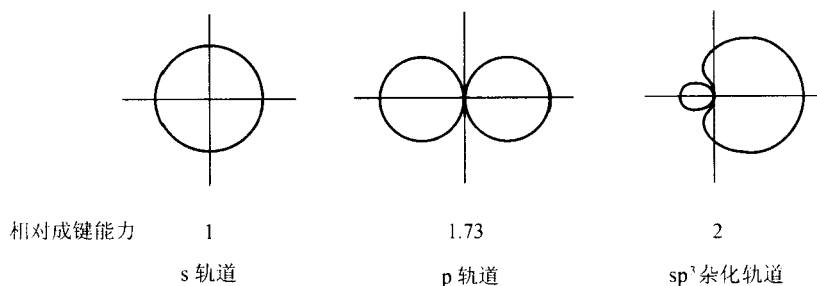


图 1-6 s 轨道、p 轨道和 sp^3 杂化轨道截面形状及相对成键能力

共价键稳定。

碳原子经 sp^3 杂化后,形成的四个杂化轨道的方向犹如正四面体中心到四个顶点连线的方向一样,每两个轨道间的夹角为 $109^\circ 28'$ 。其立体图像如图 1-7 所示。甲烷分子中的碳原子就是经 sp^3 杂化后成键的。

sp^3 杂化轨道的这种空间分布使它们相互间的距离尽可能达到最远,所以电子之间的斥力最小,体系最稳定。由于这种杂化的立体图像类似于正四面体,因此,常把 sp^3 杂化称做正四面体杂化。

sp^2 杂化是一个 s 轨道和两个 p 轨道进行的杂化。碳原子经 sp^2 杂化后形成三个均等的 sp^2 杂化轨道。每个 sp^2 杂化轨道都含有 $1/3$ s 轨道和 $2/3$ p 轨道的成分。这三个轨道分布在同一平面上,相互关系犹如正三角形的三个中线的关系一样,碳原子位于正三角形的中心,每两个杂化轨道间的夹角为 120° ,因此,这种杂化又称为三角杂化。碳原子剩下的一个 p 轨道垂直于杂化轨道所组成的平面。其空间分布如图 1-8。

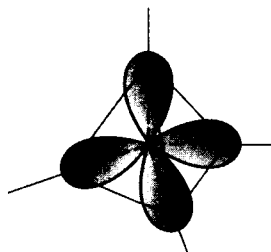
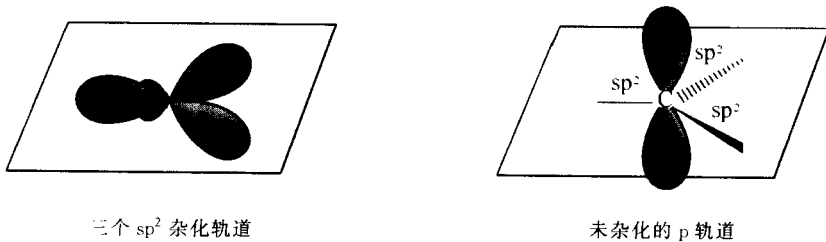


图 1-7 碳原子四个 sp^3 杂化轨道空间分布



三个 sp^2 杂化轨道

未杂化的 p 轨道

图 1-8 碳原子三个 sp^2 杂化轨道和未杂化的 p 轨道的空间分布

乙烯分子中的碳原子就是经 sp^2 杂化后成键的。

sp 杂化是一个 s 轨道和一个 p 轨道进行的杂化。杂化后生成两个均等的 sp 杂化轨道,它们分布在以碳原子为中心的同一直线的两个相反方向上,其夹角为 180° 。每个 sp 杂化轨道都含有 $1/2 s$ 轨道和 $1/2 p$ 轨道的成分。 sp 杂化轨道的轴与两个 p 电子云的轴是两两相互垂直的,其空间分布如图 1-9。乙炔分子中的碳原子就是经 sp 杂化后成键的。

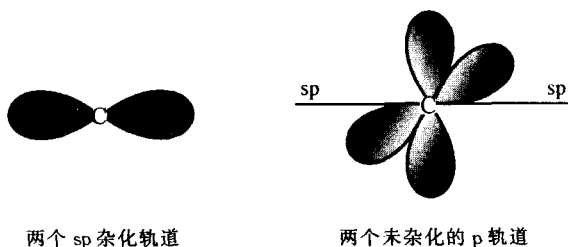


图 1-9 碳原子两个 sp 杂化轨道和两个未杂化的 p 轨道的空间分布

四、 σ 键和 π 键的电子结构及其反应性能

共价键按其共用电子对的数目不同,可分为单键和重键两种。共用一对电子而形成的键,叫做单键;共用两对或两对以上电子而形成的键,叫做重键。由于 p 轨道和杂化轨道都是有方向的,所以在形成共价键时,原子轨道也可以按不同的方向进行重叠,按照成键的原子轨道的方向不同,共价键又可分为 σ 键和 π 键。

(一) σ 键

两个成键的原子轨道沿着其对称轴的方向相互重叠而形成的键,叫做 σ 键。构成 σ 键的电子,叫做 σ 电子。例如,甲烷分子中的碳氢键和乙烷分子中的碳氢键及碳碳键都属于 σ 键(图 1-10)。

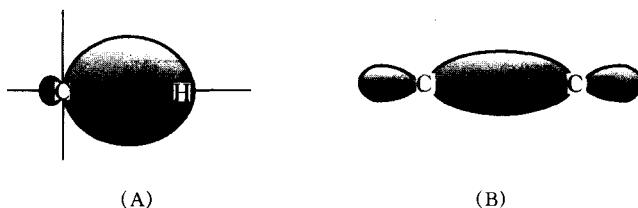


图 1-10 (A) s 轨道和 sp^3 杂化轨道形成的 σ 键;(B) 两个 sp^3 杂化轨道形成的 σ 键

由于形成 σ 键的原子轨道是沿着对称轴的方向相互重叠的,所以 σ 键的电子云分布近似圆柱形。因此,用这种键连接的两个原子或基团,可以绕键轴自由

旋转, σ 键不致发生断裂。另外, 由于成键原子轨道是在直线上相互重叠的, 所以重叠程度最大, 即 σ 键比较牢固, 在化学反应中比较稳定, 不易断裂。 σ 键存在于一切共价键中。

(二) π 键

在形成共价重键时, 成键原子除了以 σ 键相互结合外, 它们的 p 轨道又相互平行重叠形成键, 此时, 成键的两个 p 轨道方向恰好与连结两个原子的轴垂直, 这种键叫做 π 键。构成 π 键的电子叫做 π 电子, 例如, 在乙烯中的碳碳双键就是由一个 σ 键和一个 π 键组成的(图 1-11)。

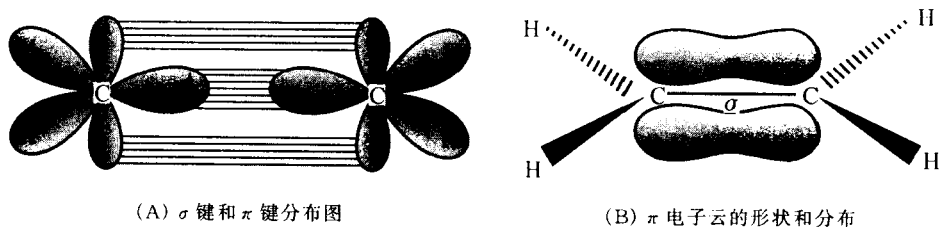


图 1-11 乙烯分子中的价键分布

从图 1-11 可以看出, 在乙烯分子中, 所有的原子都在同一平面上, 两个碳原子除了用 σ 键结合外, 它们的 p 轨道还平行重叠形成 π 键。 π 电子云垂直分布在分子所在平面的上下, 且呈块状, 分子所在平面是 π 键的节面。

乙炔分子中的三键情况与乙烯分子中的双键大致一样。不同的是, 乙炔的三键是由一个 σ 键和两个 π 键组成的(图 1-12A)。乙炔分子中, 每个碳原子各用两个 p 轨道分别平行重叠, 形成两个相互垂直的 π 键。这两个 π 键的电子云相互影响的结果, 又构成一个围绕 C—C σ 键的圆筒形(图 1-12B)。

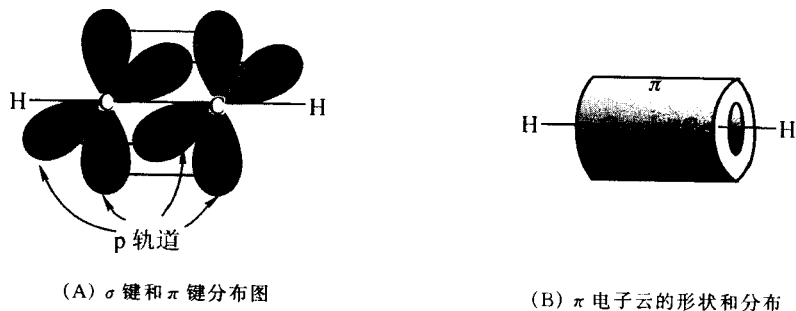


图 1-12 乙炔分子中的价键分布

由于 π 键是两个 p 轨道平行重叠形成的,与 σ 键相比,轨道重叠程度小,所以在化学反应中, π 键容易断裂,碳原子趋向于形成比较牢固的 σ 键。因而含有重键的化合物都容易发生加成反应。

五、共价键的属性

(一) 键长

两个成键原子的核间距离,叫做键长,其单位用 nm(10^{-9} m)来表示。共价键的键长主要决定于两个成键原子的性质及结合方式,故同一种键的键长接近一个常数。由于不直接键合的原子或原子团对键长也有一定的影响,所以在不同分子中,同一种键的键长并不完全相等。例如,在乙烷中 C—C 键长为 0.154 nm,而在乙醛中 C—C 键长为 0.151 nm。常见共价键的键长见表 1-1。

表 1-1 常见共价键的键长、键能和偶极矩

共价键	键长/nm	键能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	偶极矩/ $\times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$
C—H	0.109	413	1.33
C—C	0.154	345	0
C=C	0.134	609	0
C $\equiv$ C	0.120	834	0
C—N	0.146	304	0.73
C=N	0.127	614	3.00
C $\equiv$ N	0.115	889	11.00
C—O	0.144	357	2.47
C=O	0.122	736(醛) 748(酮)	7.67
C—S	0.181	272	3.00
C=S	0.163	575	8.67
C—F	0.142	485	4.70
C—Cl	0.177	339	4.87
C—Br	0.193	284	4.60
C—I	0.212	217	3.97
N—H	0.104	390	4.37
O—H	0.096	462	5.04
S—H	0.135	347	2.27

(二) 键能

使 1 mol 气体双原子分子的键断裂生成基态中性原子时吸收的能量,叫做键能,其单位用 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 表示。对多原子分子来说,键能是一个平均值,例如,气体甲烷分解为碳原子和四个氢原子所吸收能量的四分之一即为 C—H 键的键

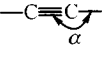
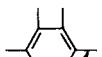
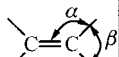
能。键能是化学键稳定性的主要标志之一。一般说来,在同类键中,键能越大,键越稳定。键能的大小取决于成键原子轨道的重叠程度,重叠程度大,键能就大。

在一个分子中,键能大,分子的总能量就低。反之,分子的总能量愈低,则键断裂时所吸收的能量愈大。常见共价键的键能见表 1-1。

(三) 键角

在分子中,同一原子上相邻两个共价键在空间的夹角,叫做键角。键角和键长决定着分子的立体图像。表 1-2 列出了几种分子的键角和立体图形。

表 1-2 几种分子的键角和立体图形

化合物类型	分子图形	键 角	化合物类型	分子图形	键 角
 水	四面体	$\alpha = 105^\circ$	 乙炔	直线	$\alpha = 180^\circ$
 氨	棱锥形	$\alpha = 107^\circ$	 苯	平面正六角形	$\alpha = 120^\circ$
 甲烷	正四面体	$\alpha = 109.5^\circ$	 环戊烷	碳原子不在 同一个平面上	$\alpha = 108^\circ$
 乙烯	平面	$\alpha = 121.6^\circ$ $\beta = 116.7^\circ$	 环己烷	分子为椅型 或船型	$\alpha = 109.5^\circ$

(四) 键的极性和极化作用

如果两个成键原子对键合电子的吸引力不一样,就使键的一端带部分正电荷,另一端带部分负电荷,即此键有一个正极和一个负极,这种键称做极性键,或者说,它具有极性。如果两个成键原子对键合电子的吸引力一样,键的正、负电中心重合,此键就称做非极性键。键的极性主要是成键原子的电负性不同而引起的,所以根据两个成键原子电负性的大小可以判断一个共价键是不是极性键或非极性键。一般说来,两个原子的电负性差别越大,键的极性就越强。键极性的定量描述是用偶极矩(键矩)来表示的。偶极矩(μ)的大小等于极性共价键上正电中心(或负电中心)的电荷量(q)乘以正、负电荷中心之间的距离(d):

$$\mu = q \times d$$

偶极矩的单位为库伦·米($C \cdot m$),电荷量的单位为库伦(C),距离的单位为

米(m)。偶极矩是一个向量,通常用 $\rightarrow$ 表示,箭头从正电荷指向负电荷。有时也可以用 δ^+ 或 δ^- 来表示构成极性共价键的原子带部分正电荷或部分负电荷的情况。例如:

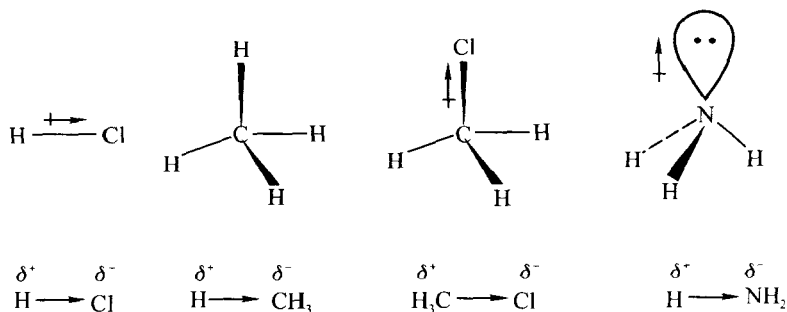


图 1-13 某些分子的偶极矩和某些成键原子带部分电荷的表示法

常见共价键的偶极矩见表 1-1。偶极矩越大,键的极性越强。

在一个分子中,如果它的正电中心和负电中心不相重合,则它就具有极性,这样的分子称做极性分子;反之,称做非极性分子。例如, H_2O , HCl , CH_3OH 等皆为极性分子,而 H_2 , CH_4 , CCl_4 , CO_2 等皆为非极性分子。确定分子极性大小的物理量是分子的偶极矩,其计算方法同上。

分子的偶极矩主要是由成键原子的性质和结合方式决定的,但是,分子中的未共用电子对也直接影响偶极矩的大小。

极性键和非极性键的成键电子云分布状态可以因外电场(包括进攻试剂产生的电场)的影响而发生改变,其结果导致极性键的极性增强,而非极性键的正、负电荷中心分开,不再重合,因而产生极性。这种由于外电场的影响而引起键的极性变化,叫做键的极化作用或可极化性。不同的共价键,对外界电场有不同的感受能力,这种能力称做键的极化度(或极化率)。显然,极化度越大的共价键,越容易受外界电场影响而发生极化。键的极化是暂时的,当外电场存在时表现出来,而外电场消失时则键恢复原来状态。键的极化对键的化学活性常常起着决定性的作用。

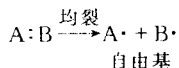
键的极性和极化性是决定分子物理性质和化学性质的重要因素。

六、共价键的均裂和异裂

任何一种化学反应都包含着两种不同的过程:反应物分子中某些化学键发生断裂和组成反应物分子的原子或原子团又重新形成新的化学键。所以,要认识一个反应的本质,就必须研究化学键的断裂和形成情况。

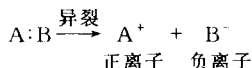
在化学反应中,共价键有两种断裂方式:均裂和异裂。

在共价键断裂时,如果共用电子对均等地分配给两个成键原子,这种断裂方式称做均裂。均裂时生成的两个具有单电子的原子或原子团叫做自由基(或游离基)。例如:



通过自由基而进行的化学反应,叫自由基反应。

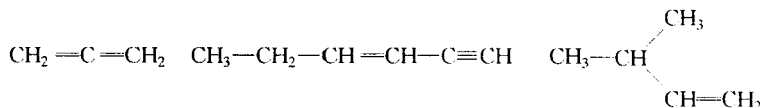
在共价键断裂时,如果共用电子对完全转移给成键原子的一方,这种断裂方式称做异裂。异裂生成正离子和负离子,例如:



通过离子而进行的化学反应,叫离子型反应。

应该指出的是,有机化学中的“离子型”反应一般发生在极性分子之间,它是通过极性共价键的异裂形成一个“离子型中间体”而完成的。严格地说,这种“离子型”中间体不具有无机化学中正、负离子的真正含义。

问题 1-3 指出下列化合物中碳原子的杂化状态。



问题 1-4 试说明为什么 CO_2 的偶极矩等于零?

第四节 有机化合物的结构式及其表示方法

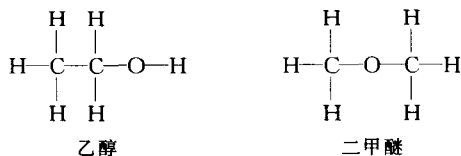
在中学化学里,我们学习了表示物质分子的方法——分子式,这对于认识和研究一般的无机化合物已经够用了。例如,我们常见的水,它的分子式用 H_2O 来表示;反过来说,世界上分子式对应于 H_2O 的物质,也只有水一种。然而,这一说法对于有机化合物却不完全适用。因为在有机化合物中存在着许多物质,它们虽然具有相同的分子式,而性质却截然不同,说明它们是不同的物质。例如,乙醇的分子式是 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$,可是分子式为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 的物质,除了乙醇外,还有二甲醚。二者的性质是不相同的,乙醇的沸点为 78.4°C ,在常温下是液体;而二甲醚的沸点为 -23.7°C ,在常温下是气体。又如,葡萄糖的分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$,具有这一分子式的物质,除葡萄糖外,还有果糖、半乳糖、甘露糖等等,这些糖的性

质也是不完全相同的。由此可见,在有机化合物中,几种不同的物质可能具有同一的分子式。所以,单用分子式往往是不能完全表示某些有机化合物的。

为什么在有机化合物中两种或数种不同的物质会具有同一的分子式呢?这是因为组成这些物质分子各原子之间连接次序和排布方式不同而造成的。换言之,就是因为同一分子式能构成不同化学结构的物质。

什么叫物质分子的化学结构呢?就是指物质分子中各原子间用化学键结合的方式。正是由于化学键结合方式的不同,决定了某些不同类物质可以具有同一的分子式。

物质的“化学结构”在书面上常用化学符号来表达,例如,乙醇和二甲醚可以表示如下:



这种用化学符号来表达分子中各原子之间结合方式的式子,叫做物质分子的化学结构式(或化学构造式)。

从乙醇和二甲醚的结构式可以看出,它们分子中原子之间化学键结合的方式是不完全一样的。乙醇分子含有五个 C—H 键,一个 C—C 键,一个 C—O 键和一个 O—H 键;而二甲醚分子中含有六个 C—H 键和二 C—O 键。正是它们在结构上的差异,决定了它们为两类性质截然不同的化合物。因此,结构式可以表达出具有不同化学结构的物质。

在化学上,把分子式相同而结构不同的现象称做同分异构现象;把分子式相同而结构不同的化合物称做同分异构体。例如,乙醇和二甲醚组成一种同分异构现象,故乙醇和二甲醚互为同分异构体。同分异构现象广泛存在于各类有机化合物中。因此,认识有机化合物,不仅在于知道其分子式,而且更重要的是知道其分子结构。

物质分子的化学结构和分子的化学组成一样,是靠物理方法和化学方法测定的。测定方法在此不作论述。对我们来说,重要的是知道常见物质分子的化学结构和如何写结构式。各类有机化合物分子的化学结构将在以后各章逐步加以介绍。这里只介绍如何写结构式。

在介绍结构式的写法之前,我们必须要知道写结构式的三条基本原则:(1)在有机化合物的结构式中,碳原子之间可以用单键(有时用双键或三键)相互连接成长的碳链或闭合成环。(2)在有机化合物的结构式中,碳原子是四价的,氧原子是二价的,氢原子是一价的。(3)单键可以绕键轴自由旋转。