

222

062

W33

有 机 化 学

主编 王惠宁 杨丽敏

上海科学普及出版社

图书在版编目(CIP)数据

有机化学 / 王惠宁, 杨丽敏主编. 上海: 上海科学
普及出版社, 2000. 7

ISBN 7-5427-1647-6

I. 有... II. ①王...②杨... III. 有机化学

IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 21684 号

有机化学

主编 王惠宁 杨丽敏

上海科学普及出版社出版

(上海曹杨路 500 号 邮政编码 200063)

新华书店上海发行所发行 常熟高专印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 23.25 字数 556000

2000 年 7 月第 1 版 2000 年 7 月第 1 次印刷

印数 1—10000

ISBN 7-5427-1647-6/O · 39 定价: 28.00 元

前 言

这是一本具有医学检验特色的有机化学教材,可供医学、卫生、法医等专业的师生使用。

全书共分十七章,第一章至第十一章主要讨论各类有机化合物,以脂肪烃和芳香烃为基础,从单官能团(如醇、酚、醛、酮、羧酸、胺类)逐渐过渡到复合官能团的化合物(如羟基酸、酮酸等)这些与医学关系密切的物质。各类化合物一般按分子结构、异构、命名、制备、物理性质、化学性质和重要化合物的次序有规律地进行介绍。第十二章至第十四章结合医学检验专业的特点侧重讨论了与生命有关的物质(如脂类、糖类、氨基酸、蛋白质和核酸)。第十五章介绍了波谱学在有机化学中的应用,能快速、有效地鉴定有机化合物。第十六章介绍当代医学上新发展,讨论与生命现象较为密切的几种微量元素与体内物质形成配位化合物的结构。第十七章总结和归纳了各类有机化合物的鉴定反应和分析方法,对有机物检测程序可有进一步认识,使有机化学的基础理论与医学检验更好地结合。

全书内容是以各类有机化合物结构、性质及两者之间关系为主线。对有机化学理论方面如电子效应、反应历程、酸碱理论,以及有机配合物、立体异构、红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱、质谱等均作了适当的探讨。由于生物学的发展,人体复杂的生命现象研究已进入分子水平,医学检验事业面临新的挑战,更新和创新医学检验方法已成为我们当前的重任,将激励我们努力学习新知识和积极引进新技术。

本书每章末都附有本章小结和习题。习题中编排部分难题,以便于学习时练习。

本书由上海第二医科大学负责组织全国6所高等医学院校检验系联合编写。参加本书编写的各高等医学院校的领导给予热情支持,在此一并表示深切谢意。

本书虽经各方通力合作,编写者各尽其力。但限于水平,一定有不少缺点和不足之处,敬请使用本书的师生给予批评和,指正。

王惠宁 杨丽敏

1999年12月

目 录

第一章 绪论	1
一、有机化学的研究对象	1
二、有机化合物的结构特点	2
三、有机化合物的特性	5
四、有机反应的类型	6
五、酸碱理论	7
六、有机化合物的分类	8
七、研究有机化合物的步骤和方法	9
本章小结	10
习题	11
第二章 链烃	12
第一节 烷烃	12
一、烷烃的结构	12
二、烷烃的同系列和分子通式	14
三、烷烃的同分异构现象	14
四、烷烃的命名法	15
五、烷烃的物理性质	18
六、烷烃的化学性质	19
七、几种常用的烷烃混合物.....	23
第二节 烯烃和炔烃	23
一、乙烯和乙炔的分子结构.....	24
二、烯烃和炔烃的同分异构现象	27
三、烯烃和炔烃的命名法	27
四、烯烃和炔烃的物理性质.....	28
五、烯烃和炔烃的化学性质.....	28
六、烯烃的亲电加成反应机理	32
七、诱导效应	33
第三节 二烯烃	35
一、二烯烃的分类和命名	35
二、1,3-丁二烯的结构	36
三、共轭体系和共轭效应	37
四、共轭二烯烃的加成反应.....	38

本章小结	40
习题	40
第三章 脂环烃	43
一、脂环烃的分类和命名	43
二、脂环烃的性质	45
三、环烷烃的分子结构	46
本章小结	55
习题	56
第四章 芳香烃	57
第一节 苯型芳香烃	57
一、苯的结构	57
二、苯同系物的异构和命名	60
三、物理性质	61
四、化学性质	61
五、苯环亲电取代反应的定位规则	64
六、多环芳香烃	68
第二节 非苯型芳香烃	71
一、休克尔规则	71
二、非苯芳烃	72
本章小结	74
习题	75
第五章 卤代烃	77
第一节 分类和命名	77
一、分类	77
二、命名	77
第二节 性质和亲核取代反应历程	78
一、物理性质	78
二、化学性质	78
三、亲核取代反应历程	80
四、消除反应历程	82
五、双键位置对卤素活泼性的影响	83
六、氟烃的特性	84
七、重要的卤烃	84
本章小结	85
习题	85
第六章 醇、酚、醚	87
第一节 醇	87

一、醇的分类和命名	87
二、醇的制备	88
三、醇的结构	89
四、醇的物理性质	90
五、醇的化学性质	90
六、重要的醇	94
第二节 酚	95
一、酚的分类和命名	95
二、酚的结构	96
三、酚的物理性质	96
四、酚的化学性质	96
五、重要的酚	98
第三节 醚	100
一、醚的分类和命名	100
二、醚的物理性质	100
三、醚的化学性质	101
第四节 硫醇和硫醚	103
一、硫醇的结构和性质	103
二、硫醚的结构和性质	104
本章小结	105
习题	106
第七章 醛、酮、醌	108
第一节 醛和酮	108
一、分类和命名	108
二、羰基的结构特征	110
三、物理性质	110
四、醛、酮的制备	110
五、化学性质	111
六、重要的醛和酮	118
第二节 醌	119
一、结构	119
二、化学性质	119
三、重要的醌类化合物	120
本章小结	121
习题	122
第八章 羧酸及其衍生物	124
第一节 羧酸	124

一、羧酸的分类和命名	124
二、羧酸的制备方法	126
三、羧酸的物理性质	126
四、羧酸的化学性质	127
五、重要的羧酸	133
第二节 顺反异构现象	136
一、顺反异构的产生条件	136
二、顺反异构体的命名法	137
三、顺反异构体的性质	139
第三节 羧酸衍生物	141
一、羧酸衍生物的命名	142
二、羧酸衍生物的性质	143
三、重要的羧酸衍生物	147
本章小结	149
习题	150
第九章 取代羧酸	153
第一节 羟基酸	153
一、羟基酸的分类和命名	153
二、羟基酸的性质	154
三、重要的羟基酸	157
第二节 羧基酸	159
一、羧基酸的命名	159
二、酮酸的化学性质	159
三、重要的酮酸	160
四、前列腺素和白三烯	162
五、酮式-烯醇式互变异构现象	163
第三节 对映异构	164
一、物质的旋光性	165
二、物质的旋光性与手性分子	167
三、旋光异构体的表示方法	169
四、具有 2 个手性碳原子的对映异构	171
五、不具有手性碳原子化合物的对映异构	172
六、外消旋体的拆分	174
本章小结	175
习题	176
第十章 含氮有机化合物	179
第一节 胺	179

一、胺的分类和命名	179
二、胺的制备	180
三、胺的物理性质	181
四、胺的化学性质	181
五、重要的胺	186
第二节 重氮化合物和偶氮化合物	187
一、重氮化反应	187
二、重氮化合物的化学性质	188
三、偶合反应在医学检验中的应用	191
四、偶氮化合物和偶氮染料	192
五、重氮甲烷	193
第三节 酰胺	194
一、酰胺的命名	194
二、物理性质	195
三、化学性质	195
四、重要的酰胺	196
五、酰胺的衍生物	197
本章小结	200
习题	201
第十一章 芳杂环化合物	204
第一节 杂环化合物的分类和命名	204
第二节 杂环化合物的结构与芳香性	205
第三节 芳杂环化合物的性质	206
一、吡咯和吡啶的酸碱性	206
二、亲电取代反应	207
三、加氢反应	207
四、氧化反应	208
第四节 重要的芳杂环及其衍生物	208
一、吡咯及血红素	208
二、吡啶及维生素 PP	209
三、嘧啶及其衍生物	209
四、嘌呤及其衍生物	210
五、吲哚及其衍生物	211
六、喹啉及其衍生物	212
第五节 生物碱	212
一、生物碱的一般性质	212
二、生物碱的提取方法	213

三、重要的生物碱	213
本章小结	215
习题	216
第十二章 脂类	217
第一节 油脂	217
一、油脂的组成、结构和命名	217
二、油脂的物理性质	218
三、油脂的化学性质	219
四、油脂的乳化、水解和吸收	221
五、肥皂和合成表面活性剂	222
第二节 磷脂和糖脂	223
一、磷脂	223
二、糖脂	226
三、蜡	226
第三节 甾族化合物	226
一、甾醇类	228
二、胆甾酸	230
三、甾体激素	230
本章小结	233
习题	233
第十三章 糖类	235
第一节 单糖	235
一、单糖的分类	235
二、单糖的结构	236
三、单糖的理化性质	240
四、重要的单糖	245
第二节 低聚糖	247
一、二糖的结构与性质	247
二、血型物质中的低聚糖	249
三、环糊精	250
第三节 多糖	251
一、淀粉	251
二、糖元	253
三、纤维素	253
四、右旋糖酐	254
五、粘多糖	254
本章小结	255

习题.....	256
第十四章 氨基酸、蛋白质和核酸	257
第一节 氨基酸.....	257
一、氨基酸的分类和命名	257
二、氨基酸的结构和构型	259
三、氨基酸的物理性质	259
四、氨基酸的化学性质	259
五、氨基酸的分离和鉴定	263
第二节 肽.....	265
一、肽的分类和命名	265
二、多肽结构的测定	266
第三节 蛋白质.....	267
一、蛋白质的分类	268
二、蛋白质的分子结构	268
三、蛋白质的性质	271
四、蛋白质的分离和提纯	273
五、酶	274
六、重要的结合蛋白质	275
第四节 核酸.....	276
一、核酸的水解产物	276
二、核酸的结构	279
本章小结.....	284
习题.....	284
第十五章 波谱学在有机化学中的应用.....	286
第一节 紫外光谱.....	287
一、紫外光谱图的表示方法	287
二、电子跃迁和紫外光谱的产生	288
三、紫外光谱的应用	293
第二节 红外光谱.....	295
一、红外吸收及红外光谱图	295
二、分子的振动	295
三、各种官能团的特征吸收	297
四、红外光谱的解析和应用	299
第三节 核磁共振谱.....	302
一、基本原理	302
二、化学位移	303
三、峰面积	305

四、自旋偶合与偶合常数	305
五、核磁共振谱的解析和应用	307
第四节 质谱	309
一、基本原理	309
二、质谱图的组成	310
三、质谱的应用和实例	313
本章小结	314
习题	315
第十六章 生物元素有机化合物	319
一、生物元素	319
二、生物体的配位化合物	320
三、生物体内微量元素的作用	324
四、螯合物	329
本章小结	332
习题	332
第十七章 有机化合物的分析和检验	333
第一节 有机试样的预处理	333
一、有机试样的分解	333
二、有机试样的溶解	334
三、有机试样的沉淀	335
四、有机试样的萃取	335
五、色层分析法	336
六、化学衍生化法	338
第二节 有机化合物官能团的分析法	341
一、含碳氢官能团的检验	342
二、卤代烃的检验	343
三、含氧官能团的检验	344
四、含氮官能团的分析	350
五、含硫官能团的检验	352
六、衍生物的制备与鉴定	354
本章小结	354
习题	355

第一章 绪 论

一、有机化学的研究对象

化学(chemistry)是研究物质的组成、结构、性质及其变化的一门科学。物质按其组成和性质可分为无机化合物(inorganic compound)和有机化合物(organic compound)两大类。有机化合物大量存在于自然界中,如粮食、棉花、油脂、糖类和中草药材等都是有机化合物。有机化学(organic chemistry)最初是从研究自然界有机物质开始的。包括分析组分、熟悉性质,并把它应用于人们的生活中(如治疗疾病、染色绸布、打浆造纸等)。继而又进一步改造其分子结构,合成一系列新的并具有更好性能的有机物质(如塑料、合成纤维、合成药物、人造橡胶和染料等)。不论是天然物或合成物,如此众多的有机物在化学组成上具有一个共同特点是都含有碳原子。所以有机化学的定义是“含碳化合物的化学”。一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐以及金属的氰化物虽也都含有碳,但性质与无机化合物相似,所以仍属于无机化合物范畴。有机化合物的另一个特点是数量繁多。已知含碳化合物的数目远远超过周期表中其他 100 多种元素组成的化合物。氢和氧两种元素组成的化合物只有水(H_2O)和过氧化氢(H_2O_2)等少数几种,而碳和氢两种元素组成的有机化合物已获得证实的就有 3000 种之多。组成有机化合物的元素是以碳和氢为主,此外,许多有机物分子中还含 O、N、S 和 X(卤素)等其他元素。所以有机化学也常叫做“碳氢化合物及其衍生物的化学”。

组成人体的物质除了水和一些无机盐外,大部分属于有机化合物。如构成人体组织的蛋白质、贮存养分的淀粉和糖原、油脂以及人体生育遗传和传递信息的核苷酸等都是有机化合物。这些物质都是在有机化学研究范围之内,它们在人体内具有各种不同的功能。更重要的是在人的生长、发育和衰老过程中伴随着许多有机物的合成、分解和互相依赖的化学变化,从而构成了生命现象。在体内进行的这些化学变化与实验室中进行的有机化学反应有类似之处。借助于有机化学的研究方法,对人体呼吸作用机理和糖、脂肪、蛋白质的代谢过程及激素、维生素在体内的作用都已获得较好的阐明。此外,体内由于代谢障碍、内分泌失调或脏器功能的损伤等都会反映出某种疾病,这些疾病可以经临床各种化验指标来了解病情。目前医学化验大都是利用有机化学的反应检出体内某种有机物质的含量,如胆固醇、酮体、尿素、甘油三酯、17-羟皮质类固醇和 17-酮类固醇等的含量测定。临床医生可按化验报告,结合其症状来考虑治疗方案。所以医学化验上各种有机物质的分析是临床医生诊断疾病的重要依据。目前我国临床医学检验要提高分析水平,符合现代化要求,必须对现有的方法进一步改进,要努力做到取样极少而分析又快又准,以减少病员痛苦,这是我们努力的方向。此外还须不断研究新的检验方法,解决疑难疾病的诊断。所以作为一名高级医学检验人员担负着保障人类健康的重任,要在检验分析上有所突破和创新,必须要学好有机化学这门基础课和具备有机化学实验的操作技能。

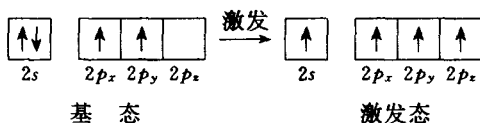
近年来由于生物学发展,对于人体复杂的生命现象的研究已进入分子水平。也就是将生命现象归结为分子的运动和变化过程,这些作为生命现象的代表物质——蛋白质就是一个结构复杂的有机高分子化合物(high molecular compound)。近 40 年来由于物理学、数学向

化学渗透和电子计算机新技术的应用,对蛋白质大分子结构的研究有了很大进展。研究结果表明,蛋白质在遗传信息的控制和高等动物的记忆活动方面都有其特殊的作用,并探讨了与其分子结构的关系。这标志着有机化学进入到一个新的阶段。有机化学和分子生物学共同研究表明,用人工方法合成有活性的生物体也是有可能的。

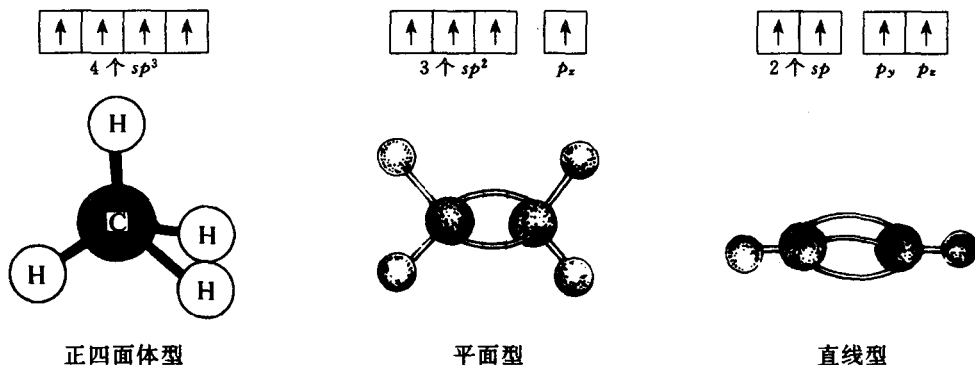
二、有机化合物的结构特点

(一) 碳原子的电子结构

碳原子外层电子排布为 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, 有 2 个未成对的电子, 按理其化合价应是 2 价, 而实际上在有机化合物中碳原子是 4 价。这是因为其中有 1 个 $2s$ 电子激发到 $2p_z$ 空轨道上, 从基态(ground state)跃迁到激发态(excited state)。

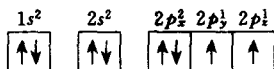


碳原子激发后形成的 4 个价电子不完全相同, 它们成键后形成的 4 个共价键应有所差别。但甲烷或四氯化碳分子中碳所形成的 4 个化学键是等同的, 又是对称的。杂化理论认为碳原子的 $2s$ 轨道和 3 个 $2p$ 轨道的能量均混一下, 形成 4 个能量相等的所谓杂化轨道(hybrid orbital), 这种杂化称 sp^3 杂化。每 1 个 sp^3 杂化轨道中含 $1/4s$ 成分和 $3/4p$ 成分, 碳原子的 4 个 sp^3 杂化轨道平均分布在空间, 形成正四面体的几何结构。由于碳原子中参与杂化的 p 轨道数目可以不同, 因此碳原子可以提供不同类型的杂化轨道。除 sp^3 杂化轨道外, 在乙烯分子中, 每个碳原子的 1 个 $2s$ 轨道和 2 个 $2p$ 轨道进行杂化形成 3 个等同的 sp^2 杂化轨道, 每个 sp^2 轨道含 $1/3s$ 成分和 $2/3p$ 成分, 这种杂化称 sp^2 杂化。在乙炔分子中, 每个碳原子以 1 个 $2s$ 轨道和 1 个 $2p$ 轨道进行杂化形成 2 个等同的 sp 杂化轨道, 每个 sp 轨道含 $1/2s$ 成分和 $1/2p$ 成分, 称为 sp 杂化轨道。由 sp^2 和 sp 杂化轨道组成的碳的化合物在空间可分别形成平面型和直线型的几何结构。



(二) 化学键

有机化合物分子中的原子间是以共价键(covalent bond)相结合的。一般来说, 原子核外未成对的电子数即为该原子可能形成共价键的数目。例如, 氧的外层电子排布为:



氧最外层未成对的电子数为 2, 所以氧的共价数为 2。又如氢原子只有 1 个未成对电子, 所以

它只能与另一个氢原子结合形成双原子分子,而不可能再与第三个氢原子结合,这就是共价键的饱和性。

量子力学的价键理论认为,共价键是由成键原子的电子云重叠形成的,电子云重叠越多,所形成的共价键越稳定。因此电子云尽可能在各自密度最大的方向上重叠,这就决定了共价键有方向性。

共价键的饱和性和方向性决定了每个有机分子都是由一定数目的原子按特定方式结合形成的,并有其特定大小和立体形状。

(三) 共价键的键参数

键长(bond length)、键能(bond energy)、键角(bond angle)和键的极性(polarity of bond)是表征共价键性质的物理量,叫做键参数。

1. 键长:指成键原子的核间距离,单位常用 pm 表示。2 个原子形成共价键是由 2 个原子核对共用电子对的吸引而联系在一起,而 2 个原子核之间还有很强的斥力,使它们不能无限靠近,而保持一定的距离。同一种键在不同化合物分子中,其键长差别是很小的。如, C—C 单键按 sp^3-sp^3 重叠方式成键时,它们的键长基本上相同。单键和双键的电子结构不同,其键长差异就大。不同元素原子组成的单键或双键的键长显然也是不同的。表 1-1 列出了一些常见键型的键长。

表 1-1 一些常见共价键的键长

共价键	键长(pm)	共价键	键长(pm)	共价键	键长(pm)	共价键	键长(pm)	共价键	键长(pm)	共价键	键长(pm)
C—H	110	C—C	154	C—O	141	C—N	147	C—F	142	O—H	97
—C—H	107	C=C	134	C=O	120	C=N	128	C—Cl	178	N—H	107
≡C—H	106	C≡C	120			C≡N	116	C—Br	190		
								C—I	212		

2. 键能:在 25℃、101.3kPa 下,将 2 个以共价键连结起来的双原子分子拆开成气态原子状态所需吸收的能量,称为键能。如将 1 mol 氢气分解成氢原子需要吸收 435.3kJ 热,此数值即为 H—H 键的键能。对于多原子分子来说,如将 1 mol 甲烷分解为 4 mol 氢原子和 1 mol 碳原子需要吸热 1662.7kJ。



ΔH 为反应热,是分子中键能的总和,即这个分子分解为组成它的原子时所需能量。因此每个 C—H 键的平均键能为 $1662.7/4 = 415.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。但是要注意,这样求得的平均键能并不等于键的解离能(bond dissociation energy)。解离能是指断裂分子中某一键时所需的能量。如甲烷分子中断裂第一个 C—H 键的解离能为 $435.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;第二个和第三个 C—H 键的解离能均为 $443.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;第四个 C—H 键的解离能为 $339.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此解离能和键能的含意是不同的。键能是分子中键解离能的平均值。

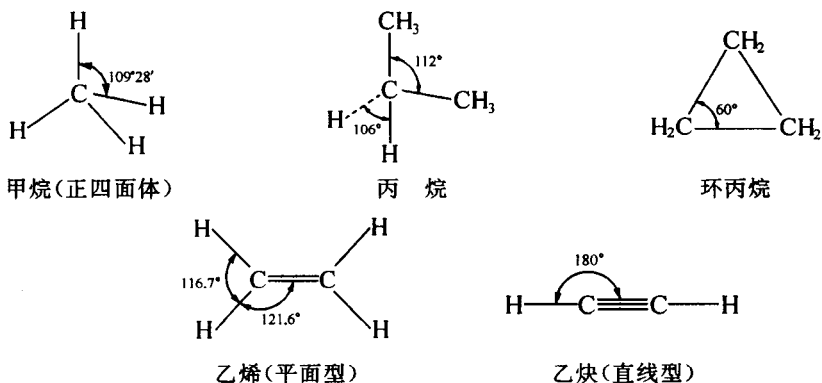
键能是化学键强度的主要标志之一,它反映键的稳定性,相同类型化学键中,键能越大,键越稳定。一些常见化学键的键能列于表 1-2 中。

3. 键角:分子中某一原子与另外两原子形成两个共价键在空间所夹的角度叫做键角。键长和键角决定了分子立体形状。如甲烷中碳原子的 4 个键指向正四面体的 4 个顶点,两键之间的角度为 $109^\circ 28'$,此为键角。键角随分子的结构有所改变,如果键角与正常角度相比改变很大,分子将出现一些特殊性质。例如,甲烷和丙烷性质相似,都较稳定,键角相差不大;

表 1-2 共价键平均键能

共价键	平均键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	共价键	平均键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	共价键	平均键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
H—H	435.3	C—H	414.4	C—C	347.4
C—Fe	485.6	N—H	389.3	C=C	611.2
C—Cl	339.1	O—H	464.7	C≡C	837.2
C—Br	284.6	S—H	347.4	C≡N	891.6
C—I	217.7	Cl—H	431.2	C=O { (醛)	736.7
		Br—H	364.2	(酮)	749.3
		I—H	297.2	C—O	360
				C—N	305.6
				C—S	272.1

而环丙烷按平面三角形计算的键角为 60° ，与正常角度 ($109^\circ 28'$) 相比约差 49° ，性质就不稳定。具有双键的烯烃和三键的炔烃，其性质也与烷烃不一样，同样也可用键角解释之。

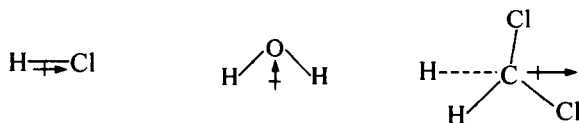


4. 键的极性和极化度：各种元素的电负性(electronegativity)是不同的。由相同元素的原子以共价键形成的分子是无极性的(O_3 除外)；不同元素的原子形成的共价键由于共用电子对偏向于电负性较强元素的原子，因此所形成的共价键是有极性的。对于双原子分子来说，键的极性就是分子的极性；而对于由极性共价键(polar covalent bond)所形成的多原子分子，整个分子并不一定具有极性，这与分子的立体形状有关。如 CCl_4 分子中 C—Cl 键虽有极性，因分子呈对称四面体型，其整个分子是非极性分子；而 CHCl_3 就是极性分子。

在分子中由于原子电负性不同，电荷分布不均匀，使正电荷中心和负电荷中心不能重合，构成一个偶极。正电荷中心或负电荷中心上的电荷值(q)与 2 个电荷中心之间的距离(d)的乘积称为偶极矩(dipole moment)，以符号 μ 表示之。即

$$\mu = qd$$

偶极矩的单位是 D(Debye)。偶极矩是有方向性的，可用 $\rightarrow$ 表示，箭头表示从正电荷到负电荷的方向，偶极矩的大小表示有机分子中共价键极性的强弱。偶极矩越大，键极性越强。对双原子分子来说，键的偶极矩就是分子的偶极矩；但对多原子分子来说，分子的偶极矩即为分子中各键偶极矩的矢量和。例如：

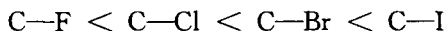


一些常见共价键的偶极矩列于表 1-3 中。

表 1-3 一些共价键的偶极矩

共 价 键	偶 极 矩 /D	共 价 键	偶 极 矩 /D
+ —		+ —	
H—C	0.30	H—I	0.38
H—N	1.31	C—N	0.40
H—O	1.53	C—O	0.86
H—S	0.68	C—Cl	1.56
H—Cl	1.03	C—Br	1.48
H—Br	0.78	C—I	1.29

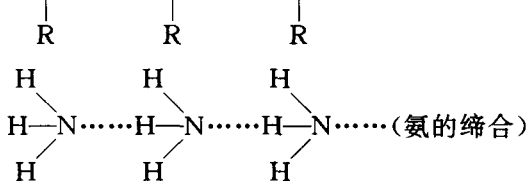
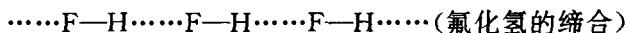
当极性分子或非极性分子处于外电场中时,会使分子中的共价键电子云密度发生变化,引起分子的极化状态发生改变。这种由外电场作用而引起共价键极性的改变称为键的极化。由于分子中成键的原子和键的类型(即原子连接方式)不同,它们在外电场中所受的影响也不同,因此键的极化程度也会有难易,其难易程度以极化度(polarizability)衡量。键的极化度大小主要决定于成键原子电子云流动性的大小,电子云流动性越大,该键的极化度也就越大。如 C—X 键的极化度按如下顺序递增:



键的极化是在外电场作用下产生的,若去掉外电场就会恢复原来状态,所以键的极化是一种暂时现象。

(四) 氢键

氢键(hydrogen bond)是属于偶极-偶极作用(极性分子间相互作用)的一种键。当氢原子与电负性较大的原子结合时,电子云向电负性大的原子方向偏移,而使氢核裸露,并具有较强的正电荷,会受到第二分子中电负性大的原子强烈吸引。这个吸引作用的强度约为 $20.9 \sim 29.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,比氢原子与第一个电负性大的原子结合的共价键要弱得多。生成氢键的 2 个电负性强的原子必须来自 F、N、O,因为只有这 3 个元素具有足够的电负性,能形成氢键。分子间以氢键结合在一起的形成物称为缔合物(associated substance)。例如:



上式中实线表示共价键,虚线表示氢键。氢键具有饱和性和方向性,键角大都接近 180° 。氢键对分子的物理性质有很大的影响,氢键如发生在分子之间,使分子的运动受到限制,结果使液态物质的沸点升高;如果氢键发生在同一分子内,则降低分子之间引力,使物质沸点降低。固体物质的熔点则与分子间的排列方式和彼此的空间形态关系较大,与氢键关系较小。

三、有机化合物的特性

由于碳原子在周期表中处于电负性极强的卤素和电负性极弱的碱金属之间,这一特殊位置决定了碳化合物的特殊性质。

1. 易燃烧:一般的有机物都易燃烧,燃烧后最终产物是 CO_2 和 H_2O ,利用此性质可区别有机物和无机物。将试样放在一小块白金片上或白瓷坩埚上,用火焰直接加热,如能立即炭化变黑,继续加热灼烧最后可完全烧尽,在白金片上不留残物,可断定试样是有机物质。大多数无机物质不能着火,也不能烧尽。

2. 熔点低:固体无机物结晶的晶格是以离子排列而成,正、负离子之间以静电互相吸引,若要把此有规则的排列破坏,就需要比较高的能量,因此无机物熔点一般较高。而固体有机物分子间是以微弱范德华(Van der Waals)力相吸引,所以它们的熔点(melting point)一般就比无机物低,大多在 400°C 以下。多数固体纯有机物都有一定的熔点,可在实验室内进行测定。熔点是一种重要的物理常数,可用于鉴别某一有机物。但也有一些有机物质到达一定温度时即行分解,此时可用 $\text{mp. } \times \times ^\circ\text{C}$ (分解)表示其熔点。

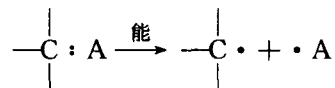
3. 难溶于水:水是极性分子,对极性较强物质是一个理想的溶剂。有机物质一般极性较弱,不易溶于水中。“结构相似者相溶”是物质溶解性的一条经验规律,例如,乙醇可溶于水,甲烷溶于四氯化碳或极性弱的苯、乙醚中。

4. 反应速度较慢:无机物的离子反应速度非常迅速。例如,银离子与氯离子相遇时,立即形成氯化银沉淀。而有机化合物以分子状态存在,要发生化学反应,必须使分子中共价键断裂才能进行。所以大多数有机反应速度较慢,需要一定时间,有的可长达几十小时才能完成。所以进行有机反应时,常采用加热、加催化剂或用光照射等手段加速化学反应。通常温度每升高 10°C ,反应速度加快 $1\sim 2$ 倍。有机反应中最常用的一种催化剂是 H^+ ,在反应过程中,反应物与质子(proton)形成反应活性很强的中间体,从而使反应速度加快。

5. 有副反应:有机反应进行时,常伴有副反应发生。因为有机分子是由较多的原子结合而成的复杂分子,所以当与试剂发生反应时,分子的各部位都可能受到影响,反应往往不限于在分子中某一特定部位发生。因此反应后,通常得到极难分离的复杂混合物,使主要产物的量降低,所以有机反应的理论产量一般达到 $60\%\sim 70\%$ 就算是比较满意的反应。目前随着操作手段不断的改进,以及对各类反应认识逐渐加深,就有条件来选择最佳反应条件以提高产物的得率。

四、有机反应的类型

共价键断裂有两种方式:一种是成键的一对电子平均分给 2 个原子或原子团,这种断裂方式称为均裂(homolysis)。可表示为:



均裂生成的单电子的原子或原子团称为游离基或自由基(free radical),这种经均裂生成游离基的反应称游离基反应,反应一般在光或热作用下进行。

另一种是成键的一对电子被某一个原子或原子团所占有,这种断裂方式称为异裂(heterolysis)。可表示为:

