

高等学校教材

有机化学

刘峥颢 主编

YOUJI

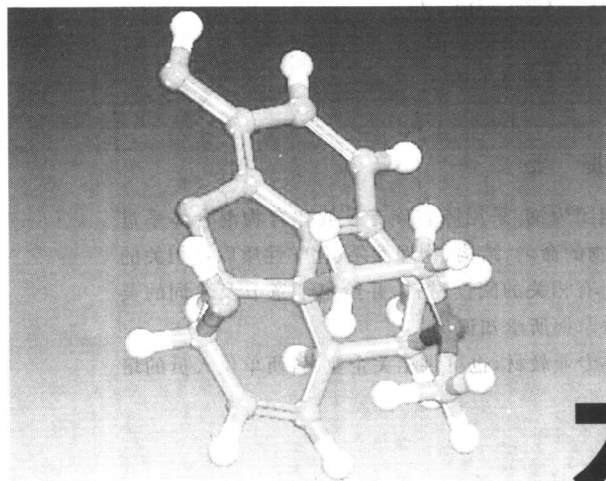
HUAXUE



中国计量出版社



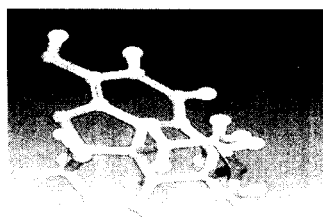
高等学校教材



有机化学

刘峥颢 主编

中国计量出版社



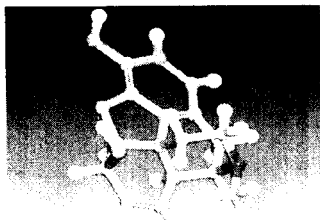
编 委 会

主 编：刘峥颢

参 编：(按姓氏拼音字母为序)

陈荣凯 官小红 罗红波

骆勇刚 王 诚 夏立娅



前言

FOREWORD

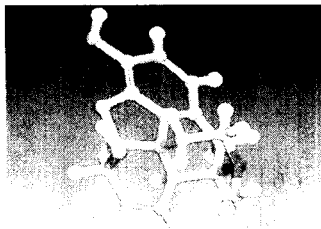
为了适应当前产品质量工程发展的形势,我们编写了这本有机化学教材。本教材的内容涵盖较广,以基础知识和基本原理为主,穿插有关食品、化工、质检方面的实例和阅读材料,使学生在有限的学时内了解并较好地掌握与相关专业有关的基础有机化学知识。本教材同时提供了有机化学中常用的英文词汇,以适应社会发展的要求,还可满足双语教学的需要。

本书的主编为刘峥颢,参加编写的有(按姓氏拼音字母为序)陈荣凯、官小红、罗红波、骆勇刚、王诚、夏立娅等同志。其中第一章绪论(第一节至第五节)、第二章烷烃、第三章烯烃、第四章二烯烃和炔烃、第八章卤代烃、第十章醛酮、第十一章羧酸及其衍生物由刘峥颢编写;第五章脂环烃、第十七章氨基酸蛋白质核酸由罗红波编写;第六章芳烃、第九章醇酚醚由陈荣凯编写;第七章立体化学、第十四章杂环化合物、第十八章合成高分子由王诚编写;第十二章取代羧酸、第十五章碳水化合物由官小红编写;第十三章含氮化合物、第十六章脂类由骆勇刚编写;第一章绪论第六节有机化合物的结构表征方法由夏立娅编写。

由于编者水平有限,书中难免有错误和不妥,敬请读者提出宝贵意见和建议。

编者

2006 年 1 月



目 录

CONTENTS

第一章 绪论 (Introduction)

- 第一节 有机化合物和有机化学 (Organic Compounds and Organic Chemistry) / 1
- 第二节 有机化合物的特点 (The Nature of Organic Compounds) / 2
- 第三节 共价键 (Covalent Bond) / 3
- 第四节 有机化合物的酸碱概念 (Acids and Bases) / 7
- 第五节 有机化合物的分类 (Classification of Organic Compounds) / 9
- 第六节 有机化合物的结构表征方法 (Structure Determination) / 11
- 习题 / 30

第二章 烷烃 (Alkanes)

- 第一节 烷烃的通式及同分异构现象 (General Formula and Isomerism of Alkanes) / 31
- 第二节 烷烃的命名 (Nomenclature of Alkanes) / 33
- 第三节 烷烃的结构 (The Structure of Alkanes) / 36
- 第四节 烷烃的物理性质和化学反应
(Physical Property and Chemical Reaction of Alkanes) / 39
- 第五节 烷烃卤化反应的机理 (The Mechanism of Halogenation) / 42
- 阅读材料 / 43
- 习题 / 43

第三章 烯烃 (Alkenes)

- 第一节 烯烃的通式、同分异构及命名
(General Formula, Isomers and Nomenclature) / 45
- 第二节 烯烃的结构 (The Structure of Alkenes) / 48
- 第三节 烯烃的物理性质 (Physical Property of Alkenes) / 49
- 第四节 烯烃的化学反应 (Chemical Reactions of Alkenes) / 50
- 本章小结 / 60
- 习题 / 61



第四章 二烯烃和炔烃 (Dienes and Alkynes)

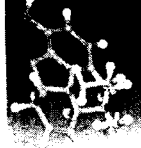
- 第一节 二烯烃的分类 (Classification of Dienes) / 63
- 第二节 共轭二烯烃的结构与特性
(The Structure and Property of Conjugated Dienes) / 64
- 第三节 共轭二烯烃的化学性质 (Chemical Property of Conjugated Dienes) / 65
- 第四节 炔烃的同分异构及命名 (Isomers and Nomenclature of Alkynes) / 68
- 第五节 炔烃的物理性质 (Physical Property of Alkynes) / 70
- 第六节 炔烃的化学反应 (Chemical Reactions of Alkynes) / 71
- 本章小结 / 76
- 习题 / 77

第五章 脂环烃 (Alicyclic Hydrocarbon)

- 第一节 脂环烃的分类和命名 (Classification and Nomenclature) / 79
- 第二节 环烷烃的结构及立体异构
(The Structure and Stereo Isomers of Cycloalkanes) / 82
- 第三节 环烷烃的物理性质 (Physical Property of Cycloalkanes) / 87
- 第四节 环烷烃的化学反应 (Chemical Reactions of Cycloalkanes) / 88
- 本章小结 / 90
- 习题 / 90

第六章 芳烃 (Aromatic Hydrocarbon)

- 第一节 芳烃的分类、构造异构和命名
(Classification, Constitutional Isomers and Nomenclature) / 92
- 第二节 苯的结构 (The Structure of Benzene) / 95
- 第三节 单环芳烃的物理性质
(Physical Property of Monocyclic Aromatic Hydrocarbon) / 97
- 第四节 单环芳烃的化学反应
(Chemical Reactions of Monocyclic Aromatic Hydrocarbon) / 97
- 第五节 苯环上的亲电取代反应历程
(The Mechanism of Electrophilic Substitution on Benzene Ring) / 102
- 第六节 苯环上亲电取代反应的定位效应
(Orienting Effects of Electrophilic Substitution on Benzene Ring) / 104
- 第七节 多环芳烃 (Polycyclic Aromatics) / 108
- 第八节 非苯芳烃 (Nonbenzenoid Aromatic Hydrocarbon) / 113
- 阅读材料 / 113
- 本章小结 / 114

**第七章 立体化学 (Stereochemistry)**

- 第一节 对映异构体和手性分子 (Enantiomers and Chiral Molecular) / 118
- 第二节 旋光性和比旋光度 (Optical Rotation and Specific Rotation) / 120
- 第三节 对映异构体构型表示法 (Configuration Designation of Enantiomers) / 121
- 第四节 含两个手性碳原子的化合物 (Molecules with Two Stereocenters) / 124
- 第五节 对映体的化学性质 (Chemical Property of Enantiomers) / 127
- 第六节 外消旋体的拆分 (Resolution of Racemate) / 127
- 第七节 反应机理的立体化学解释 (Stereochemistry of Reactions) / 128
- 阅读材料 / 130
- 本章小结 / 131
- 习题 / 131

第八章 卤代烃 (Alkyl Halides)

- 第一节 卤代烃的分类和命名 (Classification and Nomenclature of Alkyl Halides) / 133
- 第二节 卤代烃的物理性质 (Physical Property of Alkyl Halides) / 134
- 第三节 卤代烷烃的化学性质 (Chemical Reactions of Alkyl Halides) / 136
- 第四节 卤代烯烃和卤代芳烃
(Halo-substituted Alkenes and Aromatic Hydrocarbons) / 142
- 第五节 重要的卤代烃 (Important Alkyl Halides) / 144
- 阅读材料 / 145
- 本章小结 / 146
- 习题 / 147

第九章 醇 酚 醚 (Alcohols, Phenols and Ethers)

- 第一节 醇的分类和命名 (Classification and Nomenclature of Alcohols) / 149
- 第二节 醇的结构及其物理性质 (Structure and Physical Property of Alcohols) / 151
- 第三节 醇的化学反应 (Chemical Reaction of Alcohols) / 155
- 第四节 二元醇 (Diols) / 158
- 第五节 酚 (Phenols) / 159
- 第六节 醚 (Ethers) / 166
- 第七节 硫醇、硫酚、硫醚 (Thiols, Phenyl Sulfides, and Sulfides) / 172
- 阅读材料 / 174
- 本章小结 / 174
- 习题 / 177



第十章 醛 酮 (Aldehydes and Ketones)

第一节 醛、酮的分类和命名

(Classification and Nomenclature of Aldehydes and Ketones) / 179

第二节 醛、酮的结构 (Structure of Aldehydes and Ketones) / 180

第三节 醛、酮的物理性质 (Physical Property of Aldehydes and Ketones) / 181

第四节 醛、酮的化学性质 (Chemical Property of Aldehydes and Ketones) / 182

第五节 α, β - 不饱和醛酮 (α, β -unsaturated Aldehydes and Ketones) / 192

第六节 重要醛、酮的化合物 (Important Aldehydes and Ketones) / 194

本章小结 / 195

习题 / 196

第十一章 羧酸及其衍生物 (Carboxylic Acids and Derivatives)

第一节 羧酸的分类、命名和结构

(Classification, Nomenclature and Structure of Carboxylic Acids) / 199

第二节 羧酸的物理性质 (Physical Property of Carboxylic Acids) / 201

第三节 羧酸的化学反应 (Chemical Reaction of Carboxylic Acids) / 203

第四节 羧酸衍生物的命名 (Nomenclature of Carboxylic Acid Derivatives) / 208

第五节 羧酸衍生物的物理性质和化学反应

(Physical Property and Chemical Reaction of Carboxylic Acid Derivatives) / 209

第六节 酰胺的特殊性质 (Special Property of Amides) / 213

阅读材料 / 214

本章小结 / 215

习题 / 217

第十二章 取代酸 (Substituted Acids)

第一节 卤代酸 (Halogenated Acids) / 219

第二节 羟基酸的分类和命名

(Classification and Nomenclature of Hydroxy Acids) / 221

第三节 羟基酸的物理性质和化学反应

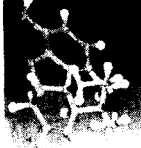
(Physical Property and Chemical Reaction of Hydroxy Acids) / 222

第四节 羧基酸 (Carbonyl Acids) / 226

阅读材料 / 230

本章小结 / 231

习题 / 233



第十三章 含氮化合物 (Compounds Containing Nitrogen)

- 第一节 硝基化合物的分类、命名和结构
(Classification, Nomenclature and Structure of Nitro Compounds) / 235
- 第二节 硝基化合物的物理性质和化学反应
(Physical Property and Chemical Reaction of Nitro Compounds) / 236
- 第三节 胺的分类、命名和结构
(Classification, Nomenclature and Structure of Amines) / 239
- 第四节 胺的性质 (Property of Amines) / 242
- 第五节 芳香族重氮盐的反应 (Reaction of Aromatic Diazonium Salt) / 248
- 第六节 腈的命名、结构和性质 (Nomenclature, Structure and Property of Nitriles) / 251
- 第七节 含硫、含磷的有机化合物
(Organic Compounds Containing Sulfur and Phosphor) / 253
- 第八节 有机农药 (Organic Agrochemical) / 257
- 阅读材料 / 258
- 本章小结 / 260
- 习题 / 261

第十四章 杂环化合物 (Heterocyclic Compounds)

- 第一节 杂环化合物的分类及命名
(Classification and Nomenclature of Heterocyclic Compounds) / 264
- 第二节 杂环化合物的结构和芳香性
(Structure and Aromatic Character of Heterocyclic Compounds) / 265
- 第三节 五元杂环化合物 (Penta-heterocyclic Compounds) / 266
- 第四节 六元杂环化合物 (Hexa-heterocyclic Compounds) / 269
- 第五节 稠环化合物 (Fused Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) / 271
- 第六节 生物碱 (Alkaloid) / 272
- 阅读材料 / 274
- 本章小结 / 275
- 习题 / 276

第十五章 碳水化合物 (Carbohydrates)

- 第一节 单糖的结构及物理性质
(Structure and Physical Property of Monosaccharides) / 278
- 第二节 单糖的化学反应 (Chemical Reaction of Monosaccharides) / 282
- 第三节 单糖的衍生物 (Derivatives of Monosaccharides) / 286
- 第四节 二糖 (Disaccharides) / 288



高等学校教材

- 第五节 环糊精 (Cyclodextrin) / 290
- 第六节 多糖 (Polysaccharides) / 290
- 阅读材料 / 293
- 本章小结 / 294
- 习题 / 294

第十六章 脂类 (Fats)

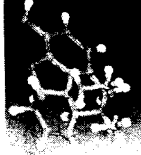
- 第一节 油脂的组成、结构和性质 (Compose, Structure and Property of Oils) / 296
- 第二节 肥皂和合成表面活性剂 (Soap and Synthesized Surface Active Agent) / 300
- 第三节 蜡 (Wax) / 302
- 第四节 磷脂 (Lecithoid) / 302
- 第五节 萜类化合物 (Terpene Compounds) / 304
- 第六节 甾体化合物 (Steroid Compounds) / 309
- 阅读材料 / 311
- 习题 / 312

第十七章 氨基酸 蛋白质 核酸 (Amino Acids, Proteins and Nucleic Acids)

- 第一节 氨基酸的分类、命名和结构
(Classification, Nomenclature and Structure of Amino Acids) / 314
- 第二节 氨基酸的性质 (Property of Amino Acids) / 317
- 第三节 多肽 (Polypeptides) / 321
- 第四节 蛋白质 (Proteins) / 322
- 第五节 核酸 (Nucleic Acids) / 326
- 阅读材料 / 331
- 习题 / 332

第十八章 合成高分子 (Synthesized Macromolecules)

- 第一节 合成高分子的分类、合成方法及命名
(Classification, Synthesis and Nomenclature of Synthesized Macromolecules) / 335
- 第二节 合成高分子的结构 (Structure of Synthesized Macromolecules) / 341
- 第三节 合成高分子的性能 (Function of Synthesized Macromolecules) / 344
- 第四节 高分子化合物的用途及发展方向
(Application and Development of Macromolecular Compounds) / 346
- 本章小结 / 349
- 习题 / 351



第一章 绪论

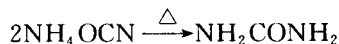
Introduction

第一节 有机化合物和有机化学 (Organic Compounds and Organic Chemistry)

有机化学是化学的一个分支,是化学、生物、药学、医学、环境、材料、食品、农学、林学等学科的重要基础课。有机化学研究对象为有机化合物。有机化合物与我们的生活密不可分:食品中的糖类、脂类、蛋白质、核酸、维生素、着色剂以及绝大多数食品添加剂都是有机化合物;广泛应用的合成纤维、合成橡胶、合成树脂和塑料也都是有机物;杀虫剂、除草剂、植物生长调节剂、化肥、农药、兽药、饲料添加剂等有机化学产品已普遍应用于农业生产中。可以说,有机化合物的应用已涉及到人类生活的方方面面。

有机化合物的主要特征是都含有碳原子。因此,有机化学是研究碳化合物的化学。另外,绝大多数有机化合物也都含有氢,从结构上看,所有的有机化合物都是碳氢化合物以及碳氢化合物的衍生物。因此,有机化学也可以定义为碳氢化合物及其衍生物的化学。

有机化合物在人类的生活和生产中由来已久,据我国《周礼》记载,当时已设专官管理染色、制酒和制糖工艺。但作为一门单独学科,有机化学奠基于 18 世纪中叶。到 18 世纪末,瑞典化学家 Scheele C. W. 从动植物体中已提取出一系列纯的化合物:草酸、酒石酸、柠檬酸、苹果酸、尿酸、乳酸等。这些化合物所表现出的许多性质明显不同于源于矿物的无机化合物。因此,法国化学家 Lavoisier A. L. 将这些从动植物体中得到的化合物定义为“有机化合物”。由于当时有机化合物只能从动植物体内获得,所以,直到 19 世纪初,仍有许多化学家认为有机体是制造和合成有机物的必要条件,在实验室内则无法合成,此即以瑞典化学权威 Berzelius J. 为代表的“生命力学说”。1828 年,德国化学家 F. Wohler 在制备氰酸铵时首次发现:在实验室中,由氰酸铵(NH_4OCN)加热可获得尿素(NH_2CONH_2),即:



而此前尿素只能从人尿中取得,是公认的有机物。此后,许多化学家也在实验室中用简单的无机物为原料,成功合成出许多其他有机化合物:1840 年德国化学家 Kolber A. W. 合成了醋酸;1850 年法国化学家 Berthelot M. 合成了油脂类化合物。大量的事实证明了“生



命力学说”的错误。现在虽然仍沿用着“有机化学”和“有机化合物”的名称,但其含义已发生了变化。

1850~1900年,有机合成获得迅猛发展,其中合成出了包括医药、染料、化工原料的成千上万种有机物。随后于20世纪初开始建立了以煤焦油为原料,生产合成燃料、医药和炸药为主的有机化学工业。20世纪40年代,又进一步发展为以石油为主要原料的有机化学工业。

其间,科学家们对有机化合物的结构也进行了不断地研究:1865年德国化学家 Kekulé F. A. 指出大多数有机物中的碳为四价;1917年英国化学家 Lewis G. N. 用电子对的方法说明了化学键的生成;1932年德国物理化学家 Hückel E. 用量子化学方法研究了不饱和化合物和芳香族化合物的结构。这些工作为人们深入了解有机化学和有机化合物以及有机化学的发展起到了重要的推动作用。

随着近代科技快速发展,波谱技术和一些新的实验技术应用到测定有机分子的精细结构和化学反应中,促进了新的有机化合物的合成和精确描述,提高了有机化合物的转化速率和产物选择性。当今以有机化学为基础的石油化工、医药、涂料、合成材料等工业部门已成为国民经济的支柱产业,生物化工、功能材料也将是新世纪发展的重点。而有机化学作为一门基础学科,与其他学科相互渗透和交叉,已形成了多种新的分支学科,如:物理有机化学、生物有机化学、量子有机化学等。因此,有机化学在科学发展和社会发展中发挥着越来越重要的作用。

第二节 有机化合物的特点 (The Nature of Organic Compounds)

有机化合物在结构与性能方面具有与一般无机化合物不同的特点。

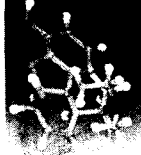
(1)组成有机化合物的元素主要有碳、氢、氧、氮、卤素、硫、磷等几种,但有机化合物的数量却十分庞大。目前已确定结构和性质的有机化合物已超过一千二百万种,而且仍在以每年数以万计的数量增多,远远超出无机化合物(几十万种)的总量。

(2)与无机物相比,有机化合物结构上最主要的特点是同分异构现象。在众多的有机化合物中,有些化合物的分子式相同而结构不同,因而性质也各异,这些化合物互为同分异构体。同分异构现象在有机世界普遍存在,如:乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)和甲醚(CH_3OCH_3)为两种结构和性质都不同的化合物,但分子式都写作 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 。有机化合物所含的碳原子数越多,可能产生的同分异构体也越多。

另外,大部分的有机物结构复杂,如维生素 B_{12} 分子式为 $\text{C}_{63}\text{H}_{90}\text{N}_{14}\text{O}_{14}\text{PCo}$,共183个原子组成,而无机物分子一般只有少数原子组成。

(3)大多数有机物具有可燃性,有些有机化合物易燃,与氧反应生成 CO_2 和 H_2O 。有些有机物燃烧后释放出大量的热,因此作为燃料使用,如:汽油、柴油、天然气、甲醇。

(4)由于有机化合物分子间是以较弱的范德华力相联系,多数有机化合物以气态、液态



和低熔点固体存在,且热稳定性差,受热易分解,许多有机物在 200~300℃ 间会逐渐分解。

(5)一般有机化合物的极性较弱或为非极性物质,而水是极性较强的溶剂,所以大多数有机物难溶或不溶于水,而溶于有机溶剂,如:乙醚、丙酮、苯等。一些极性较强的有机物如低级醇、羧酸等也易溶于水。

(6)有机反应多数为分子间反应,而非无机化学中的离子反应。除一些反应速度较快外,大多数有机反应需一定时间才能完成。因此,往往需要加热、加催化剂或光照等方法增加分子动能、降低活化能或改变反应历程以缩短反应时间。

(7)有机反应往往不是单一反应,而是有几个反应并存,最终获得几种不同的产物。一般把在某一特定反应条件下主要进行的反应称作主反应,其他反应为副反应。

第三节 共价键 (Covalent Bond)

一、共价键(Covalent Bond)

有机化合物都含有碳原子。碳在元素周期表中处于第ⅣA族的首位,其原子核最外层有四个价电子,当碳原子与其他元素形成化合物时,既不像碱金属一样容易失去电子形成阳离子,也不像卤素一样容易获得电子形成阴离子,而是和其他元素各提供一个电子形成共用电子对,从而形成了将两个原子结合在一起的化学键——共价键。

共价键的表示方法有两种:Lewis 结构式和 Kekulé 结构式。Lewis 结构式中共价键用一对共用电子的点表示一个共价键;Kekulé 结构式中用一个短划线代表一个共价键。如表 1-1 所示。

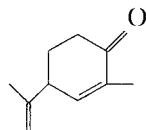
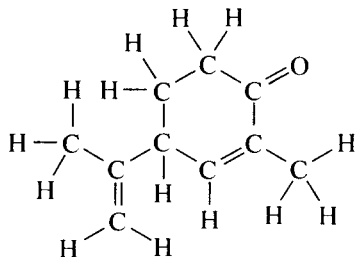
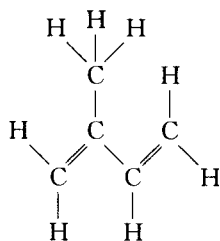
表 1-1

分子式	Lewis 结构式	Kekulé 结构式	分子式	Lewis 结构式	Kekulé 结构式
水(H ₂ O)	$\text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	甲烷(CH ₄)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{C}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
氨(NH ₃)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{N}:\text{H} \\ \vdots \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \end{array}$	甲醇(CH ₃ OH)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{C}:\ddot{\text{O}}:\text{H} \\ \vdots \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$

价键理论认为:共价键的形成是原子轨道重叠或者是电子云相互交盖的结果。但两个原子接近时,原子轨道相互交叠,从而使两个原子间的电子云密度增加,到达一定距离时,体系能量降到最低,形成稳定的共价键。



书写时常将表示共价键的点或短线去掉,将互相键合的原子写在一起,写成有机分子简式形式。如:乙烷为 CH_3CH_3 , 丙烯为 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ 。另一种表示方法为骨架式结构,即用锯齿状的线表示分子链,键和键的夹角为 120° ,分子中的碳、氢省略,除此外,其他原子或双键、三键都要写出。如:



二、共价键的性质(The nature of Covalent Bond)

(一) 键长(Bond Length)

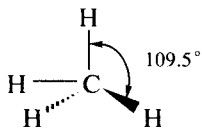
形成共价键的两个原子的原子核之间保持一定的距离,这个距离称为键长。不同的共价键具有不同的键长;同一种共价键,在不同的化合物中由于受到整个分子的影响,其键长可能也稍有不同。常见共价键的平均键长见表 1-2。

表 1-2 常见共价键的平均键长

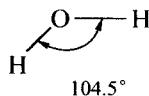
键型	键长/nm	键型	键长/nm	键型	键长/nm
C—C	0.154	C—F	0.142	N—H	0.103
C—H	0.110	C—Cl	0.178	O—H	0.097
C—N	0.147	C—Br	0.191	C=C	0.134
C—O	0.143	C—I	0.213	C=O	0.122

(二) 键角(Bond Angle)

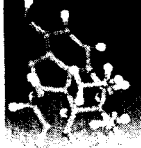
两价以上的原子与其他原子成键时,键与键之间的夹角称为键角。键角的大小与成键的中心原子的杂化类型有关,如:甲烷中 H—C—H 键角为 109.5° ,水中 H—O—H 键角为 104.5° 。



甲烷分子的键角

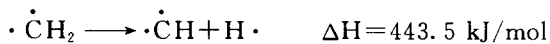


水分子的键角



(三) 键能 (Bond Energy)

双原子分子中,当两个 1 mol 气态原子结合成 1 mol 气态分子时所放出的能量,称为键能;1 mol 气态双原子分子离解为气态原子时所吸收的能量为离解能,如 H—H 的键能和离解能都为 436 kJ/mol。对于多原子分子而言,键能指同一类型的共价键的平均离解能。例如:甲烷分子中四个 C—H 键的离解能分别为:



因此,C—H 键的键能为 $(435.1 + 443.5 + 443.5 + 338.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 4 = 415.3 \text{ kJ/mol}$ 。键能可作为衡量共价键牢固程度的键参数,键能越大,说明键越牢固。常见共价键的平均键能如表 1-3。

表 1-3 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—C	347.3	C—F	485.3
C—H	414.2	C—Cl	338.9
C—N	305.4	C—Br	284.5
C—O	359.8	C—I	217.6
H—O	464.4	H—N	389.1

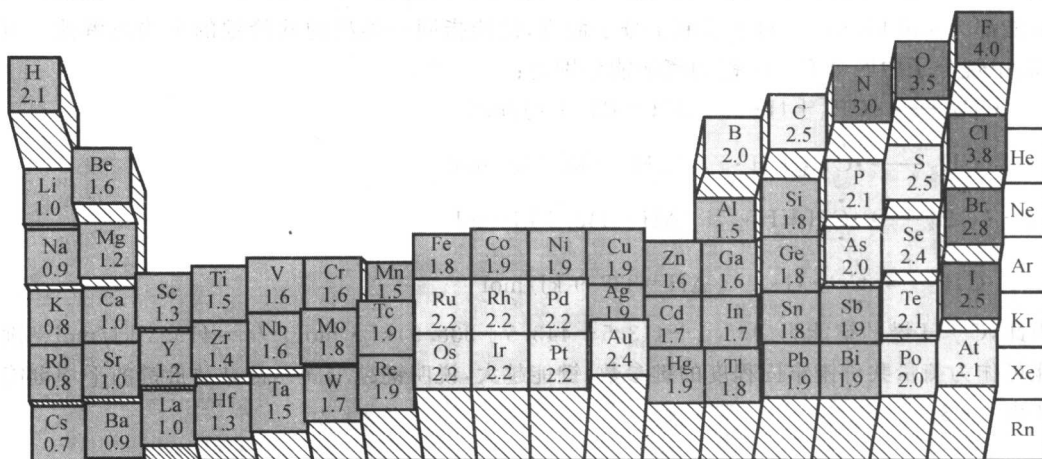
三、键的极性 (Polarity of Covalent Bonds)

原子对电子的吸引能力称为原子的电负性 (Electronegativity)。两个相同的原子形成共价键,原子电负性相同,则成键电子云对称的分布在两个原子周围,形成的共价键为非极性共价键,如 H—H, Cl—Cl 等;若成键原子不同,成键电子云在两原子核之间呈非对称分布,电子云偏向电负性较大的原子一侧,形成的共价键为极性共价键。其中电负性大的原子周围电子云密度较大,使其带有部分负电荷,以“ δ^- ”表示;电负性小的原子带有部分正电荷,以“ δ^+ ”表示,如: $\overset{\delta^+}{\text{H}}-\overset{\delta^-}{\text{Cl}}$ 。

极性共价键的正电中心与负电中心不相重合,从而形成了一个偶极。共价键的极性大小可用偶极距 μ 表示,其大小为正点中心或负电中心上的电荷值 q 与两个电荷中心之间的距离 d 的乘积。偶极距的 SI 单位为 $\text{C} \cdot \text{m}$ (库伦·米),也可用 D,德拜 ($1\text{D} = 3.335\ 64 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$)。偶极距是一矢量,一般用箭头表示,箭头方向从正电荷指向负电荷“ $\rightarrow$ ”。



表 1-4 元素的电负性值

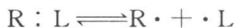


$\text{CH}_3\text{—Cl}$
 $\begin{array}{c} | \\ \text{+} \end{array} \longrightarrow$
 $\mu = 1.87\text{D}$

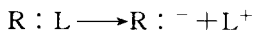
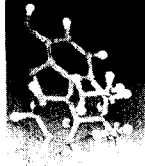
$\text{H—C}\equiv\text{C—H}$
 $\begin{array}{c} \longrightarrow \quad \longleftarrow \\ \text{+} \quad \text{+} \end{array}$
 $\mu = 0$

四、有机化学反应类型

共价键断裂时,成键电子对平均分给两个成键原子或基团,这种断裂方式为均裂。有机反应中若发生键的均裂,则为均裂反应。键的均裂产生带有未成对电子的原子或基团,称为自由基(free radical)。因此,均裂反应也称为自由基型反应:



异裂反应是指共价键断裂时,成键电子对完全转移到其中一个成键原子上,最终形成正离子和负离子的一类反应,也称为离子型反应。



离子型反应通常在酸、碱或极性物质催化下进行。在有机反应中,异裂产生的碳正离子或碳负离子也是很活泼的活性中间体,它们可进一步与其他试剂反应生成产物。

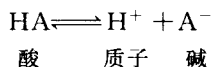
有机反应除了上述两种反应外,还有一种协同反应(concerted reaction)或称周环反应,即在反应过程中,旧键的断裂与新键的形成同时发生,即无离子也无自由基中间体产生。例如双烯合成反应就是通过一个六元环状过渡态进行的协同反应。

第四节 有机化合物的酸碱概念 (Acids and Bases)

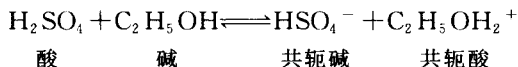
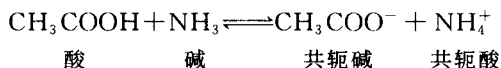
大多数有机化合物难溶或不溶于水,许多有机反应不是在水溶液中进行的,因此 1889 年瑞典科学家 Arrhenius 提出的酸碱离子理论不适于解释在非水溶液中进行的有机化学反应中物质的酸碱性。因此,Brønsted-Lowry 酸碱质子理论和 Lewis 酸碱理论逐渐发展起来。

一、Brønsted-Lowry 酸碱质子理论(The Brønsted-Lowry Definition)

丹麦化学家 J. N. Brønsted 和英国化学家 T. M. Lowry 于 1923 年分别提出了酸碱质子理论,称为 Brønsted-Lowry 酸碱质子理论。根据 Brønsted-Lowry 酸碱质子理论定义:凡是在反应中能提供质子的物质均称为酸,也叫 Brønsted 酸或质子酸;凡是在反应中能接受质子的物质均称为碱,也叫 Brønsted 碱或质子碱。Brønsted-Lowry 酸碱理论中定义的酸碱范围较广,如:不仅 OH^- 是碱, NH_3 , Cl^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ 都能接受质子,所以也都是碱。可表示如下:



一种酸释放质子生成的碱,称为该酸的共轭碱(conjugated base);一种碱接受质子后生成的酸,称为该碱的共轭酸(conjugated acid)。如:



一种酸的酸性越强(即释放质子能力越强),则其共轭碱的碱性越弱;同理,一种碱的碱性越强,其共轭酸的酸性越弱。酸性强度通常用水溶液中酸的电离常数 K_a 测定,通过比较其负对数值 $\text{p}K_a$ 的大小,来判断酸性强弱。 $\text{p}K_a$ 值越大,酸性越弱; $\text{p}K_a$ 值越小,则酸性越强。酸碱反应中,强酸与强碱反应生成弱酸和弱碱,反之,反应则不能进行。因此,可以通过比较酸碱及其共轭酸碱的 $\text{p}K_a$ 值判断反应进行的方向。

一般有机化学中的酸碱,若无特殊说明,通常指的是 Brønsted 酸碱。一些常见酸的酸