

高等医学院校教材

供医学检验、药学专业用

有机化学

主 编 杨丽敏

主 审 陆 阳

编 者(以姓氏汉语拼音为序)

侯 薇 (天津医科大学)

黄可新 (温州医学院)

嵇学林 (江苏大学化学化工学院)

刘慧中 (上海交通大学医学院)

刘培毅 (天津医科大学)

刘石林 (蚌埠医学院)

陆 阳 (上海交通大学医学院)

马小琴 (上海医药高等专科学校)

徐汝明 (上海交通大学医学院)

杨丽敏 (上海交通大学医学院)

杨其锋 (上海医药高等专科学校)

杨新宇 (温州医学院)

人 民 卫 生 出 版 社

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/杨丽敏主编. —北京:人民卫生出版社,
2006.8

ISBN 7-117-07783-2

I. 有… II. 杨… III. 有机化学-医学院校-教材 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 069299 号

有机化学

主 编: 杨丽敏

出版发行: 人民卫生出版社(中继线 010-67616688)

地 址: 北京市丰台区方庄芳群园 3 区 3 号楼

邮 编: 100078

网 址: <http://www.pmph.com>

E - mail: pmph@pmph.com

购书热线: 010-67605754 010-65264830

印 刷: 北京汇林印务有限公司

经 销: 新华书店

开 本: 850×1168 1/16 印张: 22.25

字 数: 643 千字

版 次: 2006 年 8 月第 1 版 2006 年 8 月第 1 版第 1 次印刷

标准书号: ISBN 7-117-07783-2/R·7784

定 价: 38.00 元

版权所有, 侵权必究, 打击盗版举报电话: 010-87613394

(凡属印装质量问题请与本社销售部联系退换)

前 言

本书是一本适用于高等医学院校检验和药学等专业的有机化学教材,也可供其他相关专业使用。

本教材是在《有机化学》(王惠宁、杨丽敏主编,2000年版)的基础上,参考目前国内外同类教材重新编写而成。本书以突出医学检验和药学专业化学要求为编写特色,注意每章内容的科学性和系统性,力求能适应现代医学和药学教育在知识结构和能力培养上的需要。

本书共十八章,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)逐渐过渡到与医学关系密切的复合官能团化合物(如羟基酸、酮酸等)。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。第十二章至第十五章讨论与生命密切相关的物质(如脂类、糖类、氨基酸和蛋白质、核酸)。第十六章介绍波谱学在有机化学中的应用。第十七章讨论与生命现象关系密切的生物元素有机化合物。第十八章总结和归纳各类有机化合物的鉴定反应和分析方法。

为了便于学生自学,本书在各章内容中编排了若干问题,章末给出简明扼要的本章小结,在书的最后附有问题与习题参考答案。

本书是由上海交通大学医学院负责组织六所高等医学院校联合编写,编者均为长期从事检验及药学专业有机化学教学的教师。本书的编写和出版得到了参编院校领导的关心和支持,在此深表谢意。

限于编者水平,书中难免有不妥之处,诚请广大师生和读者批评指正。

杨丽敏

2006年4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、分子的极性..... | 6 |
| 四、有机化合物的分类和反应类型..... | 6 |
| 五、有机酸碱概念..... | 8 |
| 六、确定有机化合物结构的步骤与方法..... | 9 |
| 本章小结..... | 10 |
| 习题..... | 10 |
| 第二章 链烃 | 12 |
| 第一节 烷烃 | 12 |
| 一、烷烃的结构..... | 12 |
| 二、烷烃的同分异构现象..... | 13 |
| 三、烷烃的命名法..... | 15 |
| 四、烷烃的物理性质..... | 17 |
| 五、烷烃的化学性质..... | 18 |
| 六、几种常用的烷烃混合物..... | 21 |
| 第二节 烯烃和炔烃 | 22 |
| 一、烯烃和炔烃的结构..... | 22 |
| 二、烯烃和炔烃的同分异构现象..... | 23 |
| 三、烯烃和炔烃的命名法..... | 24 |
| 四、烯烃和炔烃的物理性质..... | 25 |
| 五、烯烃和炔烃的化学性质..... | 25 |
| 六、烯烃的亲电加成反应机制..... | 29 |
| 七、诱导效应..... | 29 |
| 第三节 二烯烃 | 31 |
| 一、二烯烃的分类和命名..... | 31 |
| 二、共轭二烯烃的结构..... | 32 |
| 三、共轭体系和共轭效应..... | 33 |
| 四、共轭二烯烃的化学性质..... | 34 |
| 本章小结..... | 35 |
| 习题..... | 35 |
| 第三章 脂环烃 | 38 |
| 第一节 脂环烃的分类和命名 | 38 |
| 一、单环脂环烃..... | 38 |



| | |
|------------------------|-----------|
| 二、多环脂环烃 | 39 |
| 第二节 脂环烃的性质 | 40 |
| 一、物理性质 | 40 |
| 二、化学性质 | 40 |
| 第三节 环烷烃的分子结构 | 41 |
| 一、环烷烃的稳定性 | 41 |
| 二、环烷烃的立体异构 | 43 |
| 本章小结 | 49 |
| 习题 | 49 |
| 第四章 芳香烃 | 51 |
| 第一节 苯型芳香烃 | 51 |
| 一、苯的结构 | 51 |
| 二、苯同系物的异构和命名 | 52 |
| 三、苯及其同系物的物理性质 | 53 |
| 四、苯及其同系物的化学性质 | 54 |
| 五、稠环芳香烃 | 59 |
| 第二节 非苯型芳香烃 | 61 |
| 一、休克尔规则 | 61 |
| 二、芳香离子 | 62 |
| 三、非苯型芳香烃 | 62 |
| 四、富勒烯 | 62 |
| 本章小结 | 63 |
| 习题 | 63 |
| 第五章 卤代烃 | 66 |
| 第一节 卤代烃的分类和命名 | 66 |
| 一、分类 | 66 |
| 二、命名 | 66 |
| 第二节 卤代烃的性质 | 67 |
| 一、物理性质 | 67 |
| 二、化学性质 | 67 |
| 三、亲核取代反应机制 | 69 |
| 四、消除反应机制 | 72 |
| 五、双键位置对卤原子活泼性的影响 | 72 |
| 六、重要的卤烃 | 73 |
| 本章小结 | 74 |
| 习题 | 74 |
| 第六章 醇、酚、醚 | 76 |
| 第一节 醇 | 76 |
| 一、醇的分类和命名 | 76 |
| 二、醇的制备 | 77 |



| | |
|--------------------------|------------|
| 三、醇的结构 | 79 |
| 四、醇的物理性质 | 79 |
| 五、醇的化学性质 | 79 |
| 六、重要的醇 | 83 |
| 第二节 酚 | 84 |
| 一、酚的分类和命名 | 84 |
| 二、酚的结构 | 85 |
| 三、酚的物理性质 | 85 |
| 四、酚的化学性质 | 85 |
| 五、重要的酚 | 87 |
| 第三节 醚 | 88 |
| 一、醚的分类和命名 | 88 |
| 二、醚的物理性质 | 89 |
| 三、醚的化学性质 | 89 |
| 第四节 硫醇和硫醚 | 91 |
| 一、硫醇的结构和性质 | 91 |
| 二、硫醚的结构和性质 | 92 |
| 本章小结 | 92 |
| 习题 | 93 |
| 第七章 醛、酮、醌 | 95 |
| 第一节 醛和酮 | 95 |
| 一、分类和命名 | 95 |
| 二、醛、酮的制备 | 97 |
| 三、羰基的结构特征 | 97 |
| 四、物理性质 | 98 |
| 五、化学性质 | 98 |
| 六、重要的醛和酮 | 106 |
| 第二节 醌 | 108 |
| 一、结构 | 108 |
| 二、化学性质 | 108 |
| 三、重要的醌类化合物 | 109 |
| 本章小结 | 109 |
| 习题 | 110 |
| 第八章 羧酸及其衍生物 | 112 |
| 第一节 羧酸 | 112 |
| 一、羧酸的分类和命名 | 112 |
| 二、羧酸的制备 | 113 |
| 三、羧酸的物理性质 | 114 |
| 四、羧酸的化学性质 | 115 |
| 五、重要的羧酸 | 120 |
| 第二节 顺反异构现象 | 121 |



| | |
|------------------------|-----|
| 一、顺反异构的产生条件 | 121 |
| 二、顺反异构体的命名 | 122 |
| 三、顺反异构体的性质 | 124 |
| 第三节 羧酸衍生物 | 125 |
| 一、羧酸衍生物的命名 | 126 |
| 二、羧酸衍生物的物理性质 | 127 |
| 三、羧酸衍生物的化学性质 | 127 |
| 四、重要的羧酸衍生物 | 129 |
| 本章小结 | 131 |
| 习题 | 131 |
| 第九章 取代羧酸 | 134 |
| 第一节 羟基酸 | 134 |
| 一、羟基酸的分类和命名 | 134 |
| 二、羟基酸的制备 | 135 |
| 三、羟基酸的性质 | 135 |
| 四、重要的羟基酸 | 138 |
| 第二节 羧基酸 | 140 |
| 一、羧基酸的命名 | 140 |
| 二、酮酸的化学性质 | 141 |
| 三、酮式-烯醇式互变异构现象 | 141 |
| 四、重要的酮酸 | 143 |
| 五、前列腺素和白三烯 | 144 |
| 第三节 对映异构 | 145 |
| 一、物质的旋光性 | 145 |
| 二、物质的旋光性与手性分子 | 147 |
| 三、对映异构体的表示方法 | 148 |
| 四、具有2个手性碳原子化合物的对映异构 | 150 |
| 五、不具有手性碳原子化合物的对映异构 | 152 |
| 六、外消旋体的拆分 | 152 |
| 本章小结 | 153 |
| 习题 | 154 |
| 第十章 含氮有机化合物 | 157 |
| 第一节 胺 | 157 |
| 一、胺的分类和命名 | 157 |
| 二、胺的制备 | 159 |
| 三、胺的结构 | 159 |
| 四、胺的物理性质 | 160 |
| 五、胺的化学性质 | 160 |
| 六、重要的胺 | 165 |
| 第二节 重氮化合物和偶氮化合物 | 166 |
| 一、重氮化反应 | 166 |



| | |
|--------------------|-----|
| 二、重氮化合物的化学性质 | 166 |
| 三、偶合反应在医学检验中的应用 | 168 |
| 四、偶氮化合物和偶氮染料 | 170 |
| 五、重氮甲烷 | 171 |
| 第三节 酰胺 | 172 |
| 一、酰胺的命名 | 172 |
| 二、物理性质 | 172 |
| 三、化学性质 | 172 |
| 四、重要的酰胺 | 173 |
| 五、酰胺的衍生物 | 173 |
| 本章小结 | 176 |
| 习题 | 176 |
| 第十一章 芳杂环化合物 | 179 |
| 第一节 杂环化合物的分类和命名 | 179 |
| 第二节 杂环化合物的结构与芳香性 | 181 |
| 一、五元杂环 | 181 |
| 二、六元杂环 | 182 |
| 第三节 芳杂环化合物的性质 | 182 |
| 一、吡咯和吡啶的酸碱性 | 182 |
| 二、亲电取代反应 | 183 |
| 三、加氢反应 | 183 |
| 四、氧化反应 | 184 |
| 第四节 重要的芳杂环及其衍生物 | 184 |
| 一、吡咯及血红素 | 184 |
| 二、吡啶及维生素 PP | 185 |
| 三、嘧啶及其衍生物 | 185 |
| 四、嘌呤及其衍生物 | 186 |
| 五、吲哚及其衍生物 | 187 |
| 六、喹啉及其衍生物 | 187 |
| 第五节 生物碱 | 187 |
| 一、生物碱的一般性质 | 188 |
| 二、生物碱的提取方法 | 189 |
| 三、重要的生物碱 | 189 |
| 本章小结 | 191 |
| 习题 | 191 |
| 第十二章 脂类 | 193 |
| 第一节 油脂 | 193 |
| 一、油脂的组成、结构和命名 | 193 |
| 二、油脂的物理性质 | 194 |
| 三、油脂的化学性质 | 195 |
| 四、油脂的乳化、水解和吸收 | 197 |



| | |
|---------------------|-----|
| 五、肥皂与表面活性剂 | 197 |
| 第二节 磷脂和糖脂 | 199 |
| 一、磷脂 | 199 |
| 二、糖脂 | 201 |
| 三、蜡 | 201 |
| 第三节 甾族化合物 | 202 |
| 一、甾醇类 | 203 |
| 二、胆甾酸 | 204 |
| 三、甾体激素 | 205 |
| 本章小结 | 207 |
| 习题 | 207 |
| 第十三章 糖类 | 209 |
| 第一节 单糖 | 209 |
| 一、单糖的分类 | 209 |
| 二、单糖的结构 | 210 |
| 三、单糖的理化性质 | 213 |
| 四、重要的单糖 | 217 |
| 第二节 低聚糖 | 219 |
| 一、二糖的结构与性质 | 219 |
| 二、血型物质中的低聚糖 | 221 |
| 三、环糊精 | 222 |
| 第三节 多糖 | 223 |
| 一、淀粉 | 223 |
| 二、糖元 | 224 |
| 三、纤维素 | 225 |
| 四、右旋糖酐 | 225 |
| 五、粘多糖 | 226 |
| 本章小结 | 226 |
| 习题 | 227 |
| 第十四章 氨基酸和蛋白质 | 229 |
| 第一节 氨基酸 | 229 |
| 一、氨基酸的分类和命名 | 229 |
| 二、氨基酸的结构和构型 | 231 |
| 三、氨基酸的物理性质 | 231 |
| 四、氨基酸的化学性质 | 231 |
| 五、氨基酸的分离和鉴定 | 234 |
| 第二节 肽 | 237 |
| 一、肽的分类和命名 | 237 |
| 二、多肽结构的测定 | 238 |
| 第三节 蛋白质 | 239 |
| 一、蛋白质的分类 | 239 |



| | |
|--------------------------|-----|
| 二、蛋白质的分子结构 | 239 |
| 三、蛋白质的性质 | 242 |
| 四、蛋白质的分离和提纯 | 244 |
| 五、酶 | 245 |
| 六、重要的结合蛋白质 | 246 |
| 本章小结 | 246 |
| 习题 | 247 |
| 第十五章 核酸 | 248 |
| 第一节 核酸的化学组成 | 248 |
| 一、戊糖 | 248 |
| 二、碱基 | 249 |
| 三、核苷 | 249 |
| 四、核苷酸 | 250 |
| 第二节 核酸的结构 | 251 |
| 一、核酸的一级结构 | 251 |
| 二、DNA 的二级结构和三级结构 | 251 |
| 三、DNA 的半保留复制 | 253 |
| 四、RNA 的二级结构和三级结构 | 253 |
| 本章小结 | 255 |
| 习题 | 256 |
| 第十六章 波谱学在有机化学中的应用 | 257 |
| 第一节 吸收光谱的基本概念 | 257 |
| 第二节 紫外光谱 | 258 |
| 一、紫外光谱的表示方法 | 258 |
| 二、电子跃迁和吸收谱带 | 258 |
| 三、紫外光谱的应用 | 261 |
| 第三节 红外光谱 | 262 |
| 一、红外吸收及红外光谱图 | 262 |
| 二、分子的振动 | 263 |
| 三、各类化合物的特征吸收 | 263 |
| 四、红外光谱的解析和应用 | 265 |
| 第四节 核磁共振谱 | 267 |
| 一、核磁共振基本原理 | 268 |
| 二、化学位移 | 268 |
| 三、峰面积 | 270 |
| 四、自旋-自旋偶合 | 270 |
| 五、核磁共振谱的解析 | 271 |
| 第五节 质谱 | 272 |
| 一、基本原理 | 272 |
| 二、质谱图的组成 | 273 |
| 三、质谱图的解析 | 274 |



| | |
|-------------------------|-----|
| 本章小结 | 275 |
| 习题 | 275 |
| 第十七章 生物元素有机化合物 | 278 |
| 第一节 生命元素 | 278 |
| 第二节 生物体的配位化合物 | 279 |
| 一、配位化合物的组成和立体异构 | 279 |
| 二、体内生物金属的配体 | 280 |
| 三、金属离子和配体的分类 | 281 |
| 第三节 螯合物 | 283 |
| 一、螯合物的结构与稳定性 | 283 |
| 二、常见螯合剂的类型 | 283 |
| 三、螯合物的生物作用 | 284 |
| 第四节 生物体内微量元素的作用 | 285 |
| 一、铁 | 285 |
| 二、铜 | 285 |
| 三、锌 | 286 |
| 四、钴 | 287 |
| 五、锰 | 287 |
| 六、铬 | 287 |
| 七、硒 | 288 |
| 本章小结 | 288 |
| 习题 | 288 |
| 第十八章 有机化合物的分析和检验 | 289 |
| 第一节 有机试样的预处理 | 289 |
| 一、有机试样的分解 | 289 |
| 二、有机试样的溶解 | 290 |
| 三、有机试样的沉淀 | 290 |
| 四、有机试样的萃取 | 291 |
| 五、色谱分析法 | 292 |
| 六、化学衍生化法 | 293 |
| 第二节 有机官能团的检验 | 296 |
| 一、烃的检验 | 297 |
| 二、卤代烃的检验 | 298 |
| 三、含氧化合物的检验 | 299 |
| 四、含氮化合物的检验 | 305 |
| 五、含硫化合物的检验 | 307 |
| 六、衍生物的制备与鉴定 | 309 |
| 本章小结 | 309 |
| 习题 | 310 |
| 问题与习题参考答案 | 312 |



1

绪 论

第一章

一、有机化学的研究对象

化学(chemistry)是研究物质的组成、性质及其变化规律的一门科学。自然界的物质存在于无生命的矿物质或来源于动物、植物、微生物等生命体。这两类来源不同的化合物具有显著不同的性质,例如来源于生物体的化合物一般具有易燃烧、熔点低、反应速率低及多数难溶于水等特性。早期化学家根据化合物来源,将从矿物中得到的化合物称为无机化合物(inorganic compound),将从动、植物等生命体中获得的物质叫做有机化合物(organic compound)。当时,许多化学家认为有机化合物只能来源于有生命的机体,而不能在实验室由无机化合物制备。1828年德国年轻的化学家魏勒(F. Wöhler)在实验室里用无机化合物氰酸钾和氯化铵成功地合成了有机化合物尿素。这一实验结果打破了有机化合物只能来自生命机体的错误理念。目前人们合成了成千上万种有机化合物,许多重要的生命物质(例如蛋白质、核酸和激素等)被成功地合成。由于历史的原因,目前人们仍然使用“有机”描述有机物和有机化学等概念,但其含义与早期相应名词的含义有本质的差异。

构成无机化合物的元素有一百余种,已报道的无机化合物有几十万种;构成有机化合物的元素只有几种,而已报道了数千万种有机化合物。有机化合物在化学组成上与无机化合物有明显的差别。几乎所有的有机化合物都含有碳和氢元素,许多有机化合物中还含有氧、氮、卤素、硫和磷等元素。有机化合物一般指含碳的或含碳氢的化合物及其衍生物。由于CO、CO₂和碳酸以及碳酸盐等化合物的性质与其他无机化合物相同,所以它们一般归类于无机化合物。有机化学(organic chemistry)的现代定义是指研究含碳化合物的化学。有机化学是医学和其他生命科学学科重要的基础课。人类生命活动与有机化学和有机化合物息息相关。人体组织的成分除了水和无机离子外,几乎都是有机分子。机体的代谢过程和生物转化过程实际就是机体内的有机化学反应。人的发育、生长、衰老等过程伴随许多有机化合物的合成反应和分解反应,成千上万有序进行的有机反应构成了生命现象。因此掌握有机化合物结构、性质及其相互关系,能深刻了解蛋白质、核酸等生命物质的结构和功能,并奠定探索生命奥妙的基础。化学家已经发现生物体内的化学反应和实验室中进行的化学反应有许多类似之处。因此,有机化学的研究方法可用于阐明人类体内糖、脂肪、蛋白质等的代谢过程,解释激素、维生素等生物活性物质的作用,也有助于了解关于基因序列、蛋白质功能等有机化合物分子与其功能之间的关系。某些疾病可导致机体的代谢障碍、内分泌失调或脏器功能的损伤,这些疾病将使机体内某些有机分子(如:胆固醇、酮体、尿酸、甘油三酯、17-羟皮质类固醇等)的含量发生改变,因此这些疾病可以经分析上述化合物给出各种临床化验指标,临床医生根据化验报告,结合其症状进行诊断,并制定治疗方案。许多有机化合物的分析结果是医学检验



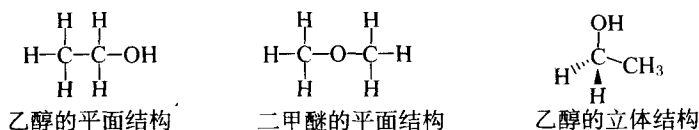
中临床医生诊断疾病的重要依据。医学检验人员学好有机化学这门基础课,掌握有机化学实验的操作技能,有助于正确理解和掌握现行临床检验的方法,并进一步在检验分析方法上有所突破和创新。

二、有机化合物的结构特点

(一) 有机分子的平面结构和立体结构

各种原子形成键的能力称为价。例如碳可形成四个键,即碳为四价;氧可形成两个键,即氧为二价;氢只能形成一个键,即氢是一价。

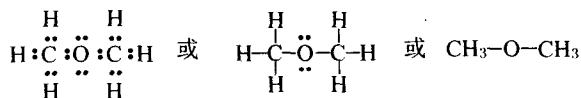
有机分子通常是用结构式而不用分子式表示,因为有机化合物中普遍存在同分异构体(isomer),同分异构体之间的差别可用结构式表示。例如乙醇和二甲醚的分子式都是 C_2H_6O ,但前者是液体而后者是气体,前者可与金属钠反应而后者不能。乙醇与二甲醚性质的差异是由于它们结构中的氧原子与碳原子的连接方式不同,在乙醇中是 $C-C-O$ 相连,而在二甲醚中是 $C-O-C$ 相连。有机分子可用平面结构式或立体结构式表达。平面结构式表明了分子中原子之间的连接方式,书写方便,是常用的表达形式。立体结构式虽书写不方便,但能真实地反映分子中碳原子的立体排布。



(二) 价键理论

1. 八隅体规则和 Lewis 结构式 上世纪初 G. N. Lewis 等提出离子键(ionic bond)和共价键(covalent bond)的概念。离子键是不同电负性(electronegativity)原子的正、负离子相互结合而成的键;共价键则由电负性相同或近似的原子通过共用电子对而相互结合形成的键。无机化合物大多以离子键构成,而有机化合物因碳原子既不易失电子,也不易得电子,故主要以共价键构成。无论离子键或共价键,原子总是倾向形成与惰性气体(inert gas)相同的价电子排布,即除了氢与氦外,其余原子价电子层中均为 8 个电子,构成八隅体(octet)。八隅体规则是经典价键理论的基础。

在有机化合物中,用电子对表示共价键结构的化学式称为 Lewis 结构式。通常用一短线代表一对共用电子,即一个共价键,而未共用的电子对则用一对点表示,通常省略以简化结构式。例如:二甲醚的 Lewis 结构式为:



2. 现代共价键理论 运用量子力学的方法通过对氢分子共价键研究并加以推广后,形成了现代共价键的理论。其基本要点为:

(1) 具有自旋反平行单电子的两个原子相互接近,其原子轨道重叠,两原子的电子云密集于两核之间,导致两核对该电子云密集区的吸引增加,核间的正电荷排斥下降。当核间距离缩小至吸引力与排斥力平衡时,体系的能量最低,即形成了稳定的共价键。

(2) 每个原子能形成共价键的数目取决于原子中单电子的数目。未成对电子配对后,就不能再与其他原子的未成对电子配对,这是共价键的饱和性。如两原子各有一个未成对的电子,就可以而且只能形成共价单键;如两原子各有两个或三个未成对电子,即可以形成双键或叁键。

(3) 电子云重叠越多,核间电子云越密集,形成的键就越强,这是最大重叠原理。形成共价键时,总是尽可能在电子云密度最大的地方重叠,这是共价键的方向性。

(4) 同一原子中参与成键的几个能量相近的原子轨道可以重新组合,即重新分配能量和空间方

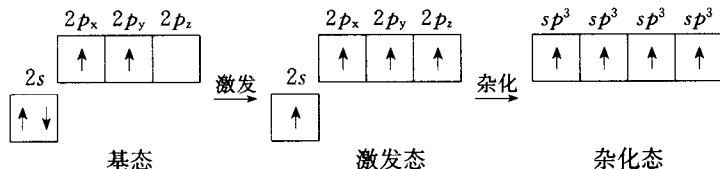


向,组成相同数目、相同能量,但成键能力更强的新的原子轨道即杂化轨道(hybrid orbital)。有机化合物中碳原子轨道杂化后,由杂化轨道形成共价键,可达到稳定的分子状态。

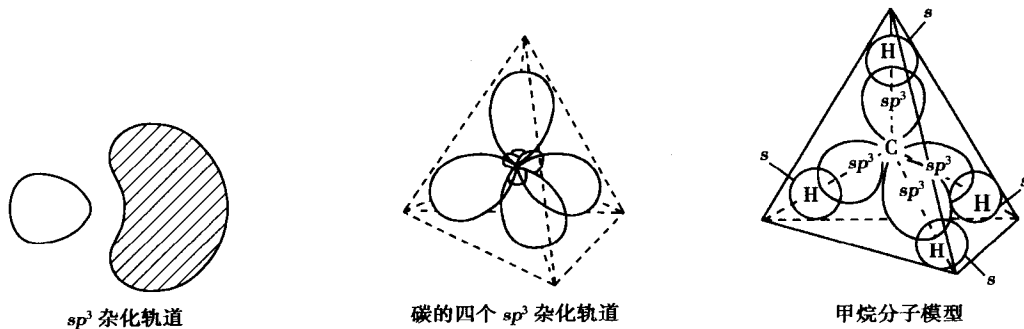
(三) 碳的杂化轨道

碳原子可以形成 sp^3 、 sp^2 和 sp 三种杂化轨道。

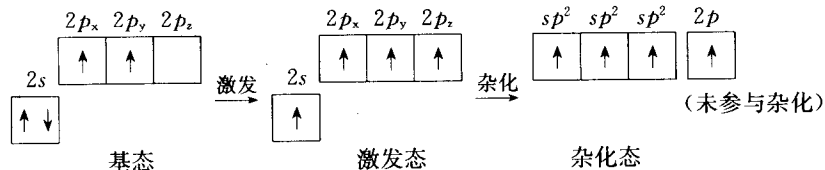
1. sp^3 杂化轨道 碳是四价的。甲烷中的碳原子为 sp^3 杂化,它与四个氢原子相连。基态碳原子核外 6 个电子的分布为 $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^0$ 。甲烷中的碳原子的杂化过程为,首先有 1 个 $2s$ 电子从基态激发到 $2p_z$ 空轨道上,使碳的最外层电子分布成为 $2s^1, 2p_x^1, 2p_y^1$ 和 $2p_z^1$,然后这 4 个电子轨道重新组合形成 4 个能量完全等同的 sp^3 杂化轨道,每 1 个 sp^3 轨道相当于由 $1/4$ 的 s 和 $3/4$ 的 p 轨道组成。这一激发与杂化过程可示意如下:



以上激发所需要的能量,可从构成共价键时放出的能量中得到补偿。由于 sp^3 杂化轨道有较多的 p 电子轨道参与杂化,故绝大部分的电子云集中在一个方向,使 $2p$ 哑铃形轨道转变为一头大、一头小的形状,从而加强了这 4 个 sp^3 杂化轨道的方向性。4 个 sp^3 杂化轨道彼此保持 $109^\circ 28'$ 夹角,以达到分子内各原子间的最大距离和最小干扰。以正四面体形状的甲烷为例,碳原子处于正四面体的中心, sp^3 杂化轨道指向其四个顶点,分别与 H 的 s 轨道重叠成键。

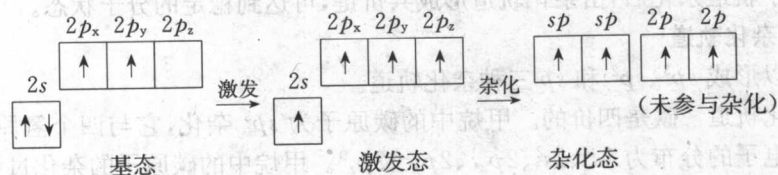


2. sp^2 杂化轨道和 sp 杂化轨道 在某些有机物中碳原子以 sp^2 杂化轨道或 sp 杂化轨道成键。当碳的 1 个基态的 $2s$ 电子激发到 $2p_z$ 空轨道后,1 个 $2s$ 轨道和 2 个 $2p$ 轨道杂化,留下 1 个 $2p$ 轨道未参与杂化,故每个 sp^2 杂化轨道相当于由 $1/3$ 的 s 和 $2/3$ 的 p 轨道组成。 sp^2 杂化形成的 3 个 sp^2 杂化轨道处于同一平面上,彼此夹角为 120° ,余下 1 个未参与杂化的 $2p$ 轨道则垂直于此平面。 sp^2 杂化过程示意如下:



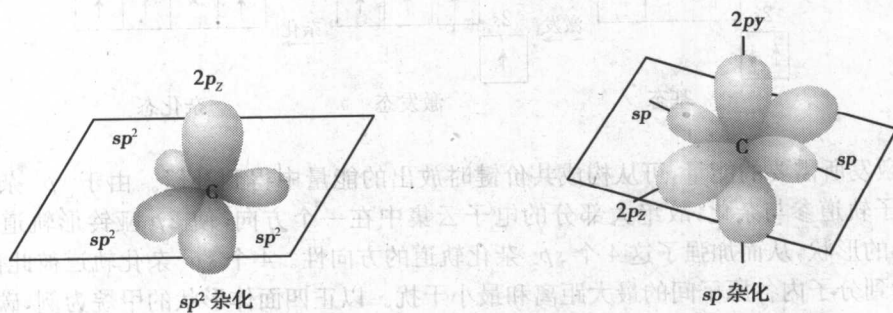
参与 sp 杂化的只有 1 个 $2s$ 轨道和 1 个 $2p$ 轨道,即 sp 杂化轨道是由 $1/2$ 的 s 和 $1/2$ 的 p 轨道组成,结果形成 2 个夹角为 180° 呈直线型的 sp 杂化轨道,未参与杂化的 2 个 $2p$ 轨道相互垂直,并

垂直于 sp 杂化轨道。 sp 杂化过程示意如下：



与 sp^3 杂化轨道相比,由于 sp^2 和 sp 杂化轨道中,仅 p 成分的相对量有所不同,故杂化轨道形状基本与 sp^3 类似,仍为一头大、一头小的形状,仅增大的一瓣稍小些而已。

碳原子经 sp^2 和 sp 杂化后的轨道分布可示意如下：



sp^2 和 sp 杂化的碳常见于具有不饱和键的有机分子中,例如烯烃中的双键碳为 sp^2 杂化碳,炔烃中的叁键碳为 sp 杂化碳。

问题 1-1: 指出下列化合物分子中碳原子的杂化形式。

- a. $H_2C=CH-CH_3$ b. $O=CH-CH=CH_2$ c. $HC\equiv N$

(四) 共价键参数

共价键的参数主要是指键长、键角、键能、极性等物理量,通过这些数据可以了解有机物的结构和性质。

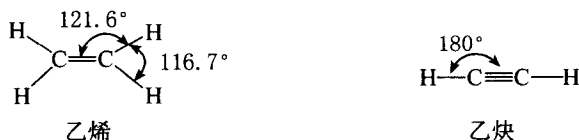
1. 键长 键长(bond length)是指以共价键相结合的两个原子核之间的距离,以 pm 表示。各种键的键长可用近代物理方法(X-衍射、光谱等)测得。由表 1-1 可知: $C-H\sigma$ 键的键长与碳的不同杂化方式有关, sp^3 、 sp^2 、 sp 杂化轨道所生成的共价键的键长依次缩短,而碳杂化轨道中含 s 成分越大,所成键长就越短。例如, $C-C$ 的键长比 $C=C$ 长,后者又比 $C\equiv C$ 长。可见 π 键的存在可增

表 1-1 常见共价键的键长

| 键 | 键长(pm) | 键 | 键长(pm) |
|------------------|--------|-----------------|--------|
| C—H(乙烷) | 110 | C \equiv C(苯) | 139 |
| C—H(乙烯) | 107 | C=O(酮) | 122 |
| C—H(乙炔) | 106 | C—O(醇) | 143 |
| C—C(烷烃) | 154 | C—N(胺) | 147 |
| C=C(烯烃) | 134 | O—H(羟基) | 96 |
| C \equiv C(炔烃) | 120 | N—H(氨基) | 109 |

加电子对原子核的吸引力,缩短了核间的距离。由于键长受分子中其他原子的影响较小,故根据键长能判断两原子的成键类型。

2. 键角 一个原子所形成的两个共价键在空间的夹角称为键角(bond angle),键角常随着分子结构的改变而改变。例如甲烷中饱和碳的四个键角均为 $109^{\circ}28'$,乙烯分子中的键角分别为 121.6° 和 116.7° ,乙炔分子中为 180° 。



如果有有机分子的某一键角比上述正常键角改变过大,分子往往出现一些特有的性质,并影响分子的稳定性。

3. 键能 双原子分子裂解时,其共价键断裂吸收的能量称为该共价键的键能(bond energy),又称为离解能(dissociation energy)。多原子分子中的键能,则指分子中同类共价键离解能的平均值。例如:甲烷分解成四个氢原子和一个气态碳原子所吸收的总能量为 $1661\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,故每一个 C—H 键的平均键能为 $415.25\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这样求得的平均键能并不等于离解能即断裂分子中某一个键所需的能量。键能是对一个键强度的衡量,键能越大,说明键断裂所需能量越大,键越稳定。表 1-2 为常见共价键的平均键能。

表 1-2 常见共价键的平均键能

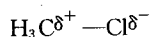
| 键 | 键能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) | 键 | 键能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) |
|-----|---------------------------------------|------|---------------------------------------|
| O—H | 463.98 | C—Cl | 338.58 |
| N—H | 388.74 | C—Br | 284.24 |
| C—H | 413.82 | C—I | 217.36 |
| C—O | 359.48 | C—C | 346.94 |
| C—N | 305.14 | C=C | 610.28 |
| C—F | 484.88 | C≡C | 836.00 |

从表 1-2 可见,C=C 双键的平均键能只是 C—C 单键的 1.76 倍。

4. 极性 由两个相同原子组成的共价键,因电子对称分布于两原子之间,不存在键的极性(polarity)。因此,极性作为共价键的参数,仅存在于由两个不同原子组成的极性共价键中。成键两原子的电负性差值越大,键的极性就越大。

有机化合物中几种常见元素的电负性数值分别为:H(2.20),C(2.55),N(3.04),O(3.44),F(3.98),Na(0.93),P(2.19),S(2.58),Cl(3.16),K(0.82),Ca(1.00),Br(2.96),I(2.66)。一般讲,两元素的电负性差值在 0.6~1.7,则形成极性共价键,如相差在 1.7 以上,则形成离子键,但共价键与离子键间的界限无法严格地划分。

在极性共价键中,成键电子云总是靠近电负性较大的原子,使其带部分负电荷,以“ δ^- ”表示;而电负性较小的原子则带部分正电荷,以“ δ^+ ”表示。例如一氯甲烷分子中的碳—氯键可表示为:



由于在极性共价键中,成键的一对电子不是均等地分配在两个原子之间,即其正电荷中心与负电荷中心不能重合,它们在空间具有两个大小相等、符号相反的电荷,形成一个偶极(dipole),键的偶极常用 \rightarrow 表示,箭头所指方向是从 δ^+ 到 δ^- 。键的极性大小一般用正电荷或负电荷中心上的电荷值 e 与两个电荷中心之间距离 d 的乘积即偶极矩(dipole moment)来衡量,偶极矩用 μ 表示,其单位为 Debye(德拜)简称 D。表 1-3 是一些共价键的偶极矩。