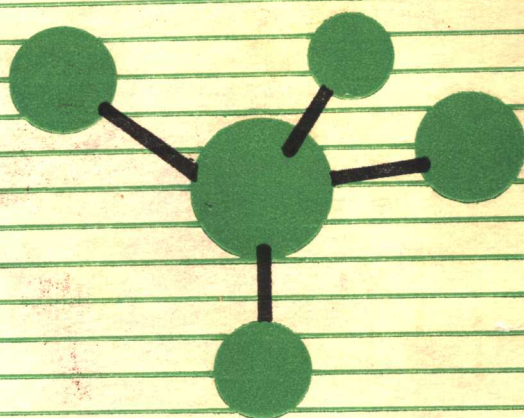


高等医药院校教材

有机化学

蔡孟深 李庚新 吕以仙 主编



北京医科大学

联合出版社

中国协和医科大学

高等医药院校教材

有机化学

主 编

蔡孟深 李庚新 吕以仙

编 者

(按编写目次顺序)

李庚新	华 美	岳保珍	程铁明
马灵台	张佩瑛	吕以仙	董领桥
刘俊义	孙敬芹	崔季巧	蔡孟深

北 京 医 科 大 学
中国协和医科大学 联合出版社

内 容 简 介

全书共廿三章,篇幅虽然不大但内容较丰富:有机理论、有机反应、立体化学以及波谱分析等内容均经过精心斟酌编入了恰当的章节层次。本书取材较新颖,体现了当前有机化学的某些新进展。另外力求在保持有机化学内容的系统性的同时,还注重加强针对性。以有机化合物结构与性质的关系叙述有机化学内容。采取结合化合物的结构推引出反应发生的内在原因和过程。然后再介绍其在医学以及其它方面的实际应用。叙述深入浅出。书中备有大量习题与习题选解,十分便于自学。本书可作为大专院校医学、预防医学、口腔、护理和药学以及生物等系科有机化学教科书或教学参考书。

有 机 化 学

蔡孟深 李庚新 吕以仙 主 编

责任编辑:刘耐龄

※ ※ ※

北京医科大学 联合出版社出版
中国协和医科大学

(社址:北京医科大学院内)

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经销

北京医科大学印刷厂 印刷

※ ※

开本: 787×1092 1/16 印张: 31.125 字数: 795 千字

1991年1月第一版 1991年1月第一次印刷 印数: 1-6000册

ISBN7-81034-052-2/R·53

定价: 6.10 元

前言

近代医学的发展,促使医学工作者的知识结构和智能结构正在发生巨大的变化,许多突破性的工作成果的取得,越来越多地依靠多学科、多层次的综合性研究的结果;在探索性工作中,临床与基础间的合作变得广泛深入,渐渐形成一种新的相辅相成的关系。为适应这种似乎有点不可企及的变化,几年来,我们作了一些有关教材的更新工作,1982年我们以美籍学者 Zimmerman H. 等编著的《Elements of Organic Chemistry》为蓝本编译了中文版《基础有机化学》,1983年由人民卫生出版社正式出版。我们使用此中译本作为北京医科大学基础医学、临床医学、预防医学、口腔、护理等专业本科生以及夜大学学生的有机化学教材,长达七年之久。普遍认为此书内容丰富、针对性强、深入浅出,便于自学。

有机化学学科始终在突飞猛进地发展,新理论、新反应、新化合物等层出不穷。为适应新情况和提高教学质量,我们总结了多年的教学实践经验,吸取了中译本《基础有机化学》的优点,参阅了新近国内外出版的有机化学教科书,编写了新版《有机化学》。全书共二十三章,按官能团顺序介绍有机化学基础知识,将杂环化合物、糖类、类脂、氨基酸、肽、蛋白质以及核苷、核苷酸、核酸等专论内容集中放在最后(第十八章至二十三章)。本书提前介绍立体化学,如在第二章烷烃中就开始介绍构象的知识,紧接着在第三章介绍旋光异构,目的是为了使学学生能较早地学习到立体化学的概念,以便在整个学习过程中反复应用,加深理解,得到巩固。红外光谱、核磁共振、紫外光谱和质谱等波谱分析放在第八章介绍,在此后的官能团各章中,对每一类化合物的光谱特征均在相应化合物的物理性质一节中作了概述,并列有核磁共振和红外光谱图。考虑到有机硫化物和磷酸酯在生物体内代谢中起着极其重要作用,为此,将有机硫化物和磷化物另列一章(第十七章)。

本书的内容,力求取材新颖,尽可能体现当前有机化学的某些新进展。如在官能团各章

中对官能团 (>C=O 、 R-O-R 、 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{X}$ 等) 的结构、杂化方式包括杂原子 (O、S、N) 的杂化方式均作了介绍。这样有助于学生从结构特点入手学习化合物的性质。另外,力求在保持有机化学内容的系统性同时,还注重加强取材内容的针对性。全书基本上以有机化合物结构与性质的关系叙述有机化学的内容。例如,在讨论某一类型化合物时,采取结合结构特点推引出反应发生的内在原因和过程。然后再介绍这一反应在医学和药学以及其它方面的实际应用。考虑到本书为医学、口腔、预防医学、护理以及医学实验技术等专业的学生所用,对于通常的有机制备内容作了适当的压缩和删减。一些简单化合物的制备方法,有的采取通过反应加以运用性的叙述。教学实践证明,上述作法有利于引起学生对有机化学的学习兴趣,也有助于减轻学生的学习负担。

为了使学生对所学内容必须经过自己的思考与咀嚼达到牢固地掌握,我们将精选的典型问题插在章节之中,作为学生理解所学内容程度的检验点,也是教学过程中解决难点的措施之一。另外,为便于学生自学和避免学生在作业上花费过多的时间,在每章结尾一段都列了大量习题供学生练习,书后配有习题选解,作为学生完成作业后的对照和解决学习难点的参考。

由于我们的水平有限,遗误之处,恳请读者批评指正。

编者

1990年6月

于北京医科大学药学院

目 录

第一章 一般原理 (1)	§3-6 外消旋混合物..... (44)
§1-1 有机化学 现代的定义 (1)	§3-7 推断立体异构体的数目... (44)
§1-2 原子轨道..... (2)	§3-8 内消旋化合物..... (45)
§1-3 原子的电子构型..... (2)	§3-9 拆解..... (46)
§1-4 离子键和共价键..... (3)	§3-10 费歇尔 (Fischer) 投影式 (47)
§1-5 键长、键角和键能..... (6)	§3-11 R, S 构型表示法..... (48)
§1-6 共价键的极性..... (7)	§3-12 立体异构的重要性..... (50)
§1-7 分子的极性..... (8)	习题..... (51)
§1-8 分子间的作用力..... (9)	第四章 烯 烃 (53)
§1-9 分子间的作用力对物质熔 点、沸点及溶解度的影响 (10)	§4-1 烯烃的结构..... (53)
§1-10 同分异构现象和官能团 (11)	§4-2 烯烃的命名..... (54)
§1-11 有机反应类型..... (12)	§4-3 几何异构现象..... (55)
§1-12 酸碱的概念..... (13)	§4-4 烯烃的物理性质..... (57)
习题..... (15)	§4-5 烯烃的制备..... (58)
第二章 烷 烃 (16)	§4-6 烯烃的反应..... (60)
§2-1 烷烃的结构和异构现象 (16)	§4-7 聚合反应与聚烯烃..... (70)
§2-2 烷烃的构象..... (18)	习题..... (72)
§2-3 烷烃的命名..... (20)	第五章 双烯烃、炔烃 (74)
§2-4 烷烃的物理性质..... (23)	§5-1 双烯烃的结构和命名..... (74)
§2-5 烷烃的来源和制备..... (24)	§5-2 双烯烃的性质和制备..... (75)
§2-6 烷烃的反应..... (26)	§5-3 共轭双烯烃的稳定性..... (75)
§2-7 环烷烃..... (30)	§5-4 共轭双烯烃的亲电加成: 1.4 加成..... (78)
习题..... (36)	§5-5 共轭双烯烃的聚合反应... (81)
第三章 立体化学 (39)	§5-6 炔烃..... (82)
§3-1 立体异构..... (39)	§5-7 炔烃的命名..... (83)
§3-2 平面偏振光..... (39)	§5-8 炔烃的物理性质..... (84)
§3-3 光学活性及其测量..... (40)	§5-9 炔烃的制备..... (85)
§3-4 比旋光度..... (41)	§5-10 炔烃的反应..... (85)
§3-5 化合物的光学活性和结构 的关系..... (41)	§5-11 乙炔..... (88)
	习题..... (89)
	第六章 苯和芳香化合物 (92)
	§6-1 苯: 迷惑不解的化合物 (92)

§6-2 苯的结构: 凯库勒 (Kekule') 的建议.....	(93)
§6-3 苯的结构: 共振的描述	(95)
§6-4 苯的结构: 分子轨道的描 述.....	(96)
§6-5 苯的稳定性: 共振能.....	(98)
§6-6 芳香性的特征: $4n+2$ 规 则.....	(99)
§6-7 芳香化合物的命名.....	(101)
§6-8 芳香化合物的来源.....	(107)
习题.....	(108)
第七章 苯和芳香族化合物的反应	(110)
§7-1 亲电性芳香取代: 一般的 反应历程.....	(110)
§7-2 催化剂在亲电性芳香取代 中的作用.....	(111)
§7-3 卤化.....	(113)
§7-4 烷基化.....	(115)
§7-5 酰化.....	(117)
§7-6 硝化.....	(119)
§7-7 磺化.....	(119)
§7-8 芳香化合物的其它反应	(119)
§7-9 二元取代苯: 定位规律	(123)
§7-10 二元取代: 反应性能.....	(128)
§7-11 芳香化合物的合成设计	(130)
习题.....	(131)
第八章 光谱与结构	(133)
§8-1 一般概念.....	(133)
§8-2 紫外光谱 (UV)	(134)
§8-3 红外光谱 (IR)	(138)
§8-4 核磁共振谱 (NMR).....	(142)
§8-5 电子自旋共振谱 (ESR)	(150)
§8-6 质谱 (MS)	(151)
习题.....	(157)

第九章 卤代烃	(158)
§9-1 卤代烃的结构.....	(158)
§9-2 卤代烃的命名.....	(159)
§9-3 卤代烃的物理性质.....	(160)
§9-4 卤代烃的制备.....	(163)
§9-5 卤代烃的反应.....	(163)
§9-6 卤代烃的用途及毒性.....	(171)
习题.....	(172)
第十章 醇	(174)
§10-1 醇的结构.....	(174)
§10-2 醇的分类和命名.....	(174)
§10-3 醇的物理性质.....	(176)
§10-4 醇的制备.....	(180)
§10-5 醇的反应.....	(181)
§10-6 一些重要醇的来源和用途	(189)
习题.....	(190)
第十一章 酚	(192)
§11-1 酚类的结构与命名.....	(192)
§11-2 酚类的物理性质.....	(193)
§11-3 酚类的制备.....	(198)
§11-4 酚类的反应.....	(199)
§11-5 酚类与健康.....	(205)
习题.....	(206)
第十二章 醚和环氧化合物	(208)
§12-1 醚的结构和命名.....	(208)
§12-2 醚的物理性质.....	(210)
§12-3 醚的制备.....	(211)
§12-4 醚的反应.....	(215)
§12-5 环氧化合物.....	(217)
§12-6 冠醚.....	(220)
§12-7 重要的醚及其应用.....	(221)
习题.....	(222)
第十三章 醛和酮	(224)
§13-1 醛和酮的结构.....	(224)
§13-2 醛和酮的命名.....	(225)
§13-3 羰基的结构.....	(226)
§13-4 醛和酮的物理性质.....	(227)
§13-5 醛和酮的制备.....	(230)
§13-6 醛和酮的反应.....	(232)

§13-7 重要的醛和酮.....(250)	§17-7 膦及其衍生物.....(329)
习题.....(250)	§17-8 磷酸及其衍生物.....(330)
第十四章 羧酸及取代羧酸.....(254)	§17-9 有毒的有机磷化合物.....(332)
§14-1 羧酸的结构.....(254)	习题.....(334)
§14-2 羧酸的命名.....(255)	第十八章 杂环化合物.....(335)
§14-3 羧酸的物理性质.....(257)	§18-1 杂环化合物的分类和命名(335)
§14-4 羧酸的酸性.....(259)	§18-2 杂环化合物的芳香性.....(337)
§14-5 羧酸的制备.....(262)	§18-3 六元杂环化合物的性质(338)
§14-6 羧酸的反应.....(264)	§18-4 五元杂环化合物的性质(340)
§14-7 取代羧酸.....(270)	§18-5 稠杂环.....(342)
§14-8 几种重要的羧酸和取代羧 酸.....(273)	习题.....(344)
习题.....(275)	第十九章 糖类化合物.....(346)
第十五章 羧酸衍生物.....(277)	§19-1 糖的定义.....(346)
§15-1 羧酸衍生物的结构.....(277)	§19-2 糖的分类.....(347)
§15-2 羧酸衍生物的命名.....(277)	§19-3 单糖的物理性质.....(350)
§15-3 羧酸衍生物的物理性质(278)	§19-4 变旋现象.....(351)
§16-4 羧酸衍生物的制备.....(279)	§19-5 葡萄糖的环状结构.....(351)
§15-5 羧酸衍生物的反应.....(280)	§19-6 五元环状糖.....(354)
§15-6 几种重要的羧酸衍生物(284)	§19-7 单糖的化学反应.....(356)
习题.....(287)	§19-8 生物氧化.....(363)
第十六章 胺类及其含氮化合物.....(290)	§19-9 重要的戊糖和己糖.....(365)
§16-1 胺的分类与结构.....(290)	§19-10 双糖.....(366)
§16-2 胺的命名.....(291)	§19-11 寡糖.....(369)
§16-3 胺类的物理性质.....(294)	§19-12 多糖.....(369)
§16-4 胺类的碱性.....(295)	§19-13 糖代谢: 总的概述.....(373)
§16-5 胺类的制备.....(298)	§19-14 现代的纤维素技术.....(373)
§16-6 胺类的反应.....(303)	§19-15 未来的纤维素技术.....(374)
§16-7 生源胺与生物碱.....(312)	习题.....(375)
习题.....(318)	第二十章 类脂化合物.....(376)
第十七章 有机硫和磷化合物.....(320)	§20-1 类脂中的脂肪酸.....(376)
§17-1 硫和磷原子的成键特点(320)	§20-2 甘油三酸酯(脂肪和油)(377)
§17-2 硫醇和二硫化物.....(321)	§20-3 磷脂.....(380)
§17-3 硫醚和铈盐.....(323)	§20-4 甾族化合物.....(384)
§17-4 硫酸酯.....(326)	§20-5 脂溶性维生素.....(386)
§17-5 磺酸和苯磺酰胺.....(327)	§20-6 前列腺素.....(388)
§17-6 个别有机含硫化物.....(328)	习题.....(389)

第二十一章 氨基酸.....(390)

§21-1 结构及分类.....(390)

§21-2 必需氨基酸.....(394)

§21-3 立体化学: D-及L-族
.....(394)

§21-4 离子性质.....(395)

§21-5 pKa: 氨基酸的滴定.....(396)

§21-6 等电点pI.....(399)

§21-7 氨基酸的分离.....(400)

§21-8 氨基酸的合成.....(403)

§21-9 氨基酸的反应.....(403)

§21-10 氨基酸的颜色试验.....(407)

习题.....(407)

第二十二章 肽及蛋白质.....(409)

肽.....(409)

§22-1 肽键: 肽的分类.....(409)

§22-2 双缩脲试验.....(410)

§22-3 天然存在的肽.....(411)

§22-4 肽的结构测定: 蛋白质的
一级结构.....(413)

§22-5 肽的合成.....(421)

§22-6 保护基及活化基.....(425)

蛋白质.....(427)

§22-7 蛋白质、肽及氨基酸的通
性.....(427)

§22-8 蛋白质的特殊性质.....(429)

§22-9 蛋白质的三维形态.....(430)

§22-10 蛋白质的二级结构.....(430)

§22-11 蛋白质的三级结构.....(431)

§22-12 蛋白质的四级结构.....(433)

§22-13 蛋白质的代谢.....(433)

习题.....(434)

第二十三章 核苷、核苷酸及核酸

.....(436)

§23-1 DNA 及RNA的水解产物
.....(436)

§23-2 糖组分.....(437)

§23-3 含氮碱基.....(437)

§23-4 核苷.....(438)

§23-5 核苷酸.....(439)

§23-6 核酸.....(444)

习题.....(449)

第一章 一般原理

有机化学是涉及大量天然物质和合成物质的独特学科。它和人类生活有着极为密切的关系，石油产品、橡胶、塑料、杀虫剂、维生素和药物等都是有机化合物，人体本身的变化是一连串非常复杂、彼此制约、彼此协调的有机物质的变化过程。有机化学是医学、生物学和其他许多与化学有关学科如护理学、口腔、预防医学、医学实验室技术等的重要基础课程。

§ 1-1 有机化学 现代的定义

早期化学家们将所有物质按其来源分为两类：人们把从生物体（植物或动物）中获得的物质定义为有机化合物，无机化合物则被认为是从非生物或矿物中得到的。1828年乌勒（F. Wöhler）从已知的无机物氰酸铵（ NH_4OCN ）成功地合成了尿素；1845年柯尔伯（H. Kolbe）合成了醋酸；1854年柏赛罗（M. Berthelot）合成了油脂等。现在绝大多数有机物质已不是从天然的有机体内取得，但是由于历史和习惯的关系，仍保留着有机这个名词。有机合成的迅速发展，积累了大量的实验资料，人们越来越清楚地知道，在有机物与无机物之间没有一个截然的界线，它们遵循着共同的变化规律，但是，这两类物质在组成上和性质上的确存在着某些不同之处。从成分上讲，所有元素都能互相结合形成无机物，而在有机物中，只发现为数有限的几种元素。所有的有机物质都含有碳，多数的含有氢，其次含有氧、氮、卤素、硫、磷等。因此，有机化学的现代定义是研究含碳化合物的化学。为什么要把有机化合物与无机化合物分为两个学科来研究呢？主要的原因之一是由于碳化合物数目非常庞大，约在几百万左右，并且这个数目还在不断地迅速增长中，而其他一百多种元素形成的无机物中只有几万个，因而把碳化合物独立成为一门学科来研究就不足为奇了。

碳元素之所以能形成如此众多的化合物，有赖于碳原子的结构。碳在周期表中的位置属

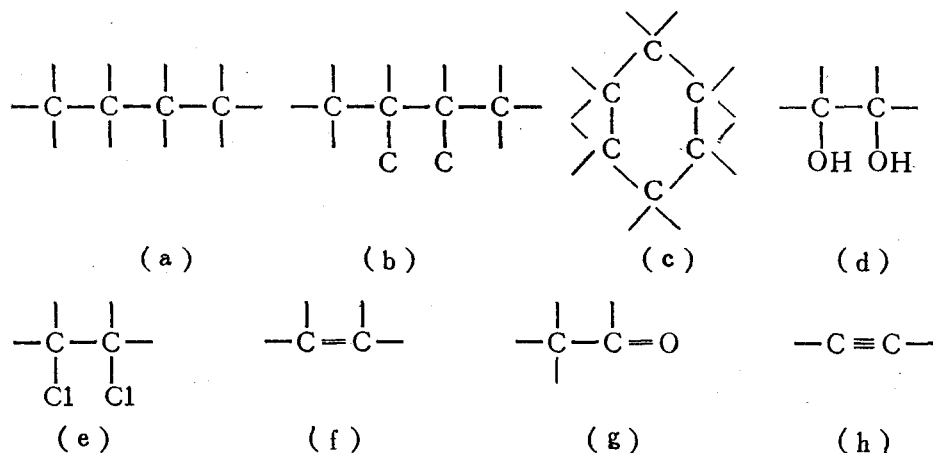


图 1-1 碳化合物的构型

(a) 碳原子在一直链排布中的结合 (b) 碳在支链中的结合 (c) 碳在环中的结合 (d—e) 除氢外碳和其他元素的结合 (f—h) 碳与碳或碳与其他元素以双键和三键形式的结合

IV A族, 表明碳是四价的, 为了满足电子的八隅体, 碳与碳结合, 或碳与其他元素连接时, 必须形成四个价键。此外, 碳与碳或碳与其他元素除用一个单键的结合方式外, 还可用两个价键或三个价键结合, 这种键叫做双键或三键, 于是碳就形成许多各种大小、形状和结构的化合物。如图 1—1 所示。

§ 1-2 原子轨道

电子衍射等很多实验已证实, 电子与光一样, 不但具有粒子性, 还具有波动性, 即波粒二象性。由于电子同时具有重量及波动性的双重性质, 所以原子中一个电子的运动服从量子力学的用能量来描述的波动方程式。量子力学的一个重要原则就是不可能把一个电子的位置和能量同时准确地测定出来, 我们只能知道电子在某一位置或具有某种速度的几率, 在高几率的区域内找到电子的机会, 比在低几率区域内找到电子的机会要多得多。一个电子在空间最可能出现的区域称为一个轨道。轨道有不同的形状、大小和类型, 一个电子所占据的轨道类型取决于电子的能量。轨道的形状和它们彼此间的排列与分子的结构及化学性质有着密切的关系。可以把一个电子看成一团带负电荷的“云”, 这团云是不均匀的, 在高几率的区域内“云层”最厚, 低几率的区域内“云层”最薄, 这种云的形状就是轨道的形状。

让我们来看看几种原子轨道是呈什么形状的, 处于最低能级的轨道称为 $1s$ 轨道, 它是以原子核为中心的球体, 一个轨道没有明确的界线, 在远离原子的地方, 虽然电子出现几率很小, 但发现电子的几率还是存在的, 但是在离核一定距离之外, 这种几率迅速降低。

下一个是具有较高能级的 $2s$ 轨道, $2s$ 轨道与 $1s$ 轨道一样是球形对称的, 但比 $1s$ 轨道能量高, 即稳定性较低, 这是因为电子与核之间的平均距离较大, 静电吸引力降低的缘故。

其次, 有三个能量相同的 $2p$ 轨道, 彼此互相垂直, 分别在 x 、 y 、 z 轴上 ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$), 每个 $2p$ 轨道都呈哑铃形的立体形状, 由两瓣组成, 原子核在两瓣中间, 能量较 $2s$ 轨道高。图 1—2 为 s 轨道及三个 $2p$ 轨道电子云示意图。

d 轨道和更高能级的轨道较复杂, 我们就不在这里讨论它们的形状了。

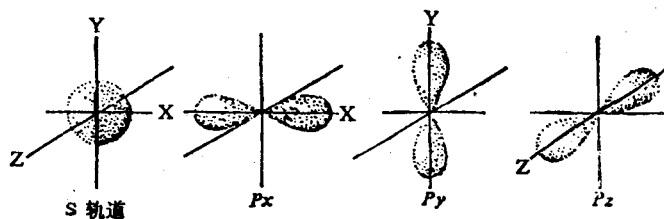


图 1—2 S和P轨道电子云

§ 1-3 原子的电子构型

原子核外电子的排布是有一定规律的。鲍里 (W. Pauli) 不相容原理指出, 每一个原子轨道最多只能有两个电子占据, 而且两个电子的自旋方向必须相反。自旋相反的两个电子用反向箭头 $\uparrow\downarrow$ 表示, 原子中的电子尽可能占据能量最低的轨道, 即能量最低原理。电子首先进

入 $1s$ 轨道, 待 $1s$ 轨道内充满两个自旋相反的电子后, 再进入 $2s$ 轨道, 然后进入 $2p$ 轨道。在能量相等的三个 $2p$ 轨道中, 电子是按照什么顺序进入的呢? 洪特 (F. Hund) 规则回答了这个问题, 如有能量相同的几个轨道, 不可能有一对电子首先占据其中一个轨道, 电子尽可能分占不同的轨道, 且自旋方向平行, 这样能量最低, 所以 $2p$ 的三个轨道均被一个电子占据后, 每个轨道才开始容纳第二个自旋方向相反的电子, 成为一对。表 1—1 列出周期表中第一周期及第二周期元素的电子排布及电子构型, 其中碳、氢、氧、氮是有机物中常见的元素。

表 1—1 周期表中第一、二周期元素的电子构型

符号	原子序数	电子构型
H	1	$\uparrow$ $1s^1$
He	2	$\uparrow\downarrow$ $1s^2$
Li	3	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $1s^2 2s^1$
Be	4	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $1s^2 2s^2$
B	5	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $1s^2 2s^2 2p_x^1$
C	6	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$
N	7	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$
O	8	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$
F	9	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$
Ne	10	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$

问题 1—1 写出氯元素 (原子序数=17) 的电子构型

各电子层的轨道内完全充满电子后, 原子的电子构型才是稳定的。例如, He 具有 $1s^2$ 的电子构型, 轨道内完全充满电子; Ne 具有 $1s^2 2s^2 2p^6$ 的电子构型。各电子层的轨道内完全充满电子, 它们分别具有两个电子和八个电子 (或称八隅体) 的稳定电子构型, 故为惰性气体。具有电子不充满轨道的构型是不稳定的, 因此, 一些原子必须进行反应来使电子充满轨道, 以达到稳定的电子构型。通过电子转移完成该过程, 结果形成离子键, 或通过共享电子形成共价键, 使原子成为稳定的分子。

§ 1-4 离子键和共价键

原子的化合价通常是由原子最外层的价电子数目及性质所决定的。周期表中各种元素原子都有失去或接受电子, 变为稳定性很高的惰性气体氦及氖的电子构型的趋势。越是靠近周期表左端的元素, 其原子失去电子的倾向越强, 例如金属钠很易失去最外层的一个价电子, 成为一个带正电荷的钠离子, 具有氖的构型。相反, 周期表右端的元素, 其原子接受电子的倾向很强, 如氟有七个价电子, 获得一个电子也达到氖的电子构型, 形成一个带负电荷的负离子。两个相反电荷的离子之间通过静电吸引力使之结合成氯化钠 Na^+Cl^- , 这种力称为离子键。

为了形成一个共价键, 两个原子必须处于一定位置, 以使一个原子的轨道与另一个原子的轨道相互重叠; 而且每个轨道必须只有一个电子, 满足了这些条件, 两个原子轨道就合并, 形成由两个自旋方向相反的电子同时占据的一个键轨道。每个电子都是属于两个原子核

所共有的。形成键轨道比原来的原子轨道要稳定得多。现以两个氢原子形成氢分子为例来说明。

每个氢原子有一个电子，它占有 $1S$ 轨道，当两个氢原子互相接近时，如果它们所带的两个电子自旋方向相反，那么两个原子间的作用力是互相吸引的，而且能量降低，当两个氢原子核间的距离小到一定时，即吸引力与排斥力达到平衡时，体系能量达到最低。就氢分子而言，当核间距离为 0.74 埃 ($\text{\AA}$) 时，体系能量最低，两个氢原子成键，形成稳定的氢分子。氢分子的键轨道是由两个氢原子的 $1S$ 轨道电子沿键轴方向，电子云最大重叠而形成的，电子云分布沿键轴呈圆柱形对称，如图 1—3 所示。这种具有圆柱形或腊肠形的键轨道称作 σ 轨道，而这个键称为 σ 键。

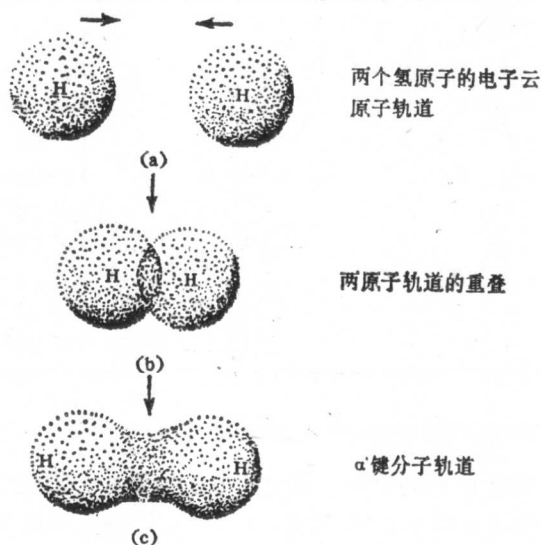


图1—3 氢原子的原子轨道重叠，形成一个 σ 键分子轨道

σ 键并不总是由两个 S 轨道重叠而成，它们也可以由两个 P 轨道沿着对称轴重叠，或一个 S 轨道与一个 P 轨道相互重叠形成。在图 1—4 中以 F_2 分子和 H_2S 分子的形成为例，说明这两种情况。

能量相近的原子轨道可进行杂化，组成能量相等的杂化轨道，这样成键能力更强，体系能量降低，可达到最稳定的分子状态。例如，碳原子的外层电子为 $2S^2, 2P_x^1, 2P_y^1$ ，有两个未成对电子，应该是两价的，但是实际上碳原子为四价，为说明此现象，著名化学家鲍林 (L. Pauling) 假设有 1 个 $2S$ 电子激发到 $2P$ 轨道上，即碳原子由基态跃迁到激发态。激发需要能量，这可以从构成共价键时放出的能量中得到补偿，使体系更加稳定。碳在激发态中有四个未成对电子 (图 1—5 (b))，这就说明了为什么碳是四价的。然而，到此为止尚不完善，在碳的四个价键中，三个是由 $2P$ 电子形成，一个是从 $2S$ 电子形成，四个价键应该是不相等的，但由实验数据可知，碳的四个价键相等。在甲烷分子中，四个碳氢键键长均为 1.09 埃，键强度为 104 千卡/摩尔。为此，Pauling 又进一步假设四个激发态轨道进行混合或杂化，得到四个相等的杂化轨道每一个轨道相当于 $\frac{1}{4}S$ 成分和 $\frac{3}{4}P$ 成分，因此，这种杂化称作 SP^3 杂化 (图 1—5 (c))。 SP^3 杂化轨道是绝大部分电子集中在一个方向，而另一方向电子较少，这样一个轨道的方向性就加强了，可以与另一轨道形成一个更强

的键。图1—6为 SP^3 杂化轨道的立体形状及由碳的一个 SP^3 杂化轨道和氢的 $1S$ 轨道重叠形成的 σ 键。

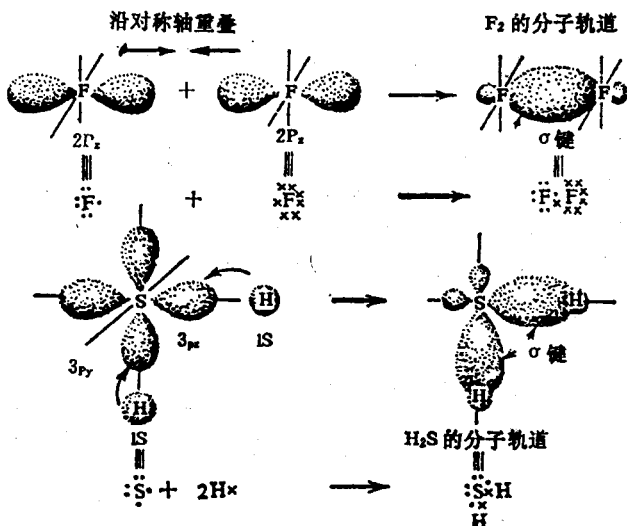


图1—4 (a) 两个氟原子的 $2P_z-2P_z$ 原子轨道重叠形成一个分子轨道
(b) 硫和氢的 $3P_z-1S$ 原子轨道重叠形成一个 σ 分子轨道

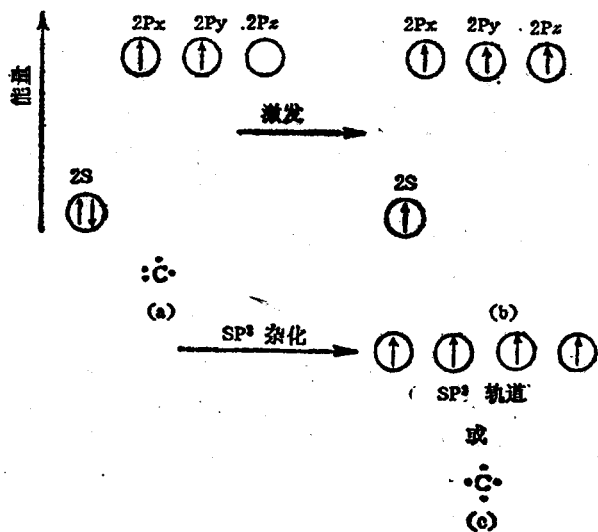


图1—5 (a) 碳的基态 (b) 碳的激发态 (c) 碳的 SP^3 杂化



图1—6 (a) SP^3 轨道 (b) 碳的 SP^3 轨道和氢的 S 轨道重叠形成的 σ 键

§ 1-5 键长、键角和键能

键长、键角和键能是共价键的基本性质，根据这些数据，可以进一步理解化合物的性质及其立体构型。

A. 键长

键长是以共价键结合的两个原子核之间的距离，它取决于两个原子原子轨道重叠的程度。应用衍射、光谱等近代物理方法，可以测定各种键的键长。表1—2列出几种常见共价键的键长。值得注意的是：当原子以两个或多个键结合时，其键长比它们用一对电子结合时要短。

表1—2 常见共价键的键长

键	键长 (埃)	键	键长 (埃)
H—H	0.74	C≡C (炔烃)	1.20
C—H	1.09	C—O (醇)	1.43
C—C (烷烃)	1.54	C=O (酮)	1.22
C=C (烯烃)	1.34	C—N (胺)	1.47
C=C (苯)	1.40	O—H (醇)	0.96

B. 键角

键角涉及有机分子的形象问题，例如饱和碳原子的四个键指向一正四面体的四个顶点，两键之间的角度为 109.28° (正常角度)，这个角称为键角。键角随着分子的结构有所改变，如果键角与正常角度相差较大，则分子就出现一些特殊性能。甲烷键角为 109.28° ，丙烷为 112° ，二者键角与正常角度差别很小，所以甲烷、丙烷都很稳定，而环丙烷键角为 60° ，与正常角度相差 49° ，它的性能与甲烷、丙烷很不相同。

C. 键能

将两个以共价键连接起来的原子拆开成原子状态时所需吸收的能量称为键能。键能的单位用千卡/摩尔表示。例如，一摩尔氢分子在基态下离解成两摩尔氢原子所需之热量为 104 千卡，氢分子的键能也就是它的离解能。多原子分子的键能等于有关键能的总和，例如，甲烷分解成四个氢原子和一个气态的碳原子所吸收的热为 397.2 千卡/摩尔，因此每一个碳氢键的平均键能为 99.3 千卡/摩尔。



ΔH 为反应热，是分子中键能的总和， ΔH 为正号表示吸热。但必须注意，这样求得的平均键能并不等于离解能，离解能是断裂分子中某一个键时所需的能量，例如甲烷依次断裂它的四个碳氢键时，有四种不同的键离解能，断裂第一个碳氢键的离解能为 104 千卡/摩尔，第二个及第三个碳氢键的离解能均为 106 千卡/摩尔，第四个碳氢键的离解能为 81 千卡/摩尔，因此，离解能与键能是不同的。一般说来，键离解能对我们更为有用。对两个原子来说，它们的轨道重叠越多，则形成的键就越牢固，即键的强度大，从而键的离解能也就越大。表 1—3 给出一些常见化合物的离解能。

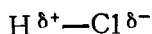
表1—3

常见共价键的离解能

键	离解能 (千卡/摩尔)	键	离解能 (千卡/摩尔)
H—H	103	H ₃ C—H	104
H—F	134	H ₃ C—CH ₃	83
H—Cl	103	H ₃ C—OH	86
H—Br	88	H ₃ C—Cl	81
H—I	71	H ₃ C—Br	68
F—F	36	H ₃ C—F	53
Cl—Cl	57	H ₂ C=CH ₂	146
Br—Br	45	HC≡CH	200
HO—H	111		

§ 1-6 共价键的极性

当两个原子接近成为一个分子时,就发生电子密度的重新分配。由两个相同原子组成的分子,如氢分子(H—H)或氯分子(Cl—Cl),成键的两个电子均等地分配在两个原子间,就是说,两个电子在两个原子核周围出现的几率相等,这是由于两个原子具有相同的电负性的缘故。电负性是表示一个原子对一个电子吸引作用的量度。当两个不相同的原子共用一个键,如氯化氢(H—Cl),成键的电子不是均等地被两个原子共享,电子靠近电负性较大的氯原子,氯原子是部分的负性,电负性较小的氢原子是部分的正性,即在两个原子间产生正负两极,它们之间形成的键是由带部分正电荷的氢原子和带部分负电荷的氯原组成,所以该键是极性的,这样的键称极性共价键。用希腊字母 δ^+ 和 δ^- 表示带部分的正电荷与负电荷。



在周期表同一周期中,由左至右元素电负性增大,同一族中由上至下元素电负性减小,氟元素电负性最大。表1—4列出几种元素的电负性数值。

表1—4

几种元素电负性数值

H						
2.15						
Li	Be	B	C	N	O	F
0.95	1.5	2.0	2.6	3.0	3.5	3.9
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.9	2.1	2.6	3.1
K	Ca					Br
0.8	1.0					2.9
						I
						2.6

当两个不同原子的电负性几乎相等时,严格地说,电子并不是平均分配在两个原子间,我们认为这样形成的键也是共价键,例如在有机化合物中普遍存在的碳氢键,碳的电负性(2.6)比氢的电负性(2.15)略大,碳氢键属共价键。一般说来,形成键的两个原子电负

性差在 0~0.6 之间者为共价键；若电负性差在 0.7~1.6 之间的是极性共价键；而电负性之差高于或等于 1.7 者即为离子键。

例如，为确定 H_2O ， HCl ， CaCl_2 和 CH_4 等化合物键的类型，可用以上原则。

化 合 物	电 负 性		电负性差	键 型
H_2O	H=2.15	O=3.5	1.35	极性共价键
HCl	H=2.15	Cl=3.1	0.95	极性共价键
CaCl_2	Ca=1.0	Cl=3.1	2.1	离子键
CH_4	C=2.6	H=2.15	0.45	共价键

问题 1—2 确定下列各对原子间键的类型

- | | |
|---------|---------|
| (a) C—O | (d) N—H |
| (b) C—N | (e) C—C |
| (c) O—H | (f) S—O |

§ 1-7 分子的极性

在一个分子中，由于原子的电负性不同，电荷分布就不太均匀，正电荷中心与负电荷中心不能重合，正电中心与负电中心各在空间集中一点，即在空间具有两个大小相等、符号相反的电荷，构成了一个偶极。偶极常用 $\rightarrow$ 表示，箭头所指方向是从正电荷到负电荷的方向。正电或负电中心上的电荷值 e 乘以正负电荷中心之间的距离 d ，称为偶极矩，用 μ 表示。

$$\mu = e \times d$$

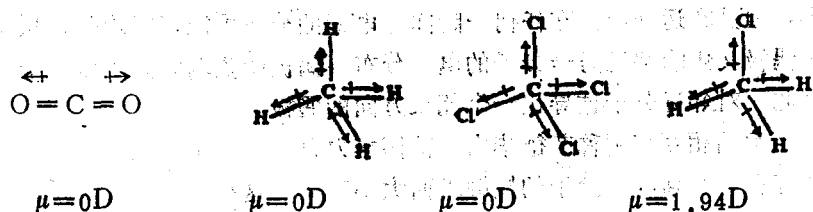
德拜 静电单位 厘米

偶极矩的单位为 D [英文 Debye (德拜) 的第一个字母]。偶极矩的大小可以表示有机分子的极性强弱。偶极矩的数值可以通过一些方法测定。表 1—5 列出一些分子的偶极矩。

表 1—5		偶极矩 (D)			
H_2	O	HF	1.75	CH_4	O
O_2	O	H_2O	1.84	CCl_4	O
N_2	O	NH_3	1.46	CO_2	O
Cl_2	O	BF_3	0	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	O
Br_2	O			CH_3Cl	1.94

在两个原子组成的分子中，键的极性就是分子的极性。在两个以上原子组成的分子中，分子的极性是分子中每个键的极性的向量和，因此在有的分子中，虽然各化学键有极性，但各化学键的极性正好抵消时，分子就没有极性，例如二氧化碳虽然有两个极性的 $\text{C}=\text{O}$ 键，但是由于它是线性对称的分子，所以分子没有极性，偶极矩为零。甲烷和四氯化碳分子，碳氯键是极性的，碳氢键也有很小的极性，但是它们的偶极矩均为零，这也是由于完全对称的正四面体排列，使其极性正好彼此抵消。在氯甲烷中，碳-氯键的极性没有被抵消，所以仍

有一个偶极矩1.94D。因此，分子的极性不仅取决于各个键的极性，也取决于键的方向，即取决于分子的形状。



由于分子具有极性，分子间相互作用力就会增加，因而会影响到沸点、熔点及溶解度等物理性质。

问题1—3 乙炔的偶极矩为零，请提出乙炔的分子形状。

§ 1-8 分子间的作用力

我们已讨论了原子间可以形成化学键。分子之间也有相互作用力，虽然这种作用力不大，只有几千卡/摩尔，但是足可以使气体凝为液体或固体。分子间的作用力通常有以下几种情况。

A. 偶极-偶极相互作用

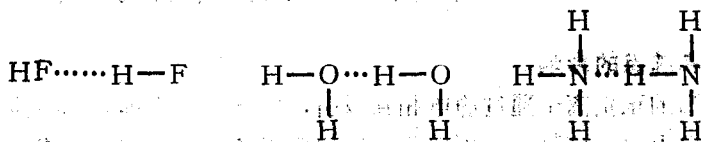
一个分子的偶极正端与另一分子的偶极负端之间的吸引作用，称为偶极-偶极作用。例如在氯化氢分子中，一个分子比较正的氢原子吸引另一分子比较负的氯原子，可以简单地表示为：



由于偶极-偶极作用，使极性分子之间的结合比分子量相似的非极性分子之间的结合更牢。

B. 氢键

氢键属于偶极-偶极作用的一种，可以说是一种特别强的偶极-偶极相互作用。当氢原子与电负性很强、原子半径很小、负电荷比较集中的原子如氟、氧、氮等原子结合时，电子云向电负性很强的原子方向偏转很大，而使半径很小的氢原子核裸露，同时与它相连的原子核上的电子对其屏蔽作用很小，因此氢核的强正电荷就与第二个分子中电负性原子的未共享电子产生静电吸引作用，而形成氢键。这个吸引作用的强度约为5千卡/摩尔，比氢原子与电负性原子结合的共价键要弱得多。在化学中氢键常用虚线表示。



分子用氢键结合在一起的称为缔合体。氢键在很多分子中起着十分重要的作用，它不仅影响分子的物理性质及化学性质，还可以使许多分子保持一定的几何形象；它对大分子如蛋白质和核酸的形状方向，起着关键的作用。氢键使DNA双链成为螺旋体，从而使分子能自我