

高等学校教材

# 大学 基础有机化学

*Fundamentals of  
University Organic Chemistry*

荣国斌 秦川 编著



化学工业出版社

高等学校教材

# 大学基础有机化学

荣国斌 秦川 编著



化学工业出版社

·北京·

本书是根据教育部高等学校化学类专业教学指导分委员会制定的“化学类专业化学教学基本内容”中有机化学部分的要求而选材编写的。全书共 18 章,包括有机分子的结构理论基础;烷烃和环烷烃;有机分子的立体异构;烯烃;炔烃;芳香族化合物;卤代烃;醇、酚和醚;醛和酮;羧酸;羧酸衍生物;胺、硝基化合物和腈等有机化合物;碳水化合物;氨基酸、肽和蛋白质;核酸;类脂化合物和代谢有机化学;有机合成设计及绿色有机化学等内容。每章均有习题,书末附有部分习题参考答案、英文字母及主题词索引、希腊字母及化学符号一览和西文(中文)人名索引。

本书可作为应用化学、化学及相关专业的学生学习基础有机化学的教材或教学参考用书,也可供有关科研工作者参考。

#### 图书在版编目(CIP)数据

大学基础有机化学/荣国斌,秦川编著. —北京:化学工业出版社, 2010.12

高等学校教材

ISBN 978-7-122-09603-6

I. 大… II. ①荣…②秦…  
IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字

---

责任编辑:刘俊之

文字编辑:糜家铃

责任校对:吴静

装帧设计:关飞

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷:北京市振南印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 27½ 字数 722 千字 2011 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

《大学基础有机化学》是按照教育部高等学校化学类专业教学指导分委员会制定的“化学类专业化学教学基本内容”中有机化学部分和当前高等院校教学改革的要求而重新选材编写的。编者结合教学实践和国内外最新教材的优秀编著经验，力求在提高本书的科学性、先进性、实践性和新颖性上下工夫，在缩减篇幅、强化基础和反映当代的指导思想下，努力在框架体系的构建及内容的精选上重点做好如下几个方面。

1. 有机化学的丰富应用性、复杂性及充满活力的逻辑性是极为引人入胜的。本书努力以现代有机化学的理论和成果为基础，反映时代特征，有重点地介绍当代有机化学与其他学科，特别是生物、材料、环境、能源和低碳科学等领域的众多交叉发展及应用渗透。读者学完本书后对当代有机化学的发展、应用、对人类生活的影响及前沿将有较清晰的了解，并欣赏到有机化学学科发展所带来的新景象和新成果。

2. 第一章节即引入在有机化学的学习和研究中必须正确理解和掌握的各个基本概念和理论，并在后续各章节中不断增强和展开这些概念和理论的内涵、深度及应用。让读者在开始学习阶段就能理解有机化学是有规律可循的这一点上打下必要的基础，从而能从结构和机理出发来认识有机化合物的性质和反应。读者能够知道为什么及知识点是如何得来的远比知道是什么要重要得多！

3. 以官能团分类展开介绍。官能团的性质、转化和反应有理论分析和机理解释，并结合绿色化学的要求和有机合成问题说明其应用范围。书中许多反应给出了 **OR** (*Organic Reactions*) 和 **OS** (*Organic Synthesis*) 上的文献所在；以粗体较醒目地给出了中英文对照的一些主题词和相关内容的前后参阅点。西文人名在书中也仍以英语表达以方便读者阅读文献资料。

4. 对波谱原理和仪器仅做了简要注解，更多着眼于波谱数据对解析结构的应用。本书提供了紫外和核磁共振波谱数据的理论估算方法，方便读者在学习阶段及今后的实际工作中能一直参考使用。

5. 每章均精选了非简单抄书就能解答的以思考性为主的习题。书末有部分习题参考答案、英文字母及主题词索引、希腊字母及化学符号一览和西文（中文）人名索引。

6. 使用本书作为教材的授课教师可以无偿得到 WORD 格式的所有反应方程式、结构式及目录、索引等资料以方便制作课件。编著者也非常渴望能与各位老师交流经验，为提高大学有机化学的教学水平而共同努力。

学完本教材所涉及的内容将基本能够满足目前有机化学课程硕士研究生的人学考试要求。当今的有机化学仍然是一门欣欣向荣的充满了实用性和创新性的科学，学科范围广泛，发展迅猛，涉及方方面面的前沿知识。编著者水平有限，相信在本书的选材和编排方面会有过简过繁、叙述不清甚而错误之处，诚盼广大读者不吝校正和指教。

荣国斌 (ronggb@ecust.edu.cn)

秦川 (qinchuan@ecust.edu.cn)

2010年11月于华东理工大学 上海

# 目 录

<b>1 有机分子的结构理论基础</b> .....	1	2.7 环丙烷、环丁烷和环戊烷的构象	35
1.1 有机化合物和绿色有机化学	1	2.8 环己烷的构象	36
1.1.1 有机分子及其反应特点	1	2.9 单取代环己烷的构象	37
1.1.2 有机化合物的分类和官能团	3	2.10 双取代和多取代环己烷的构象	38
1.2 有机分子的结构理论	4	2.11 中环和大环烷烃的构象	39
1.2.1 原子轨道、杂化和八隅体结构	4	2.12 构象分析	39
1.2.2 共价键理论、分子轨道理论和 $\sigma$ 键、 $\pi$ 键	5	2.13 稠环烷烃的构象	40
1.2.3 键长、键角和键能	6	2.14 烷烃的制备	41
1.2.4 极性、极化和电负性、偶极矩	7	2.14.1 开链烷烃的制备	41
1.2.5 孤对电子和形式电荷	8	2.14.2 环烷烃的制备	42
1.2.6 分子结构的表示方式	9	2.15 烷烃和环烷烃的物理性质	43
1.2.7 互变异构	10	2.16 烷烃和环烷烃的化学性质	44
1.2.8 共振杂化理论	10	2.16.1 氧化反应	45
1.3 有机分子中比共价键弱的吸引力	12	2.16.2 热解反应	45
1.3.1 范氏引力	12	2.16.3 磺化、硝化和卤化反应	46
1.3.2 氢键	13	2.16.4 环烷烃的开环和取代反应	47
1.4 分子的稳定性和张力	13	2.16.5 烷烃的C—H键活化反应	47
1.5 有机化学中的酸和碱	14	2.17 甲烷的氯化反应——自由基链式 取代反应	47
1.5.1 Brønsted 酸碱理论和质子化 状态	14	2.18 过渡态理论	49
1.5.2 Lewis 酸碱理论和亲电亲核性	15	2.19 烷烃的卤化反应	50
1.6 电子效应	16	2.20 石油组分和石油加工工业	51
1.6.1 诱导效应和场效应	16	2.21 有机化合物的结构解析(1)—— 质谱	52
1.6.2 共轭效应	16	2.21.1 元素分析、经验式和分子式	52
1.6.3 超共轭效应	18	2.21.2 质谱分析的基本原理	53
1.7 立体位阻效应	18	2.21.3 质谱离子的主要类型	54
1.8 溶剂效应	18	2.21.4 分子式的确定	54
1.9 有机反应的类型	19	2.21.5 烷烃质谱碎裂的类型和解析	55
1.10 有机反应的表示方式和符号的应用	21	习题	57
1.11 怎样学习有机化学	22	<b>3 有机分子的立体异构</b>	59
习题	22	3.1 对映异构和四面体碳	59
<b>2 烷烃和环烷烃</b>	25	3.2 偏振光和手性分子的旋光性	59
2.1 烷烃的结构和同分异构	25	3.3 手性分子和分子的对称面	60
2.2 烷烃的命名	28	3.4 手性原子和手性中心	60
2.2.1 普通命名法	28	3.5 比旋光度和对映体过量	61
2.2.2 系统命名法	29	3.6 手性分子的表示方法	62
2.3 烷烃的构象	30	3.6.1 Fischer 投影式	62
2.4 环烷烃的顺/反异构和键的立体位向 表示	33	3.6.2 Cahn-Ingold-Prelog 顺序规则和 R/S 命名规则	63
2.5 各类环烷烃的命名	34	3.7 相对构型和绝对构型及其测定方法	64
2.6 小环烷烃的张力	35	3.8 外消旋体	66

3.9 含多个手性碳原子的手性分子和内消旋体	66	4.20 有机化合物的结构解析(2)——紫外-可见吸收光谱	95
3.9.1 非对映异构体	66	4.20.1 光的基本性质和分子吸收光谱的基本原理	95
3.9.2 内消旋体	67	4.20.2 紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)	96
3.10 对映异构体的性质	67	习题	98
3.11 同分异构现象小结	68	<b>5 炔烃</b>	102
3.12 外消旋体的拆分	68	5.1 炔烃的结构	102
3.13 产生手性中心的反应(I)——前手性碳原子上的卤化反应	69	5.2 炔烃的命名	102
习题	70	5.3 炔烃的物理性质	103
<b>4 烯烃</b>	72	5.4 端基炔烃的酸性	103
4.1 烯烃的结构	72	5.5 炔烃的制备	104
4.2 烯烃双键形成的顺/反异构	73	5.5.1 乙炔的制备	104
4.3 烯烃异构体的稳定性	74	5.5.2 其他炔烃的制备	104
4.4 烯烃的命名	74	5.6 炔烃的亲电加成反应	105
4.5 烯烃的物理性质	75	5.6.1 与HX的加成反应	105
4.6 烯烃的制备	76	5.6.2 与卤素的加成反应	105
4.7 烯烃的亲电加成反应	78	5.6.3 水合反应	106
4.7.1 与溴或氯的加成反应	78	5.6.4 硼氢化反应	106
4.7.2 与HX的加成反应——马氏规则	79	5.7 炔烃的氢化还原反应	106
4.7.3 与浓硫酸的反应和水合反应	80	5.8 炔烃与碱金属/液氨或负氢离子的还原反应	107
4.7.4 碳正离子的结构及其后续的重排反应	80	5.9 炔烃的氧化反应	107
4.7.5 与次卤酸的加成反应	81	5.10 炔烃的亲核加成反应	108
4.7.6 羟汞化反应	82	5.11 炔烃的聚合反应	108
4.7.7 硼氢化反应	82	5.12 炔烃的质谱解析	108
4.7.8 与卡宾的反应	82	5.13 有机化合物的结构解析(3)——红外光谱	109
4.8 烯烃与HBr的自由基加成反应	83	5.13.1 分子的振动和红外光谱	109
4.9 烯烃的氢化反应	84	5.13.2 红外光谱与基团特征频率	109
4.10 烯烃的氧化反应	85	5.13.3 影响基团振动频率和强度的因素	110
4.11 烯烃换位反应	87	5.13.4 红外谱图的解析	110
4.12 双键 $\alpha$ -H的自由基取代反应	87	5.13.5 脂肪烃的红外光谱	110
4.13 烯烃烷烃烷基化反应	88	5.14 有机化合物的结构解析(4)——核磁共振谱	111
4.14 环烯烃	88	5.14.1 磁性核和核磁共振	111
4.15 二烯烃	89	5.14.2 氢核磁共振谱	112
4.15.1 累积二烯和手性的丙二烯类分子	89	5.14.3 碳核磁共振谱	119
4.15.2 共轭二烯的结构	89	5.14.4 NMR解析有机分子结构实例	121
4.16 共轭二烯的反应	90	5.14.5 化学位移的估算	121
4.16.1 1,2-加成反应和1,4-加成反应	90	5.15 有机合成化学(I)——反合成分析	124
4.16.2 Diels-Alder环加成反应	92	习题	124
4.16.3 二茂铁	93	<b>6 芳香族化合物</b>	128
4.17 烯烃的聚合反应	93	6.1 苯的Kekule结构和分子轨道	128
4.18 产生手性中心的反应(II)——HX对烯烃的加成	95		
4.19 烯烃的质谱解析	95		

6.2 苯及其衍生物的命名和物理性质	129	7.11.1 有机镁试剂和格氏反应	170
6.3 芳香性和 Hückel $4n+2$ 理论	130	7.11.2 有机锂试剂	172
6.4 具芳香性或非芳香性、反芳香性的环状多烯烃	131	7.11.3 有机锌化合物和有机铝化合物	172
6.5 苯的化学反应——芳香亲电取代反应	133	7.12 几个常见的卤代烃及其用途	172
6.5.1 卤代反应	133	7.13 有机氟化物	174
6.5.2 硝化反应	135	7.14 卤代烃的质谱解析	176
6.5.3 磺化反应	135	习题	177
6.5.4 傅-克烷基化反应和傅-克酰基化反应	136	<b>8 醇、酚和醚</b>	180
6.5.5 取代基效应和定位规则	137	8.1 醇、酚和醚的结构及命名	180
6.5.6 苯的氧化反应	140	8.2 醇、酚和醚的制备	182
6.5.7 苯的还原反应	141	8.2.1 醇的制备	182
6.6 有机合成化学 (II) ——多取代苯的合成	141	8.2.2 酚的制备	184
6.7 多环芳香烃	142	8.2.3 醚的制备	184
6.7.1 联苯和手性联苯	143	8.3 几个常见的醇和酚	186
6.7.2 三苯甲烷	144	8.4 醇、酚和醚的物理性质	187
6.7.3 稠环芳烃	145	8.5 醇的化学性质	189
6.8 全碳分子	148	8.5.1 酸性和碱性	189
6.9 杂环化合物和杂芳性	149	8.5.2 与氢卤酸反应	190
6.9.1 芳杂环化合物的分类和命名	149	8.5.3 与其他无机酸反应	191
6.9.2 五元芳杂环化合物	150	8.5.4 与三溴(碘)化磷反应	192
6.9.3 六元芳杂环化合物	151	8.5.5 与氯化亚砷反应	192
6.9.4 含有一个杂原子的五元和六元并杂环化合物	153	8.5.6 脱水消除反应	193
6.10 芳烃的谱学解析	153	8.5.7 氧化和脱氢反应	193
习题	154	8.6 酚的化学性质	195
<b>7 卤代烃</b>	157	8.6.1 酸性和碱性	195
7.1 卤代烃的结构和物理性质	157	8.6.2 酚醚和酚酯	196
7.2 卤代烃的命名	158	8.6.3 氧化反应	196
7.3 卤代烃的制备	159	8.6.4 芳环上的亲电取代反应	196
7.4 卤代烃的亲核取代反应	160	8.6.5 与氯仿的反应	198
7.4.1 $S_N2$ 反应	161	8.6.6 与二氧化碳的反应	198
7.4.2 $S_N1$ 反应	162	8.6.7 萘酚的氨解反应	198
7.4.3 影响 $S_N2$ 和 $S_N1$ 的因素	162	8.6.8 酚酯的重排反应	199
7.5 卤代烃的消除反应	166	8.6.9 酚的羟甲基化反应	199
7.5.1 E2 反应和 E1 反应	166	8.7 多元酚	199
7.5.2 消除反应中的立体化学过程	167	8.8 醚的化学性质	201
7.6 亲核取代反应和消除反应的竞争	167	8.8.1 碱性	201
7.7 卤代烃的脱卤反应和还原反应	168	8.8.2 酸性裂解	201
7.8 卤代芳烃中芳环上的亲电取代反应	169	8.8.3 Claisen 重排反应	202
7.9 卤代芳烃中芳环上的加成-消除亲核取代反应	169	8.8.4 自氧化反应	202
7.10 苯炔	169	8.8.5 环氧化物的制备和开环反应	203
7.11 卤代烃与金属的反应	170	8.9 大环多醚和超分子化学——相转移催化反应	204
		8.10 硫醇、硫醚、砜和磺酸类化合物	206
		8.10.1 硫醇和硫酚	207
		8.10.2 硫醚、亚砜和砜	208
		8.10.3 磺酸类化合物	209

8.11 有机合成化学(Ⅲ)——保护和去保护	210	9.15.3 几个有用的硅试剂	247
8.12 醇、酚和醚的谱学解析	211	9.15.4 有机硅聚合物	247
习题	212	9.16 产生手性中心的反应(Ⅲ)——亲核加成反应的立体化学	248
<b>9 醛和酮</b>	215	9.17 醛和酮的谱学解析	249
9.1 羰基的结构和醛酮的物理性质	215	习题	251
9.2 醛酮的命名	216	<b>10 羧酸</b>	255
9.3 醛酮的制备	216	10.1 羧酸的结构	255
9.4 醛酮的化学反应点	219	10.2 羧酸的命名	255
9.5 羰基上的亲核加成反应	219	10.3 羧酸的制备	256
9.5.1 加水	220	10.4 羧酸的物理性质	257
9.5.2 加醇	221	10.5 羧酸的酸性	258
9.5.3 加亚硫酸氢钠	222	10.6 影响酸性强度的因素	259
9.5.4 加氨、胺及其衍生物	223	10.6.1 极性效应	259
9.5.5 加氢氰酸	224	10.6.2 体积效应	261
9.5.6 加负氢试剂	225	10.6.3 周期表中的位置和杂化轨道	261
9.5.7 加有机金属化合物	225	10.6.4 芳香性	261
9.5.8 有机磷叶立德	226	10.6.5 氢键和溶剂化作用	262
9.6 羰基的 $\alpha$ -取代反应	227	10.7 羧酸的化学性质	263
9.6.1 醛酮和烯醇	227	10.7.1 羧基中羟基氢的反应	263
9.6.2 $\alpha$ -卤代反应和外消旋化	228	10.7.2 羧基中的亲核酰基取代反应	264
9.6.3 卤代反应和卤仿反应	228	10.7.3 羧基中羰基的还原反应	266
9.6.4 烃基化和酰基化反应	230	10.7.4 羧基的 $\alpha$ -卤代反应	267
9.7 羰基缩合反应	230	10.7.5 与有机锂试剂的反应	267
9.7.1 Aldol 羟醛缩合反应	230	10.7.6 脱羧反应	267
9.7.2 混合的羟醛缩合反应	231	10.8 二元羧酸	268
9.7.3 安息香缩合反应	232	10.9 $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸	269
9.8 醛的歧化反应	232	10.10 几种常见的羧酸	269
9.9 醛和酮的还原反应	233	10.11 卤代酸、羟基酸和羧基酸	269
9.9.1 催化加氢	233	10.12 魔酸	271
9.9.2 加酸还原	233	10.13 过氧酸和过氧酰基化物	272
9.9.3 加肼还原	234	习题	273
9.9.4 酮的双分子还原	234	<b>11 羧酸衍生物</b>	275
9.10 醛和酮的氧化反应	234	11.1 羧酸衍生物的命名和结构中的共轭效应	275
9.11 $\alpha,\beta$ -不饱和醛酮	236	11.2 羧酸衍生物的酸性	275
9.11.1 1,2-加成和 1,4-加成	236	11.3 羧酸衍生物羟基上的亲核加成-消除反应	276
9.11.2 Michael 加成反应和 Robinson 增环反应	237	11.4 酰卤	276
9.11.3 插烯作用	237	11.5 酸酐	277
9.11.4 还原反应	238	11.6 羧酸酯	279
9.12 醌	238	11.7 丙二酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯和活泼亚甲基化合物的反应	285
9.13 芳香族醛酮	241	11.7.1 制备取代乙酸	285
9.14 几种重要的醛酮化合物和二羰基化合物	242	11.7.2 制备甲基酮	286
9.15 有机硅化合物	245	11.7.3 乙酰乙酸乙酯的互变异构现象	286
9.15.1 有机硅化合物的结构特点	246		
9.15.2 硅烷、氯硅烷和硅醇	246		



11.7.4 活泼亚甲基化合物的反应	286	12.13 有机磷化合物	316
11.8 内酯	287	12.13.1 磷的结构特点和命名	317
11.9 酰胺	287	12.13.2 磷的性质	317
11.10 碳酸衍生物	290	12.13.3 有机磷杀虫剂	318
11.10.1 光气和氯代甲酸酯	290	12.14 含氮化合物的谱学解析	318
11.10.2 尿素	290	习题	319
11.10.3 原(碳)酸衍生物	291	<b>13 碳水化合物</b>	321
11.10.4 碳酸酯	291	13.1 单糖的构型和D/L命名	321
11.10.5 氨基甲酸酯和异氰酸酯	292	13.2 葡萄糖构型的确立	322
11.11 羧酸及其衍生物的谱学解析	293	13.3 单糖的环状结构和变旋作用	324
习题	293	13.4 单糖的反应	326
<b>12 胺、硝基化合物和腈等有机化</b>		13.4.1 氧化反应和还原反应	327
<b>合物</b>	296	13.4.2 成脎反应	328
12.1 胺的结构和命名	296	13.4.3 递升反应和递降反应	329
12.2 胺的制备	297	13.4.4 醚化反应和酯化反应	330
12.2.1 烃基化反应	297	13.5 苷	330
12.2.2 含氮化合物的还原反应	298	13.6 几个重要的单糖化合物	331
12.2.3 亚胺的亲核加成反应	299	13.6.1 果糖	331
12.3 胺的物理性质	300	13.6.2 核糖	332
12.4 胺的碱性	300	13.6.3 抗坏血酸	332
12.4.1 电子效应和溶剂化效应	301	13.6.4 去氧糖和氨基糖	333
12.4.2 位阻效应	301	13.7 低聚糖	334
12.4.3 胺的分离	301	13.7.1 麦芽糖和纤维二糖	334
12.5 胺的酸性	301	13.7.2 乳糖	335
12.6 胺的化学性质	302	13.7.3 蔗糖	335
12.6.1 烷基化反应和酰基化反应	302	13.7.4 棉子糖	336
12.6.2 与醛酮的反应及烯胺的应用	303	13.8 多糖	337
12.6.3 胺甲基化反应	304	13.8.1 淀粉	337
12.6.4 氧化反应	304	13.8.2 纤维素	339
12.7 季铵盐及其热解反应——离子液体	305	13.8.3 多糖的生理功能	341
12.8 芳香重氮盐及其应用	306	13.9 甜味分子的结构理论和甜味剂	342
12.8.1 胺和亚硝酸的反应	306	习题	344
12.8.2 取代反应	307	<b>14 氨基酸、肽和蛋白质</b>	346
12.8.3 偶合反应和偶氮化合物	308	14.1 氨基酸的分类、命名和结构	346
12.8.4 还原反应	309	14.2 氨基酸的酸碱性和等电点	348
12.9 重氮甲烷和叠氮化合物	309	14.3 氨基酸的制备	349
12.10 芳香胺芳环上的取代反应	310	14.4 氨基酸的反应	350
12.11 硝基化合物	312	14.5 肽	352
12.11.1 硝基的结构、分类和命名	312	14.5.1 成肽的键	352
12.11.2 脂肪族硝基化合物	312	14.5.2 肽的命名	352
12.11.3 芳香族硝基化合物	313	14.5.3 肽的结构和氨基酸顺序的测定	352
12.12 腈和异腈	314	14.5.4 肽的合成	354
12.12.1 腈的结构与命名	314	14.6 蛋白质	356
12.12.2 腈的制备	315	14.6.1 蛋白质的四级结构	356
12.12.3 腈的性质	315	14.6.2 蛋白质的性质	357
12.12.4 异腈及其衍生物	316	14.7 酶	359
		14.7.1 酶的分类	359

14.7.2 酶的催化过程 .....	360	16.6.3 蛋白质的代谢 .....	385
习题 .....	361	习题 .....	387
<b>15 核酸</b> .....	363	<b>17 有机合成设计</b> .....	389
15.1 核苷、核苷酸和核酸的组成 .....	363	17.1 反合成分析 .....	389
15.2 DNA 的双螺旋结构 .....	366	17.2 有机合成设计的内容 .....	389
15.3 RNA 的结构和功能类型 .....	367	17.2.1 基本骨架的建立 .....	389
15.4 DNA 的复制 .....	368	17.2.2 位置选择性和立体选择性的	
15.5 基因和基因工程 .....	368	反应 .....	390
15.6 DNA 的转录和 RNA 的生成 .....	370	17.3 切断的选择 .....	390
15.7 蛋白质的生物合成和 RNA 的		17.4 各类官能团的建立 .....	391
翻译 .....	370	17.5 官能团的保护和去保护 .....	394
习题 .....	373	17.6 官能团的展现和活化 .....	396
<b>16 类脂化合物和代谢有机化学</b> .....	374	17.7 反合成分析实例 .....	397
16.1 油脂、蜡和脂肪酸 .....	374	习题 .....	399
16.2 磷脂 .....	375	<b>18 绿色有机化学</b> .....	400
16.3 前列腺素 .....	376	<b>部分习题参考答案</b> .....	405
16.4 萜类化合物及其生源合成 .....	377	<b>西文(中文)人名索引</b> .....	408
16.5 甾体 .....	380	<b>英文字母及主题词(参见目录)索引</b> ..	410
16.6 代谢有机化学 .....	382	<b>希腊字母及化学符号一览</b> .....	430
16.6.1 糖的代谢 .....	383		
16.6.2 脂肪的代谢 .....	384		

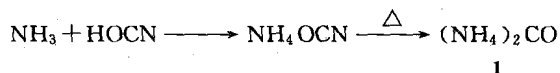
# 1 有机分子的结构理论基础

有机化学 (organic chemistry) 是研究有机化合物 (organic compound) 的制备、结构、性质及其应用的科学, 与人类社会生活的各个方面都有着密切关系, 自发展至今一直长盛不衰。其研究内容可分为有机化合物的结构与性能 (structure and properties)、有机合成化学 (organic synthesis chemistry) 和有机反应机理 (organic reaction mechanism) 三大部分。

有机化合物又称有机分子 (organic molecules), 泛指碳氢化合物 (hydrocarbon) 及其衍生物 (derivative), 是最重要的人类衣食住行和现代高新科技的物质基础。

## 1.1 有机化合物和绿色有机化学

早期人们认为许多物质只能从动植物等有机体中产生, 故命名它们是“有机”的, 以区别于从无生命的矿物中得到的“无机”物质。1828年, 德国化学家 Wohler F 在实验室里用氨和氰酸反应后得到了尿素 1 这一有机化合物 (参见 11.10.2) <sup>①</sup>, 1845年 Kolbe H 以木炭、硫黄、氯气和水为原料合成了乙酸。他们的实验结果彻底否定了有机化合物只能从生物体产生的错误说法。



几乎所有的有机化合物都含有碳和氢两种元素, 其他元素的原子统称杂原子 (hetero atom)。但是, 并不是所有含碳原子的化合物全被归入有机化合物, 如二氧化碳、碳酸盐、碳化钙和氢氰酸等仍归入无机化合物一类。

有机化学的发展对人类社会做出了巨大贡献, 但不少有毒、有害的有机化合物若处置不当或随意丢弃则会影响健康, 污染环境并破坏生态平衡。人类已经高度重视既要为了美好生活而继续发展有机化学, 同时又要为社会创造出一个更为洁净的世界所必须采取的各种行之有效的措施。当今的有机化学学科无论在科学界还是工业界都已经进入了一个更高层次的成熟期, 在保护和治理环境问题中起着极为重要的作用。绿色有机化学 (green organic chemistry, 参见 18) 作为现代有机化学发展的代表, 已经成为准则而被推广应用, 这是环境无害的有机化学 (environmental benign organic chemistry), 采用无毒、无害的原料和可再生自然资源, 在无害排放的反应条件下实现高选择性的、原子经济性的反应来生产环境友好的有机产品。人类既要得到有用的有机化合物, 又要能控制它们的清洁生产和附带的各种影响。一个繁荣昌盛的可持续发展的低碳经济 (low carbon economy) 社会正期待有更多富有创新精神的青年有机化学家来共同参与建设。

### 1.1.1 有机分子及其反应特点

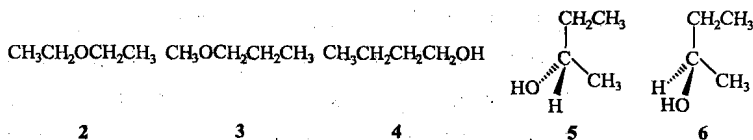
有机化合物的结构和性质有着非常明显的特性; 从宏观来看, 有机化合物及其反应有如下几个特点而能成为一名相对独立的学科。

<sup>①</sup> 有机化学文献中普遍采用粗体阿拉伯数字来指代某个化合物, 本书也采用此表示方法。参见 ×. ×. × 指相关内容在本书的 ×. ×. × 章节中还有论述。

(1) 性能优异 触目所及，周围就是有机化合物的世界。各类有机化合物各自具有独特的生理和理化性能，在生物、医药、材料、环境、信息、工程、航天、国防等各个领域和民众生活的方方面面都发挥着无可替代的关键作用。现代任何一个新技术或新产品的问世都离不开有机化合物的身影。

(2) 数目庞大 目前不到 3s 就有一个新化合物诞生并得到注册。美国化学会于 2009 年 9 月登录的化学物质数目已经达到 5000 万个，其中绝大部分是有机化合物。无机化合物的数量远不能和有机化合物相比，两者差距十分悬殊。

有机化合物之所以有如此庞大的数目，与分子中碳原子的数目可以多寡不等及成键方式密切相关。碳原子能以许多不同的组合方式相互成键，形成的碳链可以是开链状的或环状的；直链的或支链的。有相同分子式但不是同一个分子的现象，即同分异构现象 (isomerism) 普遍存在。如结构简式同为  $C_4H_9OH$  的化合物有乙醚 2、甲丙醚 3、正丁醇 4 和 2-丁醇。同是 2-丁醇又由于原子团在空间的取向不同而有两个对映异构体 5 和 6。这五个化合物各不相同，都是实际存在的分子，尽管组成它们的原子种类和数量都是相同的。碳原子还可与其他原子如氢、氧、氮、硫、卤素、磷等许多元素和金属成键；一个化合物中的某个原子(团) 能被许多其他原子(团) 取代而形成众多衍生物。



(3) 结构新颖 有机化合物的相对分子质量可大可小，每个有机分子都有其新颖而独特的结构。许多有机化合物是依照化学家的意愿创造出来的，它们或是有所需的特殊性能，或是有优雅而美观的形状。不少有机分子的结构较为复杂，如 20 世纪 80 年代从海洋生物中得到的沙海葵毒素 (palytoxin)。其分子式为  $C_{129}H_{221}O_{53}N_3$ ，这 400 多个原子即使以相同的顺序键连，但由于原子在空间取向的不同就有可能形成  $2 \times 10^{71}$  个立体异构体！而其中只有一个才是该化合物的真正结构。

(4) 可以燃烧 与大多数无机化合物不会燃烧或不能烧尽不同，绝大部分有机化合物都因含有碳、氢等可燃元素而可以着火，并最终不留或仅留有很少的残余物。故在处理有机化合物时要注意消防安全，而利用能否燃烧这个特点也可以较简单地将有机化合物和无机化合物区别开来。

(5) 熔点不高 无机化合物的结晶中有正、负离子间非常强的静电引力，故无机化合物的熔点一般都很高。有机化合物组成晶体的单位是分子，分子之间的引力是比静电引力弱得多的分子间作用力，故有机化合物的熔点一般都不高。熔点数值是一个有机分子非常重要的物理常数，绝大多数纯净的有机分子有着固定的熔点和很短的熔程(固-液相变区域)。一些液晶 (liquid crystal) 分子则有较长的熔程，从而在固-液相区域显示特殊的光电性能而得到广泛应用。

(6) 不溶于水和不溶解盐 水是一种极性很强、介电常数很大的液体，易于克服极性盐的晶格并使之离子化而溶解。有机分子的极性一般较弱甚至没有极性，和水之间也只有很弱的吸引力，也难以破坏盐的晶格，故绝大多数的有机化合物都不溶于水而易与有机溶剂混溶，称疏水性 (hydrophobicity) 或亲脂性。溶解是一个复杂的热力学和动力学过程，是溶质与溶剂之间的相互吸引作用比该溶质自身或溶剂自身之间的作用强而产生的现象。有个称“相似相溶”的经验规律指出，极性(参见 1.2.4) 和结构相似的分子之间通常是可以互溶的，不相似的分子之间是不相混溶的。

(7) 反应慢、副反应多 绝大多数有机化合物反应的速率都不快，常常需要采取搅拌、

加热或加催化剂等手段以促进反应的发生和进行。进行有机反应时需遵循严格的操作规程并寻找最佳的反应条件。有机分子本身结构复杂，反应时有机分子中的各个原子部位和键都有可能受到影响。完全专一性的断键至今尚很难控制，这使得许多有机反应得到的产物常常是一个混合物。

### 1.1.2 有机化合物的分类和官能团

将有机化合物根据碳架形状和决定其反应性的官能团组成这两种方法可以对数目庞大的有机化合物分类。根据碳架形状，有机化合物可分为三大类。

(1) 开链化合物 这类分子中的碳链上无环状结构，碳链可长可短呈直链状或带支链状。碳碳之间的键可以是单键双键、或三键等重键。因为在油脂里有许多这种开链结构的化合物，所以它们亦被称为脂肪族 (aliphatic) 化合物。

(2) 碳环化合物 这类分子中的碳链上有环状结构，其中不带苯环结构的称为脂环 (alicyclic) 化合物，含有苯环类结构的称为芳香族 (aromatic) 化合物。脂环化合物的性质和开链化合物相似，而芳香族化合物有其特殊的物理和化学性质。

(3) 杂环化合物 这类化合物中含有由碳原子和其他如氧、硫、氮等原子组成的环状结构，环上的非碳原子称为杂原子，故这类化合物称为杂环 (heterocyclic) 化合物。杂环化合物的性质与芳香族化合物有相似之处，故有时亦称杂芳环 (heteroaromatic) 化合物。

有机分子中某些特殊的原子组合往往决定了一类有机化合物的性质，这些能决定化合物特性的原子团被称为官能团 (functional group)。具有相同官能团的化合物在性质上有共同之处，因此根据官能团对有机化合物分类 (表 1-1) 的方法是最被广为接受的。

表 1-1 有机分子中常见的官能团<sup>①</sup>

官能团	名称	英文词尾	类别	官能团	名称	英文词尾	类别
$C=C$	双键	-ene	烯烃		缩醛(酮)基	acetal (ketal) <sup>②</sup>	缩醛(酮)
$C\equiv C$	三键	-yne	炔烃		酸酐基	-oic anhydride	酸酐
	苯基		芳烃		酯基	-oate	酯
X	卤素		卤代物		酰氨基	-amide	酰胺
OH	羟基	-ol	醇、酚	NO <sub>2</sub>	硝基		硝基物
	醚基	ether	醚	NH <sub>2</sub>	氨基	-amine	胺
$C=O$	羰基	-al /-one	醛、酮	CN	氰基	-nitrile	腈
	羧基	-oic acid	羧酸	C-O-O-C	过氧基	peroxide	过氧化物
	酰氯基	-oyl chloride	酰氯		磺酸基	-sulfonic acid	磺酸

<sup>①</sup> 因为 C—C 键和 C—H 键在有机分子中随处可见，所以一般认为烷烃无官能团，但也有的学者认为它们就是烷烃的官能团。

<sup>②</sup> ketal 原专指缩酮，现已不用，缩醛或缩酮都用 acetal 表示。

在有机分子的表示中 **R** (基, 英语 radical 的首字母) 通常代表烷烃去掉一个原子后余下的结构, 有时也用来表示分子中不起某个反应的剩余部分。R 的具体结构不必明示, 因为它们在反应前后结构没有变化或者是它的差异对某类化合物的性能或反应的影响很小而可以忽略。R 作为一个通用符号应用极为普遍, 既大大方便书写, 又提示我们去关注分子的其他部分或反应过程中更重要的结构点。

## 1.2 有机分子的结构理论

分子的内在性质由其原子组成及成键方式所形成的结构所决定, 了解有机分子的结构特点是学习有机化学的基础。训练有素后就能够做到看到结构就能预测其应有的性能; 根据性能也能指出其应有的可能结构。

### 1.2.1 原子轨道、杂化和八隅体结构

电子在原子中的运动状态用波函数 (wave function) 来表达, 波函数的解就是原子轨道 (atomic orbital) 或电子构型 (electronic configuration)。电子的运动可以看作是一团带负电荷的“云”, 形成电子云 (electronic cloud), 电子云的形状也就是轨道的形状。不同能量的电子占有不同类型的轨道, 其形状、大小和能量不同, 与分子的结构和性质密切相关。

原子轨道有四种, 分别为 s、p、d 和 f。基础有机化学主要涉及元素周期表中第二周期含有 s 和 p 两类原子轨道的元素。1s 轨道是能量最低的轨道, 其电子云是以原子核为中心的球体。2s 轨道与 1s 轨道一样呈球形对称, 但比 1s 轨道大, 能量也较 1s 轨道高。2p 轨道有三个能量相同的  $p_x$ 、 $p_y$ 、 $p_z$  轨道, 彼此相互垂直, 分别在 x、y、z 轴上呈大门球形把手的两瓣组成 (多用泪珠状或哑铃状表示)。原子核在泪珠状轨道的中间坐标零之处, p 电子集中在原子核两边一定的区域内, 通过原子核的直线为轴对称分布, 每个 p 轨道有一个节面 (nodal plane), 如  $2p_z$  轨道围绕 z 轴呈轴对称, xy 平面为节面, 节面上的电荷密度 (charge density) 为零。节面上上下两瓣用正负号或黑白体反映波函数的相反符号, 表示电子波的位相不同 (图 1-1)。s 轨道和 p 轨道是有机化学中最常提到和用到的原子轨道。

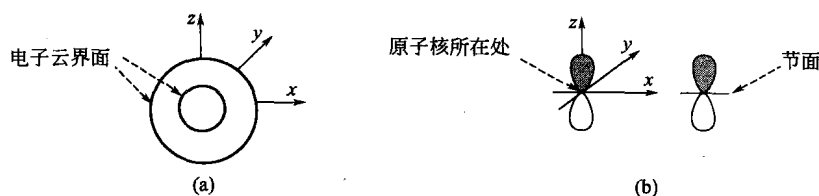


图 1-1 s 轨道电子云的分布 (a) 和  $2p_z$  轨道 (b) 示意

与不同原子之间的原子轨道混合形成分子轨道类似, 分子中的同一原子 (碳原子或其他原子均可) 的原子轨道混合后可形成杂化 (hybridization) 轨道。原子往往采用这些杂化轨道来成键。杂化是若干不同类型的能量相近的原子轨道混合起来重新组合的一个能量均化过程, 并未改变可用于成键的轨道的总数目。s 轨道和 p 轨道形成的杂化轨道的能量比 s 轨道的能量高, 但比 p 轨道的能量低。杂化后的轨道形状更有利于重叠成键。需要指出的是, 杂化轨道仅用于组成  $\sigma$  键, 不能用于组成  $\pi$  键; 它总是参与成键或接受孤对电子, 但不会成为空轨道。根据不同的分子结构, 碳原子可以用一个 2s 轨道和一个或两个或三个 2p 轨道分别形成  $sp$  杂化轨道 (参见 5.1)、 $sp^2$  杂化轨道 (参见 4.1) 和  $sp^3$  杂化轨道 (参见 2.1)。

甲烷中碳的4个 $sp^3$ 轨道都用于和氢成键,4个 $sp^3$ 轨道的成分和能量完全一样,形成**等性的杂化轨道**。氮原子有5个价电子,3个2p轨道,因此氮是三价的,当形成氨分子时,若仍然用p轨道成键,2s轨道中的孤对电子不参与成键,这样一来使各个轨道间的电子对排斥不能达到最小。故氨分子中的氮成键时还是取 $sp^3$ 杂化,其中3个 $sp^3$ 轨道与氢成键,另一个 $sp^3$ 轨道则容纳一对不参与成键的孤对电子,形成**不等性的杂化轨道**。孤对电子不是共享的,归氮独有,它所在的 $sp^3$ 轨道中的s成分要比 $N(sp^3)-H(s)$ 键中 $sp^3$ 轨道中的s成分多一些。键角 $\angle HNH$  107.3°,比正常的四面体的键角小一点。

如惰性气体原子那样,原子轨道已经完全充满电子的构型称为**闭壳电子构型**(closed shell configuration),具有闭壳电子构型的原子是稳定的。第二周期的原子外层具备八电子构型的又称**八隅体**(octet)。第二周期元素的原子都满足八隅体构型时形成的分子是稳定的,有多于8个电子的原子存在时分子是非常不稳定的,有少于8个电子的原子存在时分子将表现出对电子供体有很高的反应活性。因此,有机反应成键后同种或异种的原子相互之间将失去或得到电子,或者共享电子以使各自的电子构型都满足八隅体的构型要求,这样的电子构型将使形成的分子处于稳定的能量较低的状态。

### 1.2.2 共价键理论、分子轨道理论和 $\sigma$ 键、 $\pi$ 键<sup>①</sup>

钠原子提供一个外层价电子给氯原子而形成氯化钠。氯化钠中钠正离子( $Na^+$ )和氯负离子( $Cl^-$ )之间有**离子键**。与氯化钠之类无机化合物不同,有机分子依靠原子轨道间的同相重叠来形成化学键,即**共价键**(covalent bond)。共价键理论认为,分属同种或异种的A、B两个原子的两个原子轨道各自带有一个**未成对**(unpaired)电子,它们自旋相反时就可偶合配对成为1个共价键。若A和B均各有1个未成对电子,它们即可形成共价单键;若各有2个或3个未成对电子,它们就可以形成双键或三键。如果A有2个未成对电子,而B只有1个,则A可以和2个B结合,组成 $B_2A$ ,如H和O组成 $H_2O$ 那样,故原子的未成对电子数亦被称为**原子价数**。共价键具有**饱和性**,当原子的未成对电子已经配对后,它就不能与其他原子的未成对电子再配对了。

碳原子是元素周期表第二周期第四族中最小的原子,外层4个价电子,当碳原子和其他原子结合组成分子时,要完全失去或完全接受4个电子以离子键来形成八隅体的电子构型是很困难的。因此,碳原子是以共价键来形成有机分子的。

电子在分子中的运动轨道(波函数)称为**分子轨道**(molecular orbital, MO)。与原子轨道一样,每个分子轨道也有特定的空间大小、形状和能量。原子轨道用s、p、d...表示,分子轨道用 $\sigma$ 、 $\pi$ ...表示。分子轨道由原子轨道的**线性组合**(linear combination of atomic orbitals)而得到,其数目和原子轨道的数目相等。

原子轨道组合成键时要满足**能量相近**、**电子云最大重叠**和**对称性相同**这三个条件。前两个条件涉及键的强弱。能量相近就是指组成分子轨道的原子轨道的能量应比较接近才能有效,两个能量相差较大的原子轨道组合成的分子轨道是不够稳定的。电子云最大重叠则要求原子轨道在重叠时应有一定的方向,才能使**重叠**(overlap)最大有效,组成较强的键。如两个p轨道头头重叠,或肩肩重叠,其他方向重叠则是无效或很少有效的。对称性相同是能否形成化学键的关键条件,只有对称性匹配,即位相(波瓣符号)相同的原子轨道重叠时才能使成键的两个原子核间的电子云密度变大,形成**成键分子轨道**(bonding MO);对称性不同,即位相不同的原子轨道重叠时反而使要成键的两个原子核间的电子云密度降低直至为

① 要注意,分子结构是实际存在的。本章节所介绍的共价键理论和分子轨道理论是被普遍接受的两种解释结构事实的学说,并不意味着结构就是来自这些理论的结果。如,自然界中的甲烷是生物过程的产物,并不是由一个碳原子和四个氢原子反应而成的。另外也有一些学说可对分子结构做出理论解释,但应用性和普及性不如价键理论和分子轨道理论。

零，形成反键分子轨道 (antibonding MO)。所以共价键有方向性和空间特性。

成键轨道中的电子云在原子核间较多，对原子核有吸引力，使两个原子核接近而降低能量，因此成键轨道的能量较两个原子轨道为低。成键后体系能量降低，形成稳定的分子，能量降低越多，形成的分子越稳定。相反，反键轨道中原子核间电子云密度低，而外侧对原子核的吸引较大，使两个原子核远离，因此反键轨道的能量比原子轨道要高。

一个原子的杂化轨道与另一个原子的杂化轨道或氢原子的  $1s$  轨道沿核间轴方向叠加而形成的轨道称  $\sigma$  轨道。两个轨道同相重叠形成能量更低而有效的成键  $\sigma$  轨道 (图 1-2)，成键  $\sigma$  轨道上填充两个电子产生一个  $\sigma$  键。两个轨道异相重叠时就形成能量更高而使体系不稳定的反键  $\sigma^*$  分子轨道 (图 1-3)。

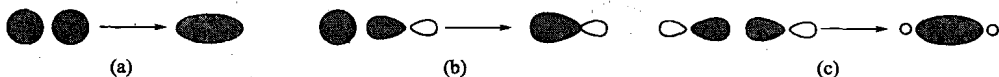


图 1-2 两个  $s$  轨道 (a)、一个  $s$  轨道和一个杂化轨道 (b) 及两个杂化轨道 (c) 同相重叠形成成键  $\sigma$  分子轨道

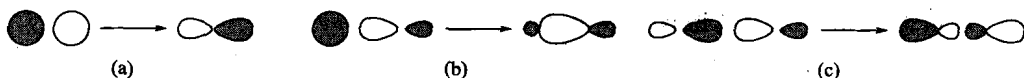


图 1-3 两个  $s$  轨道 (a)、一个  $s$  轨道和一个杂化轨道 (b) 及两个杂化轨道 (c) 异相重叠形成反键  $\sigma^*$  分子轨道

两个原子轨道沿垂直核间方向发生电子云叠加而形成的轨道称为  $\pi$  轨道。两个  $p$  轨道彼此同相平行重叠时，两个原子核间无节面，形成能量更低而有效的成键  $\pi$  分子轨道，成键  $\pi$  轨道上填充两个电子产生一个  $\pi$  键；两个  $p$  轨道彼此异相平行重叠时，两个原子核间有一个节面，形成能量更高而使体系不稳定的反键  $\pi^*$  分子轨道 (图 1-4)。



图 1-4 两个  $p$  轨道同相重叠 (a) 或异相重叠 (b) 分别形成成键  $\pi$  或反键  $\pi^*$  分子轨道

### 1.2.3 键长、键角和键能

在有关键的几个物理量中，键长、键角和键能的概念和数值是重要的性质。

(1) 键长 两个原子的核和电子彼此之间吸引靠近，当它们达到重叠并以共价键结合时两个原子核间的平衡距离为键长 (bond length)。两个原子过于分离不易共享成键电子对，过于靠近则因两个原子间的核及电子之间产生的排斥使其分离，故键长有一定的恒定性，如： $C(sp^3)-H$  键长一般为  $0.109\text{nm}$ ； $C(sp^2)-H$  键长为  $0.107\text{nm}$ ； $C(sp)-H$  键长还要短一些，为  $0.106\text{nm}$ ，这是由于  $p$  轨道在空间的伸展要比  $s$  轨道离核更远一些，所以杂化轨道中  $p$  成分越多，所形成的键长也越长一些。

键长也可以用参与成键的原子的半径来理解。两个相同原子成键距离的一半即该原子的共价半径 (covalent radius)。a—b 两个原子的键长近似值则可从它们的共价半径之和得到。两个原子互相接近，当电子-核之间的吸引力与电子-电子排斥和核-核排斥力达成平衡时，两个原子核间的距离即为两个原子的 Van der Waals (范氏) 半径之和，范氏半径是原子未成



键时原子核和外沿间的距离,是与原子半径不同的(图 1-5 和表 1-2)度量,并有效地确定了原子(团)的立体位阻大小(参见 1.7)。两个原子之间的距离小于范氏半径之和时就会产生范氏张力(参见 1.4)。

(2) 键角 同一原子上的两个键之间的夹角即为键角(bond angle)。键角的大小反映出分子的空间结构,其大小和原子在分子中的配位数及所连基团的体积有关。分子中的成键共享电子对之间总要尽可能相互分开而达到平衡,孤对电子的排斥作用更大一些。

(3) 键能 原子结合成键将放出能量。将两个用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的离解能(bond dissociation energy),同类键的离解能的平均值为键能。键能反映出两个原子的结合程度,结合越牢固,强度越大,键能也越大, $\sigma$ 键的键能比 $\pi$ 键能大得多。如,C—C键能约350kJ/mol,而C=C键能不过610kJ/mol,这表明 $\pi$ 键能只有260kJ/mol左右。某些共价键的离解能( $DH_m$ )数值如表 1-3 所示。

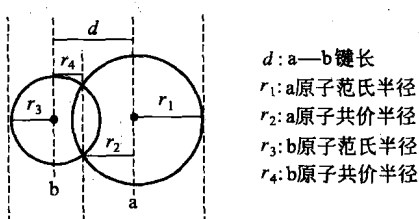


图 1-5 a—b 键中 a 原子的范氏半径  $r_1$  和共价半径  $r_2$ , b 原子的范氏半径  $r_3$  和共价半径  $r_4$  示意

表 1-2 一些原子(团)的范氏半径

单位: nm

H	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	N	O	S	F	Cl	Br	I
0.12	0.20	0.20	0.15	0.14	0.19	0.14	0.18	0.20	0.22

表 1-3 某些共价键的键离解能  $DH_m$  (A—B, 25°C)

单位: kJ/mol

A—B	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	Br	I	OH	OCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	CN
H—	435	445	464	432	366	298	498		448	523
CH <sub>3</sub> —	415	375	427	355	297	238	389	335	355	510
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—	397	360	401	339	284	224	389	337	343	485
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—	381	335	389	328	264	207	379	326	333	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	464	427	481	401	337	272	464		427	548
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> —	368	318	376	301	242	201	339		297	
CH <sub>3</sub> CO—	435	347	422				184	184		
CH <sub>2</sub> =CH—	460	418	431	376	326					544

#### 1.2.4 极性、极化和电负性、偶极矩

最纯粹的共价键是由相同的原子(团)组成的。由两个不同的原子共享一对电子形成共价键时,键上的正负电荷中心不相重合,这就产生了极化(polarization),形成极性(polarity)共价键。元素周期表左侧元素的核对电子的吸引力较右侧的小,它们成键时有供或推电子的性质,称电正性(electropositive)。位于右边的元素成键时有吸或受电子的性质,称电负性(electronegative)。原子核越小,具有的正电荷越多,对价电子吸引的力量也越强。同一元素在不同的氧化态和杂化轨道中的电负性值也有差异。

氟的电负性相对最大,按 Pauling 测定法定为 4.0(表 1-4)。我们更需要了解两个相关原子(团)的电负性哪个更大及它们的差别有多大而非绝对值。两种原子的电负性相差越大造成键的极性也越大。差别在 1.7 以上时可以形成离子键,相差在 0.6 以下时形成共价键,相差在 0.6~1.7 之间时形成极性共价键。实际上共价键到离子键的过渡是难以严格划分的。可用  $\delta^+$  和  $\delta^-$  分别表示成键原子上的部分正电荷和部分负电荷,并反映出键的极性或称键偶极,它们在极性键中是真实存在的。如氟甲烷中的 C—F 键实际上应是  $H_3C^{\delta+}-F^{\delta-}$ 。