

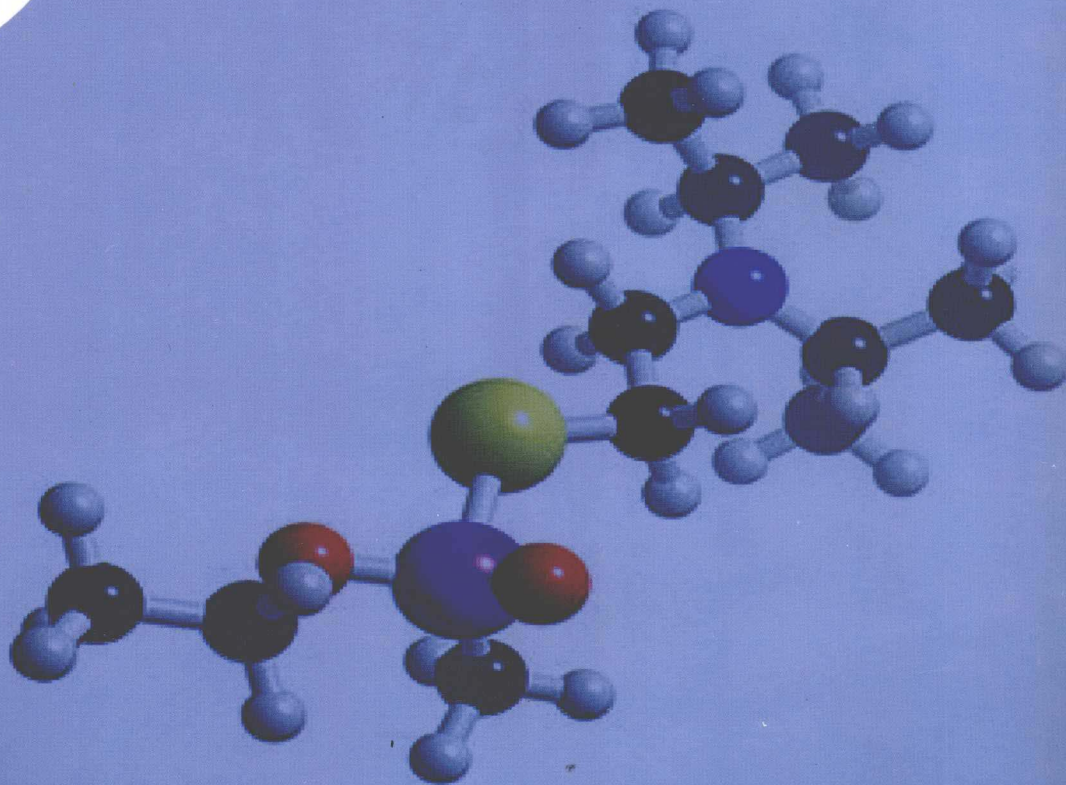
高等医学院校教材 YOUJI HUAXUE

(第2版)

有机化学

主编 孙青葵

YOUJI HUAXUE



第二军医大学出版社

高等医学院校教材

有机化学 (第2版)

(供临床、基础、麻醉、护理、中医等专业使用)

主 编	孙青葵		
副主编	徐建明	胡宏岗	
参 编	吴秋业	张大志	刘超美
	金永生	俞世冲	赵庆杰
	邹 燕	柴晓云	张 俊
主 审	周廷森		

第二军医大学出版社

内 容 提 要

本书为高等医学院校必修科目教材之一。全书共分十五章,按官能团分类,从各类有机化合物的分子结构入手,着重阐明化合物结构和性质的关系。作者在编写时尤其注意介绍与临床医学及军事医学相关化合物的性质和用途。本书最后一章还简要介绍了有机波谱学的基础知识。每章附有关键词和习题。

本书可作为高等医学院校临床医学、麻醉学、护理学、中医学等本科专业学生的基础教材,也可供相关专业人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/孙青葵主编. —上海:第二军医大学出版社, 2010. 1

ISBN 978-7-81060-992-0

I. 有… II. 孙… III. 有机化学-高等学校-教材 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 234948 号

出 版 人 石进英

责任编辑 高致远 高 标

有 机 化 学

主 编 孙青葵

第二军医大学出版社出版发行

上海市翔殷路 800 号 邮政编码: 200433

发行科电话/传真: 021-65493093

<http://www.smmup.cn>

全国各地新华书店经销

江苏句容排印厂印刷

开本: 787×1 092· 1/16 印张: 20. 25 字数: 545 千字

2010 年 1 月第 1 版 2010 年 1 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-81060-992-0/O· 010

定价: 42. 00 元

前 言

本书是根据高等医学院校临床医学、麻醉学、护理学、中医学等本科专业的培养目标,并结合第二军医大学等四所军队医学院校骨干教师多年有机化学教学实践编写而成。本书为2006年第二军医大学出版社出版的有机化学(徐建明主编)教材的第2版。在总结四年来的使用经验,广泛倾听师生的意见和建议,同时参考了国内外近年出版的部分医学院校有机化学教材的基础上编写了本书。

《有机化学》第2版的修订和编写过程中,强调以有机化学学科基本理论和基础知识为主,对部分内容的编排进行了调整以更加突出学科特色和要求;在力求对专业知识的描述简明扼要、清晰易懂的同时,更注重对相关科学问题分步解析,以利于启发学生积极思维,举一反三。

有机化学涉及的知识极为丰富,很难在有限的篇幅内全部介绍。本书编写过程中始终将结构和性质关系的阐述作为主线贯穿全书,以各类化合物的分子结构和特定官能团作为切入点,通过分析结构来揭示它们的理化性质。在重视经典理论的同时,适当介绍一些新进展。力求使本书内容丰富而又不面面俱到,既重视基础知识的传授也适当介绍新成果。考虑到军事医学的特殊需要,把“含硫、含磷及含砷的有机化合物”作为独立的一章介绍。本书各章之后均附有习题,供学生预习或复习之用。另外,本书还有配套辅导教材《有机化学学习指导》,内容包括:各章的内容提要,练习题,综合测试题及参考答案等。

本书有关的化学术语以科学出版社出版的《英汉化学化工词汇》(2000年第4版)为准;化合物命名依据中国化学会《有机化学命名原则》(1980)。

在本教材编写过程中,承蒙南方医科大学游文玮教授、第三军医大学李怀德教授及第四军医大学张生勇教授和孙晓莉教授给予指导和协助,在此一并表示感谢。

鉴于我们水平有限,不妥之处在所难免,敬请广大师生和读者批评指正。

编 者
2010年1月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 有机化合物和有机化学	(1)
第二节 有机化合物的结构	(3)
第三节 有机化合物的分类和构造式的表示	(11)
第四节 有机化合物的结构确证	(13)
第五节 有机酸碱的概念	(14)
第二章 烷烃和环烷烃	(18)
第一节 烷烃	(18)
第二节 环烷烃	(28)
第三章 烯烃和炔烃	(38)
第一节 烯烃	(38)
第二节 炔烃	(52)
第四章 立体化学基础	(58)
第一节 同分异构现象的分类	(58)
第二节 手性分子与对映异构体	(59)
第三节 对映异构体的表示方法和构型标记	(61)
第四节 对映异构体的光学性质	(65)
第五节 含一个手性碳原子的分子	(66)
第六节 含多个手性碳原子的分子	(67)
第七节 手性有机化合物的制备	(70)
第八节 立体异构的重要性	(72)
第五章 芳香烃	(75)
第一节 苯及其同系物	(76)
第二节 多环芳香烃	(88)
第三节 非苯芳香烃和休克尔规则	(91)
第六章 卤代烃	(96)
第一节 卤代烃的分类和命名	(96)
第二节 卤代烃的性质	(98)
第三节 亲核取代反应历程	(103)
第四节 β -消除反应历程	(105)
第五节 重要的卤代烃	(108)
第七章 醇、酚、醚	(111)
第一节 醇	(111)
第二节 酚	(122)

第三节 醚	(128)
第八章 醛、酮、醌	(134)
第一节 醛和酮	(134)
第二节 醌	(149)
第九章 羧酸、羧酸衍生物及取代羧酸	(155)
第一节 羧酸	(155)
第二节 羧酸衍生物	(168)
第三节 取代羧酸	(173)
第十章 有机含氮化合物	(187)
第一节 胺	(187)
第二节 重氮化合物和偶氮化合物	(195)
第三节 酰胺	(197)
第四节 杂环化合物	(201)
第五节 生物碱	(207)
第十一章 含硫、含磷及含砷的有机化合物	(212)
第一节 含硫的有机化合物	(212)
第二节 含磷、含砷的有机化合物	(219)
第十二章 糖类	(225)
第一节 单糖	(225)
第二节 低聚糖和多糖	(237)
第三节 糖蛋白和血型	(243)
第十三章 脂类、萜类和甾族化合物	(246)
第一节 油脂和蜡	(246)
第二节 磷脂	(250)
第三节 萜类化合物	(253)
第四节 甾族化合物	(256)
第十四章 氨基酸、多肽、蛋白质和核酸	(264)
第一节 氨基酸	(264)
第二节 多肽和蛋白质	(270)
第三节 核酸	(275)
第十五章 有机波谱学基础	(284)
第一节 紫外-可见光谱	(285)
第二节 红外光谱	(291)
第三节 核磁共振谱	(299)
第四节 质谱	(311)

第一章 绪 论

第一节 有机化合物和有机化学

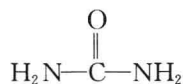
从化学组成上看,有机化合物(organic compound)都含有碳元素,是“含碳化合物”;除了含有碳元素外,绝大多数还含有氢元素,许多还含有氧、氮、硫和卤素等元素。所以更确切地说,有机化合物是“碳氢化合物及其衍生物”。有机化学(organic chemistry)就是研究有机化合物的学科,研究内容涉及有机化合物的各个方面,包括有机化合物的结构、理化性质、合成方法、反应机制和结构与性质之间的相互关系等。

有机化合物广泛存在于自然界,在漫长的历史进程中,人类对有机化合物的认识也是对自然界认识的一部分,也遵循着辩证唯物主义的认识论:实践、认识、再实践、再认识 and 逐渐由浅入深,由表及里。在人类早期的生活和生产实践中,人们逐渐探索知道了从动植物中提取加工可得到一些有用的物质,如糖、酒、染料和药物等。据我国《周礼》记载,当时已设专司管理染色、制酒和制醋工作;周王时代已知用胶。《神农本草经》中记载有几百种药物,其中大部分是植物,是世界上最早的一部药典。18世纪末已得到了许多纯的化合物,如酒石酸、尿酸和乳酸。将这些化合物与从矿物中得到的化合物相比,人们认为前者来自有生命的动植物的有机体,这些化合物只有在“生命力”影响下才能产生,而后者来自无生命的矿物质。为区别这两类不同来源的化合物,把它们分别称为有机化合物和无机化合物。

人类为了生存和生活,从利用有机化合物逐渐过渡到制造有机化合物。1828年德国化学家韦勒(F. Wöhler)将无机化合物氰酸钾和氯化铵加热制得第一个有机化合物尿素。随后化学家们相继合成了一些有机化合物,从此打破了只能从有机体取得有机化合物的禁锢,开辟了人工合成有机化合物的新时代。



↓ 加热



尿素

随着科学技术的发展,今天有机化合物已有数千万种。人们以自然界存在的或合成的有机化合物为先导化合物(leading compound),改造它们的化学结构,合成出各种各样的更具良好性能的衍生物,以满足人类的需要。同时,除了以本书内容为主的基础有机化学外,有机化学已产生许多分支,如主要研究有机化合物合成方法的合成有机化学;主要研究有机药物的结构、合成方法和性质的药物(有机)化学;主要研究动植物(包括海洋、陆地和微生物的次级代谢产物)体内有机化合物结构和性质的天然有机化学;主要研究有机化合物反应机理的物理有机

化学;主要研究除含碳、氢外还含有金属元素、磷、氟或硼等元素的有机化合物的元素有机化学;将有机化学的理论和用于研究核酸、蛋白质和多糖等生物分子的生物有机化学。这些都说明了有机化学多年来发展的繁荣昌盛。随着生物技术日新月异的发展,有机化学与各生物学科相互交叉、相互渗透,正在或将要形成许多新的学科分支。这也说明了有机化学在当今科技发展中的重要性。

随着有机化合物种类的增多,今天有机化合物的概念已不是原来的含义,只是习惯性地使用。有机化合物的现代定义应是除一氧化碳、二氧化碳和碳酸及碳酸盐无机物外的一切含碳化合物。有机化合物数目众多的原因在于组成有机化合物的基本元素都是碳,碳原子的最外层有4个电子,要完全失去这4个电子或得到4个电子以形成稳定的外层电子结构都很困难,所以碳原子通常是与其他原子形成共用电子对,即通过形成共价键相结合。在有机化合物中,碳原子不仅可与其他原子以共价键相结合,而且碳原子之间也可以共价键相结合,形成数目不等的链状或环状化合物。相对分子量可以从几十、几百到几百万不等。这些以共价键相结合的含碳化合物与主要以离子键相结合的无机化合物相比,表现出一些共同的特点:

1. 可燃性 大多数有机化合物都可以燃烧,燃烧时一般是先炭化变黑,最后生成二氧化碳和水,若含有其他元素,则生成其氧化物。这是区别有机物和无机物(不燃烧)的最简单方法。

2. 熔点较低 固体有机化合物的熔点通常比无机化合物要低,很少有超过400℃的。这是由于在有机化合物的晶体中,分子间作用力主要是范德华力。熔点是有机化合物的特征之一,可用于鉴别有机化合物或判定其纯度。

3. 难溶于水,易溶于有机溶剂 有机化合物一般极性较小,而水的极性较大。根据“相似相溶”原则,有机化合物一般难溶于水,易溶于有机溶剂。但当有机化合物分子中有能和水形成氢键的基团如羟基、羧基、氨基、磺酸基或离子基时,该化合物在水中溶解度增大。

4. 反应速率一般较小,往往有副反应发生 有机化合物一般发生分子间反应,反应速率决定于分子间的有效碰撞,速度较慢,往往需要加热或在催化剂存在下进行,有时还需要加压。有机化学反应除了主反应外,常伴有一些副反应,结果是除了主产物外,还常有副产物生成,产物组成复杂。

有机化学与人类的生产和生活密切相关,例如合成纤维、燃料、塑料、涂料和洗涤剂等都和有机化学息息相关。在医药、农药、香料、有机功能材料、石油产品深加工、农林牧资源和工农业废弃物再利用等领域,有机化学的重要作用更加突出,在人类的生活中几乎所有方面都与有机化学相关联。但是,人类在生产和使用化学产品的同时,也对我们的环境造成了很大的污染。从20世纪下半叶起,人们逐渐认识到环境污染的严重性和危害性,提出了绿色化学(green chemistry)的概念,许多国家开始了绿色化学的研究,成立了专门的研究机构和组织,并设立了各种奖项奖励对治理环境污染作出突出贡献的组织和个人。

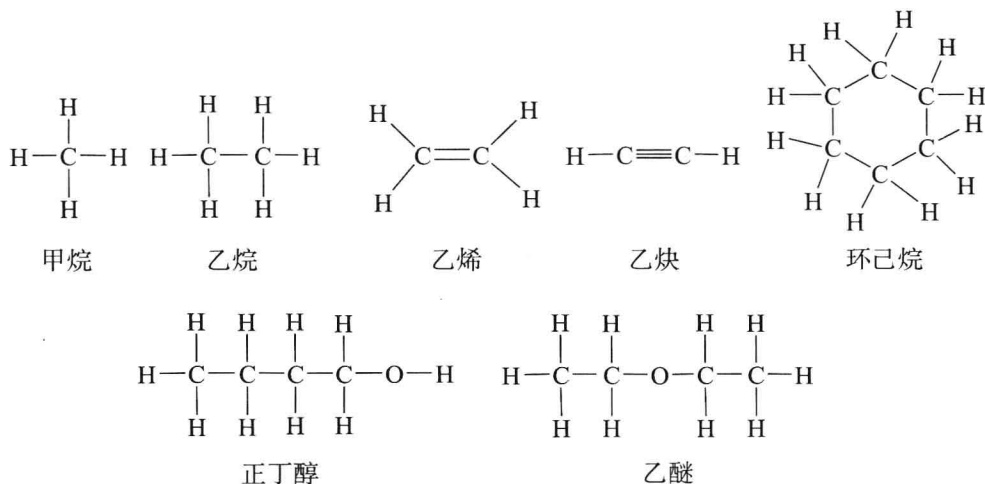
有机化学是医学课程中的一门重要基础课,为生物化学、生物学、免疫学、营养学、药理学、遗传学、卫生学以及临床诊断等提供必要的基础知识。有机化学也是研究生命科学不可缺少的化学基础,组成人体的物质除了水分子和无机离子外,几乎都是由有机化合物分子组成的,如核酸、蛋白质、多糖、激素、维生素和脂肪等;机体的生命过程,正是这些生物分子遵循有机化学的反应规律相互作用的结果,如酶与底物的结合、核酸的合成与功能、糖蛋白和糖脂等在细胞识别信息传递中的作用机制。因此只有掌握了有机化合物的结构与性质的关系,才能认识蛋白质、核酸和多糖等生命物质的结构和功能,为今后解释和探索生命的奥秘奠定基础。

第二节 有机化合物的结构

有机化合物的结构决定其性质,反之从性质也可推测化合物的结构,结构和性质的关系是有机化学的精髓。有机化合物的结构是指分子的组成、分子中各原子相互结合的顺序和方式、价键结构、分子中电子云分布、三维结构和分子中原子或原子团之间的相互影响等,这些理论是在长期研究有机化合物结构和性质的过程中逐渐形成和发展起来的。

一、凯库勒结构式理论

19 世纪后期凯库勒(A. Kekulé)和古柏尔(A. Couper)在前人有关结构学说的基础上,分别提出了有机化合物分子中原子间相互结合的几个基本原则:碳原子为 4 价,氢为 1 价,氧为 2 价等;碳原子除能与其他元素结合外,碳原子之间还可以单键、双键和叁键相互结合成碳链或碳环,使分子中各原子最外电子层都达到稳定状态。有机化合物可用化学式表示,如甲烷、乙烷、乙烯、乙炔和环己烷等,从理论上阐明了产生同分异构体(isomers)的原因,如 $C_4H_{10}O$ 有 2 个同分异构体,丁醇和乙醚,两者分子式相同,但是 2 个不同的化合物,差别在于分子内原子间相互结合的顺序不同。以下这些化学式代表了分子中原子的种类、数目和彼此结合的顺序和方式,称为 Kekulé 结构式(这些结构式现称为构造式)。



20 世纪初,有机化学家认识到构造式只能在平面上表示分子中各原子的排列次序和结合方式,是二维的,并不能代表有机化合物分子结构的真实情况,应当用三维表示法表示有机化合物的分子结构。荷兰化学家范霍夫(J. H. Van't Hoff)和法国化学家贝尔(J. A. Le Bel)根据这些有关立体化学的初步认识和某些化合物的旋光性提出了饱和碳原子的四面体结构(图 1-1a)。在甲烷分子中,碳原子处在四面体的中心,4 个氢原子处在四面体的 4 个顶点上(图 1-1b)。这一结构现可用杂化轨道理论予以解释。

二、经典共价键理论

1916 年柯塞尔(W. Kossel)和路易斯(G. N. Lewis)提出了离子键和共价键的概念。离子键(ionic bond)是通过原子间电子转移产生正负离子,两者相互吸引所形成的化学键,无机化合物

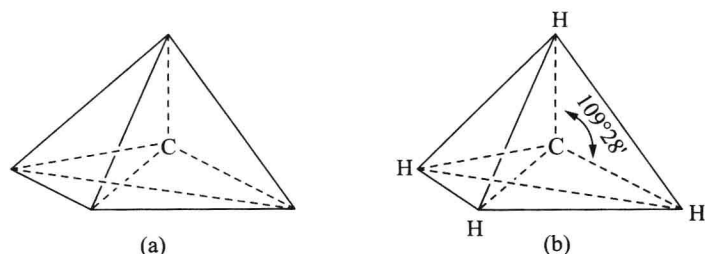
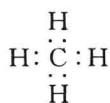
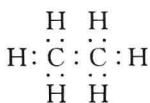


图 1-1 碳原子的四面体结构(a)和甲烷分子的立体结构(b)

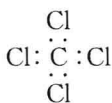
分子大多是离子键结合。而共价键(covalent bond)是成键的 2 个原子各提供 1 个电子,通过共用一对电子相互结合的化学键,有机化合物分子主要是以共价键结合。离子键和共价键的本质都是通过电子转移或共用电子对的方式达到稳定的惰性元素的电子构型,即最外层 8 个电子或 2 个电子。如甲烷、乙烷和四氯化碳等分子中,两原子间都是共用 1 对电子形成的单键;乙烯和乙炔分子中 2 个碳原子分别是共用 2 对和 3 对电子形成的双键和三键,碳原子和氢原子之间则是共用一对电子形成的单键。



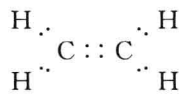
甲烷



乙烷



四氯化碳

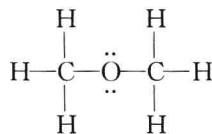
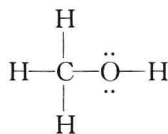


乙烯



乙炔

这些电子式称为路易斯结构式,书写时一般将共价键的电子对用短横线表示,每一短横线表示一对电子。有时要标出某些原子上的未共用电子对(unshared pair of electrons),化合物的一些理化性质往往与未共用电子对有关,虽然大多数情况下并不标出它们。



一些含有硝基的化合物情况与 HNO₃ 一样,在其路易斯结构式中氮氧键往往带有正负分离的电荷:



三、现代共价键理论

路易斯价键理论未能说明共价键是如何形成的,也无法解释共价键的饱和性和方向性等事实。随着量子力学的建立,化学家们用量子力学的观点来描述核外电子在空间的运动状态和处理化学键问题,解释了共价键的本质,建立了现代共价键理论。

(一) 原子轨道和电子云

共价键是由成键电子所在的原子轨道重叠(overlap)形成的。s 轨道围绕原子核球形对称,p

轨道是以通过原子核的直线为轴对称分布的哑铃形,3个p轨道(在x轴、y轴和z轴上各有1个轨道)能量相同,它们的对称轴相互垂直。电子云是形象化地描述电子在核外出现的几率密度,离核越近,电子云密度越高。电子云的形状与原子轨道类似。

(二) 价键法则

当各带1个单电子且自旋相反的2个氢原子相互接近到一定程度时,由于2个原子轨道的重叠,核间产生电子云密度较大的区域,吸引着2个原子核,使体系能量下降,形成稳定的氢分子,这种结合力就是共价键的本质。其基本要点是:①2个形成共价键的电子必须自旋方向相反($\uparrow\downarrow$);②共价键有饱和性,元素原子的共价数等于该原子的未成对电子数;③当形成共价键时,原子轨道重叠越多,形成的键越强,称最大重叠原理。因此,成键的两个原子轨道必须按一定方向重叠,以满足2个轨道最大程度的重叠,形成稳定的共价键,这就是共价键的方向性。

共价键的饱和性和方向性决定了有机化合物分子具有特定的大小和立体形状。根据形成共价键时电子云重叠方式的不同将共价键分为2种类型: σ 键和 π 键。

σ 键:2个成键原子沿原子轨道对称轴方向相互重叠形成的共价键称为 σ 键。其电子云集中于2个原子核之间围绕键轴呈圆柱形对称分布,任一成键原子围绕键轴旋转都不会改变2个原子轨道的重叠程度,因此 σ 键可以自由旋转。有机化合物分子中的单键都是 σ 键。

π 键:2个成键原子相互平行的p轨道从侧面重叠形成的键称为 π 键。其电子云分布于键轴参考平面(节面)的上、下方,节面电子云密度几乎为零。 π 键没有轴对称性,成键原子旋转时 π 键断裂,所有 π 键不能自由旋转。 π 键的电子云不是集中于2个成键原子核之间,受核约束力小,易受外界影响而极化,所以 π 键的反应活性高于 σ 键。

(三) 杂化轨道理论

碳原子的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$,只有2个未成对的电子,与有机化合物中碳原子呈四价和甲烷分子呈四面体结构(图1-1)等事实不符,20世纪30年代杰出化学家鲍林(L. Pauling)对价键理论的重要贡献之一是提出了杂化轨道(hybrid orbital)理论。杂化轨道理论认为,元素的原子在成键时不但可以变成激发态,而且能量近似的原子轨道可以重新组合成新的原子轨道,称杂化轨道。杂化轨道的数目等于参与杂化的原子轨道数目,并包含原原子轨道的成分。杂化轨道的方向性更强,成键的能力增大。

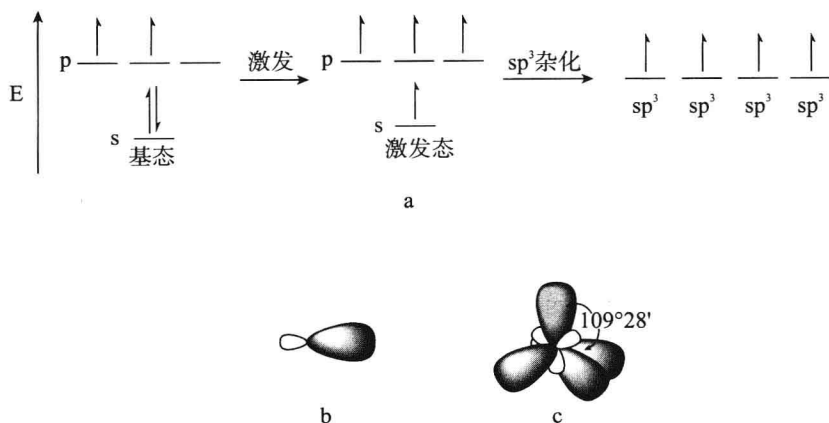
1. 碳原子的 sp^3 杂化

碳原子在成键过程中把1个2s电子激发到 $2p_z$ 空轨道,组成 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$,然后1个2s轨道和3个2p轨道进行线性组合,得到4个能量相同的 sp^3 杂化轨道(图1-2a),其形状为一头大、一头小的类葫芦形(图1-2b),轨道轴之间的夹角为 $109^\circ 28'$ (图1-2c)。甲烷分子是由碳的 sp^3 杂化轨道和氢的1s轨道沿着轴向重叠形成的,这种方式形成的键就是 σ 键,4个C—H键完全相同,相互间的夹角为 $109^\circ 28'$,整个分子呈四面体型。

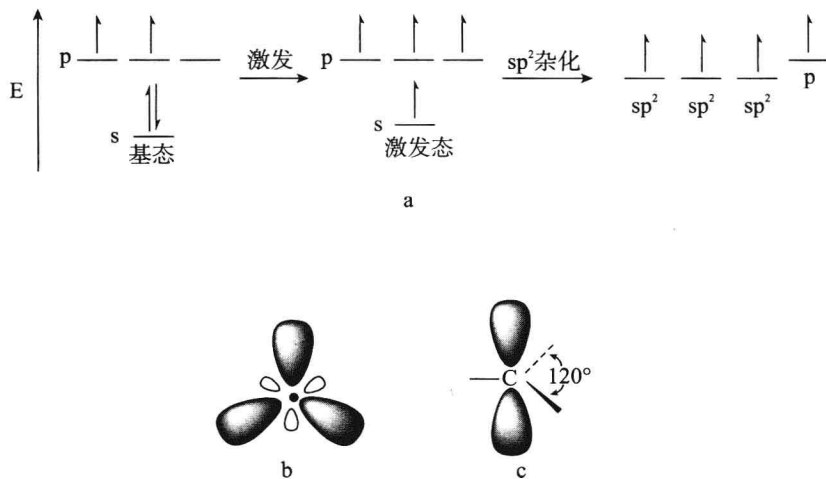
2. 碳原子的 sp^2 杂化

碳原子在成键过程中把1个2s电子激发到 $2p_z$ 空轨道,组成 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$,然后将碳原子激发态中2s轨道和2个2p轨道重新组合杂化,得3个能量相同的 sp^2 杂化轨道,它们的对称轴在同一平面上,彼此间的夹角为 120° ,又称平面三角形杂化,未参与杂化的p轨道与3个杂化轨道对称轴的平面垂直(见图1-3)。

在乙烯($H_2C=CH_2$)和甲醛($HCHO$)等分子中的碳原子都是 sp^2 杂化,整个分子呈平面型。

图 1-2 sp^3 杂化轨道

注 a: 碳原子的 sp^3 杂化中轨道的能量变化; b: 单个 sp^3 杂化轨道; c: 4 个 sp^3 杂化轨道的空间分布。

图 1-3 碳原子的 sp^2 杂化

注 a: 碳原子的 sp^2 杂化中轨道能量变化; b: sp^2 杂化轨道; c: 未参与杂化的 p 轨道。

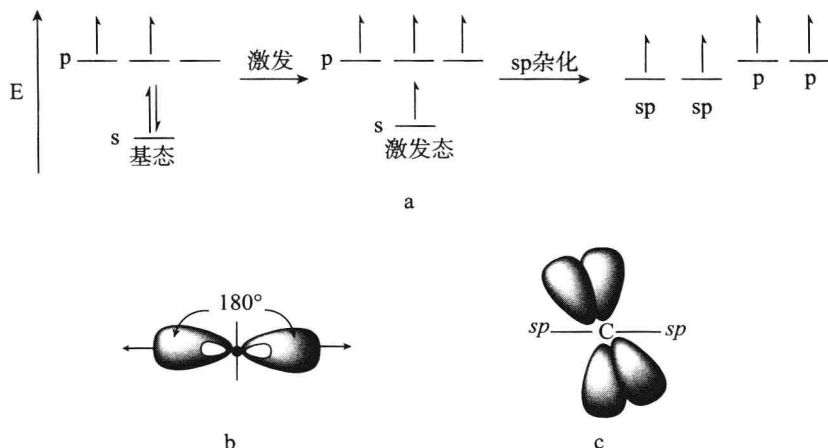
3. 碳原子的 sp 杂化

碳原子激发态中 2s 轨道和一个 2p 轨道进行线性组合, 可得到两个能量相同的 sp 杂化轨道, 它们之间的夹角正好为 180° , 称线性杂化, 2 个未参与杂化的 p 轨道与杂化轨道对称轴的平面相互垂直(见图 1-4)。

乙炔($HC\equiv CH$)和氢氰酸($H-C\equiv N$)分子中的碳原子都是 sp 杂化, 整个分子呈直线型。

(四) 分子轨道理论

价键法则认为成键的两个电子定域在成键的 2 个原子间运动, 没有从分子的整体考虑, 因而不完善之处, 但较形象、直观、易理解。而分子轨道(molecular orbital, 简称为 MO)理论是从分子整体出发, 认为分子中电子围绕整个分子在多核体系内运动, 成键电子是非定域的即离域的。此法则比价键法则更确切, 多用于处理有明显离域现象的有机分子, 如 1,3-丁二烯和苯分子等。

图 1-4 碳原子的 sp 杂化

注 a: 碳原子 sp 杂化中轨道能量的变化; b: sp 杂化轨道; c: 未参与杂化的两个 p 轨道。

关于原子轨道怎样线性组合成分子轨道,以及原子轨道组合成分子轨道时要遵循的原则可参考化学专业或药学专业有机化学教材。

四、共价键的性质

由于形成共价键的原子电负性和杂化类型的不同,各种共价键的键长、键角、键能和键的极性有差别。这些差别影响了键的强度(即分子热力学上的稳定性)、分子构型和理化性质。

(一) 键长

成键 2 个原子核之间的距离称键长(bond length)。一些常见共价键的键长见表 1-1。

表 1-1 常见共价键的键长

共价键	键长/nm	共价键	键长/nm	共价键	键长/nm	共价键	键长/nm
C—H	0.109	C—F	0.141	C—N	0.147	C=O	0.122
N—H	0.103	C—Cl	0.177	C—O	0.143	C≡C	0.120
O—H	0.096	C—Br	0.191	C=C	0.134	C≡N	0.116
C—C	0.154	C—I	0.212	C=N	0.128		

(二) 键角

共价键有方向性,两价以上的原子在与其他原子成键时,键与键之间的夹角称为键角(bond angle)。键角能反映分子的立体形状。键角的大小与成键的原子特别是成键的中心原子的杂化状态有关,如前面已提到甲烷、乙烯和乙炔分子中的碳原子分别是 sp^3 、 sp^2 和 sp 杂化,这些碳原子上 2 个 σ 键之间的键角分别是 $109^\circ28'$ 、 120° 和 180° 。键角的大小还受分子中其他原子的影响。键角的大小是影响化合物性质的因素之一,例如环丙烷的 C—C—C 键角比正常的环己烷 C—C—C 键角小,因而具有不稳定的特性。

为了形象地表示分子中各原子在空间的排列情况,通常使用各种模型,最常用的是凯库勒模

型(球棒模型)和斯陶特(Stuart)模型(比例模型),如图 1-5a 和 b。斯陶特模型是按各种原子半径和键角以及键长比例设计出来的,可以更精确地表示分子中各原子的立体关系。而书写时常用楔线式表示中心碳原子(或其他原子如氧和氮等)上各个价键在三维空间的位置,其中细线表示键在纸面上;楔形实线表示键伸向纸面前方;虚线或楔形虚线表示键伸向纸面后方。这些键连接的原子或基团分别在纸面上、纸面前方和纸面后方,如图 1-5c。

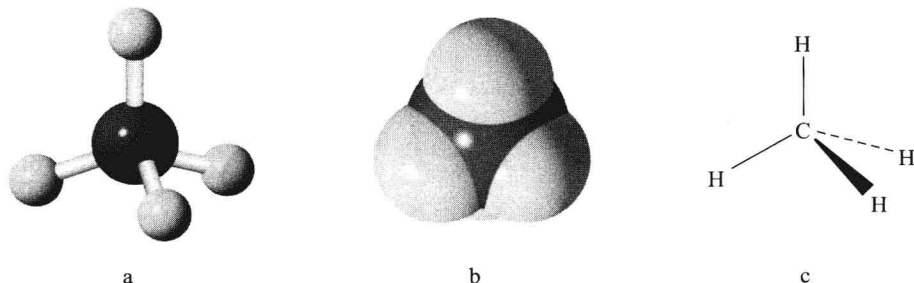
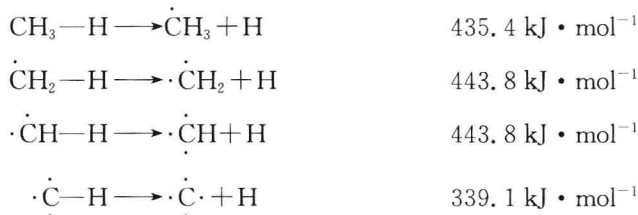


图 1-5 表示甲烷立体结构的模型和楔线式

注 a: 凯库勒模型; b: 斯陶特模型; c: 楔线式。

(三) 键能(离解能和平均键能)

在一定温度和压力下,由两原子形成共价键所放出的能量,或共价键断裂所需吸收的能量称为键能(bond energy),又称为离解能(D, dissociation energy),其单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。键能反映了成键两原子相互结合的牢固程度,键能愈大,键愈牢固。例如,在 25°C 氢分子(气态)离解成氢原子时吸收 $436.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 能量,此为 $\text{H}-\text{H}$ 键能,也称为 $\text{H}-\text{H}$ 键离解能。在多原子分子中,即使相同的键,其离解能也不相同,一般将各键离解能的平均值作为该种键的平均键能,简称键能。例如,甲烷四个 $\text{C}-\text{H}$ 键的各离解能为:



断裂这 4 个 $\text{C}-\text{H}$ 键共需 $1662.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的能量,所以甲烷分子中 $\text{C}-\text{H}$ 的平均键能为 $1662.1 \div 4 = 415.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(四) 键的极性和极化度

1. 键的极性

由两个相同原子组成的共价键,成键电子云对称地分布在两核周围,为非极性共价键,例如 $\text{H}-\text{H}$ 、 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键等。由 2 个不同原子形成共价键时,由于两原子的电负性不同,即吸引电子的能力不同,形成极性(polarity)共价键,成键电子云不是对称地分布在两核之间,而是靠近电负性大的原子一端,使其带有部分负电荷,用 δ^- 表示;另一端原子电子云密度较小,带有部分正电荷性质,用 δ^+ 表示。例如氯化氢和氯甲烷分子中的 $\text{H}-\text{Cl}$ 、 $\text{C}-\text{Cl}$ 键。键的极性大小主要取决于成键两原子的电负性值之差,与外界条件无关,是永久的性质。



键的极性由偶极矩(dipole moment)来度量,偶极矩 μ 定义为正负电荷中心的距离 d (单位为米,m)和正电荷或负电荷中心上的电荷量 q (单位为库仑,C)的乘积: $\mu = q \cdot d$,单位为 $\text{C} \cdot \text{m}$ (也可用 D 或 Debye 表示, $1\text{D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$)。常见共价键的偶极矩列入表 1-2 中。偶极矩是向量,用下图符号表示,箭头表示指向键的负电荷端。

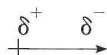
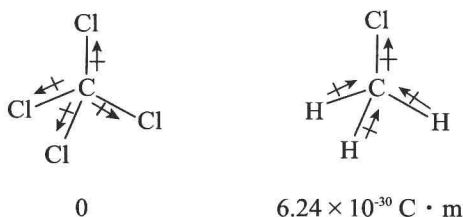


表 1-2 常见共价键的偶极矩

共价键	$\mu/10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$	共价键	$\mu/10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$	共价键	$\mu/10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$
H—C	1.33	H—I	1.27	C—Br	4.60
H—N	4.37	C—N	0.73	C—I	3.97
H—O	5.04	C—O	2.47	C=O	7.67
H—S	2.27	C—S	3.00	C≡N	11.67
H—Cl	3.60	C—F	4.70		
H—Br	2.60	C—Cl	4.78		

分子的极性由分子的偶极矩度量。双原子分子的偶极矩就是键的偶极矩;多原子分子的偶极矩是组成分子的所有共价键的偶极矩的向量之和。例如,四氯化碳分子的偶极矩为 0,氯甲烷的偶极矩为 $6.24 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 。



键的极性不仅能够影响物质的理化性质,如熔点、沸点和溶解度等,而且还能决定该键的化学反应类型,并影响与其相连的键的反应活性。

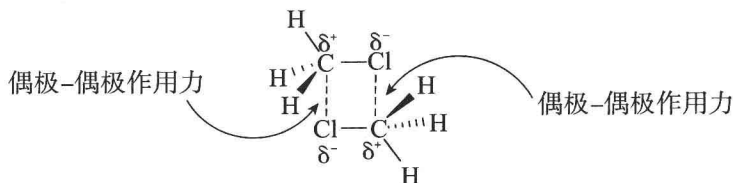
2. 键的极化度

在外界电场作用下,共价键的电子云重新分布。无论极性分子还是非极性分子的极化状态都将发生变化,使极性分子的极性增强,非极性分子变为极性分子。这种由外界电场的作用引起共价键的极性发生变化的现象称为极化。共价键发生这种变化的能力称为极化度(polarizability),它表示成键电子被成键原子的核电荷约束的相对程度。极化度除了与成键原子的体积、电负性和键的种类有关外,还与外界电场强度有关。成键原子的体积越大,电负性越小,核对成键电子的约束越小,键的极化度就越大,例如碳卤键的极化度顺序为 $\text{C—I} > \text{C—Br} > \text{C—Cl} > \text{C—F}$ 。当外界电场移去后,共价键及分子的极化状态又恢复原状。因此这种极化是暂时的。

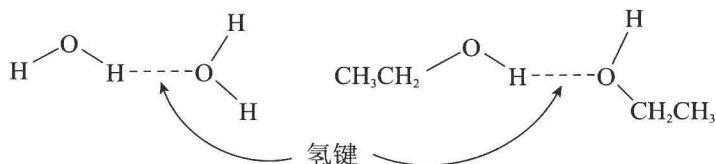
五、分子间作用力

有机化合物分子间的作用力主要是偶极-偶极作用力(dipole-dipole interactions),它是指一

个分子的偶极正端与另一分子的偶极负端之间的吸引力。例如,氯甲烷分子中氯的电负性比碳大,因此氯带部分负电荷(δ^-),碳带部分正电荷(δ^+),这样正负偶极就会相互吸引。



含有一OH、=NH、—NH₂基团的有机化合物分子和无机化合物分子HF等在液态时,这些基团或分子中带部分正电荷的氢原子被另一分子中电负性很强、带有未共用电子对的原子(F、O、N)所吸引,形成分子间很强的吸引力,这种吸引力称为氢键(hydrogen bond),键能约21 kJ·mol⁻¹。与范德华力相比,氢键是一种很强的偶极-偶极作用力。氢键不仅影响化合物的理化性质,而且对保持大分子(如蛋白质、核酸和多糖等)的空间结构起着重要作用。



非极性分子在外界电场移动的作用下能产生瞬时偶极,这种瞬时偶极之间的作用力称为范德华力。虽然两个非极性分子间的范德华力很弱,但当成千上万个非极性分子聚集在一起时,形成的范德华力就相当可观,如细胞膜就是靠其主要组成成分——磷脂非极性链的分子间范德华力维系其形状。

六、共价键的断裂方式

任何一个有机化学反应过程,都涉及原有化学键的断裂和新键的形成。共价键的断裂方式有两种:均裂(homolysis)和异裂(heterolysis)。

(一) 均裂

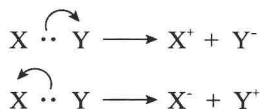
均裂是共价键断裂时形成共价键的2个电子平均分布到2个原子X和Y上:



生成的X和Y各带有一个未配对电子,带有一个或几个未配对电子的原子或基团称为自由基(free radical)或游离基,它是电中性的。有自由基参加的反应称为自由基型反应,一般为光、辐射、加热或过氧化物所催化。自由基反应的特点是没有明显的溶剂效应,酸、碱等催化剂对自由基反应没有明显的影响,反应有诱导期,加入能与自由基偶合的物质可以终止反应。碳与其他原子间的 σ 键均裂时,得到碳自由基。自由基反应是有机化学中的一类重要反应,生物体内有许多自由基反应参与生理病理过程。

(二) 异裂

异裂是共价键断裂时形成共价键的两个电子转移到X或Y上:



发生共价键异裂的反应称为异裂反应,或称为有机离子型反应。异裂反应一般为酸、碱或极性试剂所催化,在极性溶剂中进行。碳与其他原子间的 σ 键异裂时得到碳正离子(carbocation)或碳负离子(carbanion)。

根据有机离子型反应中进攻试剂性质的不同,可分为亲核和亲电 2 种反应类型。

亲核反应(nucleophilic reaction): 是由负离子或带有孤对电子的分子(如 NH_3 , H_2O)进攻反应物分子中电子云密度低的原子形成新化合物的反应,所用试剂称为亲核试剂(nucleophilic reagent)。

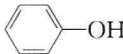
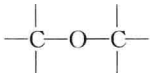
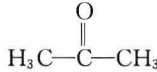
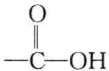
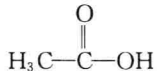
亲电反应(electrophilic reaction): 是由正离子或能接受一对电子的分子(如 FeCl_3 , AlCl_3)进攻反应物分子中电子云密度高的原子形成新化合物的反应,所用试剂称为亲电试剂(electrophilic reagent)。

第三节 有机化合物的分类和构造式的表示

一、根据官能团分类

有机化合物的理化性质主要取决于分子中某些特殊的原子或原子团,这些原子或原子团称为官能团(又称功能基,functional group),如甲醇、乙醇和丙醇等一系列醇类化合物,有一些共同的理化性质,是因为它们分子中都含有羟基($-\text{OH}$),羟基是它们的官能团。一些常见官能团的名称和所属化合物的类别见表 1-3。

表 1-3 一些常见的官能团和化合物类别

化合物的类别	官能团	实 例
烯烃		烯键 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 乙烯
炔烃	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	炔键 $\text{HC}\equiv\text{CH}$ 乙炔
卤烃	$-\text{X}$	卤素 $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{Cl}$ 氯乙烷
醇	$-\text{OH}$	羟基 $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH}$ 乙醇
酚	$-\text{OH}$	酚羟基  苯酚
醚		醚键 $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 乙醚
醛酮		羰基  丙酮
羧酸		羧基  乙酸
胺	$-\text{NH}_2$	氨基 CH_3-NH_2 甲胺
磺酸	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺酸基 $\text{CH}_3-\text{SO}_3\text{H}$ 甲烷磺酸