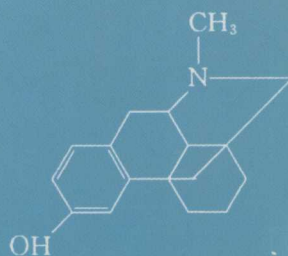
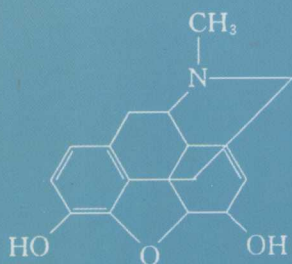
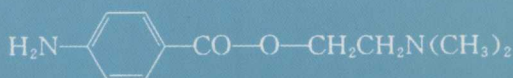


有 机 化 学

主编 魏百琪 彭运开



东南大学出版社

高等医学院校教材
(供医学、生物医学、儿科、口腔、卫生、护理专业用)

有机化学

主 编 魏百琪 彭运开

编 者(按编写章节排列)

魏百琪	南京医科大学
沈爱宝	南通医学院
何启章	扬州大学医学院
李 新	苏州大学医学院
周建民	温州医学院
黄可新	温州医学院
贺 玲	徐州医学院
朱松磊	徐州医学院
谭湧霞	东南大学医学院
陈亚元	南京医科大学
彭运开	苏州大学医学院
嵇学林	镇江医学院



SEU 1477958

东南大学出版社
南 京

高等化学教材

(用业专野能, 主工, 朝日, 林儿, 学因能主, 学因能)

内 容 提 要

全书共分 18 章,按照骨架与官能团相结合的方法编排分类。第一章至第八章,在讲述各类官能团主要化学性质的同时,也适当介绍了有机化学中的一些主要化学理论、反应机理和结构异构(构造异构)现象。自第九章开始介绍立体异构,进一步讨论有机化合物的空间结构,使学生对有机化合物的结构与性质有更为全面和深入的了解。

第二章“开链烃”采用了烷、烯、炔合并编写的方法,既与中学化学内容相衔接,又避免了重复;第十七章“有机化合物结构与性质的关系”是对全书的一个简单的概括和总结;第十八章“有机波谱基本知识”是当前学科发展的需要,各校可根据本校的实际情况采用多种形式处理。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/魏百琪主编. —南京:东南大学出版社,
2000.12

ISBN 7-81050-701-X

I. 有... II. 魏... III. 有机化学—教材 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 54319 号

东南大学出版社出版发行

(南京四牌楼 2 号 邮编 210096)

出版人:宋增民

江苏省新华书店经销 扬中市印刷厂印刷

开本:787mm×1092mm 1/16 印张:20.5 字数:499 千字

2000 年 12 月第 1 版 2000 年 12 月第 1 次印刷

印数:1~15000 总定价:102.00 元 本书定价:25.00 元

(凡因印装质量问题,可直接向发行科调换。电话:025-3792327)

前 言

21 世纪是生命科学的世纪,医学科学的理论和实践将会迅猛发展。人们已经能够从分子、原子水平来认识许多生命现象,探索生命的奥秘,寻求防病治病的良药,开展科学的保健和预防工作,这充分说明化学与医学的结合越来越紧密。在高等医学院校里,有机化学就是这样一门非常重要的基础学科。

1999 年 7 月,教育部高等教育司在徐州召开了“全国高等医药院校医学基础类和公共基础类课程改革研讨会”。本教材就是根据这次会议的精神编写而成的。它主要供医学、生物医学、儿科、口腔、卫生、护理专业本科学生使用。教材内容的选择、深度、广度和教学时数的确定,已考虑到了目前大多数医学院校教改的实际情况。讲授时内容稍加展开即可成为七年制教材,如适当删减也可作为大专教材。

本教材比较系统地介绍了有机化学的基础知识和基本理论,同时又明显地区别于化学化工系的教材。根据医学院校各专业学生的实际需要,突出了有机化合物(官能团)的结构与性质的关系,削弱“有机合成”的内容,对于近代有机化学的一些新的成就和发展作了适当的介绍,如电子理论、反应机理、立体异构、波谱知识和少量“共振论”的内容。

本教材由魏百琪、彭运开主编。参加编写的有南京医科大学魏百琪(编写第一、二、九章)、南通医学院沈爱宝(编写第三、四章)、扬州大学医学院何启章(编写第五、十三章)、苏州大学医学院李新(编写第六章)、温州医学院周建民(编写第七章)、温州医学院黄可新(编写第八、十八章)、徐州医学院贺玲(编写第十章)、徐州医学院朱松磊(编写第十五章)、东南大学医学院谭湧霞(编写第十一章)、南京医科大学陈亚元(编写第十二章)、苏州大学医学院彭运开(编写第十四、十七章)、镇江医学院嵇学林(编写第十五章)。

本教材最初于 1993 年正式出版使用,先后有数十位有着丰富教学经验的教师参与修改、重编,深受广大师生和读者的欢迎。此次结合原江苏省教委立项课题“高等医学院校基础课(数理化)教材建设”(项目主持人魏百琪),重新组织人员编写出版,作为一部面向 21 世纪的新教材,献给广大读者。

南京医科大学陈亚元、孙晓如、周萍、许贯虹分别参与本书部分校对工作,在此表示感谢。

编者

2000 年 10 月于南京峨嵋岭

目 录

第一章 绪论	(1)
第二章 开链烃	(15)
第一节 烷、烯、炔的命名	(15)
第二节 烷、烯、炔的结构	(19)
第三节 同分异构现象	(22)
第四节 烷烃的性质	(23)
第五节 烯烃的性质	(25)
第六节 炔烃的性质	(30)
第七节 二烯烃	(32)
第三章 环烃	(38)
第一节 脂环烃	(38)
第二节 芳香烃	(43)
第四章 卤代烃	(66)
第五章 醇、酚、醚	(78)
第一节 醇	(78)
第二节 酚	(86)
第三节 醚	(91)
第四节 硫醇和硫醚	(93)
第六章 醛、酮、醌	(98)
第一节 醛和酮	(98)
第二节 醌	(108)
第七章 羧酸及其衍生物	(114)
第一节 羧酸	(114)
第二节 羧酸衍生物	(125)
第八章 取代羧酸	(133)
第一节 羟基酸	(133)
第二节 羧基酸	(139)
第九章 立体异构	(146)
第一节 顺反异构	(147)
第二节 旋光异构	(150)
第三节 构象异构	(157)
第十章 含氮有机化合物	(164)
第一节 胺	(164)
第二节 重氮化合物和偶氮化合物	(173)

第三节 酰胺及其衍生物.....	(176)
第十一章 杂环化合物和生物碱.....	(184)
第一节 杂环化合物.....	(184)
第二节 生物碱.....	(194)
第十二章 糖类化合物.....	(201)
(1) 第一节 单糖.....	(201)
(2) 第二节 二糖.....	(213)
(3) 第三节 多糖.....	(215)
第十三章 脂类和甾族化合物.....	(223)
(32) 第一节 油脂.....	(223)
(33) 第二节 类脂.....	(227)
(34) 第三节 甾族化合物.....	(229)
第十四章 氨基酸和蛋白质.....	(235)
(35) 第一节 氨基酸.....	(235)
(36) 第二节 肽.....	(242)
(37) 第三节 蛋白质.....	(245)
第十五章 核酸.....	(257)
(38) 第一节 核酸的分类.....	(257)
(39) 第二节 核酸的化学组成.....	(257)
(40) 第三节 核酸的结构.....	(260)
(41) 第四节 单核苷酸的衍生物.....	(265)
(42) 第五节 核酸的一般性质和功能.....	(266)
(43) 第六节 基因工程.....	(269)
第十六章 高分子化合物.....	(272)
(44) 第一节 高分子化合物的基本知识.....	(272)
(45) 第二节 高分子化合物在医学上的应用.....	(277)
第十七章 有机化合物结构与性质的关系.....	(283)
(46) 第一节 结构与沸点、熔点.....	(283)
(47) 第二节 结构与溶解度.....	(289)
(48) 第三节 结构与酸碱性.....	(292)
(49) 第四节 结构与生物活性.....	(298)
第十八章 有机波谱学基本知识.....	(307)
(50) 第一节 紫外光谱.....	(307)
(51) 第二节 红外光谱.....	(310)
(52) 第三节 核磁共振谱.....	(314)
(53) 第四节 质谱.....	(318)

第一章 绪论

一、有机化合物与有机化学

有机化学是化学的一个分支。早在有机化学成为一门独立的学科以前,人类就在日常生活和生产实践过程中,积累了大量的从动植物有机体中提取和利用有机化合物的知识。我国早在夏禹时代(公元前 21 世纪)就知道酿酒、制醋;埃及在公元前 2500 年,已经使用茜素、石蕊等天然染料染色。到了 18 世纪,这方面的知识积累得更多,很多重要的有机物如吗啡、尿素、草酸等都先后提取成功。有机物的大量发现,促进了物质科学分类的发展。当时人们把来源于岩石、土壤、海洋及空气中的一些物质,如矿石、金属、盐类等,叫做无机化合物或无机物;把来源于动植物的物质,叫做有机化合物或有机物。1806 年,当瑞典著名化学家柏齐里乌斯(J. Berzelius)首次定义和提出“有机化合物”这一概念时,它的原意是“有生机之物”。因为在当时的历史条件下,人们不仅看到了无机化合物和有机化合物在组成和性质上的巨大差别,而且发现用无机物为原料人工合成有机物无一成功,因而认为只有动植物依靠一种神秘的“生命力”的参与,才能制造出有机化合物,在实验室内人工合成有机物是不可能的,这就是化学发展史上著名的“生命力论”。

1828 年,德国化学家武勒(F. Wöhler)在用氰酸钾和氯化铵制备氰酸铵的实验中,无意中得到了尿素。尿素来源于哺乳动物,必须通过人或动物的肾脏才能获得。武勒的这一发现是对“生命力论”的首次冲击,具有重大的意义。随后,化学家们在实验室内成功地合成了许多有机化合物,包括一些结构十分复杂的化合物,如脂肪、糖类等。这样“生命力论”被彻底否定。

随着生产实践和科学实验活动的开展,科学不断进步,人们认识到把有机物看作只能来源于动、植物体是不妥当的,不能反映有机物的本质特征。另一方面,随着分析技术的进步,人们发现有机化合物有一个共同点,即都含有碳元素。1848 年,德国化学家葛梅林(L. Gemlin)和凯库勒(A. Kekule)把有机化合物定义为碳的化合物,这一定义至今仍在沿用。但 CO 、 CO_2 、碳酸盐、金属氰化物等含碳的化合物,由于它们的组成和性质与无机物相似,故仍属无机物的范围。组成有机化合物的元素除碳外,绝大多数含有氢,也常含有氧、硫、氮、卤素等。近代有机化学的奠基人之一,德国化学家肖莱马(C. Schorlemmer)提出,可以把碳氢化合物(烃)看作有机化合物的母体,把含有其他元素的有机化合物看作是烃的衍生物,因此他把有机化合物定义为“烃及其衍生物”。由上可见,“有机化合物”这一名词虽然沿用至今,但它的涵义已随着科学的不断进步和发展,被完全更新。同样,任何一个定义也必将随着科学的不断进步和发展,不断地得到修正和完善。

有机化学的研究对象是有机化合物。它是研究有机化合物组成、结构、性质、合成、变化,以及伴随这些变化所发生的一系列现象的一门学科。

有机化学对国民经济各个部门和科学技术的发展都起着十分重要的作用,对改善人民物质生活和精神生活有直接的影响。近百年来有机化学的面貌日新月异。有机化合物不仅

能从动、植物体提取,也能以石油、天然气、煤和农副产品为原料进行提取和合成,满足人们各方面的需要。现在人们的衣、食、住、行、工业和农业、国防和尖端科学,都和有机化学密切相关。1965年,我国首先完成了结晶牛胰岛素的人工合成,这是世界公认的第一个具有全部生物活性的蛋白质的人工合成。1981年11月20日,我国又宣布成功地合成了具有与天然分子相同结构和完整生物活性的酵母丙氨酸转移核糖核酸,为我国在生物化学和有机化学领域内夺取了又一项世界冠军,它标志着我国在人工合成生物大分子的研究方面继续居于世界先进水平。

有机化学是医学科学的一门基础理论课程。医学科学的研究对象是复杂的人体,组成人体的物质除了水和一些无机盐以外,绝大部分是有机物,它们在人体内有着不同的功能并进行一系列的化学变化,生物化学就是运用有机化学的原理和方法来研究这些变化的一门学科;药理学中的“构效关系”就是研究药物化学结构与药效的关系。21世纪是生命科学的世纪,人们已经能够从分子和原子的水平上来认识许多生命现象。有关生命起源的学说中,最近出现了究竟是先有手性还是先有生命的争论,所谓“手性”正是我们在第九章中要重点学习的概念。在与各种疾病作斗争的过程中,不断涌现出来的新药几乎无一例外地是有机化合物。因此,医学院校的学生必须具备一定的有机化学知识。

二、有机化合物的特点

有机化合物所含元素的种类并不多,可是目前已知的有机物已超过一千万种,而无机物却不到一百万种,这是有机化合物中碳原子的结构特点引起的。有机化合物中碳原子一般总是显示4价,绝大多数情况下以共价键方式与另一原子相结合;它既可以成长链,也可以成环;原子之间既可以单键结合,也可以重键结合;同分异构现象非常普遍,分子结构复杂。

有机物数目虽然繁多,但可以归纳出以下共同点:

1. 可以燃烧 绝大多数无机化合物不易燃烧而一般有机化合物可以燃烧。碳氢化合物还可烧尽,最终生成二氧化碳和水,如含其他元素,则生成这些元素的氧化物。实验室中常用灼烧试验来初步区分有机物和无机物。

2. 熔点低 典型的无机化合物是离子化合物,晶格能较大,需要较大的能量才能破坏晶格,故熔点较高,受热不易分解,如氯化钠的熔点为 800°C ,沸点为 1478°C 。而以共价键结合的有机化合物晶体是分子晶格,分子之间的作用力较弱,熔点较低,常在 400°C 以下。同样,液体有机化合物沸点也比较低。

3. 难溶于水 有机化合物一般为非极性或极性较弱的化合物,所以大多数不溶或者难溶于水,而易溶于有机溶剂。同样的理由,有机化合物在熔融或溶液状态下,一般不导电。

4. 反应慢且较复杂 无机反应一般都是离子反应,往往瞬间可以完成,产物亦较简单。有机反应多数是分子间反应,必须使分子中的某个键断裂才能进行,故需要一定时间,又因有机物分子结构复杂,能起反应的部位不局限于分子的某一部分,这就使得反应产物比较复杂。在主要反应的同时,还常伴随着一些副反应,故产率较低。为了加速反应或提高产率,常采用搅拌、加温、加压或加催化剂等措施。一般情况下,有机化学的反应式只要求写出主要产物,也无需配平,反应式中用箭头代替等号,以表示反应的方向。

有机化合物与无机化合物之间并没有一条严格的界线,以上特点只是相对而言。自金属有机化合物及配合物出现以后,有机化合物和无机化合物的界线就更加不明显了。

三、有机化合物的分类

有机化合物一般有两种分类方法:根据分子中碳原子的连结方式(碳链的骨架);根据决

定分子主要化学性质的特殊原子或基团(称为官能团或功能基)。

(一) 根据碳链骨架分类

1. 开链化合物(脂肪族化合物) 碳原子互相结合形成链状,两端张开不成环。例如



丁烷



1-丁烯

2. 碳环化合物 碳原子互相连结成环,它们又分为两种。

(1) 脂环族化合物:这一类化合物的碳原子互相连结成环,其性质与开链化合物(脂肪族化合物)相似,所以实际上是脂肪族环状化合物。例如



1,3-环戊二烯

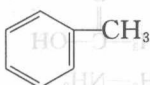


环己烷

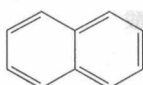
(2) 芳香族化合物:这类化合物经典的概念是指含有苯环的化合物,它们具有特殊的“芳香性”,与脂环族化合物的性质有很大的不同。例如



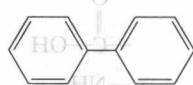
苯



甲苯



萘



联苯

3. 杂环化合物 碳原子和其他元素的原子(称为“杂原子”)如 O、S、N 等共同构成环状化合物。例如



呋喃



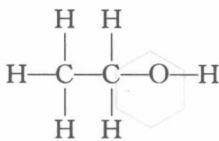
吡啶

(二) 根据官能团分类

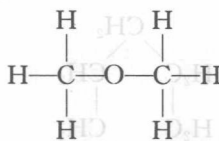
官能团是集中表现有机化合物化学性质的基团,有机化合物的性质主要取决于所含官能团的性质,含有相同官能团的有机化合物表现出相似的化学性质。因此,按官能团将有机化合物进行分类是一种简便而有效的分类方法。表 1-1 是一些常见的官能团和有机化合物的类别。

四、有机化合物结构的表示方式

在无机化学中,习惯于用分子式来表示一个无机化合物。虽然分子式只表明了该物质的分子组成,即组成该物质分子的元素种类和原子个数,并不能表明这些元素的原子是如何相互结合在一起的,但毕竟在绝大多数的情况下,用分子式来表示某一无机化合物,尚不至于发生误会。对于有机化合物来说,情况就要复杂得多。在中学化学中,我们就已经知道 C_4H_{10} 有可能是丁烷或是异丁烷。再如,乙醇和甲醚具有相同的分子式 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$,它们可分别用下列式子表示



乙醇

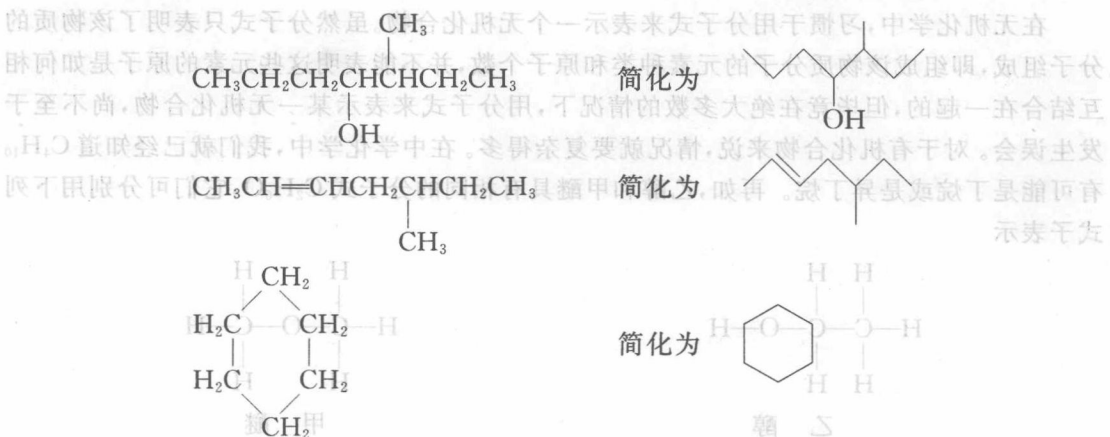


甲醚

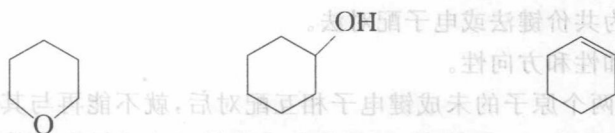
表 1-1 常见官能团和有机化合物类别

官 能 团		有机化合物类别		化 合 物 举 例	
名 称	基团结构				
碳碳双键		烯烃		$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	乙烯
碳碳叁键	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	炔烃		$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	乙炔
羟基	$-\text{OH}$	醇		CH_3-OH	甲醇
		酚		$\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$	苯酚
羰基		醛			乙醛
		酮			丙酮
羧基		羧酸			乙酸
氨基	$-\text{NH}_2$	胺		CH_3-NH_2	甲胺
硝基	$-\text{NO}_2$	硝基化合物		$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$	硝基苯
卤素	$-\text{X}$	卤代烃		CH_3-Cl	氯甲烷
巯基	$-\text{SH}$	硫醇		$\text{C}_2\text{H}_5-\text{SH}$	乙硫醇
磺酸基	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺酸		$\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3\text{H}$	苯磺酸
氰基	$-\text{C}\equiv\text{N}$	腈		$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$	乙腈
醚键	$-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$	醚		$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	乙醚

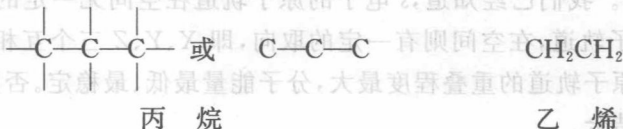
乙醇和甲醚具有相同的分子组成,仅仅是因为原子互相连结的次序和方式不同,而成为两种性质完全不同的化合物。有机化学中的各种同分异构现象,将在以后各章中学习。上列表示乙醇和甲醚的式子称为结构式,为书写方便起见常简化为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 或 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ 或 CH_3OCH_3 。简化后的式子称为结构简式或示性式。有时还采用更简单的键线式。如



键线式的骨架中不标出碳和氢的元素符号,键线的始端、末端、折角均表示碳原子。除此以外,线上若不标明其他元素,就认为它是被氢原子所饱和。假若碳和其他原子或基团相连,则必须写出。如



采用键线式既方便又清楚,特别对于环状化合物来说,更是如此。熟练地掌握各种有机化合物结构式的书写方法,是学习有机化学的一个最基本的要求。对于初学者来说,书写结构式应该规范,下列式子都是错误的。



对于一个有机化合物来说,通常只能用结构式而不能用分子式来表示。但上述各种结构式只反映出分子中各原子和基团相互连结的顺序和方式,并没有反映出分子中各原子和基团在空间的排布(称为构型)。因此,准确地说,上述各种结构式只能称为构造式,它只是有机化合物分子立体模型的投影式。例如,甲烷的空间构型如图 1-1 所示。

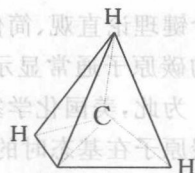
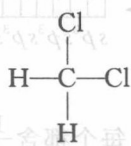
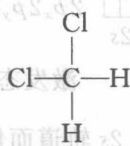


图 1-1 甲烷的正四面体构型

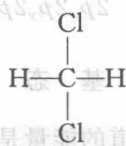
碳原子处于正四面体的中心,它的 4 根价键指向正四面体的 4 个顶点(氢原子所在位置)。甲烷的结构式(构造式)通常书写为: $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$, 实际上这只是甲烷立体构型的平面投影式。只有懂得这一点,我们才能理解二氯甲烷的下面 3 个式子,实际上代表同一种物质,并不是同分异构体。



(I)



(II)



(III)

在本书中,我们仍然沿用习惯名称,将构造式称为结构式。关于构造、构型、结构的概念,以及有机化合物立体图式的书写方法,将在第九章中进一步学习。

五、共价键理论

物质的性质决定于物质的结构,了解有机化合物结构与性质的关系,是学习有机化学最重要的内容。要了解有机化合物的结构,掌握共价键的有关知识又是十分必要的,因为有机化合物的分子中,原子或原子团相互之间绝大多数是通过共价键相结合的。运用量子力学的方法对共价键本质进行解释,最常用的是价键理论和分子轨道理论。

(一) 价键理论

价键理论认为,当成键原子相互靠近时,引起原子轨道的重叠(电子云交盖),在两个原

子核之间就出现电子云密度较大的区域,这一方面降低了两个原子核之间的排斥力,同时又增强了两核对共用电子云的吸引力,使整个体系的能量降低,形成稳定的共价键。但成键的电子必须是自旋方向相反的未成对电子,只有这样才能相互配对,否则就不能成键,这种形成共价键的方法称为共价键法或电子配对法。

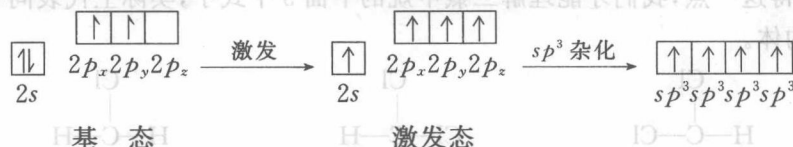
共价键具有饱和性和方向性。

1. 饱和性 当两个原子的未成键电子相互配对后,就不能再与其他电子配对,即不能再与第三个原子相结合。一般地说,原子的化合价等于未成键电子数(单电子数)。当两个原子各有两个或叁个未成键电子时,可以彼此结合形成双键或叁键。

2. 方向性 当两个原子成键时,原子轨道的重叠越大,即电子云交盖的程度越大,形成的共价键就越牢固。我们已经知道, s 电子的原子轨道在空间无一定的取向,它是球形对称的;但 p 电子的原子轨道,在空间则有一定的取向,即 X 、 Y 、 Z 三个互相垂直的轴,只有沿着轴的方向,才能使原子轨道的重叠程度最大,分子能量最低、最稳定。否则就是一种不稳定结合,甚至于根本不结合。

价键理论直观、简便,又易于理解,所以应用非常广泛,但是它不能解释为什么有机化合物中的碳原子通常显示 4 价,而不是 2 价,也不能解释甲烷 CH_4 分子为什么具有正四面体构型。为此,美国化学家鲍林(L. Pauling)在价键理论的基础上,提出了杂化轨道理论。

碳原子在基态时的最外层电子结构为 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ 。由于 $2s$ 和 $2p$ 的主量子数相同,能量相差较小,碳原子在形成烷烃时 $2s$ 轨道上的一个电子跃迁到 $2p_z$ 空轨道上。这样,碳原子的最外层有 4 个未成对电子,就可以形成四价,但是这样形成的 4 价,应该是不等同的,因为 4 个原子轨道中有一个是 s 轨道,它不仅与其他 3 个 p 轨道在能量上有差别,其空间取向也不一样。这就无法解释 CH_4 分子的正四面体构型,也无法解释 CH_4 的一元取代物从未发现过同分异构体。杂化轨道理论认为,碳原子经激发后生成的 4 个成键轨道又发生了“杂化”,重新组合成 4 个等同的新轨道,这种重新组合的过程称为“杂化”,产生的新轨道称为杂化轨道,这种杂化方式称为 sp^3 杂化。整个过程可用下式表示



sp^3 杂化轨道的能量是相等的,高于 $2s$ 轨道而低于 $2p$ 轨道,每个都含 $\frac{1}{4}s$ 成分和 $\frac{3}{4}p$ 成分, sp^3 杂化轨道的形状也不同于 s 轨道和 p 轨道,其形状一头大,一头小(见第二章第三节),当与其他原子成键时,总是以大头相向,这样可以比单独的 s 轨道或 p 轨道获得更大程度的轨道重叠,表现出明显的方向性。另一方面,虽然碳原子从基态到激发态时,从外界获得能量使体系的内能升高,但是杂化后可形成 4 价的化合物,比基态时多形成 2 根价键,成键时所释放的能量远远超过激发时吸收的能量,最终的结果是体系的内能下降。因此,无论是从能量的角度还是从杂化轨道的形状来考虑,“杂化”都是有利于共价键形成的。

碳原子成键时,由于杂化方式不同,可以形成不同的杂化轨道。除 sp^3 杂化外,还有 sp^2 杂化和 sp 杂化,这些杂化轨道具有相似的形状。杂化轨道理论是本书采用的主要理论。

(二) 分子轨道理论

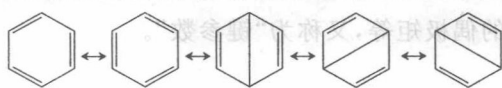
价键理论强调成键电子一定配对,从定域的观点出发,把成键的电子对局限于两个成键

的原子之间。分子轨道理论则认为,原子在形成分子的过程中,成键原子轨道相互作用形成分子轨道,分子轨道是电子在整个分子运动的状态函数(ψ),每个分子轨道 ψ 都有它相应的能量,以形成分子轨道的能级。分子中的电子不再属于某个原子,而是离域于整个分子。 ψ 的求解比较复杂,我们可以利用原子轨道的线性组合近似地求出。分子轨道理论比较复杂,不是本书的重点,我们在有关章节应用这一理论时,再加以介绍。

(三) 共振论

共振论(resonance theory)是在共价键理论发展的过程中,经许多有机化学家的努力而逐渐形成的,最后由前述美国化学家鲍林提出。它实际上是价键理论的一种延伸。

共振论认为,有些分子的真实结构并不是任何一个单独的经典结构所能描述的,体现它的应是这些结构通过共振而产生的共振杂化体(resonance hybrid)。共振杂化体中的每一个经典结构式称为共振结构式(resonance structure formula)也称为极限式或贡献式(contribution formula)。以苯的结构为例



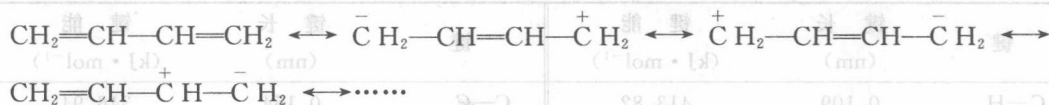
共振杂化体

上列的每一个结构都是共振结构式,但每一个都只能表达定域的电子状态,都不能确切地描述苯的全部化学性质,只有它们相互之间因共振而产生的共振杂化体,才能比较全面地描述苯的性质,因而才能代表苯的真实结构。

式中的符号“ $\longleftrightarrow$ ”称为共振符号,切勿与可逆符号“ $\rightleftharpoons$ ”相混。“ $\longleftrightarrow$ ”并不表示共振结构在瞬间的相互转变,也不能把共振杂化体看作是共振结构的混合物。鲍林认为,“分子的真实基态不能用各个合理结构中的任何一个来表达,但可以用这些结构的组合来描述。其中每一个结构贡献的大小,取决于该结构的性质的稳定程度。”所以,我们在应用共振论时首先必须学会正确地写出共振结构式和判断每一个共振结构式的稳定程度。书写共振结构式的要点如下:

1. 共振结构式必须符合电子配对法写出的结构式,各原子价数不能越出常规。

2. 在所有的共振结构式中,原子在空间的位置基本保持不变,只允许键的位置和电子的排布不同,不允许原子核的相对位置改变。如 1,3-丁二烯的共振结构式,可以用下列一些式子表示



但不能用环状的或带支链的结构,因为那样就改变了式中原子核的相对位置。

3. 在所有的共振结构式中,都应有相同数目的未成对电子,如 $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2 \longleftrightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 但与 $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 不产生共振。

4. 参与共振的所有原子应基本上处于同一平面上。只有当共振结构的能量、稳定性相差不大时,它们之间的共振才是重要的。共振结构的能量越低,稳定性越大,参与共振的程度以及对共振杂化体的贡献也就越大,这样的共振结构也就越重要。虽然,参与杂化的共振结构愈多,共振杂化体愈稳定,但是那些能量高,稳定性小的共振结构,因对共振杂化的贡献小而忽略不计,所以对一个共振杂化体来说,并不需要写出所有的共振结构式。

判断各个共振结构所作贡献的大小,可以从以下几点考虑:

1. 含完整的 8 电子层结构较其他的结构更稳定,贡献更大。
2. 共价键的数目越多,共振结构越稳定。
3. 相邻原子间的键比不相邻原子间的键稳定,贡献大。如前述苯的 5 个共振结构式,后 3 个结构中,因不相邻原子间的共价键键长较长而不稳定,它们对共振杂化体的贡献仅占 20%,而前两个共振结构占 80%。

4. 结构中电荷数目越大,越不稳定。
5. 含不同电荷的结构,电荷越接近,则越稳定,其贡献就越大;含相同电荷的结构,电荷相隔越远,则越稳定,贡献就越大。

以上介绍的是共振论的一些基本观点,具体的运用我们将在有关章节中讨论。

六、共价键的属性

有机化合物中的原子主要是以共价键相结合的。共价键的属性即共价键的主要性质,表现于键长、键角、键能和键的偶极矩等,又称为“键参数”。

(一) 键长

键长是成键原子的核间距离。两个原子形成共价键,是由于成键原子借助于原子核对共用电子对的吸引而连结在一起的,但两核之间又有斥力,这两种力量之间的竞争,使两核之间的距离时远时近,这种变化叫做键伸振动。键长是两核之间的最远距离和最近距离的平均值,或者说是两核之间的平衡距离,此时体系的能量最低,最稳定。

同一类型的共价键的键长,在不同类型的化合物中是不一样的。但在饱和化合物中变化很小,如 C—H 键的键长都接近于 0.109 nm。

	H—CH ₃	H—C ₂ H ₅	H—CH ₂ Cl	H—CH ₂ OH	H—CH ₂ SH	H—CH ₂ NH ₂
(nm)	0.109 1	0.110 7	0.111 0	0.109 6	0.110 4	0.109 3

但是,原子轨道的杂化状态对键长有显著的影响。如

	H—CH ₃	H—CH=CH ₂	H—C≡CH
(nm)	0.109 1	0.107 0	0.105 6

一些常见的共价键的键长见表 1-2。

表 1-2 常见的共价键的键长和键能

键	键 长 (nm)	键 能 (kJ · mol ⁻¹)	键	键 长 (nm)	键 能 (kJ · mol ⁻¹)
C—H	0.109	413.82	C—C	0.154	346.94
C—N	0.147	305.14	C=C	0.134	610.28
C—O	0.143	359.48	C≡C	0.120	836.00
C—S		271.70	C=O 醛 酮	0.122	735.68 748.22
C—F		484.88	C—N	0.130	614.46
C—Cl	0.176	338.58	C≡N	0.116	890.34
C—Br	0.194	284.24	O—H	0.096	463.98
C—I	0.214	213.18	N—H	0.100	388.74

(二) 键能与离解能

两个原子(气态)以共价键相结合,形成 1 mol 分子(气态)时放出的能量,或者 1 mol 双原子分子(气态)解离为原子(气态)时所需的能量叫做键能。对于多原子分子,共价键的键能是指同一类的共价键的离解能的平均值。例如,1 mol 甲烷分解为 4 mol 氢原子及 1 mol 碳原子,需要吸收 $1\,661\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。而甲烷分子中含有 4 个同一类型的 C—H 键,所以 C—H 键的平均键能为 $415\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。平均键能并不等于离解能,离解能是指断裂分子中某一个键时所需的能量。在甲烷分子中:

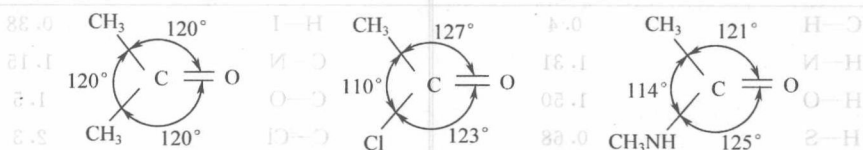
- 断裂第一个 C—H 键的键能(离解能)为 $435\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- 断裂第二个 C—H 键的键能(离解能)为 $443\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- 断裂第三个 C—H 键的键能(离解能)为 $443\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- 断裂第四个 C—H 键的键能(离解能)为 $340\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

因此,这里的 C—H 键的键能 $415\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,实际上是上述 4 个 C—H 键的离解能的平均值。

键能是化学键强度的主要标志之一,它在一定程度上反映了键的稳定性,相同类型的键中,键能愈大,键愈稳定。表 1-2 中列举了一些常见共价键的键能。

(三) 键角

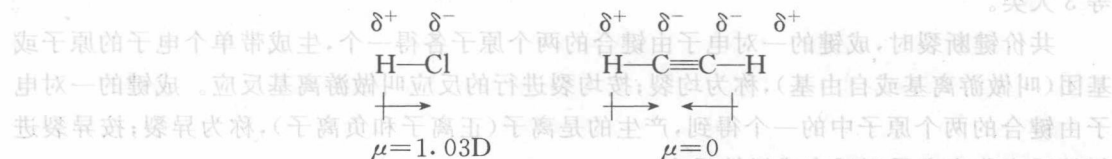
分子中某一个原子与另外两个原子形成的两个共价键在空间所夹的角度叫做键角。键长与键角决定着分子的立体形状。在不同化合物中,由相同原子形成的键角不一定完全相同,这是由于分子中各原子或基团相互影响的结果。如



(四) 键的极性与极化

在对称共价键中,如乙烷中的 C—C 键,电子云在两个原子间对称分布,正电荷中心与负电荷中心相叠合,因此这种键没有极性。在非对称共价键中,如氯乙烷的 C—Cl 键,由于元素电负性不同,在电负性大的原子一端带部分负电荷,在电负性较小的一端带部分正电荷,也就是在键的两端出现了电的正极和负极,形成了偶极。这种键具有极性。键的极性大小常用偶极矩(也称键矩)表示。

偶极矩(μ)等于电荷(q)与正负电荷中心距离(d)的乘积,即 $\mu=qd$ 。偶极矩的单位是德拜(Debye),用 D 表示。现已改用库仑·米($\text{C}\cdot\text{m}$)表示, $1\text{D}=3.336\times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$ 。偶极矩是有方向性的,用 $\rightarrow$ 表示,箭头所示方向是从正电荷到负电荷的方向。如



键的偶极矩越大,表示键的极性越大。对于双原子分子来说,分子的极性也大。对于多原子分子,分子的偶极矩是各键偶极矩的向量和。例如,C—Cl 键的偶极矩为 2.3 D,而四氯化碳分子的正电荷中心与负电荷中心相叠合,偶极矩为零,所以是非极性分子。而二氯甲烷

分子正负电荷的中心不能相叠合,具有偶极,所以是极性分子。如图 1-2 所示。

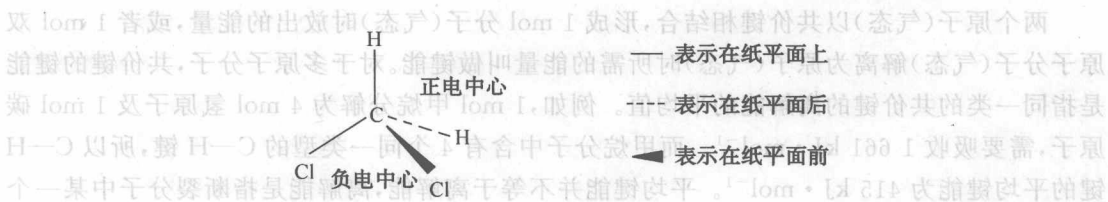


图 1-2 二氯甲烷的偶极

不论是非极性分子还是极性分子,当它们处于外界电场中(如溶剂、试剂、极性容器等)时,由于电场的影响,分子中正负电荷中心将发生移动,偶极矩发生变化,即相连两原子间电子云密度发生重新分布,键的极性发生了改变,这种在外界电场影响下发生键的极性改变的现象,称为键的极化。键的极性与键的极化不同,键的极性,决定于两个成键原子的电负性,所以是永久的现象,而键的极化是受外界电场影响而产生的暂时现象,外界电场消失,键的极化也消失。键的极化是由于外界电场影响下电子云移动的结果,当原子核对最外层电子云吸引能力愈强时,键的极化越困难。反之,则键的极化越容易。极化的难易程度,一般称为极化度。在同一族中,原子半径越大,最外层电子云受原子核的束缚力越小,极化度越大。所以 C-X 键的极化度大小顺序为: C-I>C-Br>C-Cl>C-F,而 C-X 键的极性大小顺序为: C-F>C-Cl>C-Br>C-I。表 1-3 列出了一些共价键的偶极矩。

表 1-3 一些共价键的偶极矩(D, $3.336 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$)

键	偶 极 矩	键	偶 极 矩
C-H	0.4	H-I	0.38
H-N	1.31	C-N	1.15
H-O	1.50	C-O	1.5
H-S	0.68	C-Cl	2.3
H-Cl	1.03	C-Br	2.2
H-Br	0.78	C-I	2.0

七、有机化学反应的基本类型与反应中间体

有机反应进行的全过程叫做反应历程或反应机理。它涉及电子结构、立体化学和反应动力学。实际上,电子结构、立体化学和反应机理构成了近代有机化学的理论体系。本书根据医学生的实际需要,讲述最基本的概念。

任何有机化学反应大都是共价键的断裂与形成这一基本矛盾的对立和统一。根据共价键的断裂和形成的方式不同,可把有机反应机理分为:游离基反应、离子型反应和协同反应等 3 大类。

共价键断裂时,成键的一对电子由键合的两个原子各得一个,生成带单个电子的原子或基团(叫做游离基或自由基),称为均裂;按均裂进行的反应叫做游离基反应。成键的一对电子由键合的两个原子中的一个得到,产生的是离子(正离子和负离子),称为异裂;按异裂进行的反应称为离子型反应或极性反应。

现以 $\text{C}:\text{A}$ 代表分子来说明共价键断裂的两种方式



断裂的方式主要取决于反应物的分子结构和反应条件。若键合的两个原子的电负性相等或相差很小,在光照(紫外光)、高温、催化剂(如过氧化物)、气相反应、非极性溶剂等条件下,有利于均裂。若键合的两个原子电负性相差较大,在酸、碱或极性物质的作用下进行反应,则有利于异裂。

近年来,发现某些有机反应不受溶剂极性 or 酸碱催化剂的影响,似乎表明共价键的断裂和生成是同时发生的,电子(通常是6个电子)在一个环上转移,没有反应中间体,所以既不是离子型反应也不是游离基反应,称为协同反应。

共价键断裂后生成的碳正离子、碳负离子和碳游离基等都非常活泼,不稳定,它们的平均寿命大多很短促,只能作为反应的中间体。这些活泼的中间体是由反应物形成的化学实体,它们继续作用就可以形成反应产物。

碳正离子外层只有6个电子,它是一个具有正电荷的3价碳原子,以 sp^2 杂化轨道与其他3个原子或原子团结合,形成平面构型。一般简单的烷基碳正离子均为此种构型(图1-3)。

碳负离子是一个具有未共享电子对的3价碳原子,简单的碳负离子以 sp^3 杂化轨道与3个原子或原子团相结合,其几何构型为角锥形(图1-4);有时也以 sp^2 杂化轨道出现。

游离基具有未配对电子的性质,最简单的如甲基游离基,碳原子外层有七个电子,它以 sp^2 杂化轨道与其他3个氢原子形成3个共价键,这3个键在同一平面上, p 轨道垂直于该平面,有一个未成键的单个电子占据 p 轨道(图1-5)。

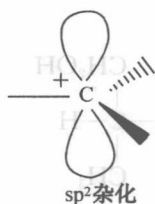


图1-3 碳正离子的构型



图1-4 碳负离子的构型

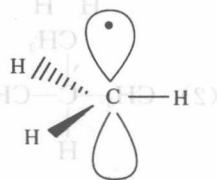


图1-5 甲基游离基的构型

缺电子的碳正离子在反应时需与能供给电子(富有电子)的试剂作用。如 H_2O 、 ROH 、 OH^- 、 RO^- 、 Br^- 、 NH_3 、 RNH_2 、 CN^- 等,这些能供给电子的试剂称亲核试剂。由亲核试剂的进攻而引起的反应称为亲核反应。