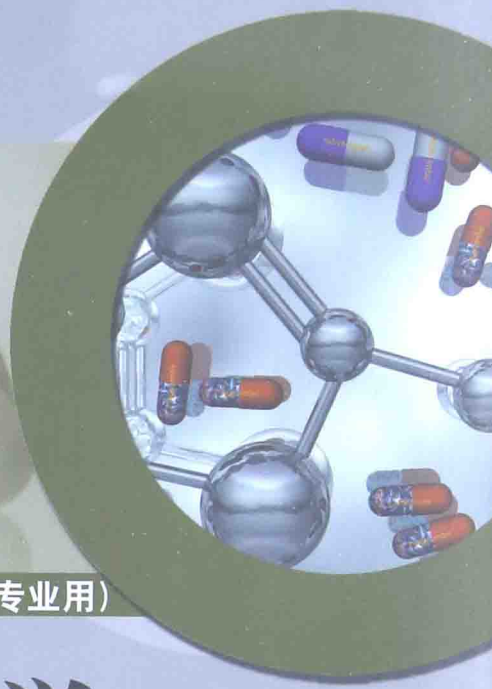


高等学校教材



(供临床、口腔、麻醉、护理等医学类专业用)

有机化学

■ 主 编 吴秋业

高等教育出版社

高等学校教材

有机化学

Youji Huaxue

(供临床、口腔、麻醉、护理等医学类专业用)

主 编 吴秋业

编 者 (按照姓氏字母顺序排列)

陈大茴 陈风雷 胡宏岗 季卫刚

蒋华江 吕 伟 王希军 王学东

张 建 赵华文 赵庆杰 邹 燕

高等教育出版社·北京

内容提要

本书由第二军医大学、第三军医大学、天津医科大学、温州医科大学、潍坊医学院、成都医学院、山西医科大学、台州学院、白求恩医务士官学校等多所高等医学院校合编。在编写时尤其注意介绍与临床医学及军事医学相关的化合物的性质和用途。

全书分为绪论，烷烃和环烷烃，烯烃和炔烃，立体化学，芳烃，卤代烃，醇、酚、醚，醛、酮、醌，羧酸、羧酸衍生物和取代羧酸，有机含氮化合物，杂环化合物和生物碱，糖类，脂类、萜类和甾族化合物，氨基酸、多肽、蛋白质和核酸，共十四章。每章附有习题，书后附有中英文索引。

本书可作为高等医学院校临床、口腔、麻醉、护理等本科专业的基础课教材，也可供相关专业技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学 / 吴秋业主编. -- 北京 : 高等教育出版社, 2015.3
供临床、口腔、麻醉、护理等医学类专业用
ISBN 978-7-04-041916-0

I. ①有… II. ①吴… III. ①有机化学—医学院校—教材 IV. ①O62

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第024315号

策划编辑	周岳峰	责任编辑	沈晚晴	封面设计	于文燕	版式设计	马敬茹
插图绘制	杜晓丹	责任校对	胡美萍	责任印制	赵义民		

出版发行	高等教育出版社	咨询电话	400-810-0598
社 址	北京市西城区德外大街4号	网 址	http://www.hep.edu.cn
邮政编码	100120		http://www.hep.com.cn
印 刷	北京机工印刷厂	网上订购	http://www.landaco.com
开 本	787mm×1092mm 1/16		http://www.landaco.com.cn
印 张	18.75	版 次	2015年3月第1版
字 数	450千字	印 次	2015年3月第1次印刷
购书热线	010-58581118	定 价	25.70元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 41916-00

前 言

本书是根据高等医学院校临床、口腔、麻醉、护理等本科专业的培养目标,并结合多所医学院校骨干教师多年有机化学教学实践,在四所军医大学编写的《有机化学》的基础上编写而成的。本书的编写广泛倾听了师生的意见和建议,同时参考了部分国内外近年出版的部分医学院校有机化学教材。

本书在编写过程中,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,更注重对相关学科问题分步解析,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,因此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,也适当介绍学科新成果。本书各章之后均附有习题,供学生预习或复习之用。另外,本书还有配套的辅导教材《有机化学学习指导》和教学课件,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。

本书是由第三军医大学赵华文、季卫刚编写第四章、第十四章和第五章;天津医科大学吕伟编写第六章;白求恩医务士官学校王希军编写第七章;温州医科大学陈大茴编写第十二章;潍坊医学院王学东编写第八章;成都医学院陈风雷编写第九章;山西医科大学张建编写第十章;台州学院蒋华江编写第三章;第二军医大学吴秋业、邹燕、赵庆杰、胡宏岗分别编写第一章、第二章、第十一章、第十三章。

在本教材的编写过程中,得到了南方医科大学(原第一军医大学)游文玮、第三军医大学李怀德、第四军医大学张生勇教授、第二军医大学李鸿勋教授和周庭森教授的指导和帮助,在此一并表示感谢。

限于我们的水平和时间仓促,书中难免有不妥之处,敬请使用本书的广大师生和读者批评指正。

编 者
2014 年 9 月

目 录

第一章 绪论	1	五、环烷烃的性质	34
第一节 有机化合物和有机化学	1	习题	36
第二节 有机化合物的结构	3	第三章 烯烃和炔烃	38
一、凯库勒结构式理论	3	第一节 烯烃	38
二、经典共价键理论	4	一、烯烃的结构	38
三、现代共价键理论	4	二、烯烃的命名和异构现象	39
四、共价键的性质	7	三、烯烃的物理性质	42
五、分子间作用力	9	四、烯烃的化学性质	43
六、共价键的断裂方式	10	五、共轭烯烃	49
第三节 有机化合物的分类和 构造式的表示	11	六、诱导效应和共轭效应	50
一、根据官能团分类	11	第二节 炔烃	53
二、根据碳架分类	12	一、炔烃的结构和命名	53
三、有机化合物构造式的表示法	12	二、炔烃的物理性质	54
第四节 有机化合物的结构确证	13	三、炔烃的化学性质	54
一、分离提纯	13	习题	56
二、元素定性和定量分析	13	第四章 立体化学基础	58
三、实验式和分子式的确定	14	第一节 同分异构现象的分类	58
四、有机化合物的结构测定	14	一、构造异构	58
第五节 有机酸碱的概念	14	二、立体异构	59
一、布朗斯特酸碱理论	15	第二节 手性分子与对映异构体	59
二、路易斯酸碱理论	15	一、手性及对映异构体	59
习题	17	二、分子的对称性和不对称碳原子	60
第二章 烷烃和环烷烃	18	第三节 对映异构体的表示方法和 构型标记	61
第一节 烷烃	18	一、费歇尔投影式	61
一、烷烃的结构	18	二、对映异构体的构型标记	62
二、烷烃的异构和命名	19	第四节 对映异构体的光学性质	65
三、烷烃的物理性质	25	一、平面偏振光	65
四、烷烃的化学性质	27	二、旋光性和比旋光度	65
第二节 环烷烃	28	第五节 含一个手性碳原子的分子	66
一、环烷烃的分类和命名	29	第六节 含多个手性碳原子的分子	67
二、环烷烃的结构和稳定性	30	一、含 2 个不相同的手性碳原子的分子	67
三、环烷烃的构象	30	二、含 2 个相同手性碳原子的分子	68
四、十氢萘的构型和构象	33	三、含 n 个手性碳原子的分子	69

四、不含手性碳原子的手性分子	69	一、双分子消除反应(E2)	106
五、环状化合物的旋光异构	70	二、单分子消除反应(E1)	107
第七节 手性有机化合物的制备	71	三、消除反应与取代反应的竞争	108
一、外消旋体的拆分	71	第五节 重要的卤代烃	108
二、不对称合成	72	一、三氯甲烷	108
第八节 立体异构的重要性	72	二、氯乙烷	108
习题	73	三、二氟二氯甲烷	108
第五章 芳香烃	75	四、氟烷	109
第一节 苯及其同系物	76	五、四氟乙烯	109
一、苯的结构	76	六、氟尿嘧啶	109
二、苯同系物的异构现象和命名	77	七、氟康唑	109
三、苯及其同系物的性质	78	习题	109
四、苯环上亲电取代反应的定位规律	84	第七章 醇、酚、醚	112
五、苯及其主要同系物	87	第一节 醇	112
第二节 多环芳香烃	88	一、醇的分类和命名	112
一、萘	88	二、醇的物理性质	114
二、蒽和菲	89	三、醇的化学性质	115
三、致癌芳香烃	90	四、重要的醇	122
第三节 非苯芳香烃和休克尔规则	91	第二节 酚	123
一、环丙烯基正离子	91	一、酚的分类和命名	124
二、1,3-环戊二烯基负离子	91	二、酚的物理性质	124
三、1,3,5-环庚三烯基正离子	91	三、酚的化学性质	125
四、环丁烯基二价正离子及1,3,5,7-环辛		四、重要的酚	128
四烯基二价负离子	92	第三节 醚	129
五、莨	92	一、醚的结构、分类和命名	129
六、轮烯	92	二、醚的物理性质	130
习题	93	三、醚的化学性质	130
第六章 卤代烃	96	四、1,2-环氧化物	131
第一节 卤代烃的分类和命名	96	五、冠醚	132
一、分类	96	第四节 含硫有机化合物	132
二、命名	97	一、硫醇	133
第二节 卤代烃的性质	98	二、硫醚	135
一、卤代烃的物理性质	98	三、磺酸及其衍生物	137
二、卤代烃的化学性质	99	习题	139
第三节 亲核取代反应历程	103	第八章 醛、酮、醌	141
一、双分子亲核取代历程(S_N2)	103	第一节 醛和酮	141
二、单分子亲核取代历程(S_N1)	104	一、醛和酮的结构和分类	141
三、卤代烃的类型与卤原子的种类对		二、醛和酮的命名	142
反应活性的影响	105	三、醛和酮的物理性质	143
第四节 β -消除反应历程	106	四、醛和酮的化学性质	144
		五、重要的醛和酮	155

第二节 醌	156	二、杂环化合物的结构	215
一、醌的命名	157	三、吡咯和吡啶的性质	215
二、醌的结构	157	四、重要的含氮杂环化合物及其衍生物	218
三、醌的性质	157	第二节 生物碱	220
习题	158	一、生物碱的概念	220
第九章 羧酸、羧酸衍生物及取代羧酸	162	二、生物碱的分类和命名	220
第一节 羧酸	162	三、生物碱的一般性质	220
一、羧酸的结构和分类	162	四、常见的生物碱	221
二、羧酸的命名	163	习题	223
三、羧酸的物理性质	164	第十二章 糖类	225
四、羧酸的结构	165	第一节 单糖	226
五、羧酸的化学性质	166	一、单糖的开链结构及构型	226
六、重要的羧酸	173	二、单糖的环状结构和变旋光现象	228
第二节 羧酸衍生物	175	三、葡萄糖的优势构象	231
一、羧酸衍生物的命名	175	四、果糖	231
二、羧酸衍生物的物理性质	176	五、单糖的物理性质	232
三、羧酸衍生物的化学性质	176	六、单糖的化学性质	232
四、重要的羧酸衍生物	180	第二节 低聚糖和多糖	237
第三节 取代羧酸	180	一、双糖	237
一、羟基酸	181	二、环糊精	239
二、氧代酸	187	三、多糖	240
习题	191	第三节 糖蛋白和血型	243
第十章 含氮有机化合物	194	一、糖蛋白	243
第一节 胺	194	二、糖与血型物质	243
一、胺的结构、分类和命名	194	习题	244
二、胺的制备	196	第十三章 脂类、萜类和甾族化合物	246
三、胺的物理性质	196	第一节 油脂和蜡	246
四、胺的化学性质	197	一、油脂	246
五、重要的胺及其衍生物	201	二、蜡	250
第二节 重氮化合物和偶氮化合物	202	第二节 磷脂	250
一、重氮化合物和偶氮化合物的结构	202	一、卵磷脂	250
二、重氮盐的化学性质	203	二、脑磷脂	252
第三节 酰胺	204	三、(神经)鞘磷脂	252
一、酰胺的结构和命名	204	四、糖脂	253
二、酰胺的性质	205	第三节 萜类化合物	253
三、重要的酰胺及其衍生物	207	第四节 甾族化合物	255
习题	208	一、甾族化合物的结构和命名	255
第十一章 杂环化合物和生物碱	210	二、重要的甾族化合物	258
第一节 杂环化合物	210	习题	261
一、杂环化合物的分类和命名	211	第十四章 氨基酸、多肽、蛋白质和核酸	263

第一节 氨基酸	263	第三节 核酸	274
一、氨基酸结构、分类和命名	263	一、核酸的组成	275
二、氨基酸的物理性质	266	二、核酸的分类和结构	277
三、氨基酸的化学性质	266	三、核酸的性质	280
第二节 多肽和蛋白质	269	四、三磷酸腺苷(ATP)	281
一、多肽的结构和命名	269	习题	281
二、蛋白质	270	中英文索引	284

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、再认识和逐渐由浅入深,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世纪末人们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(Wöhler F)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。人工合成尿素的反应式如下:



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方法用于研究核酸、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,只是习惯性地继续使用。有机化合物的现代定义应是除一氧化碳、二氧化碳、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。相对分子质量可以从几十、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,很少超过400℃。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,速率较慢,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、

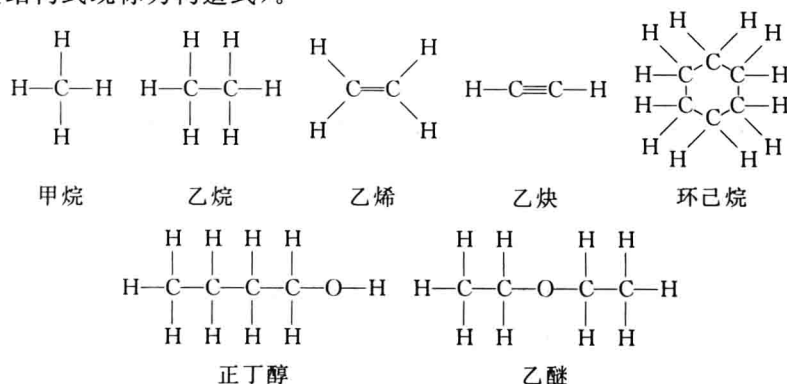
蛋白质、多糖、激素、维生素和脂肪等；机体的生命过程，正是这些生物分子遵循有机化学的反应规律相互作用的结果，如酶与底物的结合、核酸的合成与功能、糖蛋白和糖脂等在细胞识别信息传递中的作用机制。因此只有掌握了有机化合物的结构与性质的关系，才能认识蛋白质、核酸和多糖等生命物质的结构和功能，为今后解释和探索生命的奥秘奠定基础。

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有机化合物的结构，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(Kekulé A)和古柏尔(Couper A)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、双键和三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 $C_4H_{10}O$ 有两个同分异构体，丁醇和乙醚，两者分子式相同，但是两个不同的化合物，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，称为凯库勒结构式(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。荷兰化学家范特霍夫(van't Hoff J H)和法国化学家贝尔(Le Bel J A)根据这些有关立体化学的初步认识和某些化合物的

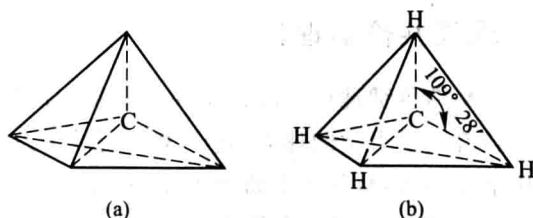
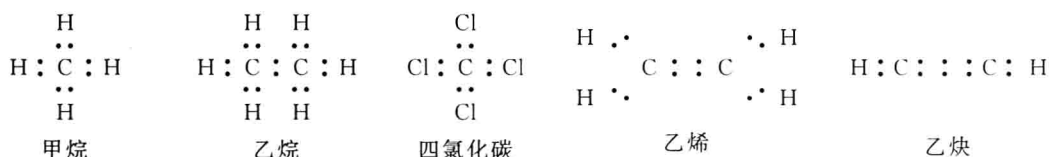


图 1-1 碳原子的四面体结构(a)和
甲烷分子的立体结构(b)

旋光性提出了饱和碳原子的四面体结构[图 1-1(a)]。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 1-1(b)]。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

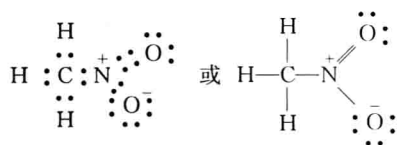
1916 年柯塞尔(Kossel W)和路易斯(Lewis G N)提出了离子键和共价键的概念。离子键(ionic bond)是通过原子间电子转移产生正、负离子,两者相互吸引所形成的化学键,无机化合物分子大多是离子键结合。而共价键(covalent bond)是成键的 2 个原子各提供 1 个电子,通过共用一对电子相互结合的化学键,有机化合物分子主要是以共价键结合。离子键和共价键的本质都是通过电子转移或共用电子对的方式达到稳定的惰性元素的电子构型,即最外层 8 个电子或 2 个电子。如甲烷、乙烷和四氯化碳等分子中,两原子间都是共用 1 对电子形成的单键;乙烯和乙炔分子中 2 个碳原子分别是共用 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。



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 HNO_3 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想化学键问题,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。电子云是电子在核外出现的概率密度的形象化描述,离核越近,电子密度越大。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,称为最大重叠原理。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。

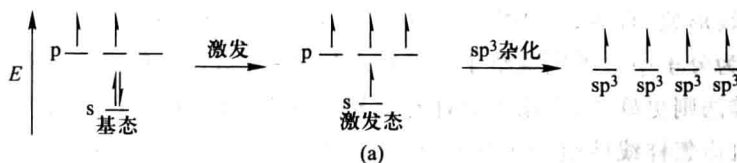
π 键:2个成键原子相互平行的p轨道从侧面重叠形成的键称为 π 键。其电子云分布于键轴参考平面(节面)的上、下方,节面电子密度几乎为零。 π 键没有轴对称性,成键原子旋转时 π 键断裂,所有 π 键不能自由旋转。 π 键的电子云不是集中于2个成键原子核之间,受核约束力小,易受外界影响而极化,所以 π 键的反应活性高于 σ 键。

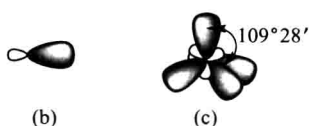
(三) 杂化轨道理论

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(Pauling L)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,称为杂化轨道。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

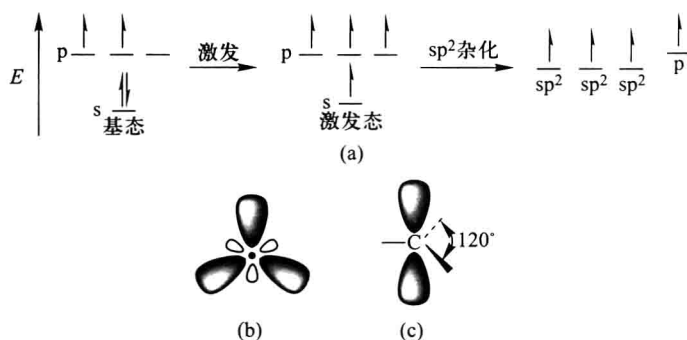
碳原子在成键过程中把1个2s电子激发到 $2p_z$ 空轨道,组成 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$,然后1个2s轨道和3个2p轨道进行线性组合,得到4个能量相同的 sp^3 杂化轨道[图1-2(a)],其形状为一头大、一头小的类葫芦形[图1-2(b)],轨道轴之间的夹角为 $109^\circ 28'$ [图1-2(c)]。甲烷分子是由碳的 sp^3 杂化轨道和氢的1s轨道沿着轴向重叠形成的,这种方式形成的键就是 σ 键,4个C—H键完全相同,相互间的夹角为 $109^\circ 28'$,整个分子呈四面体形。



图 1-2 碳原子的 sp^3 杂化(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

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)。

图 1-3 碳原子的 sp^2 杂化(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

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, 整个分子中所有原子在同一平面上。

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, 整个分子呈直线形。

(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, 因而有不完善之处, 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。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。

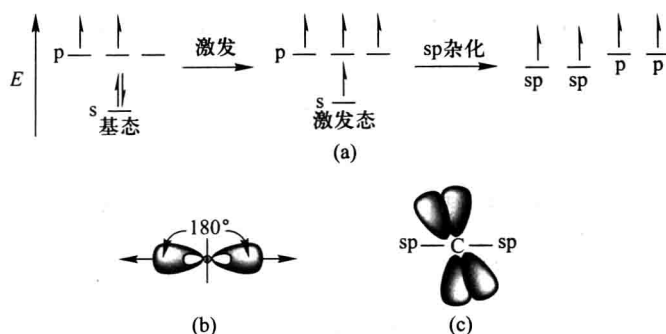


图 1-4 碳原子的 sp 杂化

(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

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 $109^\circ 28'$ 、 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(球棍模型)和斯陶特(Stuart)模型(比例模型),如图 1-5(a)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 1-5(c)。

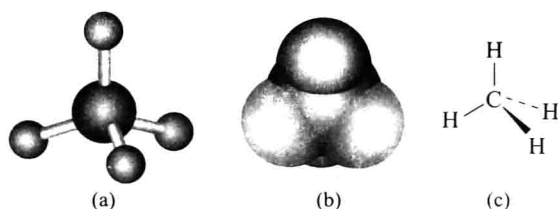
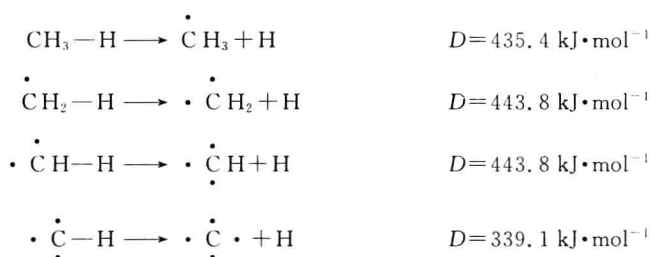


图 1-5 表示甲烷立体结构的模型和楔线式

(a) 凯库勒模型; (b) 斯陶特模型; (c) 楔线式

(三) 键能(解离能和平均键能)

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),又称为解离能(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)解离成氢原子时吸收 $436.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 能量,此为 $\text{H}-\text{H}$ 键能,也称为 $\text{H}-\text{H}$ 键解离能。在多原子分子中,即使相同的键,其解离能也不相同,一般将各键解离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 $\text{C}-\text{H}$ 键的各解离能为



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 $(1662.1/4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 415.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(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,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;另一端原子电子密度较小,带有部分正电荷性质,用 δ^+ 表示,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

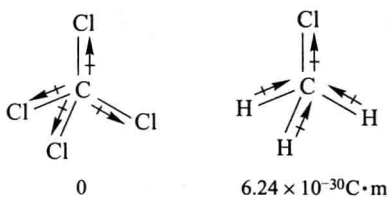
为米, m) 和正电荷或负电荷中心上的电荷量 Q (单位为库仑, C) 的乘积: $\mu = Q \cdot d$, 单位为 $C \cdot m$ (也可用 D 或 Debye 表示, $1 D = 3.336 \times 10^{-30} C \cdot m$)。常见共价键的偶极矩列入表 1-2 中。偶极矩是向量, 用以下符号表示, 箭头表示指向键的负电荷端:



表 1-2 常见共价键的偶极矩

共价键	$\mu / (10^{-30} C \cdot m)$	共价键	$\mu / (10^{-30} C \cdot m)$	共价键	$\mu / (10^{-30} C \cdot m)$
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 $6.24 \times 10^{-30} C \cdot m$ 。



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 $C-I > C-Br > C-Cl > C-F$ 。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