

— 高等院校试用教材 —

有机化学

冀政勤 毛翰梅 主编

中国环境科学出版社

高等院校试用教材

有机化学

冀政勤 毛翰梅 主编

江苏工业学院图书馆
藏书章

中国环境科学出版社

·北京·

(京)新登字 089 号

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学/冀政勤, 毛翰梅编. —北京: 中国环境科学出版社, 1995
高等院校试用教材

ISBN 7—80093—768—2

I. 有… II. ①冀… ②毛… III. 有机化学—高等学校—教材 IV. O. 62
中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 05190 号

高等院校试用教材

有 机 化 学

冀政勤 毛翰梅 主编

责任编辑 张于嫣

中国环境科学出版社出版

(100062 北京崇文区北岗子街 8 号)

北京密云县印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经售

*

1995 年 9 月 第 一 版 开本 787×1092 1/16

1995 年 9 月 第一次印刷 印张 23 图 250

印数 1-1500 册 字数 530 千字

ISBN 7-80093-768-2/G·450

定 价: 23.80 元

前 言

有机化学是高等院校生物学科类各专业的一门主要基础课。近年来,由于分子生物学的迅速发展,对有机化学提出了更高的要求,因此仅仅掌握官能团的性质显然已不能适应生物科学发展的需要,必须对反应机理、酸碱理论以及立体化学等内容有较深入的了解。根据国内外有机化学变革的趋势,结合我们多年的教学经验与体会,参照大专院校有机化学课程的基本要求,仍采用熟悉的官能团系统,建立结构、性质、典型反应机理为主线的有机化学理论体系。其基本内涵是:

1. 以价键理论为基础,抓住有机化学反应的实质,从电子运动行为研究共价键的形成和断裂,并以共价键的特性和属性去阐述各类有机物的结构和性质的辩证关系。

2. 应用电子效应和分子间力理论解释分子内部和分子间的相互影响,以及在理化性质上的表现。

3. 应用酸碱理论分析反应原理。

4. 加强了构型、构象等立体化学内容,并提前安排,以利学生尽早地建立有机物三维空间结构和二维的表示方法,以便深入研究有机物的结构、性质和反应机理。

5. 为了结合生物学科类各专业的特点,对碳水化合物、脂类、蛋白质和核酸四大天然有机物作了较多的论述。

本教材尽力压缩纪实材料,加强基本理论,反映最新科学成就。又着重于基本知识、基本概念的阐述,既体现了本学科的系统性、先进性和针对性,也体现了有机化学真正从经验科学走向了理论科学。为具备扩大和深化本学科的自学能力和开拓新的知识领域奠定了必要的基础。

有机合成是有机化学中极为重要的组成部分,但由于非化工专业特点和学时局限,书中涉及不多,可通过有机物间的相互转化和习题,合成一些简单有机物加以弥补。

本教材的系统命名法是根据1980年中国化学会制定的有机化合物命名原则而命名。对教材中涉及的有关计量单位,一律按法定计量单位表示。

过去有机化学曾把结构作为构造的同义词使用,我们按照 IUPAC 的建议,结构应包括构造、构型和构象,结构一词只在涵义较为广泛深入的情况下使用。

本书除适用于农林高等专科院校农、林、牧、医、饲料、食品工程等专业使用外,还可供其它大专院校有关专业及电大、函授教学使用,也可供中学教师参考或具有高中以上文化程度的青年自学用书。为便于自学,每章后均附有高度概括的内容提要 and 筛选的习题,以利复习巩固。本书可按60学时左右安排理论教学,对所编纪实性材料,可供学生自学和参考。

我们力图编写出一本具有一定特色的适合大专院校使用的有机化学教材,但限于水平,书中定有不少错漏和不妥之处,敬请读者批评指正。

编 者 1994 年 仲冬

目 录

第一章 绪 论	(1)
一、有机化合物和有机化学.....	(1)
二、有机结构理论.....	(2)
三、共价键的本质.....	(3)
四、有机化学反应中共价键的断裂方式.....	(6)
五、共价键的属性.....	(7)
六、有机化合物的特点.....	(11)
七、研究有机化合物的一般方法.....	(12)
八、有机化学中的酸碱理论.....	(13)
九、有机化学中的氧化-还原反应	(16)
十、有机化合物的分类.....	(17)
内容提要.....	(19)
习 题.....	(19)
第二章 饱和脂肪烃 (烷烃)	(21)
一、烷烃的结构.....	(21)
二、烷烃的同系列和同分异构现象.....	(25)
三、烷烃的命名.....	(28)
四、烷烃的构象.....	(30)
五、烷烃的物理性质.....	(33)
六、烷烃的化学性质.....	(36)
七、自然界的烷烃.....	(40)
内容提要.....	(40)
习 题.....	(41)
第三章 不饱和脂肪烃	(43)
第一节 烯 烃.....	(43)
一、烯烃的结构.....	(43)
二、烯烃的同分异构现象和命名.....	(44)
三、烯烃的物理性质.....	(47)
四、烯烃的化学性质.....	(48)
第二节 炔 烃.....	(55)
一、炔烃的结构.....	(55)

二、炔烃的同分异构现象和命名	(56)
三、炔烃的物理性质	(57)
四、炔烃的化学性质	(57)
第三节 二烯烃	(60)
一、共轭二烯烃的结构	(60)
二、共轭体系的类型	(62)
三、共轭效应	(64)
四、共轭二烯烃的化学性质	(64)
内容提要	(66)
习 题	(67)
第四章 环 烃	(71)
第一节 脂环烃	(71)
一、脂环烃的分类和命名	(71)
二、脂环烃的性质	(74)
三、环烷烃的结构	(75)
第二节 芳香烃	(78)
一、芳香烃的分类和命名	(78)
二、单环芳烃	(80)
三、稠环芳烃	(94)
内容提要	(98)
习 题	(99)
第五章 立体化学	(102)
一、物质的旋光性和比旋光度	(102)
二、分子的手性与旋光活性	(104)
三、含一个手性碳原子的化合物	(107)
四、构型的表示方法	(108)
五、构型的标记	(110)
六、含两个手性碳原子的化合物	(112)
七、环状化合物的对映异构	(115)
八、不含手性碳原子的旋光异构	(115)
九、外消旋体的拆分	(116)
十、化学反应中的立体化学	(117)
内容提要	(122)
习 题	(122)
第六章 卤代烃	(125)
一、卤代烃的分类和命名	(125)

二、卤代烃的性质·····	(126)
三、不同类型卤代烃的活性·····	(130)
四、亲核取代反应历程与消除反应历程·····	(131)
五、亲核取代反应的立体化学·····	(135)
六、消除反应的立体化学·····	(136)
七、多卤代烃的性质·····	(137)
八、重要代表物·····	(137)
内容提要·····	(138)
习 题·····	(139)
第七章 醇、酚、醚·····	(142)
第一节 醇·····	(142)
一、醇的结构·····	(142)
二、醇的分类和命名·····	(143)
三、醇的性质·····	(144)
四、重要代表物·····	(151)
第二节 酚·····	(152)
一、酚的命名·····	(152)
二、酚的性质·····	(154)
三、重要代表物·····	(156)
第三节 醚·····	(157)
一、醚的分类、命名和同分异构现象·····	(157)
二、醚的性质·····	(158)
三、环醚·····	(160)
第四节 硫醇和硫醚·····	(162)
一、硫醇和硫醚的命名·····	(162)
二、硫醇和硫醚的性质·····	(162)
三、硫醇和硫醚的制备·····	(164)
内容提要·····	(164)
习 题·····	(166)
第八章 醛、酮、醌·····	(168)
第一节 醛和酮·····	(168)
一、羰基的结构·····	(168)
二、醛、酮的分类和命名·····	(168)
三、醛、酮的性质·····	(170)
四、重要代表物·····	(181)
第二节 醌·····	(182)
一、醌类的构造和命名·····	(182)

二、醌类的性质·····	(183)
三、天然界的醌类化合物·····	(184)
内容提要·····	(185)
习 题·····	(185)
第九章 羧酸及其衍生物·····	(187)
第一节 羧酸·····	(187)
一、羧酸的结构·····	(187)
二、羧酸的分类和命名·····	(187)
三、羧酸的性质·····	(188)
四、羧酸的结构对酸性的影响·····	(195)
第二节 羧酸的衍生物·····	(198)
一、命名·····	(198)
二、羧酸衍生物的性质·····	(199)
第三节 碳酸的衍生物·····	(202)
一、光气·····	(202)
二、氨基甲酸酯·····	(203)
三、尿素·····	(203)
第四节 磺酸·····	(205)
一、物理性质·····	(205)
二、化学性质·····	(205)
三、对氨基苯磺酰胺及磺胺类药物·····	(205)
内容提要·····	(206)
习 题·····	(207)
第十章 取代酸·····	(210)
第一节 羟基酸·····	(210)
一、命名·····	(210)
二、羟基酸的性质·····	(211)
三、自然界中重要的羟基酸·····	(213)
第二节 羧基酸·····	(216)
一、羧基酸的分类·····	(216)
二、羧基酸的命名·····	(216)
三、酮酸的特性·····	(216)
四、乙酰乙酸乙酯·····	(217)
内容提要·····	(221)
习 题·····	(222)
第十一章 含氮和含磷有机化合物·····	(224)

第一节 胺	(224)
一、胺的分类和命名	(224)
二、胺的结构	(225)
三、胺的性质	(226)
第二节 重氮和偶氮化合物	(230)
一、芳香族重氮盐的制备	(231)
二、芳香族重氮盐的性质	(231)
三、偶氮化合物和偶氮染料	(233)
四、几种偶氮染料和指示剂	(234)
第三节 含磷有机化合物	(235)
一、有机磷化合物的主要类型	(235)
二、有机磷杀虫剂	(237)
内容提要	(239)
习 题	(240)
第十二章 杂环化合物和生物碱	(242)
第一节 杂环化合物	(242)
一、杂环的分类和命名	(242)
二、杂环的结构	(245)
三、杂环的化学性质	(247)
四、重要杂环化合物及其衍生物	(251)
第二节 生物碱	(259)
一、生物碱概述	(259)
二、生物碱的一般性质	(259)
三、生物碱的提取方法	(259)
四、重要的生物碱	(260)
内容提要	(264)
习 题	(264)
第十三章 脂类化合物	(267)
第一节 油脂	(267)
一、油脂的组成和结构	(267)
二、油脂的物理性质	(270)
三、油脂的化学性质	(271)
四、肥皂的组成及乳化作用	(275)
五、合成表面活性剂举例	(276)
第二节 磷脂	(277)
一、卵磷脂	(278)
二、脑磷脂	(278)

第三节 蜡·····	(279)
第四节 萜类化合物·····	(279)
一、单萜·····	(280)
二、倍半萜·····	(282)
三、二萜·····	(283)
四、三萜·····	(284)
五、四萜·····	(284)
第五节 甾体化合物·····	(286)
一、甾体化合物的基本结构·····	(286)
二、甾体化合物的立体异构·····	(286)
三、几类重要甾体化合物·····	(287)
内容提要·····	(289)
习 题·····	(290)
第十四章 碳水化合物·····	(292)
第一节 单糖·····	(292)
一、单糖的构型·····	(292)
二、单糖的环状结构·····	(295)
三、哈沃斯(Haworth)透视式和环的翻转·····	(299)
四、单糖的构象·····	(300)
五、单糖的性质·····	(300)
六、糖苷·····	(307)
七、重要的单糖及其衍生物·····	(308)
第二节 二糖·····	(309)
一、还原性二糖·····	(310)
二、非还原性二糖·····	(312)
第三节 多糖·····	(314)
内容提要·····	(317)
习 题·····	(318)
第十五章 蛋白质和核酸·····	(321)
第一节 α -氨基酸·····	(321)
一、 α -氨基酸的结构、分类和命名·····	(322)
二、 α -氨基酸的构型·····	(325)
三、 α -氨基酸的性质·····	(326)
第二节 蛋白质·····	(331)
一、蛋白质的结构·····	(331)
二、蛋白质的性质·····	(338)
三、蛋白质的分类·····	(342)

第三节 核酸.....	(343)
一、核酸的水解产物.....	(343)
二、构成核酸的基本单位——单核苷酸.....	(343)
三、核酸的一级结构.....	(346)
四、核酸的空间结构.....	(348)
内容提要.....	(350)
习 题.....	(350)

第一章 绪 论

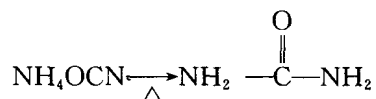
一、有机化合物和有机化学

有机化学是研究有机化合物的组成、结构、性质、合成、应用及其有关问题的学科。

有机化学的研究对象是有机化合物。有机化合物遍布于我们生活的物质世界，与我们人类生活息息相关。早在几千年前，劳动人民在日常生活和生产活动中积累了大量的从动植物中提取和制造的有机物的知识，我国夏禹时便开始酿酒、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世纪许多重要的有机物如吗啡、尿素、甘油、草酸等相继从动植物中提取出来。有机物的大量发现促进了物质的科学分类的发展，当时的科学家按自然来源和性质的不同，把从矿物中得到的物质称为无机物，把从动植物有机体中得到的物质称为有机物。而对有机化合物的研究便形成化学科学的一个分支，瑞典化学家贝齐利乌斯（Berzelius）将化学的这一分支称为有机化学。

由于科学发展时代的局限性，当时还未能从无机物制取有机物，曾错误地认为，有机物是“具有生机的物质”，在实验室里是无法合成的，非借助一种特殊的“生命力”作用才能生成，这就是历史上显赫一时的“生命力”学说，而持这种观点的代表人物中，竟有对化学做过贡献的化学大师贝齐利乌斯，他认为“有机化学是生命力影响下所生成的物质的化学”。“生命力”学说严重地阻碍了有机化学的发展，陷入了不可知论的泥坑。致使人们在相当一个时期内不能揭露有机化合物的本质。

实践是检验真理的唯一标准，1828年，德国化学家乌勒（Wohler），在实验室里加热浓缩无机物氰酸铵水溶液时，得到了尿素。



氰酸铵是典型的无机物，它可由氯化铵和氰酸银反应制得。



尿素的人工合成，震动了整个化学界，它对“生命力”学说是一次沉重的打击，此后科学家们又相继从无机物合成了醋酸、油脂等有机物。实践证明，有机化合物是可以人工合成的，所以“生命力”学说被彻底地否定了。至此，有机化学摆脱了唯心主义枷锁的束缚，人工合成有机物得到迅速发展。正如恩格斯所说：“由于用无机的方法制造出过去一直只能在活的机体中产生的化合物，……把康德还认为是无机界和有机界之间永远不可逾越的鸿沟大部分填起来了。”但是，有机物这个名词仍被沿用，可是它的涵义已发生了根本的变化。

人们通过研究得知，有机物在本质上的特点是它们都含有碳元素，所以葛美林（Gmelin）把有机化学定义为研究含碳化合物的化学，肖莱马（Sehorlemmer）把有机化

学定义为研究碳氢化合物及其衍生物的化学。这两个定义，前者把它定义为研究一种元素化合物的化学，后者把它定义为研究两种元素化合物的化学。

这两个定义虽不完全确切，但从组成上基本概括了有机化合物的特征，因此均能为人们所接受。

随着有机化学的发展，元素有机化学等边缘学科的诞生，有机化合物和无机化合物的界线越来越难划分了。

二、有机结构理论

19 世纪中叶，由于实验资料的大量积累以及制药、染料、炼焦工业的发展，迫切要求对大量实验事实进行理论的归纳，从而开始了结构理论的研究工作，经过德国的凯库列 (Kekule)，英国的古柏尔 (Couper)，俄国的布特列洛夫 (Bytneob) 等人在确立了碳原子是四价的基础上，提出了碳原子可以彼此间或与其他原子按化合价数相连接，并且有一定的结构，建立了经典有机结构理论。

经典有机结构理论的建立明确地肯定了每一种物质分子均具有一定的结构，确定了物质分子内各原子间不仅有一定的排列顺序，而且相互影响，构成了分子的统一体，明确指出了物质的结构和性质的依赖关系，为有机化学系统化、科学化创造了条件，从而促进了有机化学的发展。

1874 年荷兰的范特荷夫 (Vant Hoff) 和法国的列贝尔 (Le Bel) 把旋光异构体的数目和空间结构问题联系起来，分别发表了碳原子正四面体的理论，这个理论把化学结构学说推向立体化学领域，奠定了立体化学的基础。

20 世纪初开始，化学家将物理学中的电子理论引到有机化学中，电子理论解释了化学键的本质，揭示了原子和基团的电子效应 (诱导效应和共轭效应) 对分子活性的影响。空间效应的提出和发展，揭示了取代基通过空间的相互作用，影响有机的反应性能，随后构象分析的发展，使有机结构理论更趋完善。

1926 年以后，开始用量子化学的原理和方法，研究化学键的本质，描述原子和分子结构，解决了经典结构理论所未能解决的问题，把化学结构理论推向一个新阶段。

在此期间，鉴定有机化合物的新方法不断涌现，如气液层析、紫外光谱、核磁共振谱、质谱、同位素技术、激光拉曼光谱等新技术的应用，不仅大大缩短了有机物分析的时间，而且所需样品也极少，这些物理测试手段的应用，使人们对化学结构有了更深入的了解。

合成有机化学也同样获得了惊人的发展，许多结构复杂的化合物如叶绿素、维生素 B₁₂、126 单位的多核苷酸基因片段被一一合成，特别值得提出的是我国科学家于 1965 年在世界上首次用化学方法合成了具有生物活性的蛋白质——结晶牛胰岛素的全合成，1981 年实现了酵母丙氨酸转移核糖核酸的人工全合成，这是世界上第一次成功地合成核糖核酸。具有与天然样品同样的化学结构，并有完全相同的生物活性，是我国在生命科学领域继人工合成牛胰岛素后取得的又一顶重大成就。

有机结构理论的建立和发展指导了有机化学的深入研究以及合成方法的改进，如反应历程的研究，就是深入认识有机反应的本质，使得许多有机反应能从反应历程的角度进行归纳和整理，从而使有机合成沿着合理的途径进行，同时也丰富和发展了有机结构

理论。

三、共价键的本质

从本质上讲，有机化学是研究共价化合物的化学，大多数有机反应都意味着旧的共价键的断裂与新的共价键的形成，为此必须对共价键理论有一概括的了解。

(一) 原子轨道

原子中电子的运动状态叫原子轨道，用波函数 φ 来描述， φ 是电子运动状态的空间坐标函数，确定电子的运动状态，必须在一限定的条件下，求解出的 φ 才是合理的，它是由主量子数 n ，角量子数 l ，磁量子数 m 作为电子运动状态的参数，以自旋量子数 m_s 作为电子自旋运动的参数来确定的，并可形象地画出图形。

电子在空间某点附近一个微小体积 dv 内出现的几率为该点 φ 函数的平方与 dv 的乘积 ($\varphi^2 dv$)，因此 φ^2 的物理意义是：在单位微体积内电子出现的几率，即几率密度。所谓电子云即为电子出现的几率的形象描述。电子云在任意点的密度与 φ^2 成正比。在 φ^2 大的地方，电子云就密， φ^2 小的地方，电子云就稀，如果用小黑点的密度来表示电子云的密度，我们就得到电子云的分布图，如图 1-1 所示。这是形象地表示原子轨道的一种方法。由于电子在空间分布并没有明确的边界，为了了解电子的分布几率，可取一个等值面，使面内电子出现的几率达总几率的一定百分数（如 95%）这个面称为界面，用界面的形状来表示电子云的空间图形就叫电子云的界面图，如图 1-2 所示。这是形象化地表示原子轨道的另一种方法。

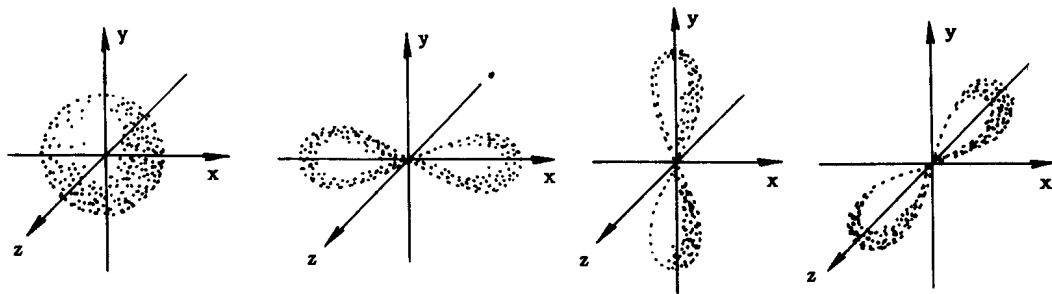


图 1-1 1s 和 2p 轨道的电子示意图

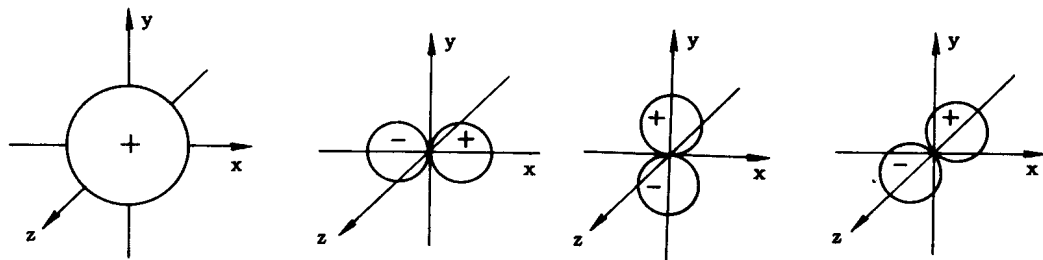


图 1-2 1s 和 2p 原子轨道界面图

由图 1-1 和图 1-2 可以看出原子轨道的波函数 φ 的图形与电子云 φ^2 的图形很相似，只是在描述 φ 时要加入正负号，正负号是数学上的符号，与电荷无关，它是表示电子波函数在不同位相上的符号，原子轨道的正负号在决定两个原子轨道之间是成键还是反键起着关键的作用，而 φ^2 已没有正负号的区分。由于 φ 值小于 1，所以 φ^2 值比 φ 值更小些，反映在图形上电子云的图形要比原子轨道“瘦”一些。

由于在有机化学中主要涉及 s 轨道和 p 轨道，所以图中只绘及 s 轨道和 p 轨道的有关图形。

(二) 共价键的形成

根据量子力学计算表明，当电子在两个原子核间形成共价键时，两核间电子云密度增加，犹如一个电子桥把两个原子核联系在一起，量子力学对共价键的形成原因给予本质上的说明。但是用量子力学来处理分子时，波函数比较复杂，给计算带来了困难，为此常作出一些近似的简化处理。不同的假设，代表了不同的物理模型，一种看法是形成共价键的电子只处于共价键相连的两个原子的区域内；另一种看法是形成化学键的电子应在遍布整个分子的区域内运动，前者发展为价键法，后者发展为分子轨道理论，在许多问题上，这两个方法得出的定性结论是一致的。

1. 价键理论（电子配对法），简称 VB 法，它的基本要点如下：

①两个原子如果都有未成对电子，而且它们的自旋方向相反，就能互相配对，发生原子轨道的重叠，重叠的结果，在两核之间出现一个电子云密度大的区域，有利于体系能量的降低形成牢固的共价键。例如原子 A 和原子 B 各有一个未成对电子，而且自旋相反，则可互相配对构成共价单键，形成 A—B 型分子，如果两原子各有两个或三个未成对电子，则在自旋相反的状态下构成共价双键或叁键，生成 A=B 型或 A≡B 型的分子。一般情况下，原子的价键数等于它的未成对电子数，原子未成对电子和某一原子配对完毕，则不能再与第三个原子配对，这便是共价键的饱和性。

②成键电子的原子轨道重叠愈多，其电子云密度也愈大，所形成的共价键就愈稳固。因此共价键的形成在可能范围内一定采取电子云密度最大的方向重叠，这便是共价键的方向性，例如 1s 原子轨道和 2p 原子轨道的结合，只有沿 x 轴方向，才能形成稳定的共价键。

鲍林（Pauling）提出的轨道杂化理论，是价键理论的发展，有关轨道杂化理论将在以后各章中论述。

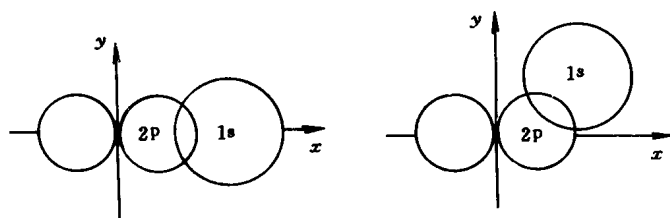


图 1-3 共价键的方向

现代价键理论关于原子轨道的重叠、轨道杂化、电负性等概念，使人们在认识化合物的结构和性能关系上起了指导作用，加之以对问题的解释比较形象、容易明白、利于接受，但此法对有些双原子分子的一些现象无法解释，对有机共扼分子单、双键交替出现的多原子形成的共价键无法表示，加之价键法的计算较困难，在这种情况下，分子轨道应运而得到发展，它的结论能比较满意地解释一些实验事实。

2. 分子轨道法（缩称 MO 法）

分子轨道法与价键法不同，它是从分子整体出发来研究分子中每一个电子的运动状态的，它认为原子组成分子后，电子不再属于原子轨道，而是在整个分子轨道中运动，是离域的而不是定域的。分子轨道的波函数 φ ，可以近似的用原子轨道的线性组合来表示。所谓分子轨道的线性组合就是由原子轨道的函数相加或相减而导出分子轨道。一个分子的分子轨道数目等于组成该分子的所有原子的原子轨道数目的总和，在这些分子轨道中，其中部分分子轨道的能量低于孤立原子轨道的能量，叫做成键轨道；而另一些分子轨道，其能量高于孤立的原子轨道的能量叫做反键轨道。

例如以最简单的氢分子来说，它可以由两个氢原子的 $1s$ 轨道 ($\varphi_a(1s)$ 和 $\varphi_b(1s)$) 组成两个分子轨道 φ_σ 和 φ_σ^* ，它可近似地表示如下：

$$\varphi_\sigma = \varphi_a(1s) + \varphi_b(1s) \text{ (成键轨道)}$$

$$\varphi_\sigma^* = \varphi_a(1s) - \varphi_b(1s) \text{ (反键轨道)}$$

原子轨道函数相加，表示成键组合中波函数 φ 符号相同，就相当于波的位相相同，它们将相互作用而加强，波函数加强说明两个原子间电子云密度增大，从而使两个原子结合在一起而成键，这样组合形成的分子轨道其能量较原来的原子轨道低叫成键轨道，原子轨道函数相减则表示成键组合中波函数 φ 的符号相反，位相相反，它们相互作用而减弱，两个原子间的电子云密度降低，使两原子间产生排斥，这样形成的分子轨道，其能量高于组成这个轨道的原子轨道，这就是反键轨道。只有分子接受能量时电子才可以激发到不稳定的反键轨道上去。

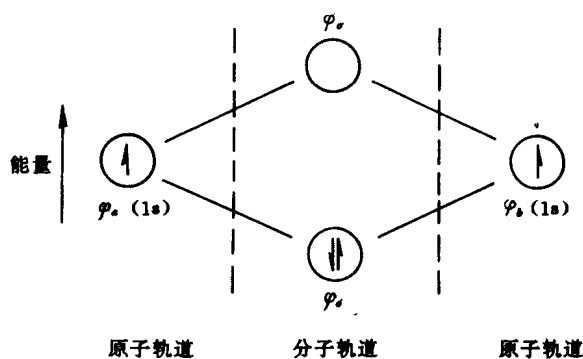
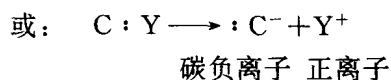
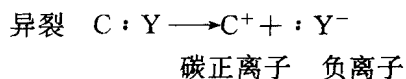
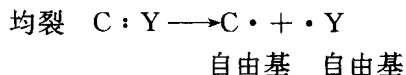


图 1-4 氢分子轨道能级

对于分子轨道法，由于学时所限，本教材应用较少，只求了解与价键法的不同点就足够了。

四、有机化学反应中共价键的断裂方式

有机化学反应虽然错综复杂，但归纳起来，进行化学反应时，必然发生旧分子中共价键的断裂和新分子中共价键的形成，因此，研究化学反应中共价键的断裂方式，对认识化学反应的本质十分必要。共价键在断裂过程中，由于分子结构和反应条件不同，有两种不同的断裂方式，即均裂和异裂。



在均裂过程中，形成共价键的一对电子分别属于两个键合原子，形成带孤电子的原子或原子团，叫做自由基。通常用 $\text{R} \cdot$ 来表示，例如 $\text{CH}_3 \cdot$ 叫做甲基自由基。自由基不带电荷，呈电中性。经过均裂生成自由基的反应，称为自由基反应，一般地说，一个非极性键倾向于发生平均分裂，这个过程利于在气态或非极性溶剂中发生，并常常由于光、热或其它自由基的作用而引起，这样产生的自由基通常是非常活泼的，能迅速和其它化学物质作用，或本身重新结合。

在异裂过程中，形成共价键的一对电子属于两个原子中的一个，得到一对电子的带负电荷，成为负离子，缺电子的带正电荷，成为正离子。一般用 R^+ 代表碳正离子，如 CH_3^+ 叫甲基正离子，用 R^- 代表碳负离子，如 CH_3^- 叫甲基负离子。而异裂还需要克服离子间的静电引力，所以异裂比均裂所需能量高。

在共价键 $\text{C}-\text{Y}$ 异裂时，两个成键电子由 C 还是由 Y 保留，这要由它们的相对电负性的强弱来决定。异裂生成离子的过程，一般利于在极性溶剂中发生，这是由于极性溶剂能使离子溶剂化，使形成的离子更加稳定。很显然，极性键往往倾向于异裂。

通过共价键的异裂或通过电子对的给予和接受生成共价键而进行的反应叫离子型反应。

在离子型的反应中，根据试剂的性质分为两类：若试剂具有孤对电子，起反应时它进攻化合物中电子云密度小的地方，供给一对电子，而生成新的共价键，这种试剂叫亲核试剂；若试剂可以接受一对电子，反应时它进攻反应物中电子云密度大的地方，生成新的共价键，这种试剂叫亲电试剂。与亲核试剂的反应叫亲核反应，与亲电试剂的反应叫亲电反应。

在共价键的断裂过程中，生成的自由基和离子，它们存在的时间极短，往往在生成的一瞬间就参加化学反应，所以一般无法把它们分离，但用特殊的物理或化学方法可以证明它们的存在。认识自由基或离子在反应中的存在，对了解化学反应历程是必要的。

反应历程是研究从反应物到生成物所经历的过程。有机化学反应从反应物到生成物：一般并不是直接变化而成，而是经过若干步骤，这些步骤都生成一些不稳定的活性中间体，在自由基反应中，生成的活性中间体是自由基，在离子型反应中生成的活性中间体是碳正离子或碳负离子。在有机反应过程中有自由基参加的称为自由基历程，有碳正离