

高等学校教材

有机化学

第二版

汪小兰 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷三厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 21.5 字数 490 000

1979年1月第1版 1979年5月第2版 1987年5月第1次印刷

印数 00 001—37 140

书号 13010·01243 定价 3.10 元

不能得到
只有失去,才感到珍惜.
也只有失去,才真正感到痛苦

N.S.

再版前言

双配!

近年来有机理论方面的发展极为迅速。有机理论已不再只是用来解释已知的实验事实,而是可以用来指导实践,探索新的合成途径,设计新的分子,因此有机理论在有机化学中应该占有相当的地位。再者,生物学科的发展对有机化学的要求也愈来愈深,仅仅掌握各类官能团的性质,显然已不能适应发展的需要,而必须对反应机理,立体化学等方面的内容有较为深入的了解,才能更好地理解与研究生物体内的化学变化。因此,这次修改的一个方面是,增加或加深了与生化过程有关的某些反应机理的论述。但这本教材是为非生化专业编写的,而且由于学时所限,这部分内容不可能过多,过深。

分子轨道理论问题在有机化学理论中日趋重要,学习一些简单的概念,看来是有必要的。因此增加了“分子轨道理论简介”一章。考虑到目前的实际需要及学时,该章的内容是基于在无机及分析化学中已学过一些有关价键理论的基本知识的基础上,仅对乙烯、1,3-丁二烯及苯的结构作一些定性的介绍。

应用近代物理方法研究有机分子的结构,已是有机化学中极为重要的一个方面。此次修订,增加了“光谱法在有机化学中的应用”一章,简单地介绍了紫外,红外及核磁共振谱。

为了使不同学校便于根据自己的具体情况灵活处理,所以将分子轨道理论及光谱法作为单独的两章,而没有分散在有关章节中。同时在第十一章的偶氮化合物及染料一节中仍保留了与光谱法一章有些重复的内容。

各类有机化合物的制备是有机化学中极为重要的一个方面,但鉴于某一类化合物的性质,往往就是另一类化合物的制备方法,又由于考虑到生物系的实际需要及篇幅,所以第一版以至此次修订,都没有将制备列入。但在习题中将尽可能的反映这方面的内容,并且也为此增加了一些有机合成中极为重要的反应。

书中所编内容,较目前教学学时为多,可根据情况自行取舍,或做学生自学内容。

为有助于加深理解并牢固掌握所学内容,多做习题是极为必要的。由于本书修订后习题增加量较多,故不再附于本书末。已由王长凤及曹玉蓉编写了与本书配合的《有机化学例题与习题》,另行出版。

书中所列出的物理常数,绝大部分摘自《CRC Handbook of Chemistry and Physics》63 rd Ed., 1982—1983, CRC Press, Inc. 其它一些摘自顾庆超等编《化学用表》1979, 江苏科学技术出版社; Heilbron等《Dictionary of Organic Compounds》4th Ed.; 《The Merck Index》9th Ed. 以及《化学数据手册》[英]J. G. 斯塔克, H. G. 华莱士著, 杨厚昌译, 石油工业出版社, 1980年版。

本书在编写过程中,得到我校王积涛、唐士雄、刘靖疆、王长凤、曹玉蓉等老师的指导与帮助。

由北京大学等十六所院校组成的审稿小组对修改稿提出了许多宝贵意见，在此一并表示衷心的感谢。

限于编者水平，错误之处，恳切希望读者批评指正。

汪小兰

1985.

第一版《序》

本书是根据1977年10月在武昌召开的全国高等学校理科化学类教材编写会议上制订的生物系各专业用的《有机化学》教材编写大纲编写的。

由于近年来有机化学及分子生物学的迅速发展,1965年所编的生物系用《有机化学简明教程》已不能满足当前的需要,也不是在原基础上稍加修改就能适用的,因而,此次编写作了较大的变动。

书中突出了结构与性质的关系,由结构的角​​度阐述各类化合物的物理化学性质。对于一些成熟的电子理论、反应机理如共轭效应、诱导效应、亲电加成、亲核加成、亲电取代、亲核取代等都作了一定的介绍;增加了瓦尔登转化、外消旋化、构象等立体化学的内容并且尽量联系到有机物或有机反应与生物体间的关系。关于有机物的合成方法,除在讲述某些反应时适当提及外,没有单独讨论。

考虑到教材除应适应教学计划的需要外,还应对学生有一定参考价值,因此书中所编内容较目前教学学时为多,各校可根据需要自行取舍。

本书在编写过程中得到北京大学张谤教授、南开大学高振衡教授、王积涛教授,南开大学有机化学教研室周秀中、唐士雄、薛价猷、苏正元、蒿怀桐、王长凤以及生物系的许多老师的指导与帮助。由复旦大学丁新腾、孙猛,中山大学郑懿雅、胡蕻慧,四川大学陈翌清、陈希颖,武汉大学张静卿,南京大学区兆华等老师组成的审稿小组对本书初稿进行了仔细的审阅。此外,山东大学、山西大学、新疆大学、内蒙古大学、厦门大学、辽宁大学、暨南大学、天津师范学院、河北师范大学、无锡轻工业学院以及厦门水产学院的许多老师也参加了审稿会,并提出了许多宝贵的修改意见,谨在这里向他们表示衷心的感谢。

限于水平,加之时间紧迫,书中难免存在错误及不足之处,望读者提出批评指正。

汪小兰

1978.12 天津

目 录

第一章 绪论

有机化学的研究对象	1
化学键与分子结构	2
共价键的键参数	2
1. 键长	2
2. 键角	3
3. 键能	3
4. 键的极性	4
分子间的力	5
1. 偶极-偶极作用	5
2. 范德华力	5
3. 氢键	5
有机化合物的一般特点	6
有机化学反应的基本类型	7
有机化合物的分类	8
1. 开链化合物	9
2. 碳环化合物	9
(1) 脂环族化合物	9
(2) 芳香族化合物	9
3. 杂环化合物	10

第二章 饱和脂肪烃(烷烃)

同系列和同分异构	11
命名	12
1. 普通命名法	12
2. 系统命名法	12
烷烃的结构	15
乙烷和丁烷的构象	18
物理性质	20
化学性质	22
1. 氯代	22
2. 氧化和燃烧	24
自然界的烷烃	24

第三章 不饱和脂肪烃

I. 烯烃	26
-------	----

乙烯的结构	26
命名和异构	27
物理性质	29
化学性质	29
1. 加成反应	30
(1) 加氢	30
(2) 与卤素加成	30
(3) 与卤化氢加成	31
(4) 与水加成	32
(5) 与硫酸加成	32
(6) 与次卤酸加成	32
(7) 与烯烃加成	33
(8) 硼氢化反应	33
2. 氧化	34
(1) 与高锰酸钾的反应	34
(2) 臭氧化	34
(3) 环氧乙烷的生成	34
3. 聚合	35
4. α -氢的卤代	35
自然界的烯烃	35
II. 炔烃	36
乙炔的结构	36
命名和异构	37
物理性质	37
化学性质	38
1. 加成反应	38
(1) 加氢	38
(2) 与氯化氢加成	38
(3) 与水的加成	38
(4) 与氢氰酸加成	39
2. 金属炔化物的生成	39
III. 双烯烃	39
1,3-丁二烯的结构	40
1,3-丁二烯的化学性质	40

1. 1, 4-加成作用	40
2. 双烯合成反应	41
异戊二烯和橡胶	42
第四章 环烃	
I. 脂环烃	43
环烷的结构	44
环己烷及其衍生物的构象	45
脂环烃的性质	47
金刚烷	47
II. 芳香烃	48
芳香烃的分类及命名	49
1. 单环芳香烃	49
2. 多环芳香烃	50
一、单环芳烃	51
苯的结构	51
物理性质	53
化学性质	53
1. 取代反应	53
(1) 卤代	53
(2) 硝化	54
(3) 磺化	54
(4) 傅氏反应	54
2. 加成反应	55
3. 氧化	55
4. 烷基侧链的卤代	56
亲电取代反应的历程	56
1. 卤代	56
2. 硝化	57
3. 磺化	57
4. 傅氏反应	58
苯环上取代基的定位规律(定位效应)	58
定位规律与电子效应	60
1. 诱导效应	60
2. 共轭效应	61
二、稠环芳烃	63
萘	63
1. 萘的取代反应举例	63
2. 加氢	64
3. 氧化	65
蒽和菲	65

致癌烃	65
III. 煤焦油和石油	66
第五章 旋光异构	
偏振光和旋光活性	68
旋光度和比旋光度	70
分子的对称性、手性与旋光活性	70
含一个手性碳原子的化合物	71
构型的表示方法	73
含两个不相同手性碳原子的化合物	74
含两个相同手性碳原子的化合物	75
环状化合物的立体异构	77
旋光异构体的性质	77
不对称合成	77
立体专一反应	79
外消旋体的拆分	81
1. 化学分离法	81
2. 生物分离法	81
3. 晶种结晶法	82
第六章 卤代烃	
命名	83
物理性质	84
化学性质	84
1. 亲核取代反应	85
(1) 被羟基取代	85
(2) 被烷氧基取代	85
(3) 被氨基取代	85
(4) 被氰基取代	85
2. 消除反应	85
3. 与金属的反应	86
4. 与硝酸银的作用	86
脂肪族亲核取代反应的历程	87
1. 单分子历程	88
2. 双分子历程	88
亲核取代反应的立体化学	89
亲核取代与消除反应的关系	89
多卤代烃的性质	90
卤代烃的生理活性	90
重要代表物	91
1. 三氯甲烷	91

2. 四氯化碳	92
3. 氯乙烯	92
4. 几种重要的含氟化合物	92
第七章 醇、酚、醚	
I. 醇	93
命名	93
物理性质	94
化学性质	96
1. 似水性	96
2. 酯化	96
3. 脱水反应	98
(1) 分子内脱水	98
(2) 分子间脱水	99
4. 氧化或脱氢	99
5. 邻二醇与高碘酸的作用	100
重要代表物	101
1. 甲醇	101
2. 乙醇	102
3. 正丁醇	102
4. 乙二醇	102
5. 丙三醇	103
6. 环己六醇	103
7. 苯甲醇	104
II. 酚	104
命名	104
物理性质	105
化学性质	105
1. 酸性	105
2. 酚醚的生成	106
3. 与三氯化铁的呈色反应	107
4. 氧化	107
5. 芳环上的取代反应	108
(1) 卤代	108
(2) 硝化	108
重要代表物	109
1. 苯酚	109
2. 甲苯酚	109
3. 苯二酚	109
4. 萘酚	110
III. 醚	110

命名	110
物理性质	112
化学性质	112
1. 醚键的断裂	112
2. 形成锌盐与络合物	113
3. 形成过氧化物	113
环醚	113
1. 环氧乙烷	113
2. 1,4-二氧六环与四氢呋喃	114
3. 冠醚	115
第八章 醛、酮、醌	
I. 醛和酮	116
命名	116
物理性质	118
化学性质	119
1. 羰基上的加成反应	119
(1) 与氢氰酸的加成	119
(2) 与格氏试剂的加成	120
(3) 与亚硫酸氢钠的加成	120
(4) 与氨的衍生物的加成缩合	121
(5) 与醇的加成	121
2. 还原	123
3. 氧化	123
4. 烃基上的反应	124
(1) α -氢的活性	124
(a) 卤仿反应	125
(b) 羟醛缩合作用	126
(2) 芳香环的取代反应	127
5. 歧化作用	127
α, β -不饱和羰基化合物的亲核加成	128
重要代表物	129
1. 甲醛	129
2. 乙醛及三氯乙醛	131
3. 丙酮	131
4. 苯甲醛	132
II. 醌	132
命名	132
结构与性质	133
1. 羰基的加成	133
2. 烯键的加成	133

3. 1,4-加成作用	133
4. 还原	134
自然界的醌	134
第九章 羧酸及其衍生物	
I. 羧酸	136
命名	136
物理性质	137
化学性质	138
1. 酸性	138
2. 羧基中羟基的取代反应	140
(1) 酸酐的生成	140
(2) 酰卤的生成	140
(3) 酯的生成	140
(4) 酰胺的生成	141
3. 还原	141
4. 羟基上的反应	141
(1) α -卤代作用	141
(2) 芳香环的取代反应	142
5. 二元羧酸的性质	142
羧酸的结构对酸性的影响	143
重要代表物	144
1. 甲酸	145
2. 乙酸	145
3. 苯甲酸	146
4. 乙二酸	146
5. 丁二酸	146
6. 邻苯二甲酸	146
7. 丁烯二酸	147
II. 羧酸的衍生物	148
命名	148
物理性质	149
化学性质	149
1. 水解	149
2. 醇解和氨解	150
3. 酯缩合反应	151
4. 酰胺的酸碱性	152
自然界的羧酸衍生物	152
III. 碳酸的衍生物	154
第十章 取代酸	
I. 羟基酸	157

一、醇酸	157
物理性质	158
化学性质	158
1. 酸性	158
2. α -羟基酸的氧化	158
3. α -羟基酸的分解反应	158
4. 失水反应	159
自然界的醇酸	160
1. 乳酸	160
2. 苹果酸	160
3. 酒石酸	160
4. 柠檬酸	160
二、酚酸	161
1. 水杨酸	161
2. 五倍子酸和五倍子丹宁	161
II. 羰基酸	162
1. 乙醛酸	163
2. 丙酮酸	163
3. 乙酰乙酸	164
(1) 乙酰乙酸乙酯的分解反应	164
(a) 成酮分解	164
(b) 成酸分解	164
(2) 互变异构现象	165
(3) 乙酰乙酸乙酯及丙二酸酯在有机合成中的应用	166

第十一章 含氮化合物

I. 硝基化合物	169
物理性质	170
化学性质	171
1. 还原	171
2. 脂肪硝基化合物的酸性	171
3. 硝基对芳环上邻、对位基团的影响	171
(1) 对邻、对位上卤原子的影响	171
(2) 对酚的酸性的影响	171
II. 胺	171
结构与命名	172
物理性质	174
化学性质	175
1. 碱性	175
2. 氧化	176

3. 烷基化	176
4. 酰基化	177
5. 磺酰化	178
6. 与亚硝酸作用	178
7. 芳香胺的取代反应	180
重要代表物	180
1. 甲胺、二甲胺、三甲胺	181
2. 己二胺	181
3. 胆碱	181
4. 苯胺	181
III. 偶氮化合物及染料	181
颜色与结构的关系	182
染料和指示剂举例	184
1. 甲基橙	184
2. 刚果红	185
3. 酚酞	185
4. 甲基紫和结晶紫	186
5. 孔雀绿	186
6. 荧光素及曙红	187
7. 亚甲基蓝	187

第十二章 含硫和含磷有机化合物

I. 含硫有机化合物	188
一、硫醇、硫酚、硫醚及二硫化物	190
物理性质	190
化学性质	190
1. 硫醇、硫酚的酸性	190
2. 氧化	191
自然界的硫醇和硫醚	192
二、磺酸	192
物理性质	192
化学性质	192
1. 羟基的取代反应	192
2. 磺酸基的取代反应	193
对氨基苯磺酰胺及磺胺类药物	193
离子交换树脂	194
II. 含磷有机化合物	195
有机磷杀虫剂举例	197
1. 敌百虫	197
2. 敌敌畏	198
3. 对硫磷(1605)	198

4. 久效磷	198
5. 乐果	199
6. 马拉硫磷	199

第十三章 碳水化合物

相对构型与绝对构型	201
I. 单糖	202
单糖的构型	202
单糖的环形结构	205
物理性质	211
化学性质	211
1. 氧化	212
2. 还原	212
3. 成脎反应	213
4. 差向异构化	213
5. 莫利施反应	214
6. 形成缩醛	214
7. 甲基化	215
重要的单糖及其衍生物	216
1. D-核糖及 D-2-脱氧核糖	216
2. D-葡萄糖	216
3. D-果糖	217
4. D-半乳糖	217
5. D-甘露糖	217
6. 维生素 C	217
7. 氨基己糖	218
II. 糖苷	219
III. 双糖	221
还原性双糖	221
1. 麦芽糖和纤维二糖	221
2. 乳糖	222
非还原性双糖	222
IV. 多糖	223
1. 淀粉	223
2. 糖元	226
3. 纤维素	226
4. 半纤维素	227

第十四章 氨基酸、多肽与蛋白质

I. 氨基酸	228
氨基酸的构型	228
物理性质	230

化学性质	230
1. 两性	230
2. 与亚硝酸的作用	231
3. 与甲醛作用	231
4. 络合性能	231
5. 氨基酸的受热分解反应	232
6. 茛三酮反应	232
7. 失羧作用	233
8. 失羧和失氮作用	233
重要代表物	233
1. 甘氨酸	234
2. 半胱氨酸和胱氨酸	234
3. 色氨酸	234
4. 谷氨酸	235
II. 多肽	235
III. 蛋白质	239

第十五章 油脂和类脂化合物

I. 油脂	242
物理性质	244
化学性质	244
1. 皂化	244
2. 加成	245
(1) 氢化	245
(2) 加碘	245
3. 干性	245
4. 酸败	245
II. 类脂化合物	246
蜡	246
磷脂	246
III. 肥皂及合成表面活性剂	248
肥皂的组成及乳化作用	248
合成表面活性剂举例	249
1. 阴离子型表面活性剂	249
2. 阳离子型表面活性剂	249
3. 非离子型表面活性剂	250

第十六章 萜类和甾体化合物

I. 萜	251
单萜	252
1. 开链萜	252
2. 单环萜	253

3. 双环萜	254
倍半萜	255
双萜	256
三萜	257
四萜	257
II. 甾体化合物	259
1. 胆固醇	261
2. 7-脱氢胆固醇、麦角固醇和维生素D	262
3. 胆酸	262
4. 甾体激素	263
(1) 肾上腺皮质激素	263
(2) 性激素	264
III. 萜类与甾体化合物的生物合成	265

第十七章 杂环化合物

分类和命名	269
1. 五元杂环	269
2. 六元杂环	270
3. 稠杂环	270
几种重要环系的结构与性质	270
1. 呋喃、噻吩、吡咯、吡啶的结构	270
2. 呋喃、噻吩、吡咯、吡啶的性质	272
(1) 亲电取代反应	272
(2) 氧化	273
(3) 还原	273
(4) 吡咯及吡啶的碱性	273
与生物有关的杂环化合物及其衍生物举例	
1. 呋喃及 α -呋喃甲醛	274
2. 吡咯、叶绿素、血红素及维生素B ₁₂	274
3. 吡啶、维生素PP、维生素B ₆ 及雷米封	276
4. 维生素B ₁	278
5. 吲哚及 β -吲哚乙酸	278
6. 花色素	279
7. 嘌呤及核酸	280
8. 维生素B ₂ 及叶酸	282
生物碱	283
1. 烟碱	284
2. 颠茄碱	284
3. 麻黄碱	284
4. 金鸡纳碱	285
5. 喜树碱	285

6. 吗啡碱.....	285	分子轨道对称性与协同反应的关系.....	292
7. 小蘗碱.....	286	第十九章 光谱法在有机化学中的应用	294
8. 咖啡碱.....	286	红外光谱.....	295
第十八章 分子轨道理论简介		紫外光谱.....	300
量子力学与原子轨道.....	287	核磁共振谱.....	307
共价键的理论.....	288	化学位移.....	304
1. 价键法.....	288	自旋偶合、裂分.....	306
2. 分子轨道法.....	288	索引	313

第一章 绪 论

有机化学的研究对象

化学是研究物质的组成、结构、性质及其变化的一门科学。物质可以就其组成和性质分为无机物和有机物两大类。有机化合物大量存在于自然界，如粮食、油脂、丝、毛、棉、麻、糖、药材等。两千多年以前，人们就知道利用和加工这些由自然界取得的有机物，例如，我国古代就有关于酿酒、制醋、制糖及造纸术等的记载。十九世纪初期，当化学刚刚成为一门科学的时候，由于那时的有机物都是从动植物——有生命的物体中取得的，而它们与由矿物界得到的矿石、金属、盐类等物质在组成及性质上又有较大的区别，更主要的是当时人们对生命现象的本质没有认识，因而便赋予有机化合物以一种神秘的色彩，认为它们是不能用人工的方法合成的，而是“生命力”所创造的。“有机”这个名称也就是由此而来的，意思是指“有生机之物”。随着生产斗争和科学实验的发展，不仅许多天然产物可以用人工方法合成，而且还可以将由石油或煤焦油中得到的许多简单的有机物，经过化学加工制成塑料、合成纤维、药物、农药、人造橡胶、香料以及染料等工农业生产和人民生活的必需品。

如此包罗万象的有机物，在本质上的特点是它们都含有碳原子，所以现代有机化学的定义是“含碳的化合物的化学”，但一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐以及金属氰化物等含碳的化合物仍属无机物范围。

有机化合物的另一个特点是数目繁多。已知的含碳化合物的数目远远超过由其它一百多种元素组成的化合物。例如，已知的由氧与氢两种元素组成的化合物至今只有两种—— H_2O 及 H_2O_2 ，而仅由碳和氢两种元素组成的有机物已知的就至少有 3000 种。

组成有机物的元素以碳和氢为主，许多分子中也常含有氧、氮、硫或卤素等其它元素，所以也常把有机化学叫做“碳氢化合物及其衍生物的化学”。

组成生物体的物质除了水和一些无机盐以外绝大部分是有机物，它们在生物体中有着各种不同的功能，例如，构成动植物结构组织的蛋白质与纤维素，植物的果实内及动物体中贮藏的养分——淀粉、肝糖、油脂、花、叶、以及昆虫翅膀上各种鲜艳的颜色，花或水果的香气，黄鼠狼放出的臭气，葱、蒜的特殊气味，昆虫之间传递信息的物质等等，都在有机化学的研究范围之内。

更为重要的是，在生物的生长过程中，包含着许多有机物的合成与分解的过程，正是这些连续不断并且互相依赖的化学变化构成了生命现象。生物体中进行的这些化学变化与实验室中进行的有机反应在一定程度上有其相似性。借助于有机化学的研究方法，已经阐明了生物体呼吸作用的机理，糖、脂肪、蛋白质的代谢过程，激素、维生素在体内的作用及形成过程等。

近年来由于生物学的发展，对于复杂的生命现象的研究已进入分子的水平，也就是说将生命现象归结为分子的形成、运动及变化的过程，这些分子主要是有机分子，例如，作为生命现象的物

质基础的蛋白质是结构极为复杂的有机高分子化合物。随着物理及化学方面的成就,对核酸、蛋白质等复杂分子结构的研究有了很大的进展,研究表明,核酸及蛋白质在遗传信息传递的控制、高等动物的记忆活动等许多方面的特殊作用,都与其结构密切相关。彻底揭开蛋白质结构的奥秘,将对生物学的研究有着极为重要的意义。因此,研究有机化学的深远意义之一是在于研究生物体及生命现象。

化学键与分子结构

讨论分子结构就是讨论原子如何结合成分子,原子的连接顺序,分子的大小及立体形状以及电子在分子中的分布等问题。首先涉及到的就是将原子结合在一起的电子的作用,即化学键。

化学键有两种基本类型,就是离子键与共价键,离子键是由原子间电子的转移形成的,共价键则是原子间共用电子形成的。

无机物大部分是以离子键形成的化合物。如氯化钠是典型的离子化合物,在氯化钠晶体中,每一个钠离子被六个氯离子包围,同样,每一个氯离子又被六个钠离子包围着。“NaCl”这个式子,只代表在晶体中有等量的正离子(Na^+)及负离子(Cl^-),即只代表其组成而不是氯化钠的分子式。

有机分子中的原子主要是以共价键相结合的。一般说来,原子核外未成对的电子数,也就是该原子可能形成的共价键的数目。例如,氢原子外层只有一个未成对的电子,所以它只能与另一个氢原子或其它一价的原子结合形成双原子分子,而不可能再与第二个原子结合,这就是共价键有饱和性。

量子力学的价键理论认为,共价键是由成键原子电子云重叠形成的,电子云重叠越多,则形成的共价键越稳定,因此电子云必须在各自密度最大的方向上重叠,这就决定了共价键有方向性。

共价键的饱和性和方向性决定了每一个有机分子都是由一定数目的某几个元素的原子按特定的方式结合形成的,所以它们不同于氯化钠晶体,每一个有机分子都有其特定的大小及立体形状。分子的立体形状与分子的物理、化学以至生理活性都有很密切的关系。有机化合物中的立体化学是近代有机化学的重要研究课题之一。

各种元素的电负性不同,当两种元素的电负性相差极大时,则形成离子化合物较形成共价化合物为易。相同元素的原子形成的共价键没有极性。不同元素的原子形成的共价键,由于共用电子对偏向于电负性较强的元素的原子而具有极性。极性共价键实际上是离子键与共价键之间的一种过渡性的化学键。

共价键的键参数

键长、键角、键能、键的极性等表征共价键性质的物理量,叫做“键参数”。

1. 键长 键长是指成键原子的核间距离。键长单位以 $\text{nm}(10^{-9}\text{m})$ 表示。

两个原子形成共价键,是由于两个原子借助于原子核对共用电子对的吸引而连系在一起的,但两个原子核之间还有很强的斥力,使两原子核不能无限靠近,而保持一定的距离。实际上成键的吸引力与核间的斥力是相互竞争的,这就使得两核之间的距离有时较远,有时较近,这种变化

叫做键的伸展振动。键长是两核之间最远与最近距离的平均值,或者说是两核之间的平衡距离。同一种键,在不同化合物中,其键长的差别是很小的。例如 C—C 键在丙烷中为 0.154nm, 在环己烷中为 0.153nm。

2. 键角 分子中某一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。由图 1-1 可看出, 在不同化合物中由同样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所致。

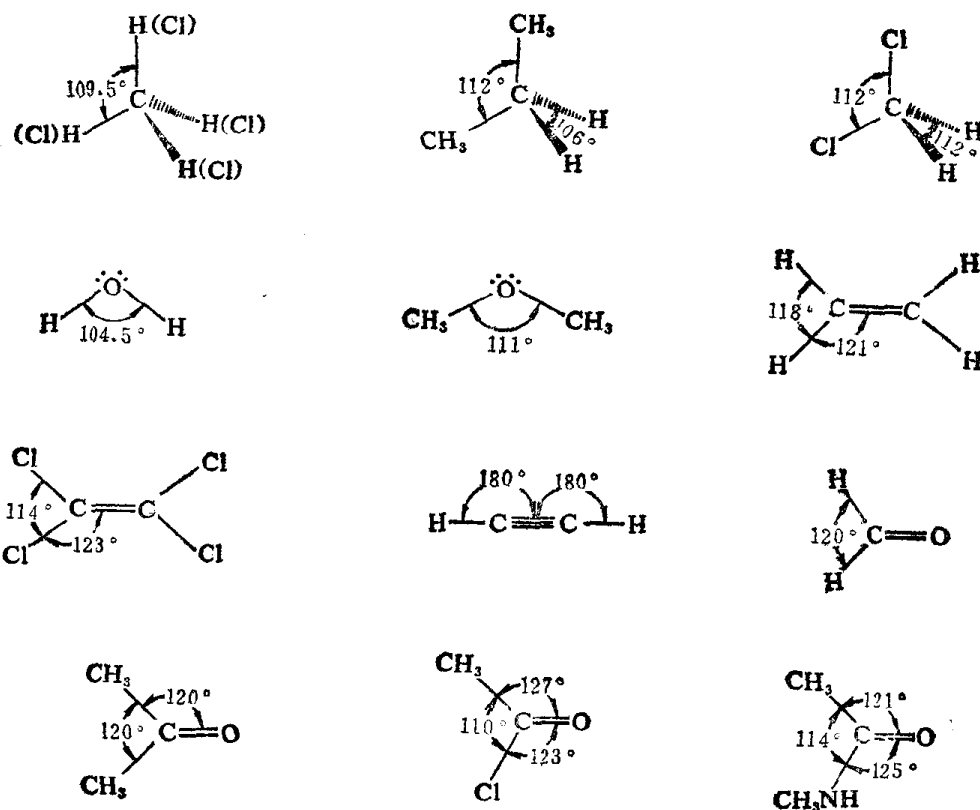
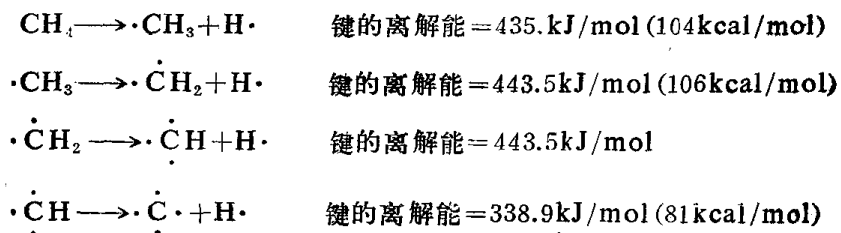


图 1-1 某些分子中的键角

3. 键能 原子结合成分子时要放出能量, 相反地, 如果将分子拆开成原子, 则必需给以能量。以双原子分子 AB 为例, 将 1mol 气态的 AB 拆开成气态的 A 及 B 原子所需的能量, 叫做 A—B 键的离解能, 以 $D_{(A-B)}$ 表示。例如将 1mol 氢气分解成氢原子需要吸收 436kJ 的热量, 这个数值就是 H—H 键的离解能, 通常就叫做键能。但对于多原子分子来说, 键能与键的离解能是不同的。例如将 1mol 甲烷分解为 4 个氢原子及 1 个碳原子, 亦即打开 4 个 C—H 键, 需要吸收 1661kJ (397kcal) 热, 常简单地认为打开一个 C—H 键所需的热量为 $\frac{1661}{4} = 415.2\text{kJ}$ (99.2kcal)。

实际每打开一个 C—H 键所需的热量不是完全相同的:



因此 415.2 这个数值是一个平均值,通常叫做 C—H 键的键能。

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,键能越大,键越稳定。

表 1-1 常见的共价键的键长与键能

键	键长(nm)	键 能		键	键长(nm)	键 能	
		kJ/mol	kcal/mol			kJ/mol	kcal/mol
C—H	0.1056—0.1115	413	98.7	C=C	0.1337±0.0006	610	145.8
C—N	0.1472±0.0005	304.6	72.8	C≡C	0.1204±0.0002	835	199.6
C—O	0.143±0.001	357.7	85.5	C=O	0.123±0.001	736.4	176(醛) 179(酮)
C—S	0.181(5)±0.001	272	65	C=N	0.127	748.9	147
C—F	0.1831±0.0005	485.3	116	C≡N	0.1158±0.0002	880.2	212.6
C—Cl	0.1767±0.0002	338.6	81	O—H	0.0960±0.0005	462.8	110.6
C—Br	0.1937±0.0003	284.5	68	N—H	0.1038	390.8	93.4
C—I	0.213±0.001	217.6	52	S—H	0.135	347.3	83
C—C	0.1541±0.0003	345.6	82.6				

4. 键的极性 由电负性差别较大的原子形成的共价键由于成键的电子对在电负性较强的原子周围出现的几率较大,而使得这样形成的键有极性,键的极性以键矩(或叫键的偶极矩)表示,其单位为德拜(Debye)—— D^* 。偶极矩是一个向量,通常用 \rightarrow 表示其方向,箭头指向的是负电中心。有机物中一些常见的共价键的偶极矩在 $0.4D$ — $3.5D$ 之间,偶极矩越大,键的极性越强。对于双原子分子来说,键的偶极矩就是分子的偶极矩,但对于多原子分子来说,则分子的偶极矩是各键的偶极矩的向量和,也就是说多原子分子的极性不只决定于键的极性,也决定于各键在空间分布的方向,亦即决定于分子的形状。例如四氯化碳分子中 C—Cl 键是极性键,偶极矩为 1.46,但由于分子呈四面体型,4 个氯原子对称地分布于碳的周围(图 1-2)各键的极性相互抵消,所以四氯化碳分子没有极性。而在水分子中 H—O—H 不在一条直线上,所以 H—O 键的偶极矩不能相互抵消,因此水是极性分子。

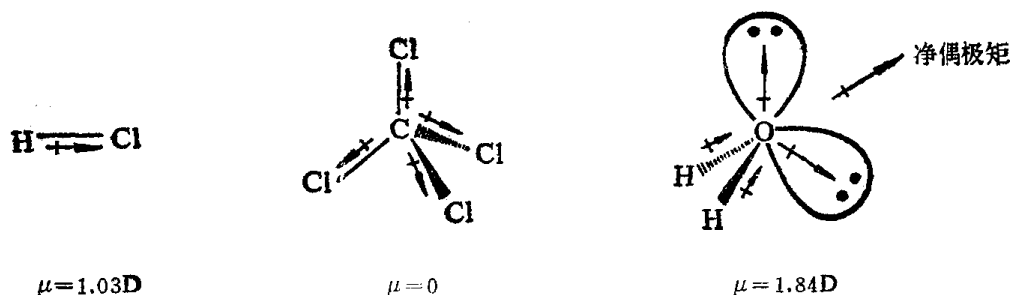


图 1-2 某些分子的偶极矩

分子的偶极矩以 μ 表示:

* $1D = 3.334 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$

$$\mu = q \times d$$

式中 q 为正或负电中心的荷电量, d 为正、负电荷中心间的距离。

应该指出的是,带有未共用电子对的分子,其未共用电子对也影响分子的偶极矩,如水分子的偶极矩为两个 H—O 键的偶极矩与由两对未共用电子对产生的偶极矩的向量和(图 1-2)。

键的极性是决定分子的物理及化学性质的重要因素之一。

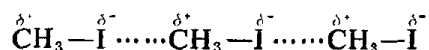
分子间的力

化学键是分子内部原子与原子间的作用力,这是一种相当强的作用力,一般的键能每摩尔至少有一百多千焦(几十千卡)。化学键是决定分子化学性质的重要因素。

除了高度分散的气体之外,分子之间也存在一定的作用力,这种作用力较弱,要比键能小一个数量级。分子间的作用力是决定物质物理性质(如沸点、熔点、溶解度等)的重要因素,对于生物体来说,分子间的作用力与细胞功能有着密切的联系。

分子间的作用力从本质上说都是静电作用力。主要来自于分子的偶极间的相互作用,分子间作用力主要分为以下三种。

1. 偶极-偶极作用力(dipole-dipole interaction) 这种力产生于具有永久偶极的极性分子之间。例如 CH_3I 分子中在碘原子一端带有部分负电荷,而碳原子上带有部分正电荷分别以 δ^- 、 δ^+ 表示,则一个分子带部分负电荷的一端便会排斥另一个分子的带部分负电荷的一端而吸引其带部分正电荷的一端,这样分子之间便会以正、负相吸定向排列,所以这种力也叫定向力。



2. 范德华力(Van der Waals force) 非极性分子内由于电子的运动在某一瞬间,分子内的电荷分布可能不均匀,而产生一个很小的暂时偶极,这个暂时偶极又可影响周围分子也产生暂时偶极。暂时偶极虽然会很快消失,但它又不断地出现,因此总的结果是在非极性分子间产生一种极弱的引力,这种引力就叫做范德华力。

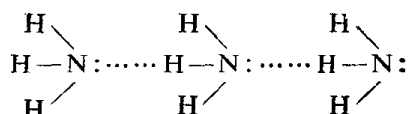
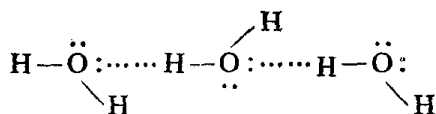
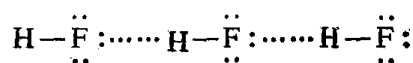
范德华力的大小与分子的极化率有关,分子的极化率越大,分子间的范德华力也越大。所谓极化率是指一个中性分子由于邻近的具有永久或暂时偶极的分子的作用而产生偶极的能力。分子的极化率与分子内原子对电子结合的牢固程度有关。例如,相应的卤代烷中,以碘代烷的极化率最高。



因为碘的原子半径最大,其外层电子距原子核最远,受原子核的吸引最小,故极化率最高。

范德华力的作用范围较小,只在分子间靠得很近的部分才起作用,也就是它和分子的接触面积有关,范德华力虽然很弱,但它在生物体中却起着相当重要的作用。

3. 氢键 当氢原子与一个原子半径较小,而电负性又很强并带未共用电子对的原子 Y(Y 主要是 F, O 和 N) 结合时,由于 Y 的极强的拉电子作用,使得 H—Y 间电子密度主要集中在 Y 一端,而使氢显正性,这样,带部分正电荷的氢便可受另一分子中电负性强的 Y 的吸引而与其未共用电子对以静电引力相结合,这种分子间的作用力叫做氢键,氢键以虚线表示,如:



氢键实际上也是偶极-偶极间作用力,它是分子间作用力中最强的,但最高不过约 25kJ/mol (6kcal/mol)。

氢键不仅对物质的物理性质有很大的影响,而且对于蛋白质、核酸多糖等许多生物高分子化合物的分子形状、生物功能等有着极为重要的作用。

有机化合物的一般特点

离子型化合物与共价化合物由于它们化学键的本质不同,所以在性质上有较大的区别。

以共价键形成的化合物,虽然有的具有极性,但不是离子型的物质,而是中性分子,分子之间只存在着较弱的分子间作用力,而不是正、负离子间的较强的静电引力。基于结构上的这种差异,有机物与无机物在物理性质(如熔点、沸点、溶解度等)方面有较大区别。总的说来,由离子形成的结晶具有较大的硬度,相当高的熔点及水溶性,这就是一般无机盐的通性。而有机化合物中液体较多,固体有机物的晶体较软,熔点较低,水溶性较差。

在晶体中,作为结构单元的质点是有规则的排列着的。例如,氯化钠晶体中,这种质点就是 Na^+ 及 Cl^- 。每一个离子都被六个具有相反电荷的离子包围着,它们彼此依靠较强的静电引力相互约束在一定的位置上。当将晶体加热时,质点吸收的热能大到足以克服约束它们成规则排列的作用力时,这种有秩序的排列就被破坏,晶体便熔化而成液态。显然要克服离子间的较强的静电引力是需要相当高的温度的,如氯化钠的熔点是 801°C 。

对于非离子型的有机晶体来说,作为结构单元的质点是分子,要克服分子之间的作用力不需很高的能量,所以一般有机物的熔点较低,大多在 300°C 以下。

离子化合物在液态时它的单元仍是离子,虽然它们排列得并不规则,而且运动比较自由,但正、负离子之间仍然相互制约着,所以要克服液态内这种作用力仍然需要相当的能量,如氯化钠的沸点就高达 1413°C 。而非离子型化合物在液态时其单元是分子,所以它们的沸点要比离子型化合物的低很多。在非离子型化合物中,极性分子间的作用力要比非极性分子强,所以极性分子的沸点较高,例如乙醛(CH_3CHO)的沸点为 20.8°C ,比分子量相同的非极性的丙烷($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, 沸点 -42.1°C) 的沸点要高 63 度。有机物的沸点最高不过 350°C 左右。一些高熔点或高沸点的有机物,在加热到它们的熔点或沸点时,分子内部的共价键便开始断裂,分子分解。

“相似相溶”是物质溶解性能中的一个经验规律。其本质是极性强的化合物易溶于极性强的溶剂中,而弱极性或非极性化合物则易溶于弱极性或非极性的溶剂中。例如,氯化钠可溶于水,而不溶于汽油,但石蜡则不溶于水,而溶于汽油。物质的溶解过程是溶质分子间(或离子间)的作