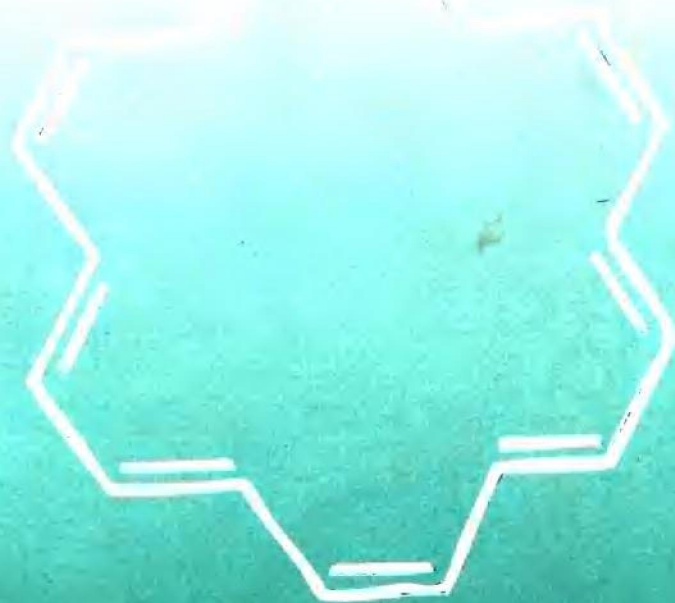


# 有机化学

王芹珠 杨增家 编



清华大学出版社

# 有机化学

王芹珠 杨增家 编

清华大学出版社

(京)新登字 158 号

### 内 容 提 要

本书按照 1995 年重新修订的高等工科有机化学课程教学基本要求编写。同时,为了适应本科生报考研究生的需要,补充了一些重要的反应机理。

全书脂肪族和芳香族混编,难点和重要的理论问题分散在各章中介绍。全书共分 17 章,每章末均有习题。书末附部分习题的参考答案或提示。

本书可做化工类各专业有机化学课程的教材。

### 图书在版编目(CIP)数据

有机化学/王芹珠,杨增家编. —北京:清华大学出版社,1996  
ISBN 7-302-02302-6

I. 有… II. ①王… ②杨… III. 有机化学 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 16169 号

出版者:清华大学出版社(北京清华大学校内,邮编 100084)

印刷者:北京市清华园胶印厂

发行者:新华书店总店北京科技发行所

开 本:787×1092 1/16 印张:28.75 字数:681 千字

版 次:1997 年 1 月第 1 版 1997 年 1 月第 1 次印刷

书 号:ISBN 7-302-02302-6/O·174

印 数:0001—5000

定 价:23.80 元

# 前 言

有机化学既是一门基础理论课,又是一门实验和应用性很强的学科。随着社会的发展,越来越多的行业需要有机化学方面的知识。本书以较短的篇幅,简明扼要地介绍有机化学的基本理论,以适应化工、环境、材料、生物等专业的教学需要。

本书共分 17 章,按官能团体系,脂肪族和芳香族混编,特殊的性质分别介绍的方法编写。一些重要概念,例如电子效应、空间效应、结构对性质的影响等结合各章的内容多次介绍,以达到从不同角度理解这些基本概念的目的。

考虑到有机化合物命名的系统性和中学课本的教学内容,有机物的分类、命名和同分异构相对集中在第 2,7 两章中介绍。次序规则、最低系列原则在许多地方都加以讨论,以帮助学生掌握严格、准确的命名方法。

有机分子的光谱学已成为有机化学教学不可分割的内容。本书在第 3 章集中介绍了红外和核磁的基本原理,在以后各章中,具体介绍了各类化合物的光谱性质,便于学生逐渐熟悉和记忆谱图。

共振论在有机化学中的应用已相当广泛,本书也用共振论解释一些理论问题,目的是引导学生了解共振论,提高阅读文献资料和分析有机问题的能力。

本书第 1~2,4~8,10~12 章以及全部习题由王芹珠编写;第 3,9,13~17 章由杨增家编写,并互相审阅定稿。

本书承蒙徐述华教授审阅,提出了极其宝贵的意见,编者在此表示衷心感谢。

由于编者水平所限,书中错误和不妥之处,敬请读者批评指正。

编 者

1996 年 6 月 6 日

# 目 录

前言 .....	VIII
<b>第 1 章 绪论</b> .....	1
1.1 有机化合物和有机化学 .....	1
1.2 有机化合物的特性 .....	2
1.2.1 有机化合物的结构特点 .....	2
1.2.2 有机化合物的性质特点 .....	4
1.3 共价键的极性、极化和诱导效应 .....	5
1.3.1 共价键的极性 .....	5
1.3.2 共价键的极化 .....	5
1.3.3 诱导效应 .....	6
1.4 有机反应中的酸碱概念 .....	8
1.5 共价键的断裂方式和有机反应类型 .....	9
1.5.1 共价键的均裂与游离基型反应 .....	9
1.5.2 共价键的异裂与离子型反应 .....	10
1.6 研究有机化合物的一般步骤 .....	10
1.6.1 分离提纯 .....	10
1.6.2 实验式和分子式的确定 .....	10
1.6.3 结构式的确定 .....	11
1.7 有机化合物的分类 .....	11
1.7.1 根据碳的骨架分类 .....	11
1.7.2 根据官能团分类 .....	12
1.8 有机化合物构造式的写法 .....	13
1.8.1 电子式(Lewis 式) .....	13
1.8.2 蛛网式(Kekule 式) .....	14
1.8.3 键线式 .....	14
习题 .....	14
<b>第 2 章 脂肪烃的同分异构、命名和结构</b> .....	17
2.1 烃的分类 .....	17
2.2 脂肪烃的结构 .....	17
2.2.1 碳的轨道杂化和烷、烯、炔的结构 .....	17
2.2.2 1,3-丁二烯的结构和共轭效应 .....	23
2.2.3 烷烃和环烷烃的构象 .....	26
2.3 脂肪烃的同分异构现象 .....	31
2.3.1 构造异构现象 .....	31
2.3.2 顺反异构现象 .....	33
2.4 脂肪烃的命名 .....	34
2.4.1 习惯命名法 .....	35

2.4.2 衍生物命名法 .....	36
2.4.3 系统命名法 .....	36
习题 .....	41
<b>第3章 红外光谱和核磁共振谱 .....</b>	<b>46</b>
3.1 电磁波谱的概念 .....	46
3.2 红外光谱 .....	47
3.2.1 红外光谱图的表示方法 .....	47
3.2.2 红外光谱与有机化合物分子结构的关系 .....	48
3.3 核磁共振谱 .....	51
3.3.1 核磁共振的基本原理 .....	51
3.3.2 核磁共振图谱中的信号数和化学位移 .....	53
3.3.3 峰面积与氢原子数 .....	55
3.3.4 峰的裂分与自旋耦合 .....	55
习题 .....	58
<b>第4章 烷烃和环烷烃 .....</b>	<b>61</b>
4.1 烷烃的通式和同系列 .....	61
4.2 烷烃和环烷烃的来源 .....	61
4.3 烷烃的物理性质 .....	62
4.4 烷烃的光谱性质 .....	63
4.5 烷烃的化学性质 .....	65
4.5.1 取代反应 .....	65
4.5.2 烷烃的氧化、裂化和异构化 .....	72
4.6 环烷烃的性质 .....	73
4.6.1 取代反应 .....	73
4.6.2 开环反应 .....	73
4.6.3 氧化反应 .....	73
习题 .....	74
<b>第5章 不饱和烃 .....</b>	<b>76</b>
5.1 不饱和烃的物理性质 .....	76
5.2 不饱和烃的光谱性质 .....	77
5.3 不饱和烃的化学性质 .....	80
5.3.1 加成反应 .....	80
5.3.2 氧化反应 .....	97
5.3.3 聚合反应 .....	99
5.3.4 烯烃的 $\alpha$ -H的反应 .....	101
5.3.5 炔氢的特性反应 .....	103
习题 .....	103
<b>第6章 芳香烃 .....</b>	<b>111</b>
6.1 芳烃的来源 .....	112
6.2 单环芳烃的同分异构体和命名 .....	113
6.3 苯的结构 .....	114

6.3.1	价键理论	114
6.3.2	分子轨道理论	115
6.3.3	共振论对苯分子结构的解释	116
6.4	单环芳烃的物理性质	117
6.5	单环芳烃的光谱性质	118
6.6	单环芳烃的化学性质	120
6.6.1	取代反应及其反应机理	120
6.6.2	加成反应	126
6.6.3	氧化反应	126
6.6.4	芳烃侧链的反应	127
6.7	苯环上亲电取代反应的定位规律	128
6.7.1	两类定位基	128
6.7.2	取代定位规律的理论解释	129
6.7.3	二取代苯的定位规律	134
6.7.4	定位规律在有机合成上的应用	135
6.8	稠环芳烃	136
6.8.1	萘	137
6.8.2	蒽和菲	140
6.8.3	致癌烃	141
6.9	非苯芳烃	141
	习题	143
<b>第7章</b>	<b>烃的衍生物的分类和命名</b>	<b>151</b>
7.1	单官能团化合物	151
7.1.1	单官能团化合物的分类	151
7.1.2	单官能团化合物的命名	152
7.2	多官能团化合物的系统命名法	158
7.2.1	多个同种官能团化合物的系统命名	158
7.2.2	混合官能团化合物的系统命名	159
	习题	160
<b>第8章</b>	<b>对映异构</b>	<b>163</b>
8.1	物质的旋光性和比旋光度	163
8.1.1	平面偏振光和物质的旋光性	163
8.1.2	旋光仪和比旋光度	164
8.2	分子的对称性	166
8.3	含有一个手性碳原子化合物的对映异构现象	167
8.3.1	对映体和外消旋体	167
8.3.2	构型的表示方法	168
8.3.3	构型的命名法	170
8.4	含有两个手性碳原子化合物的对映异构现象	172
8.4.1	含有两个不同手性碳原子的化合物和非对映体	172
8.4.2	含有两个相同手性碳原子的化合物和内消旋体	174
8.5	环状化合物的立体异构	175

8.6	不含手性碳原子化合物的对映异构现象 .....	176
8.6.1	丙二烯型化合物 .....	176
8.6.2	单键旋转受阻的联苯型化合物 .....	177
8.7	不对称合成 .....	178
8.8	立体专一反应 .....	180
8.9	外消旋体的拆分和光学纯度 .....	181
8.9.1	外消旋体的拆分 .....	181
8.9.2	光学纯度 .....	182
	习题 .....	183
<b>第9章</b>	<b>卤代烃</b> .....	<b>187</b>
9.1	卤代烃的物理性质 .....	187
9.2	卤代烃的光谱性质 .....	188
9.3	卤代烃的化学性质 .....	189
9.3.1	亲核取代反应 .....	189
9.3.2	卤代烷脱卤化氢(消除反应) .....	191
9.3.3	卤代烷与金属反应 .....	191
9.3.4	卤代烷的还原反应 .....	192
9.4	饱和碳原子上的亲核取代反应机理 .....	193
9.4.1	单分子亲核取代反应 $S_N1$ .....	193
9.4.2	双分子亲核取代反应 $S_N2$ .....	195
9.4.3	离子对机理 .....	197
9.4.4	邻近基团参与 .....	197
9.5	影响亲核取代反应速度的因素 .....	199
9.5.1	烃基的影响 .....	199
9.5.2	离去基团的影响 .....	200
9.5.3	亲核试剂的影响 .....	201
9.5.4	溶剂的影响 .....	203
9.6	消除反应历程 .....	204
9.6.1	单分子消除反应 $E1$ .....	204
9.6.2	双分子消除反应 $E2$ .....	205
9.6.3	消除反应的方向和活性 .....	205
9.7	影响取代反应与消除反应的因素 .....	206
9.8	卤代烯烃和卤代芳烃 .....	207
9.8.1	卤代烯烃 .....	207
9.8.2	卤代芳烃 .....	209
	习题 .....	212
<b>第10章</b>	<b>醇、酚和醚</b> .....	<b>217</b>
10.1	醇 .....	217
10.1.1	醇的结构 .....	217
10.1.2	醇的物理性质 .....	217
10.1.3	醇的光谱性质 .....	219
10.1.4	醇的化学性质 .....	219



10.2	酚 .....	229
10.2.1	酚的性质 .....	230
10.2.2	离子交换树脂 .....	240
10.3	醚 .....	242
10.3.1	醚的物理性质 .....	242
10.3.2	醚的化学性质 .....	243
10.3.3	环醚 .....	245
10.3.4	冠醚 .....	246
	习题 .....	247
<b>第 11 章</b>	<b>醛和酮</b> .....	<b>253</b>
11.1	醛和酮的结构 .....	253
11.2	醛和酮的物理性质 .....	254
11.3	醛和酮的光谱性质 .....	255
11.4	醛和酮的化学性质 .....	256
11.4.1	亲核加成反应 .....	257
11.4.2	$\alpha$ -氢的反应 .....	266
11.4.3	氧化和还原反应 .....	270
11.5	不饱和醛、酮 .....	274
11.5.1	烯酮 .....	274
11.5.2	$\alpha, \beta$ -不饱和醛、酮 .....	275
11.5.3	醌 .....	278
	习题 .....	280
<b>第 12 章</b>	<b>羧酸及其衍生物</b> .....	<b>287</b>
12.1	羧酸的结构 .....	287
12.2	羧酸的物理性质 .....	288
12.3	羧酸的光谱性质 .....	289
12.4	羧酸的化学性质 .....	290
12.4.1	酸性 .....	291
12.4.2	羧酸衍生物的生成 .....	294
12.4.3	羧基中羰基的还原反应 .....	296
12.4.4	脱羧反应 .....	296
12.4.5	$\alpha$ -氢的卤代反应 .....	297
12.5	羟基酸 .....	297
12.6	羧酸衍生物 .....	300
12.6.1	羧酸衍生物的命名 .....	300
12.6.2	羧酸衍生物的物理性质 .....	301
12.6.3	羧酸衍生物的光谱性质 .....	302
12.6.4	羧酸衍生物的化学性质 .....	304
12.7	油脂、蜡和磷脂 .....	308
12.7.1	油脂 .....	308
12.7.2	蜡 .....	310
12.7.3	磷脂 .....	310

12.8	肥皂及合成表面活性剂 .....	311
12.8.1	肥皂的组成和乳化作用 .....	311
12.8.2	合成表面活性剂 .....	312
12.9	碳酸衍生物 .....	313
12.9.1	碳酰氯 .....	313
12.9.2	碳酰胺 .....	313
12.10	聚酰胺和聚对苯二甲酸二乙二醇酯的生成——缩聚反应 .....	316
12.10.1	聚酰胺 .....	316
12.10.3	聚对苯二甲酸二乙二醇酯 .....	317
	习题 .....	317
<b>第 13 章</b>	<b><math>\beta</math>-二羰基化合物</b> .....	<b>323</b>
13.1	$\beta$ -二羰基化合物的互变异构和烯醇负离子的稳定性 .....	323
13.2	乙酰乙酸乙酯 .....	325
13.2.1	互变异构的证明 .....	325
13.2.2	乙酰乙酸乙酯的制备 .....	326
13.2.3	乙酰乙酸乙酯在有机合成上的应用 .....	327
13.3	丙二酸二乙酯及其在有机合成上的应用 .....	330
13.4	活泼亚甲基化合物 .....	333
	习题 .....	334
<b>第 14 章</b>	<b>含氮化合物</b> .....	<b>337</b>
14.1	胺的结构 .....	338
14.2	胺的物理性质 .....	339
14.3	胺的光谱性质 .....	340
14.4	胺的化学性质 .....	341
14.4.1	碱性 .....	341
14.4.2	烷基化 .....	342
14.4.3	酰基化 .....	343
14.4.4	磺酰化 .....	343
14.4.5	与亚硝酸反应 .....	344
14.4.6	芳胺苯环上的取代反应 .....	346
14.4.7	苯胺的氧化反应 .....	347
14.4.8	伯胺的异腈反应 .....	347
14.5	季铵盐和季胺碱 .....	348
14.6	重氮和偶氮化合物 .....	350
14.6.1	芳香族重氮盐的性质及在合成上的应用 .....	351
14.6.2	偶氮染料 .....	358
14.7	其它重要的含氮化合物 .....	359
14.7.1	硝基化合物 .....	359
14.7.2	腈和异腈 .....	361
	习题 .....	362
<b>第 15 章</b>	<b>杂环化合物</b> .....	<b>365</b>
15.1	杂环化合物的分类 .....	365

15.2	杂环化合物的命名 .....	366
15.3	五元杂环化合物 .....	369
15.3.1	呋喃、吡咯和噻吩的结构 .....	369
15.3.2	呋喃、吡咯和噻吩的性质 .....	370
15.3.3	五元杂环的重要衍生物 .....	375
15.4	六元杂环化合物 .....	377
15.4.1	吡啶的结构 .....	377
15.4.2	吡啶的性质 .....	378
15.4.3	吡啶的重要衍生物 .....	382
	习题 .....	383
<b>第 16 章</b>	<b>碳水化合物</b> .....	<b>387</b>
16.1	单糖 .....	387
16.1.1	单糖的命名和构型标记 .....	387
16.1.2	葡萄糖的结构 .....	388
16.1.3	果糖的结构 .....	392
16.1.4	单糖的构象 .....	393
16.1.5	单糖的化学性质 .....	393
16.1.6	核糖 .....	398
16.2	二糖 .....	398
16.3	多糖 .....	399
16.3.1	淀粉 .....	400
16.3.2	纤维素 .....	401
	习题 .....	401
<b>第 17 章</b>	<b>氨基酸、蛋白质和核酸</b> .....	<b>403</b>
17.1	氨基酸 .....	403
17.1.1	$\alpha$ -氨基酸的结构、命名和分类 .....	403
17.1.2	氨基酸的性质 .....	405
17.2	多肽 .....	409
17.2.1	多肽 .....	409
17.2.2	多肽结构分析和端基分析 .....	411
17.2.3	多肽的合成 .....	412
17.3	蛋白质 .....	416
17.3.1	蛋白质的分类、功能和组成 .....	416
17.3.2	蛋白质的结构 .....	417
17.3.3	蛋白质的性质 .....	420
17.4	核酸 .....	422
17.4.1	核酸的结构 .....	425
17.4.2	核酸的生物功能 .....	427
	习题 .....	427
	<b>部分习题的参考答案或提示</b> .....	<b>429</b>



随后,1845年 H. Kolbe 合成了醋酸,1854年 M. Berthelot 合成了油脂化合物等。最终彻底否定了“生命力”的学说,开创了有机合成的新时代。以后,化学家们不断合成出新的有机化合物,包括成千上万种新药物和新型染料。尤其是进入本世纪以来,有机化学的发展非常迅速,20年代和40年代分别出现了以煤焦油化学和石油化学为特征的合成有机化学高潮,为人类提供了不胜枚举的新产品、新材料。近年来许多具有生理功能的活性有机化合物相继合成出来,打开生命奥秘的大门已指日可待。

随着有机合成化学和有机分析的迅速发展,有机结构理论亦逐渐建立起来。1858年, A. Kekulé 和 A. Couper 分别提出了碳的四价概念和碳碳可以相互结合成链的学说,为有机化学结构理论的建立奠定了基础。接着,1861年 A. M. Butlerov 提出了化学结构的系统概念;1874年 J. H. Vant Hoff 和 J. A. LeBel 同时提出了组成有机化合物分子的碳原子的四面体构型学说,建立了有机立体化学的基础,并阐明了旋光异构现象;1885年, A. Von Baeyer 提出了环状化合物的张力学说,至此建立了有机化学经典结构理论。

进入本世纪20年代以来,随着量子力学的引入,近代分析方法和实验技术的不断发展及电子计算机的广泛应用,有机结构理论迅速发展,提出了价键理论、分子轨道理论和分子轨道对称守恒原理,揭示了化学键的微观本质,建立了现代结构理论的基础,使理论有机化学沿着微观和定量的方向迅速发展。

## 1.2 有机化合物的特性

由于有机化合物是含碳的化合物,碳元素位于周期表的第2周期第IV族,介于电负性很强的卤素和电负性很弱的碱金属之间,这就决定了有机化合物在结构和性能方面均有与典型的无机化合物不同点,所以完全有必要把有机化学作为单独一门学科来研究。

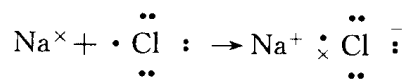
### 1.2.1 有机化合物的结构特点

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,立体形状以及电子在分子中的分布等。那么有机化合物分子中原子是怎样结合的呢?

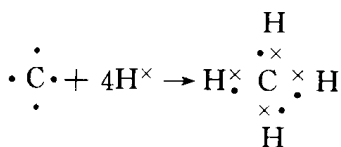
#### 1. 以共价键相结合

原子结合成分子主要是通过化学键。原子在结合成键的过程中都有一种趋势,就是使自己的外层电子(价电子)达到如同惰性气体那样的,充满8电子(或2电子)的稳定的电子层结构。根据成键时原子达到稳定电子层结构的方式不同,化学键主要分为离子键和共价键。

离子键是通过电子转移,达到稳定的电子层结构而形成离子,所形成的离子之间,由于静电相互吸引而成键。例如:



共价键则是通过共享电子对,彼此都达到稳定的电子层结构,同时共享电子对与两个成键原子的原子核相互吸引而成键,例如:



有机化合物的主要元素碳难于得失电子形成离子键。碳原子彼此之间和碳原子与其它原子之间主要形成电子对共享的共价键。因此,在有机化合物分子中,原子之间大多是通过共价键相结合的,所以以共价键相结合是有机化合物基本的、共同的结构特征。

根据价键理论,共价键的形成是由于成键原子的原子轨道(电子云)相互重叠的结果。电子云重叠使成键两原子之间电子出现的几率增加,电子云密度增大,从而增加了对成键两原子的原子核的吸引力,减少了两核之间的排斥力,降低了体系的能量而结合成键。电子云重叠程度越大,则成键两原子之间的电子云密度也越大,所形成的共价键也越牢固。因为成键原子的原子轨道并不都是球形对称的,所以共价键具有明显的方向性。现以 H 和 Cl 形成共价键为例,如图 1-1 所示:(1)H 沿  $x$  轴向 Cl 接近,重叠最大,结合稳定;(2)H 沿另一方向接近 Cl,重叠较少,结合不稳定;(3)H 沿  $y$  轴向 Cl 接近,不能重叠,因而不能结合。

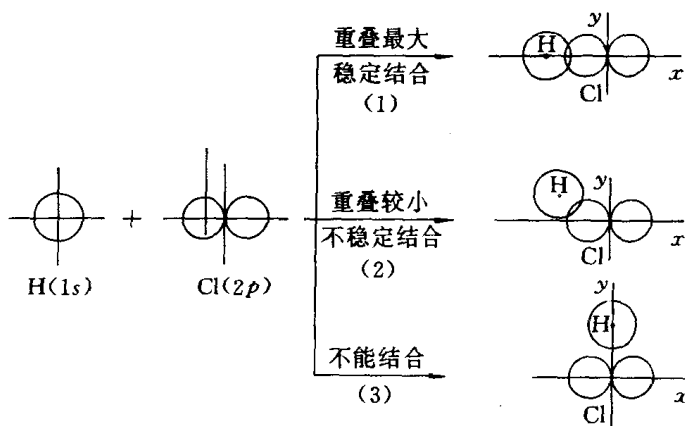


图 1-1  $s$  和  $p$  电子原子轨道的 3 种重叠情况

另外,成键原子的电子云重叠成键时,成键电子必须是自旋相反的未成对电子,这样才能相互接近而结合成键,因此,价键理论也叫电子配对法。一般,一个未成键电子若与某原子的另一个电子配对,就不再与第三个电子配对,所以原子核外未成对电子数,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电子,所以它只能与另一个氢原子或其它一价原子结合;氧原子只能与两个一价原子结合,等等,这就是共价键的饱和性。

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几个元素的原子按特定的方式结合形成的,每一个有机分子都有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,所以,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。

关于共价键的本质和一般属性,如键长、键角、键能等,在无机化学中已详细论述,此处不再重复。常见共价键的键长、键能数据如表 1-1 所列。

表 1-1 常见共价键的键长与键能

键	键长/nm	键能/kJ/mol	键	键长/nm	键能/kJ/mol
C—H	0.109	414.4	C=C	0.134	606.7
C—N	0.147	284.5	C≡C	0.120	835.0
C—O	0.143	334.7	C—O	0.123	694.5
C—F	0.141	447.7	C=N	0.127	748.9

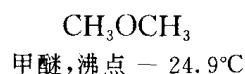
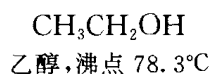
续表

键	键长/nm	键能/kJ/mol	键	键长/nm	键能/kJ/mol
C—Cl	0.177	326.4	C≡N	0.116	866.1
C—Br	0.194	284.5	O—H	0.096	462.8
C—I	0.213	213.4	N—H	0.104	391.0
C—C	0.154	347.3	S—H	0.135	347.3

## 2. 同分异构现象普遍存在

有机化合物的又一个结构特点是碳原子有强的结合力和同分异构现象普遍存在。

组成有机化合物的元素种类不多,可是有机化合物的数量大大超过无机化合物。这是由于组成有机化合物的碳原子不仅和其它原子结合,而且它自身还可以相互结合,一个有机化合物分子,含碳原子的数目从一个至数十万个,几乎没有限制。连接方式亦多种多样,可以是链状的,也可以是环状的。此外,即使含有相同碳原子数(即分子式相同),亦可由于碳原子间的连接顺序和连接方式不同(构造不同),而形成性质不相同的多种物质。例如分子式为 $C_2H_6O$ 的有机化合物有乙醇和乙醚:



两者的化学性质不同,它们代表两种不同的化合物。凡是具有相同的分子式而构造与性质不同的化合物叫做同分异构体,这种现象叫做同分异构现象。同分异构现象在有机化学中是很普遍的。

### 1.2.2 有机化合物的性质特点

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。有机化合物的共同特性如下:

#### (1) 容易燃烧

除少数外,一般有机化合物都容易燃烧,而大多数无机化合物则不燃烧。

#### (2) 熔点低

有机化合物在室温下常为气体、液体或低熔点的固体。一般固体有机物的熔点也不超过400°C,而无机化合物一般熔点较高。

#### (3) 难溶于水

水是一种极性很强,介电常数很大的液体,根据“相似相溶”原理,水对极性很强的物质是很理想的溶剂。因为有机化合物一般极性较小或完全没有极性,所以有机化合物大多难溶于水,而易溶于非极性或极性小的有机溶剂如苯、乙醚、乙醇、氯仿等。

#### (4) 反应速度慢,副反应多

有机化合物的反应速度较慢,通常需要加热或加催化剂,反应时间长,而很多无机化合物之间的反应瞬间即告完成。此外,由于有机化合物分子是由多个原子结合而成的复杂分子,所以当它和一个试剂发生反应时,分子的各部分可能都受影响,而不只局限于某一特定部位,因此除主反应外,常伴随着不同的副反应,得到的产物往往是混合物。这就给研究有机反应及制备纯的有机化合物带来了许多困难。

必须指出的是,上述有机化合物的共同性质是指大多数有机化合物而言的,不是绝对

的。某些有机化合物,例如四氯化碳不但不易燃烧,而且可用作灭火剂;糖和酒精易溶于水;有的有机反应速度很快,甚至以爆炸方式进行。

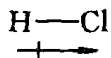
### 1.3 共价键的极性、极化和诱导效应

#### 1.3.1 共价键的极性

不同元素的电负性(吸引电子的能力)不同。两个相同的原子因它们的电负性相同,形成的共价键,如 H—H、Cl—Cl,成键电子云在两原子核间对称分布,正电荷与负电荷中心相重合,这样的共价键没有极性;由两个不相同的原子形成的共价键,如 C—Cl,由于组成共价键的两个原子的电负性不同,成键电子对在电负性较强的原子周围出现的几率较大,正、负电荷中心不能重合,从而产生极性,即电负性较大的原子带有部分负电荷,用  $\delta^-$  表示,电负性较弱的原子带有部分正电荷,用  $\delta^+$  表示。例如 H—Cl 键的电子云偏向于氯原子,表示为  $H^{\delta+}-Cl^{\delta-}$ 。键的极性以键矩(偶极矩)来量度。键矩  $\mu$  等于正、负电荷中心之间的距离  $d$  与其正或负电中心的电荷  $e$  的乘积:

$$\mu = ed$$

键矩是用来衡量键极性的物理量,为一矢量,有方向性,通常规定其方向由正到负,用  $\rightarrow$  表示,写在键的旁边,如 H—Cl 的键矩可表示为:



键矩的单位为 D,  $1D = 3.335 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 。有机物中一些常见的共价键的键矩为 0.4~3.5D(见表 1-2)。键矩越大,键的极性越强。对于双原子分子,键矩就是分子的偶极矩;对于多原子分子,分子的极性是由各共价键的键矩的向量和决定的,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,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,键矩  $\mu = 1.47D$ ,但由于分子呈正四面体,4 个 C—Cl 键对称地分布于碳原子周围,各键的极性正好抵消,故四氯化碳是非极性分子,  $\mu = 0$ 。在氯甲烷分子中,由于 C—Cl 键的极性没有被抵消,其分子偶极矩  $\mu = 1.86D$ ,所以氯甲烷是极性分子,如图 1-2 所示。

表 1-2 一些共价键(或分子)的键矩

共价键	键矩/D	共价键	键矩/D	共价键	键矩/D
C—H	0.4	H—N	1.31	H—I	0.38
C—N	0.22	H—O	1.50	C=O	2.30
C—O	0.74	H—S	0.64	O=C=O	0.00
C—Cl	1.47	H—F	1.75	CH <sub>3</sub> —Cl	1.86
C—Br	1.38	H—Cl	1.03	H <sub>2</sub> O	1.84
C—I	1.19	H—Br	0.78		

#### 1.3.2 共价键的极化

在外界电场(例如试剂电场)的诱导影响下,极性或非极性共价键的电子云分布会改变,原来没有极性的产生了极性,或原有的极性增大,这种现象叫做共价键的极化。例如,正常情



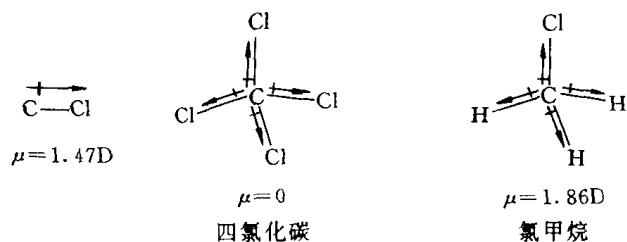
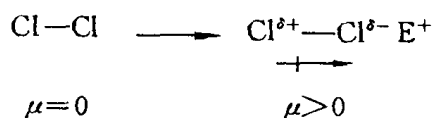


图 1-2 四氯化碳与氯甲烷的偶极矩

况下,Cl—Cl 键无极性, $\mu=0$ 。但当外电场  $E^+$  接近时,由于  $E^+$  的诱导,引起正、负电荷中心分离,出现了键矩  $\mu$ :



这种由于外界电场的影响使分子(或共价键)极化而产生的键矩叫做诱导键矩,它与极性共价键的键矩  $\mu$  不同,在极性共价键中, $\mu$  是由于成键原子电负性不同引起的,因此是永久的。而诱导键矩则是暂时的,它随着外界电场的消失而消失,所以叫瞬时键矩。

不同的共价键,对外界电场的影响有不同的感受能力,这种感受能力通常叫做可极化性。共价键的可极化性愈大,就愈容易受外界电场的影响而发生极化。键的可极化性与成键电子的流动性有关,亦即与成键原子的电负性及原子半径有关。成键原子的电负性愈大,原子半径愈小,则对外层电子束缚力愈大,电子流动性愈小,共价键的可极化性就小;反之,可极化性就大。

键的可极化性对分子的反应性能起重要作用。

例如,C—X 键的极性:C—F>C—Cl>C—Br>C—I

C—X 的可极化性:C—I>C—Br>C—Cl>C—F

C—X 的化学活性:C—I>C—Br>C—Cl>C—F

键的可极化性与化学活性有密切关系。

### 1.3.3 诱导效应

在多原子分子中,极性共价键中成键电子的偏转,不只局限于两成键原子之间,它可以通过静电诱导作用影响到分子中不直接相连的原子,使分子中电子云密度分布发生一定程度的改变。例如,当氯原子取代  $\alpha$ -碳上的一个氢原子后,由于氯的电负性大于碳,使碳氯键

的电子对向氯偏移  $-\overset{\delta+}{\text{C}}_a \rightarrow \overset{\delta-}{\text{Cl}}$  于是氯原子带有部分负电荷( $\delta^-$ ), $\text{C}_a$  原子带有部分正电荷( $\delta^+$ )。由于  $\text{C}_a^{\delta+}$  吸引  $\text{C}_a-\text{C}_\beta$  成键电子对,使  $\text{C}_\beta$  原子也带有部分正电荷,用  $\delta\delta^+$  表示;同理,由于  $\text{C}_\beta^{\delta\delta+}$  吸引  $\text{C}_\beta-\text{C}_\gamma$  键的成键电子,使  $\text{C}_\gamma$  带有更小的正电荷,表示为  $\delta\delta\delta^+$ 。所以可表示为:

