

高等学校教材
(供生命科学及相关专业用)

有机化学

(第2版)

主编 陈洪超

主审 孙振贤



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

内容简介

《有机化学》(第2版)是在参编人员总结了第1版教材的经验与不足之处,并听取使用过该教材的院校的意见之后进行编写的。

本版仍以有机化合物官能团为主线,将有机化学基本概念、基础知识和基本理论分散在前10章中,并对章节进行了适当的调整,内容进行补充,错误的地方做了修改。第一章增加了有机酸碱的概念。次序规则安排在第二章,有利于系统命名和构型标记前后统一。第五章对映异构除了介绍立体化学的基础知识外,并强调了手性分子的结构与生理活性、药效的关系。后几章重点介绍生命的物质基础——糖、脂类、氨基酸和蛋白质、核酸等化合物。增加了生物体内的化学反应(简介)一章,使学生了解只有将有机化学与生命科学相结合,才能在分子水平上研究生命现象。为了开发我国的自然资源,采用疗效好、毒性低的动植物药物,达到多途径治疗疾病的目的,在杂环化合物一章中,增加了天然杂环药物的内容。鉴于当前高科技迅速发展对医药学的贡献,在第十八章生命材料简介中,增加了医药用材料和人工替代物的内容。

本书主要供生命科学及相关专业教师及学生教学使用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/陈洪超主编. —2版. —北京:高等教育出版社,2004.11

ISBN 7-04-015623-7

. 有... . 陈... . 有机化学-高等学校-教材 . O62

中国版本图书馆CIP数据核字(2004)第104417号

策划编辑 崔明 责任编辑 周传红 封面设计 张申申 责任绘图 吴文信
版式设计 胡志萍 责任校对 殷然 责任印制

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100011
总 机 010-58581000

购书热线 010-64054588
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所
印 刷

开 本 787×1092 1/16
印 张 22.75
字 数 560000
插 页 2

版 次 2001年12月第1版
年 月第2版
印 次 年 月第 次印刷
定 价 31.30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:15623-00

有机化学编写人员

- 主 编 陈洪超
副主编 李映苓 余 瑜 颀江敏 贾云宏
主 审 孙振贤
编 者 (以编写顺序为序)
孙振贤(四川大学)
苏 宇(川北医学院)
李映苓(昆明医学院)
贾云宏(锦州医学院)
何 俊(四川大学)
余 瑜(重庆医科大学)
卿笑天(川北医学院)
罗 娟(四川大学)
陈洪超(四川大学)
王 驰(重庆医科大学)
江 波(遵义医学院)
黄 燕(昆明医学院)
谢惠定(昆明医学院)
郭蕴蘋(昆明医学院)
柳 波(昆明医学院)
徐 红(贵阳医学院)
颀江敏(遵义医学院)
罗美明(四川大学)

第二版前言

本书第二版是在参编人员总结了第一版教材的经验和不足之处,并听取使用过该教材的院校教师的意见后进行编写的。本次修订的指导思想是进一步加强“三基”,体现“五性”,精选内容,适当提高起点,拓宽知识面,强调与生命科学有关的化学知识,为培养 21 世纪富于创新、进取、高素质的生命科学相关专业人才奠定良好的基础知识。

第二版仍以有机化合物官能团为主线,有机化学基本概念、基础知识和基本理论分散在前 10 章中,但对章节进行了适当的调整,内容进行补充,错误的地方做了修改。第一章增加了有机酸碱的概念。次序规则安排在第二章,有利于系统命名和构型标记前后统一。在第五章对映异构中除了介绍立体化学的基础知识外,并强调了手性分子的结构与生理活性、药效的关系。后几章重点介绍生命的物质基础——糖、脂类、氨基酸和蛋白质、核酸等化合物。增加了生物体内的化学反应(简介)一章,使学生了解只有将有机化学与生命科学相结合,才能在分子水平上研究生命现象。为了开发我国的自然资源,采用疗效好、毒性低的动植物药物,达到多途径治疗疾病的目的,在杂环化合物一章中增加了天然杂环药物的内容。鉴于当前高科技迅速发展对医药学的贡献,在生物材料简介中,丰富了医药用材料和人工替代物的内容。

参加本书编写的学校有 四川大学、昆明医学院、重庆医科大学、遵义医学院、川北医学院、贵阳医学院和锦州医学院。

本书编写过程中得到了参编单位和高等教育出版社的各级领导的支持,以及主审孙振贤教授耐心的指导;以及罗娟和王娟同志在书稿整理上所做的大量而繁琐的工作,在此一并表示衷心的感谢。

由于我们的业务水平有限,书中难免有不当之处,甚至错误,望广大师生指正,以便再版时纠正。

编 者

2004 年 5 月于成都

第一版前言

有机化学(供全国医药院校医学、卫生各专用)是在教育部高教司、全国高等学校教学研究中心倡导下,根据教育部“新世纪高等教育改革工程”和“十五”高等学校教材建设规划精神编写的。本教材的指导思想是进一步加强“三基”,体现“五性”,精选内容,适当提高起点,拓宽知识面,注重联系生命科学中的化学问题,为培养 21 世纪(生物工程世纪)高等医学、卫生专业人才奠定良好的基础知识。

有机化学既是一门普通基础课,又是一门与生命科学紧密相关的重要基础课。它涉及面宽,应用范围广。因此,在内容方面除了强调各类有机化合物的结构特征,结构与化学性质的关系和应用理论解释化学现象外,还从分子结构与生物学功能的关系出发,提高学生对探讨生命奥妙的兴趣。并且为解决困惑人类已久的疑难疾病探索新途径。

本书以有机化合物官能团为主线,有机化学基础知识、基本理论和基本概念主要分散在前几章,后几章重点介绍与生命物质基础有关的蛋白质、核酸、糖类、脂类及萜类和甾族化合物等等。鉴于高分子材料在医学上的应用越来越广泛,促进了基础医学、临床医学的发展,本书编写了医用高分子一章。同时对含磷有机化合物的结构、有机磷农药中毒原理作适当介绍,以提高环保意识。

本教材力求突出重点,分散难点,阐述理论,适当介绍一些学科前沿知识。教材内容注重培养学生综合分析问题、解决问题的能力 and 创新精神。为了提高学生专业外语水平,使学生了解和掌握本学科的外语词汇,书中各章节都附有英语词汇。同时各章编有一定量的启发性思考题,供学生理解和分析。

参加本书编写的学校有 四川大学、重庆医科大学、广西医科大学、昆明医学院、遵义医学院和川北医学院。

本书编写过程中,始终得到高等教育出版社和参编学校各级领导的指导和支持,特别是得到孙振贤教授指导和审定,编写组秘书罗娟老师作了大量的文稿校核工作,特此致谢。

由于我们学术水平有限和缺乏编书经验,书中难免有误或不当之处,敬请使用本书的师生和读者批评指正。

编者

2001 年 4 月

目 录

第一章 绪论	1	五、萜类化合物	57
一、有机化合物和有机化学	1	第二节 芳香烃	60
二、有机化合物分子中的化学键	2	一、芳香烃的分类和命名法	60
三、有机化学反应的基本类型	6	二、苯的结构	62
四、有机化学中的酸碱概念	7	三、芳香烃的物理性质	64
五、有机化合物的分类	8	四、苯的化学性质	64
习题	10	五、稠环芳香烃	71
第二章 烷烃	12	六、非苯型芳香烃	74
第一节 烷烃的结构和异构现象	12	习题	75
一、烷烃的结构	12	第五章 对映异构	78
二、烷烃的异构现象	13	第一节 对映异构现象	78
第二节 烷烃的命名	16	一、对映异构体和手性	78
一、普通命名法	16	二、分子的手性和对称性	79
二、系统命名法	17	三、无手性碳原子的对映异构体	81
第三节 烷烃的性质	19	第二节 对映异构体的旋光性	82
一、烷烃的物理性质	19	一、偏振光和旋光仪	82
二、烷烃的化学性质	20	二、旋光度和比旋光度	83
习题	24	第三节 对映异构体的标记	84
第三章 烯烃 炔烃 二烯烃	26	一、对映异构体的表示方法	84
第一节 烯烃和炔烃	26	二、构型的标记	86
一、烯烃和炔烃的结构	26	三、外消旋体和外消旋体的拆分	90
二、烯烃和炔烃的命名	29	第四节 化学反应中的立体化学	92
三、烯烃和炔烃的物理性质	31	第五节 对映异构体的生物学意义	93
四、烯烃和炔烃的化学性质	32	习题	94
第二节 二烯烃	41	第六章 卤代烃	97
一、二烯烃的分类和命名	41	第一节 卤代烃的分类和命名	97
二、共轭二烯烃	42	一、卤代烃的分类	97
习题	46	二、卤代烃的命名	98
第四章 环烃	48	第二节 卤代烃的性质	99
第一节 脂环烃	48	一、卤代烃的物理性质	99
一、脂环烃的分类和命名	48	二、卤代烃的化学性质	99
二、脂环烃的性质	49	第三节 不饱和卤代烃的结构和性质	108
三、环烷烃的稳定性	50	一、乙烯型卤代烃和卤代苯	108
四、环烷烃的构象	52	二、烯丙基型卤代烃和苄基卤	109

三、孤立型卤代烯烃	109	习题	168
第四节 有机氟化物	110	第十章 羧酸和酮酸	172
习题	111	第一节 羧酸	172
第七章 醇 酚 醚	113	一、羧酸的结构和命名	172
第一节 醇	113	二、羧酸的物理性质	173
一、醇的分类和命名	113	三、羧酸的化学性质	173
二、醇的结构和物理性质	115	四、重要的羧酸	175
三、醇的化学性质	116	第二节 酮酸	179
四、硫醇	119	一、酮酸的命名	179
第二节 酚	120	二、酮酸的化学性质	179
一、酚的结构、分类和命名	120	三、酶催化下酮酸和醇酸的相互转变	181
二、酚的物理性质	121	第三节 互变异构现象	181
三、酚的化学性质	122	一、乙酰乙酸乙酯的互变异构现象	181
第三节 醚	125	二、乙酰乙酸乙酯的重要反应	183
一、醚的结构、分类和命名	125	习题	184
二、醚的物理性质	126	第十一章 胺和含磷有机化合物	186
三、醚的化学性质	126	第一节 胺	186
四、冠醚	128	一、胺的分类和命名	186
五、硫醚	129	二、胺的物理性质	188
习题	131	三、胺的结构	189
第八章 醛 酮 醌	133	四、胺的化学性质	190
第一节 醛 酮	133	五、重氮盐的反应	194
一、醛、酮的结构、分类和命名	133	六、生源胺	197
二、醛、酮的物理性质	135	七、新洁尔灭	198
三、醛、酮的化学性质	136	第二节 酰胺	198
第二节 醌	145	一、酰胺的结构	198
一、醌的结构和命名	145	二、酰胺的物理性质	199
二、醌的化学性质	145	三、酰胺的化学性质	199
习题	147	四、碳酸衍生物	200
第九章 羧酸及其衍生物	150	第三节 有机磷化物	202
第一节 羧酸	150	一、有机磷化物的分类和命名	202
一、羧酸的分类和命名	150	二、生物体内的含磷有机化合物	203
二、羧酸的物理性质	151	三、有机磷杀虫剂	204
三、羧酸的结构和化学性质	153	习题	205
四、脂肪酸的生物学意义	160	第十二章 杂环化合物	209
第二节 羧酸衍生物	160	第一节 杂环化合物的分类和命名	209
一、羧酸衍生物的结构	161	一、杂环化合物的分类	209
二、羧酸衍生物的命名	161	二、杂环化合物的命名	209
三、羧酸衍生物的物理性质	163	第二节 含氮六元杂环	211
四、羧酸衍生物的化学性质	164	一、吡啶	211

二、嘧啶及其衍生物	215	二、血型物质	259
第三节 含氮五元杂环	216	第三节 多糖	259
一、吡咯	216	一、淀粉	260
二、咪唑、噻唑及其衍生物	219	二、糖原	262
第四节 稠杂环	220	三、纤维素	262
一、喹啉及其衍生物	220	四、右旋糖酐	263
二、嘌呤及其衍生物	221	五、蛋白多糖	263
第五节 天然杂环药物	222	习题	264
一、黄酮类化合物	223	第十五章 氨基酸和蛋白质	266
二、头孢菌素	223	第一节 氨基酸	266
三、紫杉醇	224	一、氨基酸的结构	268
第六节 生物碱	224	二、氨基酸的分类和命名	268
一、生物碱的基本概念及分类	224	三、氨基酸的物理性质	269
二、生物碱的一般性质	225	四、氨基酸的化学性质	269
三、生物碱的提取方法	225	第二节 肽	272
四、重要的生物碱	225	一、肽的结构和命名	272
习题	227	二、肽链结构测定	272
第十三章 脂类	229	三、活性肽	274
第一节 油脂	229	第三节 蛋白质	276
一、油脂的组成、结构和命名	229	一、蛋白质的元素组成	276
二、油脂的物理性质	231	二、蛋白质的分类	276
三、油脂的化学性质	231	三、蛋白质的结构	277
第二节 磷脂和糖脂	233	四、蛋白质的化学性质	282
一、磷脂	233	习题	285
二、糖脂	236	第十六章 核酸	288
三、磷脂的生物学意义	237	一、核酸的分类和组成	288
第三节 甾族化合物	237	二、核苷	289
一、甾族化合物的基本骨架和命名	237	三、核苷酸	291
二、甾族化合物的构型和构象	238	四、核酸的结构	293
三、生物体内重要的甾族化合物	239	习题	298
习题	243	第十七章 生物体内的化学变化(简介) ...	299
第十四章 糖类	245	第一节 酶化学基础	299
第一节 单糖	245	一、酶的概念	299
一、单糖的开链结构和构型	246	二、酶催化作用的特点	299
二、单糖的环状结构和变旋光现象	247	三、酶的分子组成	300
三、单糖的物理性质	250	四、酶的结构和活性中心	301
四、单糖的化学性质	250	五、酶促反应的举例	302
五、重要的单糖及其衍生物	254	第二节 生物自由基化学	304
第二节 低聚糖	256	一、自由基与活性氧	304
一、重要的二糖	256	二、体内自由基的产生	305

三、自由基在体内引发的一些反应	306	第十九章 红外光谱和核磁共振谱	327
四、生物体内防御自由基损害的物质	308	第一节 电磁波谱的基本概念	327
习题	310	第二节 红外光谱	328
第十八章 生物材料简介	311	一、红外光谱的基本原理	328
第一节 高分子化合物概述	311	二、红外光谱的表示方法	330
一、高分子化合物的基本概念	311	三、基团的特征吸收频率与指纹区	330
二、高分子化合物的分类和命名	312	四、红外光谱解析实例	334
三、聚合反应的反应类型	314	第三节 核磁共振谱(NMR)	336
四、高分子化合物的基本特征	315	一、核磁共振谱的基本原理	336
第二节 生物医用材料的生物学评价	316	二、化学位移	337
一、生物相容性的概念和原理	316	三、积分曲线与氢原子数目	340
二、生物相容性的分类	317	四、自旋耦合和自旋裂分	341
三、生物学评价与新材料研究	318	五、 ^1H NMR 谱的解析	343
第三节 高分子化合物在医药学上的		六、 ^{13}C 核磁共振谱简介	346
应用	318	七、核磁共振在医学上的应用	347
一、高分子化合物在医学上的应用	318	习题	348
二、高分子材料在药学上的应用	322	参考文献	350
三、生物医用材料的发展趋势	325	彩图	
习题	325		

第一章 绪 论

有机化学是化学的一个分支,它涉及的科学领域非常广泛。人们的衣食住行、环保、医药学、宇航员的太空服材料、微电子中新的分子技术以及生命科学等都与有机化学有着密切联系。有机化学又是理、工、农、医等专业必修的基础课,通过本章介绍有机化学的发展过程,了解学科间的交叉和相互促进,推动科学的进步。有机化合物种类繁多(已知有千万种以上),异构现象频繁,人们将有机化合物结构的内在联系进行分类研究,从而了解有机化合物的性质(理化性质和生物活性)及其反应规律,既指导了学习有机化学的方法,又带领人们进入令人兴奋的有机新天地,指引着科学工作者进一步合成更多的新化合物。

一、有机化合物和有机化学

从组成上看有机化合物(organic compound)都含有碳元素,是含碳的化合物(carbon compound)。除含碳外,多数含有氢,其次是氧、氮、卤素、磷等元素,所以更确切地说有机化合物是指碳氢化合物及其衍生物(compound of hydrocarbon and its derivatives)。有机化学是研究有机化合物的来源、结构、性质、制备、应用、反应机理以及结构和性质间相互关系的科学。

有机化学的发展经历了一个独特和令人瞩目的阶段。19世纪初叶,化学还是一门新兴的学科,根据来源的不同,人们将从矿物中得到的物质称为无机物,从动、植物——有生命物体中——得到的物质称为有机物,这样既把无机物和有机物截然分开,又错误地认为有机物是具有生命的物质,只能借助于有生命的动、植物体制造,不能从实验室中制得。1828年28岁的德国化学家F. Wöhler在实验室中用氰酸铵加热得到哺乳动物的代谢产物尿素,1845年德国H. K. Berzelius合成了醋酸,1854年法国M. Berthelot合成了油脂等,开辟了人工合成有机物的时代,从而突破了只能从生命有机体中得到有机物的禁区。“有机”二字也不再反映固有的涵义,但因习惯一直沿用至今。

19世纪下半叶人们致力于探索有机物的组成、性质,有机化学反应第一次被理解和预言。1858年德国A. Kekulé和英国A. S. Couper提出有机化合物分子中碳原子是四价和碳原子之间相结合的概念,成为研究有机化合物结构最原始和最基础的理论。

20世纪上半叶,量子力学原理和方法引入化学领域后,建立了量子化学。它使人们了解分子结构的成因,并能计算分子的电子结构。化学键也从一系列经验规则发展成为具有坚实基础的可靠理论,从而促进了有机化学理论(如电子效应、立体效应等)的发展。

20世纪下半叶,光谱法的建立对于有机化合物结构的测定起了十分重要的作用,因为通过红外光谱区的光谱分析可以确定分子中的特殊官能团(或功能团)。质谱是确定相对分子质量及其结构和连接顺序的强有力手段。核磁共振谱是广泛研究分子三维空间,化学反应性能及超分子集合体最有用的技术。光谱法由于取样少(有的甚至不消耗试样,测定后仍可以回收使用)、速度快、结果准确等优点,目前已成为有机结构分析中不可缺少的手段,从而构成了有机化学的一

个研究领域。

随着有机化学理论的不完善,合成方法的创新和先进技术的应用,合成了数目繁多并被广泛用于各领域的新化合物、新材料,从而提高了人们的生活质量。特别引人注目的是有机化学家从分子水平研究了重要的生命物质——蛋白质和核酸的结构和性能,奠定了分子生物学的基础,并在分子和分子集合体水平上更深层次地了解和认识了复杂的生命现象。2000年6月26日国际人类基因协作组宣布绘制完成的人类基因组工作草图是科学的结晶,是人类科学史上的一个里程碑。第一幅人类基因组草图绘制的完成,使我们踏入基因时代的门槛,这个时代将回答生命科学更深层次的疑难问题,人们将会利用这一科研成果重新界定构成生命的复杂分子间的相互作用。2002年诺贝尔化学奖得主分别发明了大分子的质谱分析法和利用核磁共振技术测定溶液中生物大分子三维结构的方法,使人们能够通过对蛋白质的深入分析,了解蛋白质在细胞中是如何发挥作用的,进而加深对生命进程的了解,这项研究成果具有“革命性”的突破。

有机化学在其自身发展的过程中,已经将其理论和研究方法渗透到相关的科学领域,已成为各专业重要的基础课,也是当代生产活动和科学活动的重要组成部分。

二、有机化合物分子中的化学键

有机化合物分子中的化学键主要是共价键,最早的共价键理论是电子配对法,即形成共价键的原子的孤对电子通过相互配对形成具有惰性气体的八隅体电子结构,共价键数目等于配对电子对数。

现代共价键理论是利用1926年出现的量子力学理论研究共价键的本质,该理论认为成键的原子相互接近到一定距离时,自旋方向相反的原子轨道相互重叠,两原子核间电子云密度增大,相互吸引使能量降低形成稳定的化学键,这种结合力就是共价键的本质。原子形成共价键的数目取决于该原子的单电子数(饱和性),形成稳定共价键的两个原子必须按一定方向,以满足成键原子轨道最大限度地重叠,即共价键具有方向性。共价键的饱和性和方向性决定了有机化合物的分子是由一定数目的原子按一定的方式结合而成,并有特定的大小和立体形状。有机化合物的结构决定其理化性质和生物活性。

根据碳原子价电子层电子排布状况,共价键的经典理论不能解释碳原子在有机化合物中的四价,碳碳单键、双键和三键,为此美国化学家L. Pauling提出了轨道杂化理论,该理论较好地回答了这些问题。

碳元素位于周期表中第ⅣA族的首位,处于电负性极弱的锂和电负性极强的氟的中间,当碳原子与其他原子结合时,既不易获得也不易失去四个电子形成离子型化合物,常常是通过共用电子对的方式与其他原子相互结合形成稳定的八隅体外层电子结构,所以有机化合物是以共价键为主要键型的化合物。

由于碳原子与碳原子间结合方式的多样性和相互结合能力很强,形成的有机化合物种类繁多、结构复杂,其理化性质和反应性能等与无机化合物都有很大的差异。

(一) 共价键的类型

共价键分为两种类型—— σ 键和 π 键。

σ 键:两个原子沿原子轨道对称轴方向互相重叠形成的键叫 σ 键。此种轨道的重叠程度最大,其电子云集中于两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时,都不

会改变两个原子轨道重叠的程度,因此 键可以“自由旋转”。有机化合物分子中的单键都是 键。

键:两个原子相互平行的 p 轨道从侧面重叠形成的键称为 键。其电子云分布在键轴的参考平面(节面)的上、下方,在节面上电子云密度几乎等于零。此种轨道重叠程度最小。

由于 键没有轴对称性,当成键原子围绕单键旋转时,则 键断裂,所以 键不能自由旋转;由于 键的电子云不是集中在两个原子核之间,受核束缚力小,易受外界影响而极化,故 键反应活性比 键高。

(二) 碳原子的杂化轨道

轨道杂化理论认为:成键时碳原子吸收能量,由基态转变成激发态,能量近似的原子轨道重新组合形成新的轨道,这个过程称为杂化。形成的新轨道称为杂化轨道,杂化轨道的数目等于参与杂化的原子轨道数目,杂化轨道的方向性更强,利于形成共价键。

碳原子的杂化方式有以下三种:

1. sp^3 杂化轨道

碳原子的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$ (基态),成键时,碳原子 $2s^2$ 上的一个电子激发到 $2p_z$ 空轨道上,形成 $1s^2 2s^1 2p_x 2p_y 2p_z$ (激发态),能量近似的 $2s$ 和 $2p$ 轨道重新组合,形成四个能量相同的 sp^3 杂化轨道。每个 sp^3 杂化轨道中有 $1/4$ 的 s 轨道和 $3/4$ 的 p 轨道成分,其形状是一头大、一头小(见图 1-1a)。价电子理论认为:四个 sp^3 杂化轨道的轴在空间的取向相当于从正四面体的中心伸向四个顶点的方向,形成正四面体的空间构型,键角为 109.5° (见图 1-1b)。这样 sp^3 杂化轨道之间的相互斥力最小,能量最低,体系最稳定。

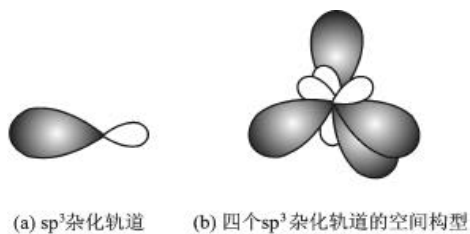


图 1-1 碳原子的 sp^3 杂化

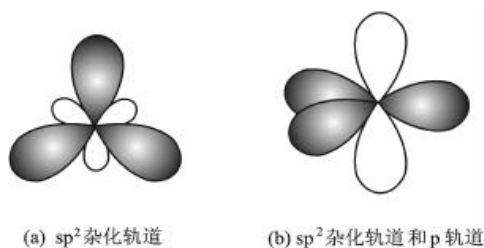


图 1-2 碳原子的 sp^2 杂化

2. sp^2 杂化轨道

碳原子激发态中的 $2s$ 与两个 $2p$ 轨道重新组合,形成三个能量相同的 sp^2 杂化轨道。这三个 sp^2 杂化轨道的对称轴在同一平面上,键角为 120° ,构成了三角形的平面构型(见图 1-2a)。碳原子上余下一个未参与杂化的 $2p$ 轨道,它的对称轴垂直于 sp^2 杂化轨道的平面(见图 1-2b)。

3. sp 杂化轨道

碳原子激发态中的 $2s$ 轨道与一个 $2p$ 轨道组合

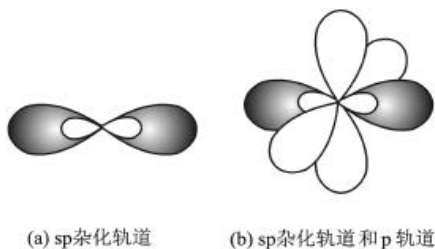


图 1-3 碳原子的 sp 杂化

形成两个能量相同的 sp 杂化轨道,该杂化轨道呈直线形构型,键角为 180°(见图 1-3a)。余下两个未参与杂化的 2p 轨道与 sp 杂化轨道相互垂直(见图 1-3b)。

(三) 共价键的性质

1. 键长(bond length)

键长是指成键的两个原子核间的距离。即成键的两个原子核对电子的吸引力与两个核间的斥力达到平衡时的核间距离。键长可通过电子衍射法(气体)或 X 衍射法(固体)测定。键长的单位常用 pm 或 nm 表示。一些键的键长见表 1-1。

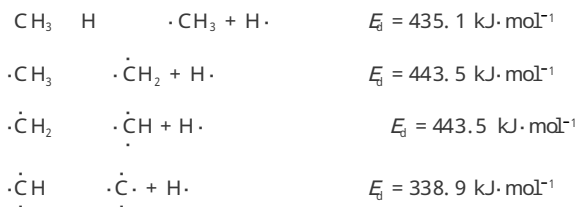
同一种键在不同化合物中,其键长的差别是很小的,如 C—C 键在丙烷中为 154 pm,在环己烷中为 153 pm,一般为 154 pm。键长愈长,愈易受外界电场影响发生极化,有时可以根据键长的长短来估计键的稳定性。

2. 键角(bond angle)

键角是指两个共价键之间的夹角。同种原子在不同分子中形成的键角不一定相同,是由于分子中各原子间相互影响的结果。例如水分子中 H—O—H 键角为 104.5°,而甲醚分子中 C—O—C 键角为 112°。键角对于研究有机化合物分子的立体结构和某些性质有着重要的意义。

3. 键能(bond energy)

键能是指在压力为 101.3 kPa,温度 298.15 K 下,当 A、B 两个气态原子结合成 1 mol 分子(气态)时所放出的能量,或 1 mol 气态分子 AB 拆分为 A、B 两个气态原子时所需的能量。例如将 1 mol H₂ 分解成氢原子需要吸收 436 kJ 热量,这个数值就是氢分子的键能,即解离能(dissociation energy)。但是对于多原子分子来说,键能与解离能是不同的。例如甲烷分子中的四个碳氢键依次断裂时,所需吸收热量是不同的。



四个碳氢键分解所吸收的总热量为 1661.0 kJ·mol⁻¹,人们常简单地将其平均值 415.25 kJ·mol⁻¹ 称为 C—H 键的键能。实际上各个 C—H 的解离能是不相同的,由此说明多原子分子的键能是指多原子分子中几个相同类型共价键均裂时,这些键的解离能的平均值(见表 1-1)。

键能是表示共价键牢固程度的一种物理量。键能愈大,该键的强度愈大,断裂时所需能量也愈大。

4. 键的极性(polarity of bond)

由两个相同原子形成的共价键,其电子云对称地分布在两个原子之间,正负电荷重心重合在一起,这种键是无极性的,称为非极性共价键。由两个电负性不同原子形成的共价键,其电子云在两个原子之间不对称分布,正负电荷中心不能重合,这种键具有极性,称为极性共价键。例如 H—Cl 分子,氯原子的电负性大于氢原子,电子云偏向氯原子一端,因此,氯的一端带部分负电荷,常用 \ominus 表示,氢的一端带部分正电荷,用 \oplus 表示。

表 1-1 一些常见多原子分子中的键长和键能

化合物	共价键	键长/pm	键能/kJ·mol ⁻¹
CH ₄	C H	110	416
CH ₃ CH ₃	C C	154	376
CH ₂ CH ₂	C C	134	612
CH ₂ CH ₂	C H	109	460
CH CH	C C	120	836
CH CH	C H	106	
CH ₃ Cl	C Cl	178	355
CH ₃ OH	C OH	143	389
CH ₃ OH	O H	96	360
CH ₃ Br	C Br	194	297
CH ₃ I	C I	214	238
(CH ₃) ₂ C O	C O	122	750



键的极性大小,主要取决于成键原子电负性之差,一般说来,两种原子的电负性相差在 1.7 以上,通常形成离子键,电负性相差在 0.6~1.7 之间形成极性共价键。表 1-2 列出部分元素的电负性。

表 1-2 部分元素的电负性

H						
2.20						
Li	Be	B	C	N	O	F
0.98	1.57	2.04	2.55	3.04	3.44	3.98
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.93	1.31	1.61	1.90	2.19	2.58	3.16
K	Ca					Br
0.82	1.00					2.96
						I
						2.66

键的极性大小除与成键原子的电负性大小有关外,也与相连接的基团的电负性大小相关,成键原子连接有较强的吸电子或供电子基团都会使该键的极性变大。例如在 CH₃CH₂CH₃ 和 CH₃CH₂NO₂ 分子中,前者碳碳键几乎无极性,后者碳碳键极性就较大。常见一些基团的电负性见表 1-3。

键的极性大小可用偶极矩(键矩) μ 来表示。偶极矩是指正负电荷中心间的距离 d 与正电荷中心或负电荷中心电荷 q 的乘积。

$$\mu = q \times d \quad \text{单位为 C} \cdot \text{m(库[仑] \cdot \text{米})}$$

表 1-3 常见几个基团的电负性值

$-\text{CH}_3$	$-\text{CF}_3$	$-\text{CCl}_3$	$-\text{CN}$	$-\text{COOH}$	$-\text{NO}_2$	$-\text{C}_6\text{H}_5$
2.5	3.4	3.0	3.3	2.9	3.4	3.0

有机物分子中一些常见的共价键的偶极矩一般在 $(1.334 \sim 1.167) \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ 之间,偶极矩具有方向性,用“|”表示,箭头指向负电荷一端。对于双原子分子来说,键的偶极矩就是分子的偶极矩。但是多原子分子的偶极矩不只决定于键的极性,还决定于各键在空间的矢量和(见图 1-4)。

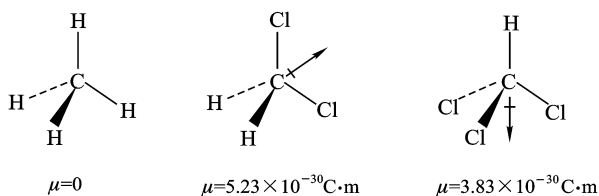


图 1-4 几种化合物的偶极方向和偶极矩

键的极化 (polarization of bond) 键的极化是指在外界电场作用下,共价键电子云的分布发生改变,即分子的极性状态发生变化,这种在外界电场影响下,键的极性发生改变的现象,称为键的极化。若去掉外界电场的影响,共价键以及分子的极性状态又恢复原状。不同的共价键受外界电场影响极化的难易程度是不同的,这种键的极化难易程度称为极化度。

共价键的极性和极化度是共价键的重要性质之一,与分子的物理性质和化学键的反应性能密切相关。

三、有机化学反应的基本类型

有机化合物是共价键化合物,当发生反应时,必然存在反应分子中某些化学键的断裂和新键的形成,从而形成新分子。

在有机化学反应中,根据反应条件不同,共价键的断裂主要可归纳为两种类型。

(一) 自由基(游离基)反应 (free radical reaction)

共价键断裂时,组成该键的一对电子由键合的两个原子各保留一个,这种共价键断裂方式称为均裂 (homolysis)。由均裂产生的带有单电子的原子或基团称为自由基 (free radical),由自由基参与的反应称为自由基反应。例如:



高温气相或光照或过氧化物存在的条件下,共价键断裂一般容易产生自由基,它常常是反应的中间体,再与试剂继续进行反应。

(二) 离子型反应 (ionic type reaction)

共价键断裂时,成键的一对电子保留在一个原子上,从而产生碳正离子 (carbocation) 或碳负

离子(carbanion) ,这种键的断裂方式称为异裂(heterolysis)。由异裂产生的正离子或负离子是反应活性中间体 ,再与试剂继续进行反应 ,这种反应称为离子型反应。例如 :



必须指出 ,有机化合物离子型反应与无机物瞬时离子反应是大不相同的 ,有机离子型反应一般是极性有机分子在极性介质中 ,与试剂通过形成正或负离子中间体而发生反应。有机离子型反应又可以根据进攻试剂性质不同 ,分为亲核和亲电两种反应 :

亲核反应(nucleophilic reaction)是由负离子或带有孤对电子的分子(如 NH_3 , H_2O)进攻反应物分子中电子云密度低的原子 ,形成新的化合物 ,这种反应称为亲核反应。所用试剂称为亲核试剂(nucleophilic reagent)。

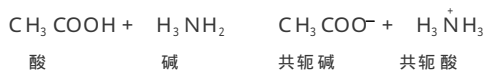
亲电反应(electrophilic reaction)是由正离子或能接受一对电子的分子(如 FeCl_3 , AlCl_3)进攻反应物分子中电子云密度高的原子 ,形成新的化合物 ,这种反应称为亲电反应。所用试剂称为亲电试剂(electrophilic reagent)。

四、有机化学中的酸碱概念

酸碱是化学中的重要概念之一 ,在有机化学反应中涉及的面也很广 ,许多有机反应可以看作是酸碱反应。酸碱理论视其对象的不同可给予不同的定义 ,其中用得普遍的是质子理论、电子理论和软硬酸碱理论。下面就质子理论和电子理论作简要介绍。

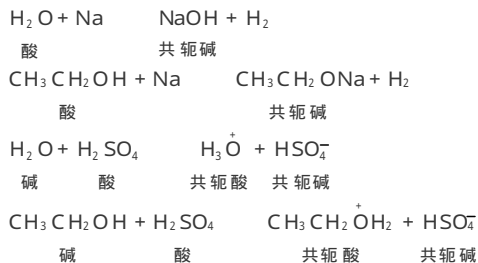
(一) 质子理论

Bronsted-Lowry(J. N. Bronsted 和 T. M. Lowry)酸碱的定义 :凡能提供质子(H^+)的化合物为酸 ,即酸就是质子的给予体。凡能接受质子的化合物为碱 ,碱就是质子的接受体。酸给出质子后的酸根就是该酸的共轭碱 ,同理碱接受质子后就是该碱的共轭酸。



酸的强度取决于给出质子的能力 ,酸越强其共轭碱就越弱 ,反之亦强 ;同理碱越强其共轭酸就越弱。例如乙酸的酸性强于乙醇 ,它们的共轭碱乙酸根的碱性比乙氧基负离子弱。

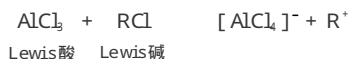
化合物的酸碱性是相对的 ,与其所处的环境有关。例如水和乙醇分别与活泼金属反应体现出酸性 ,若分别溶于硫酸就会表现出碱性。



化合物的酸性强度通常用 pK_a 表示,它是化合物解离常数 K_a 的负对数值。如果溶剂是水就遵守 $pK_a + pK_b = pK_w$,但非水溶剂就不遵守这个规则,例如甲醇、乙醇的 pK_a 分别为 15.7 和 15.9。

(二) 电子理论

Lewis 酸碱的定义:凡能提供电子对的化合物是碱,即碱是电子对的供体。能接受电子对的化合物是酸,酸是电子对的受体。因此不仅质子是酸,而且许多有机化合物也是酸。以卤代烃与 $AlCl_3$ 反应为例说明酸碱反应本质, $AlCl_3$ 中铝的外层有空的外层轨道可以接纳由 $R-Cl$ 分子中的氯提供的一对电子。



所以有机化学反应中的亲核试剂可以看作是 Lewis 碱,如 NH_2^- 、 X^- 、 SH^- 、 RNH_2 、 ROH 、 ROR 等,它们都有未成键的孤对电子。亲电试剂可以看作是 Lewis 酸,如 H^+ 、 BF_3 、 $AlCl_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $SnCl_4$ 、 R^+ 、 R_3C^+ 等,都有可容纳一对电子的空轨道。

电子供体可分为孤对电子的 n -供体和不饱和键的 π -电子供体。 π -电子供体也称为 π -碱;三硝基苯和四氟基乙烯有缺电子的 π -键,可以接受电子对故又称为 π -酸。Lewis 酸碱理论把许多有机化合物与酸碱概念联系起来,特别是极性化合物之间的反应都可以看作是电子的供体和电子的受体之间的反应,有些化合物还可以通过供电子和接受电子形成配位键,因此大多数的有机反应可以归纳为电子理论的酸碱反应。

Lewis 酸碱定义的优点是:概括的面广,几乎离子型反应都可以包括在这类反应里,但缺点是无法定量测定 Lewis 酸的强弱,因为 Lewis 酸的强度顺序与所用的碱有关。

五、有机化合物的分类

迄今为止,已知的有机化合物有一千万种以上,它们的性质各异,如何将它们科学地分类,便于学习和研究是很重要的。

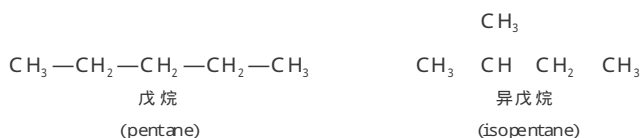
目前,国内外有机化学家对有机化合物的分类主要采用两种方法,即根据分子的基本骨架或按照分子中的官能团(功能基)来分类。

(一) 按基本骨架分类

根据碳的骨架可以将有机物分成以下三类:

1. 链状化合物

链状化合物(chain compound)分子中,碳原子相互结合成链状结构。由于长链的化合物最初是在油脂中发现的,所以链状化合物又称为脂肪族化合物(aliphatic compound)。例如:



2. 碳环化合物

碳环化合物(carbocyclic compound)都是由碳原子互相结合而成,根据碳环的结构特点,它