

第一章 绪论

本章将介绍有机化学的发展，有机化合物的一般特性，有机化学的研究方法，以及有机化学中的基础理论，如原子轨道理论，杂化轨道理论，分子轨道理论。了解共价键的形成、类型和特点，分子间力的特点以及氢键的特点。了解有机分子的构造和构型的区别，有机化学中的酸碱概念，布朗斯特酸碱质子概念和路易斯电子概念，布朗斯特酸碱概念对化学反应平衡的解释，路易斯电子概念对电子受体和电子授体的解释。

第一节 有机化学发展概况

一、有机化学的发展与其他学科的关系

有机化学是化学的一个重要分支，最初是从研究生物体中的有机化合物和化学反应而发展起来的。在 18 世纪，化学家们一般认为有机物只能存在于生物体中是“生命力”在制造这些有机化合物。

19 世纪初，德国化学家武勒（F. Wöhler）首先发现：用公认的无机物氰酸铵（ NH_4OCN ），可在实验室中制备出原来只能从人体排泄物尿中取得的有机化合物尿素（ H_2NCONH_2 ），从此，化学家们摒弃了不科学的“生命力”学说的束缚。100 多年来，有机化合物的人工合成研究得到了极大的发展。创造新物质是化学家的首要任务。许多新技术被用于有机化合物的合成。例如，高压合成、光合成、声合成、微波合成、固相合成、仿生合成等。现在，一些复杂天然化合物也都能够通过化学合成的方法来获得。如人工合成了奎宁、胆固醇、可的松、叶绿素和利血平等一系列复杂有机化合物。如今，每年又有数以千种新的有机化合物出现。因此毫不夸张地说，化学家为人类在自然界旁合成了一个新的自然界。

有机化学的发展历史也是人类认识自然、征服自然的历史。从由生物体中分离有机物开始，到今天可以合成许多极为复杂的有机物，都是随着人们对有机物分子结构的逐步深入了解和有机化学学科的发展而实现的。现代生命科学和生物技术的崛起给化学注入了新的活力，研究生命现象和生命过程、揭示生命的起源和本质是 21 世纪自然科学的重大研究课题。从 20 世纪初化学家开始对生物小分子（如糖、血红素、叶绿素、维生素等）的化学结构与合成进行研究，到 1955 年 Vigneland 首次合成多肽激素催产素和加压素而获得了诺贝尔化学奖，1958 年 Sanger 因

对蛋白质特别是牛胰岛素分子结构测定的贡献而获得诺贝尔化学奖，1953年 J. D. Watson 和 H. C. Crick 提出 DNA 分子双螺旋结构模型，有机化学家和生物化学家在分子水平上打开了一个又一个通向生命奥秘的大门。这些杰出的成果对于生命科学具有划时代的贡献，它为分子生物学和生物工程的发展奠定了基础。

1960年 J. C. Kendrew 和 M. F. Perutz 利用 X射线衍射成功地测定了鲸肌红蛋白和马血红蛋白的空间结构，揭示了蛋白质分子的肽链螺旋区和非螺旋区之间还存在三维空间的不同排布方式，阐明了二硫键在形成这种三维排布方式中所起的作用。1965年我国化学家人工合成有生物活性的结晶牛胰岛素获得成功。1980年 P. Berg、F. Sanger 和 W. Gilbert 因在 DNA 分裂和重组 DNA 测序以及现代基因工程学方面的杰出贡献而获诺贝尔化学奖。1982年 A. Klug 揭示了病毒和细胞内遗传物质的结构。1984年 R. B. Merrifield 发明了多肽固相合成技术。1989年 T. Cech 和 S. Altman 发现了核酶 (ribozyme)。J. Walker 揭示了 ATP 能量分子的形成过程。人类经过不懈的努力，认识到蛋白质、核酸、多糖等生物大分子和激素、神经递质、细胞因子等生物小分子是构成生命的基本物质。科学家也认识到只有化学与生命科学相结合才能在分子水平上研究生命。因此新的学科，如生物化学、生物有机化学、分子生物学、化学生物学、生物无机化学、化学生物信息学等蓬勃发展。

在研究生命现象的领域里，化学不仅提供了理论还提供了技术和方法，如药物对人类健康的贡献，利用药物治疗疾病是人类文明的重要标志之一。由于对分子结构和药理作用的深入研究，药物化学迅速发展，并成为化学学科的一个重要领域。化学家通过合成、半合成或从动植物、微生物中提取而得到的化学药物超过 2 万种。例如，1909年德国化学家艾里希合成出了治疗梅毒的特效药物。磺胺药使许多细菌性传染病特别是肺炎、流行性脑炎、细菌性痢疾等长期危害人类健康和生命的疾病得到控制。青霉素、链霉素、金霉素、氯霉素、头孢菌素等类型抗生素的发明，为人类的健康做出了巨大贡献。

农业科学研究的对象是生物。在农业生产中，为了使动、植物朝着人们所期望的方向发展，就必须掌握动植物生长发育规律，了解各种有机物在生物体内的合成、转化、分解等过程。只有在对有机物的一些典型结构、性质和变化规律有了认识之后，才能深入了解生物体中的这些生理生化过程，掌握和控制动植物的生长发育动向。

在农业科学研究和农产品的综合利用中，人们经常要对生物体内的某些有机物进行提取、分离和检测。如果不知道这些有机物的基本结构和性质，就不能很好地理解和掌握分离、检测技术，更不可能创造新的分离、检测方法和某些农副产品的新用途。

有机合成产品正越来越广泛地应用于农业生产。合成的有机杀虫剂、杀菌剂、除草剂和植物生长调节剂在农业生产中发挥了不小的作用。其他如兽用药物、医疗器材、饲料中的各种添加剂,还有农用塑料薄膜、塑料农具、燃料和润滑油等农用化学品也得到了广泛应用。只有了解这些化学品的组成、结构、理化性质和生理功能等人们才能安全、合理、有效地使用它们。

未来的世纪,现代生物技术将起主导地位,这就要求生物和生命科学工作者要有更为扎实的有机化学基础理论知识。

因此,掌握和熟悉一些有机化学基本原理、基本技能及一些典型有机化合物的结构和性质是十分必要的。

二、有机化合物的一般特性

有机化学作为化学中一门相对独立的学科,除了有数目庞大和种类繁多的化合物外,主要是由于有机化合物在结构和性质上具有与无机化合物不同的特点。

有机化合物主要由碳、氢元素组成除此以外,大多数有机化合物还含有氧、氮元素以及卤素、硫、磷等少数元素。从结构上看,绝大多数的有机化合物骨架由碳组成,有机化合物可以看成是碳氢化合物以及由碳氢化合物衍生出来的化合物。有机化学就是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。

有机化合物都含有碳原子。碳处于周期表第ⅣA族,原子半径较小,价电子比较多,碳原子之间的结合能力比其他元素的原子要强得多。碳原子之间可以单键、双键或叁键互相结合成链状的、环状的、有分支的等各种各样从简单到复杂的结构。而结构稍有不同,即使元素组成不变,也成了另一化合物。因此有机化合物中普遍存在着同分异构现象。结构复杂,同分异构现象普遍存在是有机化合物数目和种类繁多的重要原因之一。

碳原子有4个价电子,要失去4个电子或得到4个电子使之形成惰性气体的稳定电子构型,在通常情况下是不可能的。因此,在有机分子中,碳原子与碳原子之间、碳原子与其他元素的原子之间只能通过电子对的共享,即以共价键相结合。因此有机化合物一般都是共价化合物。

有机化合物是碳氢化合物以及由碳氢化合物衍生出来的化合物,有机化合物原子间以共价键结合,结构复杂,同分异构现象普遍,这些结构上的特点使有机化合物与无机化合物相比,特别是与无机盐类相比,具有如下的特性:

- (1) 大多数有机物是共价化合物,一般极性较弱或无极性,而水是强极性的。因此,有机物一般难溶或不溶于水而易溶于有机溶剂。
- (2) 大多数有机物能燃烧,生成水和二氧化碳,燃烧后没有或极少留下灰分。
- (3) 一般有机化合物热稳定性较差,受热易分解,许多有机化合物在

200~300 时即逐渐分解。有机化合物分子间力主要以色散力为主，分子间的作用力较小。因此，许多有机化合物在常温条件下是气体、液体。常温下是固体的有机物它们的熔点较低 熔点超过 300 的有机物很少。

(4) 有机化合物结构比较复杂，反应往往不是单一的。有机化合物的化学反应多数不是离子反应，因而反应速度较慢。往往需用光照、加热或使用催化剂以加速反应。

有机反应物间常可同时发生不同反应，得到几种产物。一般把某一特定条件下主要进行的反应称为主反应，其他反应称为副反应。因此，选择合适的反应条件，减少副反应，提高主反应产物的产量是有机化学家的一项重要任务。

(5) 有机化合物结构复杂，同分异构现象普遍，有些有机化合物还含有一个或多个手性碳原子。因此，认定一个有机化合物的结构，往往需要借助多种物理和化学手段。有机化合物结构的鉴定也是有机化学家的一项重要任务。

三、有机化学的研究方法

有机化合物的化学性质很大程度上取决于有机化合物的结构。研究有机化合物（不管是来自生物体的天然有机物还是人工合成的有机物），首先必须研究它的结构。一般从下列几点着手研究。

(一) 提取、分离和纯化

研究某一有机物，首先必须把它从样本（生物材料或反应混合物）中提取出来。最常用的方法是用适当的溶剂进行提取。由此得到的化合物是不纯的，需进行分离、纯化。分离纯化的方法很多 如蒸馏、重结晶、萃取、升华、吸附、透析等，可根据研究对象选择合适的方法。但是必须保证在操作过程中目的化合物不受破坏或发生变化。色谱法是现代广泛应用的分离纯化手段 具有快速、简便、灵敏、可靠等优点，并可用于微量物质的分离。分离纯化后的物质，通过沸点、熔点等物理常数的测定，以鉴定物质的纯度。

(二) 元素定性分析

化合物中碳和氢的存在可由燃烧法鉴定：让化合物与氧化铜一起加热，使碳转变为二氧化碳 氢转变为水。以共价键结合的卤、氮、硫等元素 用钠熔法把它们转变为无机离子后再作分析。化合物中的氧没有简单的化学鉴定法，它的存在与否，将由定量分析法确定。

(三) 元素定量分析

碳、氢元素是通过燃烧法来定量的。将一定量的有机物样品装在有氧化铜的管子中加热到 $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ ，彻底燃烧分解其后通过装有干燥剂（通常是高氯酸镁）的管子 and 装有强碱（通常是碱石棉，即附着在石棉上的氢氧化钠）的管子中，生成的水被干燥剂吸收，二氧化碳被碱吸收。从每根管子重量的增加便可知碳、氢的含量。在卤素、氮、硫、磷等元素定量分析中，必须把以共价键结合的卤素、氮、硫、磷等元素转变为无机离子后再定量。氧的百分含量常用 100% 减去其他所有元素的百分含量求得。

(四) 相对分子质量的测定

化合物的相对分子质量可用经典的冰点下降法、沸点上升法等测定。但现在几乎都用质谱法测定，它能给出准确的数值。测出元素的百分含量和相对分子质量，分子式就容易确定了。

知道了分子式和一些准确的物理常数后，通常先从有关文献查找它可能是哪一种已知化合物，并用适当方法予以确证。如果化合物是未知的，那么就必须进一步测定它的红外和核磁共振谱，试验它的许多化学性质，进行官能团的定性定量分析，以确定它的结构。确定简单有机物结构现在已不是难事，但对于复杂的有机物结构，特别是复杂天然有机物结构的测定仍非常麻烦，需通过测定这些复杂有机物结构的精细的质谱、红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱并仔细地综合地研究这些复杂有机物的谱图，才能得到较为可靠的结构信息。对有重要科学和实用意义的复杂有机物，有时还需通过全合成这些复杂有机物加以确证。

第二节 有机化合物的结构

一、价键

化学键是分子中将原子结合在一起的力。化学键有两种：柯塞尔 (Kossel) 的离子键和路易斯 (Lewis) 的共价键。两种键都是基于如下的原子概念提出来的。

一个带正电荷的原子核周围，排列着各个同心壳层即不同能级的电子。每一壳层能容纳的电子数目有一个最大值：第一层 2 个、第二层 8 个、第三层 8 或 18 个等。当外层填满时，就像惰性气体那样，原子处在稳定状态。离子键和共价键都是由于原子要达到这个稳定的电子构型而形成的。

离子键是通过电子转移而形成的，例如氟化锂的形成。一个锂原子在它的内层有 2 个电子，外层价电子层有 1 个电子。失去 1 个电子就使锂具有一个 2 个

电子的饱和外层。一个氟原子在它的内层有 2 个电子，在价电子层上有 7 个电子，得到一个电子就使氟具有一个 8 电子的饱和外层。锂转移一个电子给氟，电子转移的结果，使锂带一个正电荷，氟带一个负电荷。带相反电荷的离子间的静电吸引力称为离子键。

共价键通过电子的共享而形成。例如氢分子的生成。每个氢原子各有 1 个电子，通过共享一对电子，两个氢原子都能完成它们的 2 个电子的电子层。两个氯原子的价电子层都是 7 个电子，通过共享一对电子完成它们的八隅体结构。我们可按同样的方式设想 CH_4 、 CCl_4 的形成。这里的键合力同样也是静电吸引力，但是指共享的电子对和两核之间的吸引力。绝大多数有机化合物中的原子是以共价键相连接的。

(一) 原子轨道

电子具有波粒二象性。因此，不能用经典的力学概念来描述原子核外电子的运动状态，只能用量子力学概念来描述，基本表达式为薛定谔(Schrödinger)方程。它是根据能量来描述一个电子运动的数学表示式，称之为波动方程。一个波动方程式有一系列的解，称之为波函数，每一个波函数(Φ)对应于电子的不同能级。目前只能得到它的近似解。

一个波动方程式不能确切地告诉我们在某一瞬间电子在何处或它的运动速度有多快，就是说我们无法绘出电子围绕原子核运动的精确轨道，只能告诉我们电子在某处出现的概率。但波函数(Φ)在一定条件下可以在三维坐标上画出电子在空间最可能出现(譬如在 95% 的空间)的区域，这个电子在空间最可能出现(譬如在 95% 的空间)的区域我们称为原子轨道。轨道有不同的类型，它们有不同的大小和形状，而且以特定的方式围绕在核的周围。不同能量的电子在不同能级的原子轨道上运动。我们可以把电子运动状态表示为轮廓不清的一团云，把这团云想象成快速运动电子的一张模糊不清的照片，云的形状就是轨道的形状。

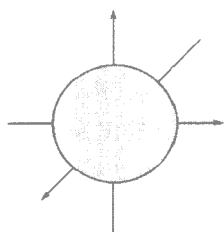


图 1-1 s 轨道

在有机化学中常遇到的原子轨道为 $s(1s, 2s)$ 轨道和 $p(2p)$ 轨道。 s 轨道是一个以原子核为中心的球体(如图 1-1 所示)， $1s$ 轨道的能量最低。 $2p$ 轨道有三个，它们的能级相同，每个 $2p$ 轨道都呈哑铃形(如图 1-2 所示)。原子核处在它们的中间，每个 $2p$ 轨道的轴垂直于其他两个 $2p$ 轨道的轴，它们分别用 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 的名称来区别，这里 x 、 y 、 z 是指相应的轴。

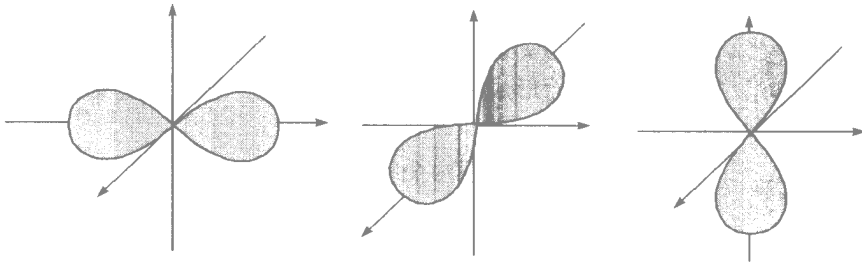
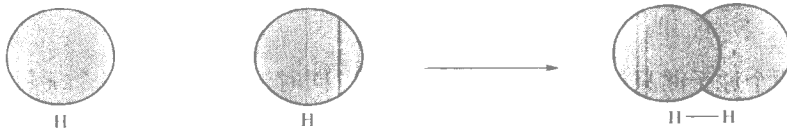


图 1-2 3 个 p 轨道

(二) 共价键的形成

量子力学在处理共价键和分子结构时有两种近似方法：价键法（VB）和分子轨道法（MO）。

价键法：若两个原子的价层轨道上各有一个电子，且自旋方向相反，那么，两个价层原子轨道就可重叠，两个自旋方向相反的电子就可配对。配对的电子在两核之间即轨道重叠部分出现的概率最高，由于电子的屏蔽效应，克服了两核之间的斥力，使两个原子结合在一起形成共价键。如两个氢原子形成氢分子时，按价键法处理如下：

图 1-3 H₂ 共价键的形成

按原子轨道重叠的方式不同，共价键有两种： σ 键和 π 键。

1. σ 键

原子轨道重叠时，两个原子轨道都沿着轨道对称轴的方向重叠，键轴（原子核间的连线）与轨道对称轴重合。轨道重叠部分对称于键轴。形象地说， σ 键是两个原子轨道以“头碰头”的方式重叠而形成的共价键。如图 1-4 所示。

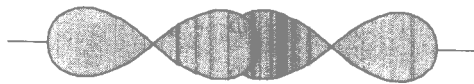
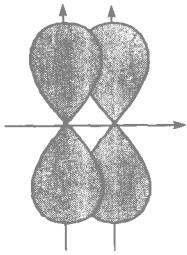


图 1-4 Cl—Cl

2. π 键

对于两个对称轴相平行的 p 轨道，如果它们的节面也互相重合，那么这两个 p

图 1-5 π 键

轨道就可以从侧面互相重叠，重叠部分对称于节面，这样形成的共价键称为 π 键。形象地说， π 键是两个 p 轨道以“肩并肩”的方式重叠而形成的共价键。 π 键只存在于双键和三键中，如图 1-5 所示。

共价键具有以下两个特性：

(1) 饱和性

两个自旋方向相反的电子配对后，就不能再与第三个电子配对。

(2) 方向性

两个原子轨道只能按一定方向接近，才能实现最大程度的重叠，形成最稳定的共价键。如果一个原子的价层轨道上有孤对电子，而另一原子或离子有空轨道，这两个轨道也可以重叠形成共价键。这种共价键称为配位键。配位键是一种共价键，可看成 σ 键。

(3) σ 键和 π 键的比较

① σ 键是原子轨道以“头碰头”的方式重叠，因而重叠程度比较大。

② σ 键电子的流动性小，键比较稳定。而 π 键是两个 p 轨道以“肩并肩”的方式重叠，重叠程度比较小， π 键电子的流动性大，易极化，键比较活泼。

以 σ 键相连的两个原子可以绕键轴自由旋转，而以 π 键相连的两个原子不能旋转。

两个原子间只能生成一个 σ 键，但可以同时生成一个或二个 π 键，且 π 键不能单独存在。因此，单键必然是 σ 键。双键中有一个 σ 键，一个 π 键。叁键中有一个 σ 键，二个 π 键。

(三) 分子轨道

处理共价键和分子结构的另一种近似方法是分子轨道法。分子轨道法通常是采用原子轨道的线性组合来处理共价键。例如一个原子的某一原子轨道（波函数 Φ_a ）与另一个的原子轨道（波函数 Φ_b ），通过线性组合可以得到两个分子轨道（波函数 Ψ_1 和 Ψ_2 ）：

$$\Psi_1 = \Phi_a + \Phi_b$$

$$\Psi_2 = \Phi_a - \Phi_b$$

Ψ_1 中原子核间的波函数增大，电子云密度增加，这种分子轨道能量比原来的原子轨道的能量低，为成键轨道（ σ 成键轨道或 π 成键轨道）； Ψ_2 中原子核间的波函数减小，电子云密度也减小，能量比原来的原子轨道的能量高，为反键轨道（ σ^* 反键

轨道或 π^* 反键轨道) 如图 1-6 所示。

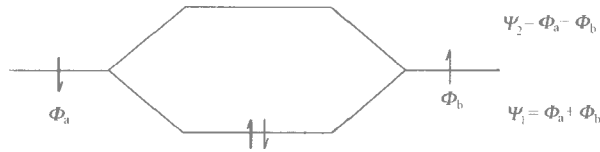
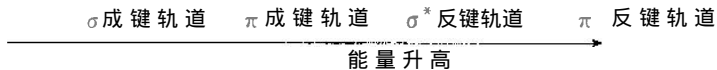


图 1-6 两个原子轨道组成两个分子轨道

分子轨道可看成电子在整个分子中运动的空间范围。每一个分子轨道中，也只能容纳两个电子。在分子轨道中运动的电子，受到两个或多个原子核的制约。分子轨道的数目，与组成分子轨道的原子轨道数目相等。分子轨道的能量分布有如下次序：



分子轨道理论较为复杂，本书将结合具体例子再展开一些讨论。

二、有机化合物中的共价键

(一) 碳原子的杂化轨道

1. sp^3 杂化

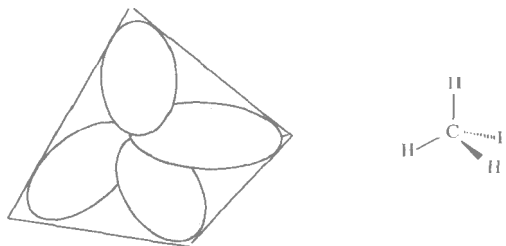
在甲烷 CH_4 分子中碳原子与四个氢原子形成的四个 C—H 键是等同的，键长都是 0.109nm ，键能为 $435\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，两个 C—H 键间的夹角是 109.5° 。这四个等同的共价键是由四个原子轨道（一个 $2s$ 和三个 $2p$ 轨道）经过杂化形成四个完全等同的 sp^3 杂化轨道后成键的。 sp^3 轨道的能量稍高于 $2s$ 轨道，但略低于 $2p$ 轨道。在每个 sp^3 杂化轨道上都有一个可用于成键的电子（未配对电子）。

sp^3 杂化轨道的形状大致呈保铃球瓶形，具有一头大一头小的两端。杂化轨道大的一端用于成键，因此杂化轨道成键时可实现最大程度的重叠，以形成更强的共价键。

sp^3 杂化轨道围绕在原子核周围，由于每个杂化轨道上都有一个电子，相互间具有排斥力。为使轨道尽可能隔开，这四个轨道分布在夹角为 109.5° 的正四面体上最为有利，如甲烷分子中四个完全等同的 C—H σ 键（ sp^3-s σ 键）。见图 1-7。

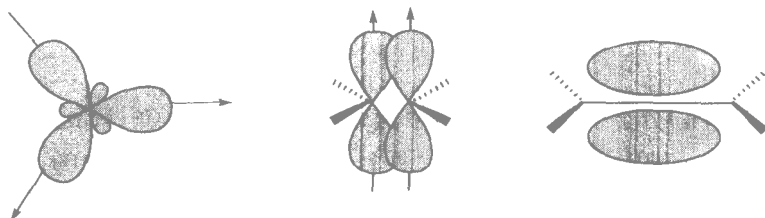
2. sp^2 杂化

碳原子在 sp^2 杂化中，碳原子的 $2s$ 轨道和二个 $2p$ 轨道杂化，形成三个完全等同的 sp^2 杂化轨道，还有一个 $2p$ 轨道未参与杂化。 sp^2 杂化轨道的形状与 sp^3 相似。每个 sp^2 杂化轨道都有一个可用于成键的电子，未参与杂化的 $2p$ 轨道也有一

图 1-7 甲烷的 sp^3 正四面体

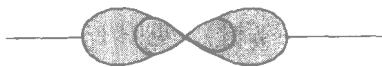
个可成键的电子。 sp^2 杂化轨道围绕原子核，为使它们之间处于尽可能分开的位置，三个 sp^2 杂化轨道分布在一个正三角形的平面上，轨道的夹角为 120° 。未参与杂化的 $2p$ 轨道垂直于三个 sp^2 杂化轨道所组成的平面。

如乙烯分子中，一个 sp^2 杂化轨道形成一个 C—C σ 键，剩余的两个 sp^2 杂化轨道分别与两个氢原子 $1s$ 轨道形成 C—H σ 键，两个碳原子上的未参与杂化的 $2p$ 轨道垂直于 σ 键所组成的平面。它们从侧面重叠形成 π 键(图 1-8)。

图 1-8 sp^2 杂化及 π 键形成

3. sp 杂化

在 sp 杂化中，碳原子的 $2s$ 轨道和一个 $2p$ 轨道杂化，形成二个完全等同的 sp 杂化轨道。 sp 杂化轨道围绕原子核，为使它们之间处于尽可能分开的位置，两个 sp 杂化轨道分布在一条直线上，轨道的夹角为 180° (图 1-9)。未参与杂化的两个 $2p$ 轨道都垂直于两个 sp 杂化轨道所构成的直线。

图 1-9 sp 杂化轨道

杂化轨道中含有的 s 成分和 p 成分不同，除成键能力不同外，电负性也不同。含 s 成分多，电负性较强，即电负性为： $sp > sp^2 > sp^3$ 。

(二) 有机分子中共价键的特性

1. 键长

键长就是形成共价键的两个原子核间的距离。不同的共价键有不同的键长，有机分子中的一些共价键的平均键长大致如表 1-1 所示。由于共价键所连的两个原子在分子中不是孤立的，它们受到分子中其他原子的相互影响。因此，即使是同一类型的共价键，在不同化合物中键长也可能稍有不同。

表 1-1 常见共价键的平均键长

共价键	键长/nm	共价键	键长/nm
C—C	0.154	C—N	0.147
C=C	0.134	C=N	0.128
C≡C	0.120	C—F	0.142
C—H	0.109	C—Cl	0.177
C—O	0.141	C—Br	0.191
C=O	0.120	C—I	0.213
O—H	0.096	N—H	0.107

2. 键角

键角就是两个共价键之间的夹角。有机分子的键角与碳原子的杂化状态有关，键角还会因所连的原子或基团的大小而有所变化。

3. 键能

键能是指断裂单个特定共价键所吸收的能量，也称为该键的离解能。例如甲烷分子中有四个 C—H 键，它们逐个断裂所需的离解能依次分别为

$$\Delta H_1 = 435 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta H_2 = 444 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta H_3 = 444 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta H_4 = 339 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = \Delta H_{\text{总}} = 1662 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

共价键的键能是断裂分子中全部同类共价键所需离解能的平均值。

甲烷分子中 C—H 键的键能是 4 个 C—H 键的离解能的平均值 为

$$1662 \times 1/4 = 415.5 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

键能的大小反映了键的稳定性，键能越大，键也越稳定。表 1-2 列举了一些常见共价键的键能。

表 1-2 常见共价键的平价键能

共价键	键能/kJ·mol ⁻¹	共价键	键能/kJ·mol ⁻¹
C—C	347	C—N	305
C=C	611	C=N	615
C≡C	837	C—F	485
C—H	414	C—Cl	340
C—O	360	C—Br	285
C=O	736	C—I	218
O—H	464	N—H	435

(三) 键的极性和分子的极性

1. 键的极性

键的极性与键合原子的电负性有关，一些元素电负性数值大的原子具有强的吸电子能力。常见元素电负性为

H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I
2.1	2.5	3.0	3.5	4.0	1.8	2.1	2.5	3.0	2.5	2.0

对于两个相同原子形成的共价键来说（例如 H—H），可以认为成键电子云是均匀地分布在两核之间，这样的共价键没有极性，为非极性共价键。但当两个不同原子形成共价键时，由于原子的电负性不一样，成键电子云偏向电负性大的原子一边，这样一个原子带有部分正电荷，而另一个原子带有部分负电荷。电子云不完全对称而呈现极性的共价键叫做极性共价键。例如：



键的极性大小 通常用偶极矩 μ 表示 用德拜 (deb) 作为偶极矩的单位。

$$1 \text{ deb} = 10^{-18} \text{ Fr} \cdot \text{cm} = 3.33564 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

2. 分子的偶极

永久偶极：如果分子中只有非极性键，或者极性键在分子中的分布是对称的，全部偶极矩的向量和等于 0，那么这种分子是非极性分子，没有偶极。如果极性键在分子中的分布不对称，全部偶极矩的向量和不等于 0 那么这种分子是极性分子，有永久偶极。分子极性的大小也用偶极矩表示，各同系物的偶极矩差不多。

诱导偶极：一个极性分子或非极性分子可在外界电场（包括邻近的极性分子）的作用下发生正负电荷中心的偏移，从而使非极性分子产生极性，或使极性分子增加极性。这种作用叫极化作用。由极化作用产生或增加的偶极叫诱导偶极。如果

外界电场消失，诱导偶极也随即消失。诱导偶极的偶极矩 $\mu_{\text{诱}}$ 与外界电场强度成正比：

$$\mu_{\text{诱}} = \alpha \times F$$

式中 F 为电场强度 比例常数 α 叫该分子的极化度。极化度大的分子容易极化。在一定的电场强度下，分子的极化度与相对分子质量或分子体积呈正相关。如果其他因素相同或相近，则相对分子质量或分子体积较大的分子，极化度也较大 容易极化。

瞬时偶极：分子中的电子在不停地运动，分子的正负电荷中心位置也在不停地变动。因而每一瞬间都会使非极性分子或极性分子产生或附加一个瞬时偶极，这种偶极矩在每一瞬间都会在某个方向产生。虽然不同方向的瞬时偶极可以互相抵消而使其总结果等于 0，但是在每一瞬间却都在某个方向发挥其作用。

(四) 分子间力和氢键

1. 分子间力

分子间存在各种偶极，因偶极-偶极相互作用而产生一种弱的吸引力，称为分子间力或范德华力。范德华力可分为三种：

取向力——永久偶极产生的分子间力。

诱导力——诱导偶极产生的分子间力。

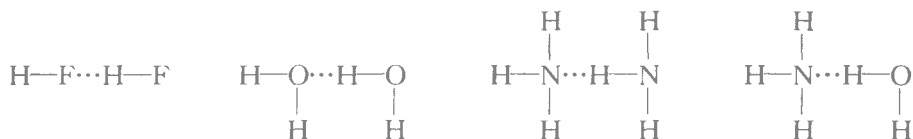
色散力——瞬时偶极产生的分子间力。

色散力是有机分子主要的分子间力。分子间力没有方向性和饱和性，它是很微弱的，比键能小 1~2 个数量级。分子间力的大小与分子间距离的六次方成反比，所以它只有在两个分子相距很近时才有作用。物质在气态时，分子相距甚远，分子间力可略而不计。

2. 氢键

分子间还有一种特别强的偶极-偶极相互作用，这就是氢键。在氢键中，一个氢原子以共价键与一个电负性很强的原子结合时，电子云偏向电负性强的原子一边，从而使氢核出现一定程度的裸露。此时氢核的强正电荷受到第二个分子中电负性强的原子的吸引而形成氢键。形成氢键的电负性原子通常为 F、O、N(Cl 只有极少例子)。因为只有这三个元素具有足够强的电负性来形成氢键。

氢键的键能约为 $20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 比其他偶极-偶极相互作用要强得多。在式子中通常用虚线表示氢键：

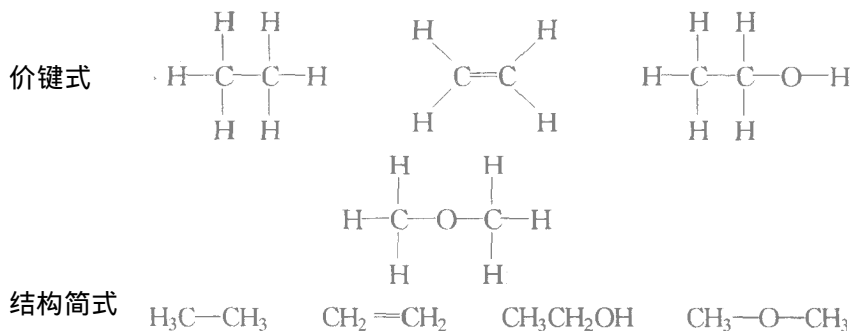


氢键对化合物的沸点和溶解度有深远的影响，而且对蛋白质和核酸的高级结构也起着很关键的作用。

三、有机分子的构造和构型

(一) 构造和构造式

分子中原子的连接顺序和方式称为分子的构造。表示分子中各原子的连接顺序和方式的化学式叫构造式（也叫结构式）。用两小点表示一对共用电子的构造式叫电子式，用短横线（—）表示共价键的构造式叫价键式。有时可用只表达官能团结构特点的化学式，即结构简式。结构简式较为常用。



(二) 构型和透视式

有机物只有少数分子的原子是排布在一条直线或同一平面上，而绝大多数有机分子的原子则是立体排布的。分子中原子的空间排布（不论线型、面型或体型）统称分子构型，或叫立体结构（图 1-10）。

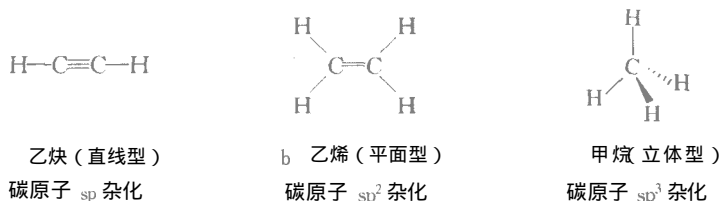


图 1-10 分子中原子的空间排布

考察一个有机分子的结构（structure），不仅要了解分子的构造（constitution），而且要了解分子的构型（configuration）。“结构”一词包含构造和构型两个涵义。

研究有机分子的结构，常常借助于分子模型。常见的分子模型有球棒模型（Kekulé 模型）和比例模型（Stuart 模型）两种。球棒模型以球代表原子或原子团，

以棒代表共价键，形象清楚，使用方便。比例模型按原子半径和键长的比例制作。图 1-10 是甲烷分子的分子模型。

要在纸面上表示一个分子的立体结构，可用不同的线条来代表共价键。例如用实线表示在纸平面上，虚线表示在纸平面后方，实楔形线表示在纸平面前方，虚楔形线表示在纸平面后方。这种化学式称为透视式（图 1-11）。

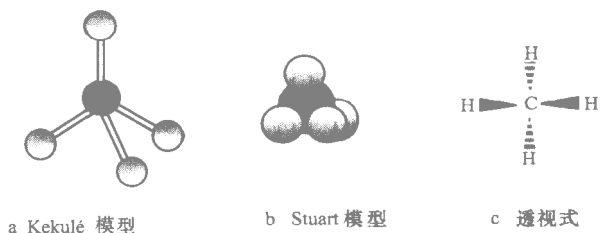


图 1-11 甲烷分子模型和透视式

（三）同分异构现象

分子组成相同而结构不同的化合物称为同分异构体，简称异构体。有机化合物的同分异构现象非常普遍，结构不同，性质各异。因此一个有机化合物通常不用分子式表示，而用结构式。

同分异构现象一般有两类：构造异构和构型异构。分子式相同而原子连接顺序或方式不同的异构现象简称构造异构或结构异构。分子的构造相同而原子或基团在空间上排布不同的异构现象简称构型异构。各种同分异构现象将在以后的有关章节中介绍。

四、有机化合物的分类

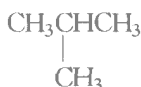
有机化合物的数目庞大，结构复杂。但有机化合物的结构和性质是密切相关的。将有机化合物按照分子结构中的骨架和官能团进行分类，就可使数百万种有机化合物各有归属。这种建立在结构基础上的分类系统，有助于阐明有机化合物的结构、性质以及它们之间的相互联系，也有助于有机化学这门学科的学习、研究和发展。

（一）按基本骨架分类

有机化合物可按基本骨架分为三大类。

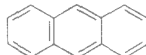
1. 脂肪族化合物

分子中碳原子相互结合成碳链或碳环。例如：



2. 芳香族化合物

碳原子连接成特殊的芳香环。例如：



3. 杂环族化合物

这类化合物具有环状结构，但组成环的原子除碳外，还有氧、硫、氮等其他元素的原子。例如：



(二) 按官能团分类

在上述每一类化合物中，又可按分子中含有的功能团来进一步分类。官能团是决定某类化合物的主要性质的原子、原子团或特殊结构。显然，含有相同官能团的有机化合物具有相似的化学性质。所以按官能团分类为研究数目庞大的有机化合物提供了更方便更系统的方法。本书将主要按官能团分类的方式分别对各类有机化合物进行讨论。表 1-3 列出一些重要官能团的结构和名称。

表 1-3 一些重要官能团的结构和名称

官能团	名称	官能团	名称
$\text{C}=\text{C}$	双键	$-\text{O}-$	醚键
$\text{C}\equiv\text{C}$	三键	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	酯键
$-\text{X}$	卤素	$-\text{NH}_2$	氨基
$-\text{OH}$	羟基	$-\text{NO}_2$	硝基
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	醛基	$-\text{CN}$	氰基
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}- \end{array}$	羰基	$-\text{SH}$	巯基
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	羧基	$-\text{S}-\text{S}-$	二硫键
		$-\text{SO}_3\text{H}$	磺酸基

第三节 有机化合物的性质

有机化合物的性质与结构有着密切的关系，从性质可以推断物质的结构。当然也可以从物质的结构来理解和推测它的性质。各类物质的具体性质，将在以后各章中介绍，本节只对与物理、化学性质有关的一些基本概念和一般规律作一讨论。

一、物理性质

化合物的物理性质如密度、沸点、熔点、溶解度等 在一定条件下常有固定的数值，称为物质的物理常数。物理常数是物理性质的精确表达。

(一) 密度

常温时物质单位体积的质量称为物质的密度，密度的单位为千克 / 立方米 (kg/m^3)。对于液体和固体，也用克 / 立方厘米 (g/cm^3) 作为密度单位。物质的质量与同体积水的质量之比称为物质的相对密度，即物质密度与水密度之比。

一般说来，烃的密度小于烃的衍生物。脂肪烃的同系列中，随碳原子数的增加，密度也略有增加，高级同系物的密度接近于一个常数。脂肪烃的含氧衍生物的同系列中，随碳原子数的增加，密度略有减小，高级同系物的密度也接近于一个常数，并与相应的烃接近。

(二) 沸点

液体的蒸气压与外界大气压相等时的温度就是物质在该大气压时的沸点 (bp)。表示物质的沸点时必须标出测定时的大气压。例如 $\text{bp} = 100^\circ\text{C} (0.1\text{MPa})$ ，表示物质在大气压为 0.1MPa 时的沸点是 100°C 。如果不标明大气压，即表示该沸点是在标准大气压 (101325Pa 或 760mmHg) 时测定的。

液体物质，分子之间以分子间力相吸引，所以液体分子虽可以自由运动，但不能自由扩散。气体分子之间相距甚远，分子间力可以忽略不计。因此，液体转化为气体必须克服液体分子间的分子间力。分子间力与相对分子质量、分子的极性和分子的表面积等呈正相关。因此，物质的沸点有如下的变化规律：

- (1) 在同系物中，随碳原子数的增加 (相对分子质量增加) 沸点也升高；
- (2) 在同分异构体中 没有支链的化合物 沸点比有支链的异构体高 (分子的表面积大)；
- (3) 相对分子质量相近的化合物，分子的极性越大，沸点越高。能够通过氢键