

1 有机化合物的结构和性质

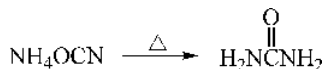
【学习提要】

- 学习理解有机化合物与有机化学的定义,了解有机化合物的特点——同分异构与性质特征。
- 学习有机化合物的结构理论,熟悉共价键的组成和性质。
 - (1) 共价键的组成——电子配对法,杂化轨道理论,共价键的方向性、饱和性。
 - (2) 共价键的属性——键长、键角、键能、键的极性和极化性。
 - (3) 有机化合物的结构式——路易斯(Lewis)式和凯库勒(Kekulé)式。
- 掌握共价键的断裂方式(均裂、异裂)与有机反应类型,熟悉有机反应中间体。
- 学习理解有机化学中的酸碱概念、布朗斯特酸碱和路易斯酸碱的异同及其应用。
- 了解有机化合物的分类。
- 了解有机化学与人类社会生活及相关学科专业的关系。

1.1 有机化合物和有机化学

有机化学(organic chemistry)是化学的一个组成部分,它是研究有机化合物的来源、制备、结构、性能、应用以及有关理论和方法学的科学。**有机化合物**(organic compound)最早的定义是指来自有生命机体内的物质,简称**有机物**。

有机化学作为一门独立学科是在 19 世纪产生的,但有机化合物在生产和生活中的应用由来已久。最初是从天然产物中提取有效成分,如从植物中提取染料、药物、香料等。19 世纪初曾认为有机化合物只有在生命力的作用下才能生成,这就是所谓的“生命力学说”。1828 年德国年轻化学家维勒(Wöhler)在加热蒸发无机化合物氰酸铵的水溶液时得到有机化合物尿素:



随后,更多的有机化合物由无机化合物合成出来,大量的实验事实宣告了“生命力学说”的破产。

现在我们已清楚地知道,有机化合物的主要特征是都含有碳原子,即都是碳的化合物。从历史遗留下来的“有机化学”和“有机化合物”现仍使用,但含义已发生了变化。有机化合物就是碳化合物。但少数碳的氧化物(如二氧化碳、碳酸盐等)和氰化合物(如氢氰酸、硫氰酸等),仍归属无机化合物范畴。有机化学就是碳化合物的化学。绝大多数的有机化合物也都含有氢。从结构上看,所有的有机化合物都可以看作是碳氢化合物以及碳氢化合物衍生而得到的化合物,因此,有机化学就是碳氢化合物及其衍生物的化学。

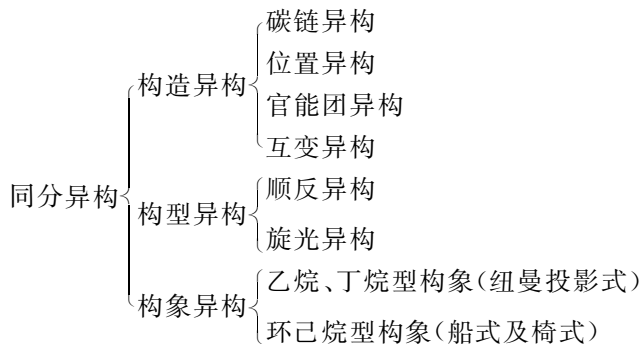
1.2 有机化合物的特点

有机化合物通常是由碳、氢、氧、氮、硫、磷和卤素等少数元素组成,而且一个有机化合物只含有其中少数元素。但是,有机化合物的数量却非常庞大,已知的有机化合物已达几千万种,它们的性质千变万化,各不相同。总数远远超过周期表中其他 100 多种元素形成的无机化合物,因此完全有必要把有机化学单独作为一门学科来研究。

1.2.1 有机化合物结构上的特点——同分异构现象

有机化合物数量如此之庞大,首先是因为碳原子成键能力强的缘故。碳原子可以互相结合成具有不同碳原子数的链或环。例如,同样由两种元素组成的化合物,氧和氢组成的化合物,只有 H_2O 和 H_2O_2 两种,而由碳和氢组成的有机物,已知的至少有 3000 种。此外,即使碳原子相同的分子,由于碳原子之间的连接方式多种多样,因此又可以组成结构不同的许多化合物。分子式相同而结构相异因而性质也各异的化合物,称为同分异构体(isomer),这种现象叫同分异构现象(isomerism)。

同分异构现象是有机化学中极其普遍而又非常重要的。同分异构现象包括构造异构、构型异构和构象异构等,概括如下:



1.2.2 有机化合物性质上的特点

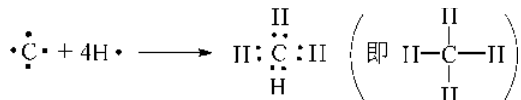
与无机化合物相比,有机化合物一般有如下特点:

- (1) 易燃 大多数有机化合物可以燃烧,有些有机化合物像汽油、蜡烛、沼气等容易燃烧。
- (2) 对热不稳定 一般有机化合物热稳定性差,受热易分解,许多有机化合物在 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 即逐渐分解。
- (3) 熔点、沸点低,易挥发 许多有机化合物在常温下是气体、液体。常温下为固体的有机物的熔点一般较低,超过 300°C 的有机化合物很少。
- (4) 难溶于水 一般有机化合物的极性较弱或完全没有极性,而水是强极性,根据“相似相溶”的经验规律,一般有机化合物难溶或不溶于水,易溶于有机溶剂。
- (5) 反应时间长,产物复杂 有机化合物的反应,多数不是离子反应,而是分子间的反应,靠分子间的有效碰撞,经历旧键断裂和新键形成的过程来完成,反应速度慢。因此,大多数有机反应需较长时间才能完成。此外,由于有机化合物结构复杂,反应部位多,反应程度不同,因此,副反应多,产物复杂,难分离提纯。

1.3 有机化合物中的共价键

有机化合物的性质取决于有机化合物的结构,要说明有机化合物的结构,须讨论有机化合物中普遍存在的共价键。

原子成键时,各出一个电子配对而形成共用电子对,这样生成的化学键叫做共价键(covalent bond)。例如,碳原子和氢原子形成 4 个共价键生成甲烷。



由一对共用电子来表示一个共价键的结构式,叫做**路易斯(Lewis)结构式**。用一根短线代表一个共价键的结构式叫做**凯库勒(Kekulé)结构式**。

按照量子化学中价键理论的观点,共价键是两个原子的未成对而又自旋相反的电子偶合配对的结果。共价键的形成使体系的能量降低,形成稳定的结合,一个未成对电子既经配对成键,就不能再与其他未成对电子偶合,所以**共价键有饱和性**。原子的未成对电子数,一般就是它的化合价数或价键数。两个电子的配合配对也就是两个电子的原子轨道的重叠(或称交盖)。因此也可以简单地理解为重叠部分越大,形成的共价键就越牢固。

按照分子轨道理论,当原子组成分子时,形成共价键的电子运动于整个分子区域。分子中价电子的运动状态,即**分子轨道(molecular orbital, MO)**,可以用波函数 ψ 来描述。

每一个分子轨道只能容纳两个自旋相反的电子。电子总是首先进入能量低的分子轨道,当此轨道占满后,电子再进入能量较高的轨道。当两个氢原子形成氢分子时,两个电子均进入成键轨道,体系能量降低,即形成了共价键。

某些电子的原子轨道,例如 p 原子轨道,具有方向性。因为原子轨道只有在一定方向,即在电子云密度最大的方向,才能得到最大的重叠而形成键,所以共价键也有方向性。例如,1s 原子轨道和 $2p_x$ 原子轨道的结合,只有在 x 轴方向处,即 $2p_x$ 原子轨道中电子云密度最大的方向处,与 s 原子轨道重叠最大,这样才可形成成键的分子轨道,也就是可以结合成稳定的共价键,见图 1-1。

可以用最简单的碳氢化合物甲烷(CH_4)为例来说明碳原子形成的碳氢共价键的结构。碳原子在基态的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ 。其外层有 4 个电子,其中两个电子位于 2s 轨道,且已成对,另两个电子则分别处于不同的 p 轨道($2p_x$ 和 $2p_y$),如图 1-2 所示。

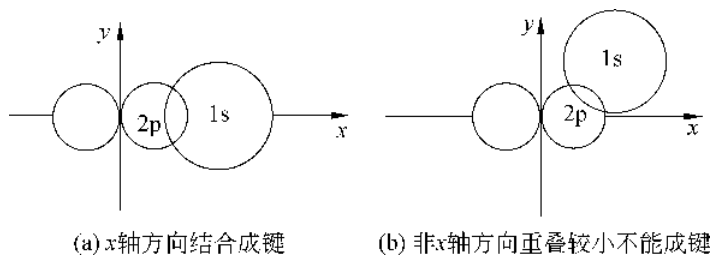


图 1-1 共价键的方向性

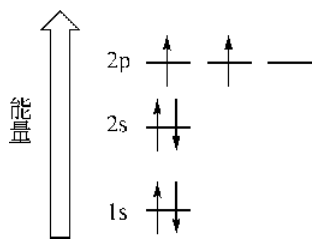


图 1-2 碳原子基态的电子构型

既然碳原子有两个未成对的外层电子,为什么不是与两个氢原子结合成 CH_2 ,却与 4 个氢原子结合成 CH_4 呢? 这可用**杂化轨道(hybrid orbital)**理论来解释。这是因为碳原

子在与氢原子成键前,它的已成对的 $2s$ 电子中,有一个 s 电子容易被激发至能量较高的 $2p$ 空轨道中(只需要 402 kJ/mol 的能量)。这个激发态的电子构型可以表示为 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$,按照鲍林(L. Pauling)提出的杂化理论,原子轨道在成键时可进行杂化而组成能量相近的“杂化轨道”。这种杂化轨道的成键能力更强,即使激发时需要补偿部分能量,仍然可以使体系释放出能量而趋于稳定。因此这里的一个 $2s$ 轨道与 3 个 $2p$ 轨道($2p_x, 2p_y, 2p_z$)通过杂化而形成 4 个杂化轨道,见图 1-3。

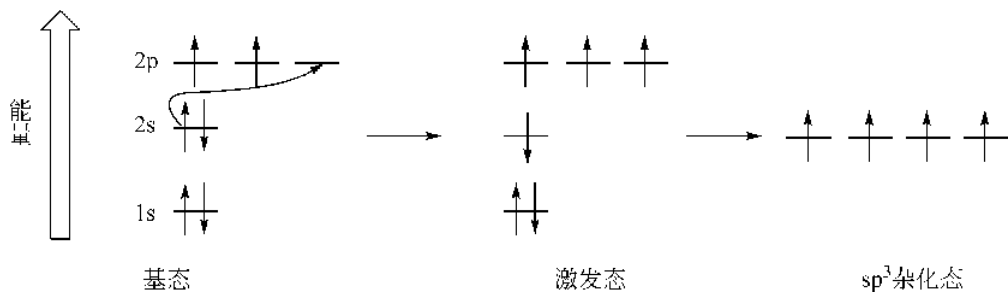
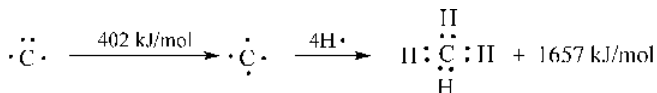


图 1-3 碳原子 $2s$ 电子的激发和 sp^3 杂化

这里形成的新的杂化轨道叫做 sp^3 杂化轨道,它们可以分别和氢原子的 s 轨道形成共价键,即 4 个 sp^3-s 型的 $C-H$ 键。在形成一个 $C-H$ 键时,释放出 414 kJ/mol 能量。在激发、杂化和成键的全部过程中,除去补偿激发所需的 402 kJ/mol 能量,形成 CH_4 时仍有约 1255 kJ/mol 的能量释出。这个体系显然要比只形成两个共价键的 CH_2 稳定得多。



甲烷 4 个 sp^3 杂化轨道的能量是相等的,每一轨道相当于 $\frac{1}{4}s$ 成分和 $\frac{3}{4}p$ 成分。从 sp^3 原子轨道的图形可以看出大部分电子云偏向一个方向,见图 1-4。

碳原子的 4 个 sp^3 杂化轨道在空间的排列方式是:以碳原子核为中心,4 个杂化轨道对称地分布在其周围,即它们的对称轴分别指向正四面体的 4 个顶点。因此,这 4 个杂化轨道都有一定的方向性。杂化轨道之间都保持 109.5° 的角度,所以 sp^3 杂化碳原子具有正四面体模型,图 1-5 标出碳原子的 4 个 sp^3 杂化轨道在空间的排布。

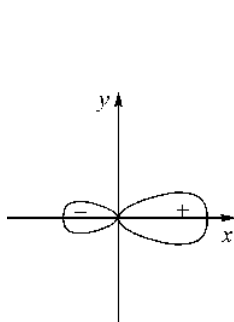


图 1-4 sp^3 杂化轨道的图形

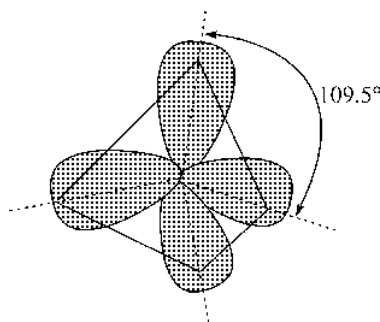


图 1-5 碳原子的 4 个 sp^3 杂化轨道

1.4 有机化合物中共价键的属性

键的属性是指键长、键角、键能和键的极性等表征共价键性质的物理量。这些物理量也叫做共价键的键参数。

1. 键长

共价键的形成,使两个原子有了稳定的结合,形成共价键的两个原子的原子核之间,保持一定的距离,这个距离称为**键长**(bond length)或键距。不同的共价键具有不同的键长,见表 1-1。但应注意,即使是同一类型的共价键,在不同化合物的分子中它们的键长也可能稍有不同。例如 C—C 键在丙烷中为 0.154 nm,在环己烷中则为 0.153 nm。因为由共价键所连接的两个原子在分子中不是孤立的,它们受到整个分子的相互影响。

表 1-1 某些共价键的键长

共价键	C—H	C—C	C=C	C≡C	C=C (苯)	H—O	C—O	C=O
键长/nm	0.110	0.154	0.134	0.120	0.140	0.096	0.143	0.122
共价键	H—N	C—N	C=N	C≡N	C—F	C—Cl	C—Br	C—I
键长/nm	0.134	0.147	0.128	0.116	0.141	0.177	0.191	0.212

2. 键角

共价键有方向性,因此任何一个两价以上的原子,与其他原子所形成的两个共价键之间都有一个夹角,这个夹角就叫做**键角**(bond angle)。例如,甲烷分子中 4 个 C—H 共价键之间的键角都是 109.5°。

3. 键能

共价键形成时,有能量释出而使体系的能量降低。反之,共价键断裂时则必须从外界吸收能量。气态时原子 A 和原子 B 结合成 A—B 分子(气态)所放出的能量,也就是 A—B 分子(气态)离解为 A 和 B 两个原子(气态)时所需要吸收的能量,这个能量叫做**键能**(bond energy)。一个共价键离解所需的能量也叫做离解能。但应注意,对多原子分子来说,即使是一个分子中同一类型的共价键,这些键的离解能也是不同的。因此,离解能指的是离解特定共价键的键能,而键能则泛指多原子分子中几个同类型键的离解能的平均值。

4. 键的极性和元素的电负性——分子的偶极矩

对于两个相同原子形成的共价键(如 H—H、Cl—Cl),可以认为成键电子云是对称分布于两个原子之间的,这样的共价键没有极性。但当两个不同的原子结合成共价键时,由于这两个原子对于价电子的引力不完全一样,这就使分子的一端带电荷多一些,而另一端带电荷少一些。我们就认为一个原子带一部分负电,而另一个原子则带一部分正电。这种由于电子云的不完全对称而呈现极性的共价键叫做**极性共价键**。可以用箭头来表示这种**极性键**(polar bond),也可以用 δ^+ 和 δ^- 来表示构成极性共价键的原子的带电情况。例如:



一个元素吸引电子的能力,叫做这个元素的**电负性**(electronegativity)。电负性数值大的原子具有较强的吸引电子的能力。电负性值有多种,表 1-2 提供的电负性值为鲍林(Pauling)值。极性共价键就是构成共价键的两个原子具有不同电负性的结果,一般相差 0.6~1.7,电负性相差越大,共价键的极性也越大。

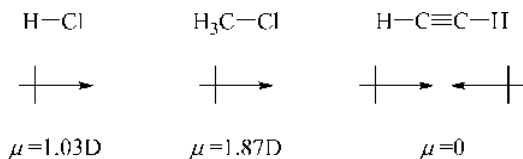
表 1-2 部分元素的电负值(鲍林值)

H						
2.1						
Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca					Br
0.8	1.0					2.8
						I
						2.5

如前所述,极性共价键的电荷分布是不均匀的,正电中心与负电中心不相重合,这就构成了一个偶极。正电中心或负电中心的电荷 q 与两个电荷中心之间的距离 d 的乘积叫做偶极矩 μ :

$$\mu = qd$$

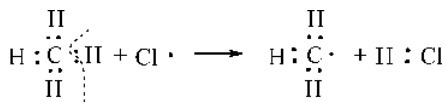
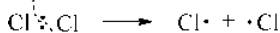
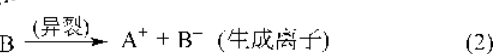
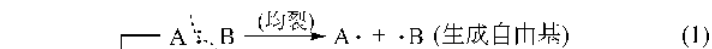
偶极矩 μ ,单位为 D(Debye,德拜),其值的大小表示一个键或一个分子的极性。偶极矩有方向性,一般用符号 $\text{---}\rightarrow$ 来表示。箭头表示从正电荷到负电荷的方向。在两原子组成的分子中,键的极性就是分子的极性,键的偶极矩就是分子的偶极矩(dipole moment)。在多原子组成的分子中,分子的偶极矩就是分子中各个键的偶极矩的向量和,例如:



键的极性决定于组成这个键的元素的电负性,而分子的极性与分子中各个键的偶极矩有关。

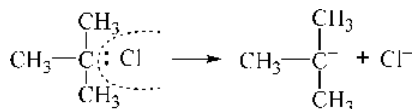
1.5 共价键的断裂——均裂与异裂

有机化合物发生化学反应时,总是伴随着一部分共价键的断裂和新的共价键的生成。共价键的断裂可以有两种方式。一种是均匀的断裂,也就是两个原子之间的共用电子对均匀分裂,两个原子各保留一个电子,形成**自由基**(free radical)。共价键的这种断裂方式叫**键的均裂**(homolysis),如下式(1):



自由基性质非常活泼,可以继续引起一系列的反应。有自由基参与的反应叫做**自由基反应**(free radical reaction)。

共价键断裂的另一种方式是不均匀断裂,也就是在键断裂时,两原子间的共用电子对完全转移到其中的一个原子上。共价键的这种断裂方式叫做**键的异裂**(heterolysis),如上式(2)。键异裂的结果就产生了带正电或带负电的离子,例如:



由共价键异裂产生离子而进行的反应,叫做**离子型反应**(ionic reaction)。

除了上述的自由基反应和离子型反应外,还存在着一一种曾被称为“无机理”的反应,在这类反应中,旧键的断裂和新键的形成是同步完成的,叫协同反应。由于是通过环状过渡态进行,故也称为周环反应(pericyclic reaction),参见 19.1 节。

* 1.6 有机化学中的酸碱概念

1.6.1 布朗斯特酸碱概念

在有机化学中,酸碱一般是指**布朗斯特**(J. N. Bronsted)所定义的酸碱,即凡是能给出质子的叫做酸,凡是能与质子结合的叫碱,见表 1-3。

表 1-3 某些布朗斯特酸和碱

酸		碱		酸		碱	
HCl	+	H ₂ O	$\rightleftharpoons$	H ₃ O ⁺	+	Cl ⁻	(1)
H ₂ SO ₄	+	H ₂ O	$\rightleftharpoons$	H ₃ O ⁺	+	HSO ₄ ⁻	(2)
HSO ₄ ⁻	+	H ₂ O	$\rightleftharpoons$	H ₃ O ⁺	+	SO ₄ ²⁻	(3)
CH ₃ COOH	+	H ₂ O	$\rightleftharpoons$	H ₃ O ⁺	+	CH ₃ COO ⁻	(4)
HCl	+	NH ₃	$\rightleftharpoons$	NH ₄ ⁺	+	Cl ⁻	(5)
H ₃ O ⁺	+	OH ⁻	$\rightleftharpoons$	H ₂ O	+	H ₂ O	(6)

从上面的几个反应式中可以看出,一个酸给出质子后即变为一个碱(例如 HCl 为酸, Cl⁻ 为碱),这个碱又叫做原来酸的共轭碱,即 Cl⁻ 为酸 HCl 的共轭碱。反之,一个碱(如 Cl⁻)与质子结合后,即变为一个酸(HCl),这个酸 HCl 就叫做原来碱 Cl⁻ 的共轭酸。

给出质子能力强的酸就是强酸,接受质子能力强的碱就是强碱。以 HCl 而言,它在水中可以完全给出质子(给予 H₂O),所以 HCl 作为一个酸,它是个强酸; H₂O 作为一种碱,在此它是个强碱,它的碱性比 Cl⁻ 强得多,所以 Cl⁻ 是个弱碱。

1.6.2 路易斯酸碱概念

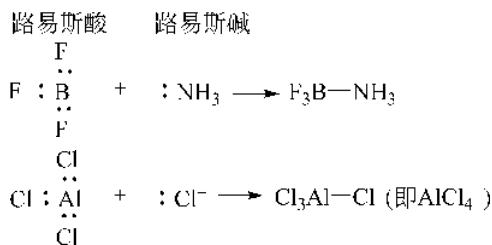
有机化学中也常用**路易斯**(G. N. Lewis)所提出的概念来理解酸和碱,即凡是能接受外来电子对的都叫做酸,凡是能给予电子对的都叫做碱。按此定义,**路易斯碱**(Lewis base)就是布朗斯特定义的碱。例如(5)式中的 NH₃,它可以接受质子,所以是布朗斯特定义的碱;但它在和 H⁺ 结合时,是它的氮原子给予一对电子与 H⁺ 成键,所以它又是路易斯碱。**路易斯酸**(Lewis acid)和布

朗斯特酸略有不同。例如质子 H^+ , 按布朗斯特定义它不是酸, 按路易斯定义它能接受外来电子对所以是酸。又例如, 按布朗斯特定义, HCl , H_2SO_4 等都是酸, 但按路易斯定义, 它们本身不能成为酸, 它们所给出的质子才是酸。表 1-4 列出了某些路易斯酸和碱。

表 1-4 某些路易斯酸及路易斯碱

路易斯酸		路易斯碱		
H^+	+	$:\text{Cl}^-$	$\longrightarrow$	HCl
H^+	+	$:\text{OSO}_2\text{OH}$	$\longrightarrow$	H_2SO_4
H^+	+	$:\text{OH}^-$	$\longrightarrow$	H_2O
H^+	+	$:\text{OH}_2$	$\longrightarrow$	H_3O^+

反之, 有些化合物按布朗斯特定义不是酸, 但按路易斯定义却是酸。例如, 在有机化学中常见的试剂氟化硼和三氯化铝:



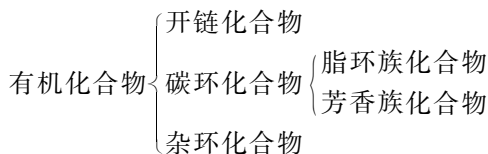
在一般的有机化学资料中, 一般泛称的酸、碱, 都是指按布朗斯特定义的酸、碱。当需要涉及路易斯酸、碱概念时, 都会专门指出它们是路易斯酸、碱。

1.7 有机化合物的分类

为了研究方便, 对数目庞大的有机化合物需要合理的分类方法。一般的结构式虽不能表达分子结构的全部内容, 但在一定程度上还是反映了分子结构的基本特点。因此有机化合物可以按碳原子的连接方式或官能团的不同加以分类。

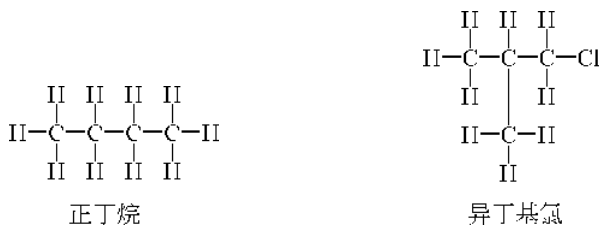
1.7.1 按碳骨架分类

按碳原子连接方式(即碳骨架)的不同, 有机化合物可以分为三大类:



1. 开链化合物(chain compound)(脂肪族化合物)

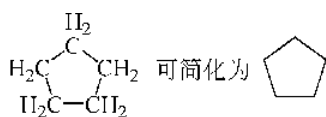
分子中碳原子间相互结合而成碳链, 不成环状, 如:



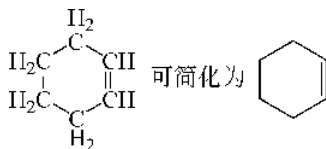
2. 碳环化合物

分子中具有由碳原子连接而成的环状结构。**碳环化合物** (carbocyclic compound) 又可分为两类:

(1) **脂环族化合物** 这类化合物可以看做是由开链化合物连接闭合成环而得。它们的性质和脂肪族化合物相似, 所以又叫做**脂环族化合物** (alicyclic compound), 例如:

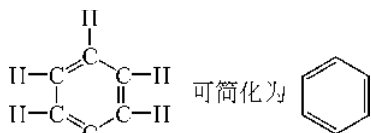


环戊烷

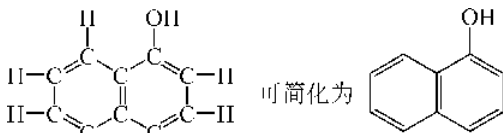


环己烯

(2) **芳香族化合物** (aromatic compound) 这类化合物具有由碳原子连接而成的特殊环状结构, 使它们具有一些特殊的性质, 例如:



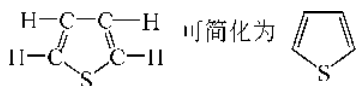
苯



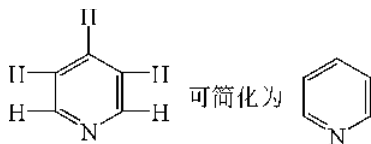
α-萘酚

3. 杂环化合物 (heterocyclic compound)

这类化合物也具有环状结构, 但是这种环是由碳原子和其他原子, 如氧、硫、氮等共同组成的。例如:



噻吩



吡啶

1.7.2 按官能团分类

在上述每一类化合物中, 又可按分子中含有相同的、容易发生某些特征反应的原子 (如卤素原子)、原子团 [如 —OH (羟基)、 —COOH (羧基)] 或某些特征化学键结构 [如 >C=C< (双键), $\text{—C}\equiv\text{C—}$ (叁键)] 等来进一步分类。由于这些容易发生的反应体现了分子中这一部分原子、原子团或特征结构的存在, 也决定了化合物的一些主要性质, 因此又把它们叫做**官能团** (functional group)。表 1-5 列出了一些重要的官能团。

表 1-5 一些重要的官能团

化合物的类别	官 能 团	实 例
烯烃	>C=C< 烯键	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 乙烯
炔烃	$\text{—C}\equiv\text{C—}$ 炔键	$\text{CH}\equiv\text{CH}$ 乙炔
卤代烃	$\text{—X (X=F, Cl, Br, I)}$ 卤素	CH_3Cl 氯甲烷

续表

化合物的类别	官能团		实 例	
醇	—OH	羟基	CH_3OH	甲醇
醛或酮	>C=O	羰基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	丙酮
羧酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—COH} \end{array}$	羧基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{COH} \end{array}$	醋酸
胺	—NH_2	氨基	CH_3NH_2	甲胺
	$\begin{array}{c} \\ \text{—NH} \end{array}$	亚氨基	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	二甲胺
磺酸	$\text{—SO}_3\text{H}$	磺酸基	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	甲磺酸

1.8 有机化学的重要性及其学习方法

1. 有机化学的地位和作用

有机化合物遍布自然界,人们的衣食住行都与有机物息息相关。有机化学及有机化学工业使人类丰衣足食(提供农药、肥料、生长调节剂),帮助人类延年益寿(药物),减轻痛苦(麻醉剂),使人变得更健康、美丽(化妆品),极大地提高人们的生活质量。可以说,化学是满足社会需要的中心科学。

有机化学课程又是相关学科专业后继课程的基础,如植物化学、生物化学、食品化学、环境化学、材料化学、药物化学、地球化学、星际化学等,可见有机化学与各学科的关系。就人体组成而言,除了水分和少量无机离子外,几乎都是由有机物组成的。机体内的代谢通常是指机体细胞里进行的化学反应,代谢过程同样遵循有机化学反应的规律。又如目前人们以极大兴趣关注的“转基因”食品、“转基因”技术中的基因,“分子生物学”中的分子都是有机分子。因此,无论是医学院还是生物类的学生,有机化学知识是必不可少的,更不用说食品、材料、药学等专业了。

此外,有机化学与目前国际上最关心的几个重大问题——环境保护、能源的开发和利用、功能材料的研制、生命过程奥秘的探索都有密切关系。生命过程本身就是化学变化的表现,因而要最终了解生命现象必须首先依靠化学,特别是有机化学。我国已取得的两项重大成就——1965年首次合成牛胰岛素和1981年合成酵母丙氨酸转移核糖核酸都离不开有机化学。可以预料,有机化学、生物学、物理学和医学等的密切合作,将可以在征服某些疾病,如癌症、艾滋病、精神病以及在控制遗传,延长人类寿命等方面起着重大作用。

2. 怎样学习有机化学

有机化学内容庞杂,结构抽象,只有勤学,好问,注意学习方法,才能收到事半功倍的效果。

(1) 注重“有机联系”,掌握规律

有机化学的内容、反应方程式多,但各章联系紧密、规律性强,注意其“有机联系”,掌握一根主线两条支链,抓住规律,学习起来就会得心应手。千万不要各章孤立地死记硬背。这