

上 篇

第 1 章

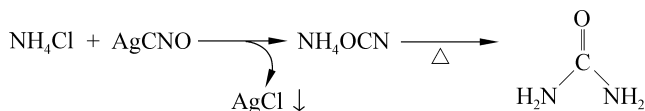
有机化学的基本理论

1.1 有机化学和有机化合物

有机化学是化学学科的一个重要分支，也是与人类生活有着密切联系的一门学科。它诞生于 19 世纪初期，迄今有 200 年左右的历史。有机化学研究的对象是有机化合物，具体研究的内容包括有机化合物的来源、制备、组成、结构、性质、应用及其相关规律。

有机化合物 (organic compound) 简称为有机物。随着科学技术的进步和人们认识自然水平的不断提高，人们对有机物的认识逐步深入。人类对有机物最初的认识主要源于生产实践，例如，用谷物酿造米酒和食醋，从植物中提取染料、香料和药物等。到 18 世纪末，草酸、乳酸、酒石酸、柠檬酸、苹果酸等一系列纯粹的有机化合物都已经得到了。这些从动植物中得到的化合物的特性，明显不同于当时从矿物中得到的化合物。由于受到当时认识水平的限制，人们误以为这些化合物只能由动植物有机体内的“生命力” (vital force) 创造，在实验室无法合成。因此，1777 年，瑞典化学家贝格曼 (Bergman T O) 将那些来源于动植物的化合物称为有机化合物，而把那些来源于矿物体的化合物称为无机化合物。1808 年，瑞典化学家贝采利乌斯 (Berzelius J) 首次使用了“有机化学”这一名称。

“生命力”学说这一错误思想严重束缚了有机化学的发展。直到 1924 年，年仅 23 岁的德国化学家韦勒 (Friedrich Wöhler) 在蒸发氰酸铵溶液制备氰酸铵晶体时，意外地得到了尿素。他用无机化合物 (氰酸铵) 作为原料合成了有机化合物 (尿素)，这是第一个“人工”合成的有机物，也是有机合成化学的开端。



尿素的人工合成，突破了无机化合物与有机化合物之间的绝对界限，不仅动摇了“生命力”学说的基础，开创了有机合成的道路，而且启迪了人们的哲学思想，推动了有机化学学科的发展。随后的 20 年中，人们合成了大量的有机化合物。到 19 世纪中叶，“生命力”学说彻底破产了。

随着生产实践和科学研究的不断发展,一方面,人们认识到有机化合物与无机化合物之间并没有绝对的界限,它们都遵循共同的物理和化学变化规律,有机化合物的含义有了本质的变化;另一方面,随着分析技术的进步,由于测定物质组成方法的建立和发展,人们发现有机化合物有一个共同的特点,即都含有碳元素。据此,1848年,德国化学家葛美林(Gmelin L)把有机化合物定义为碳化合物,有机化学就是研究碳化合物的化学。这是目前通用的有机化合物的定义之一。但在使用这一定义时要注意:虽然所有有机化合物都含有碳,但并非所有含碳的化合物都是有机物,一些简单的碳化合物,如一氧化碳、二氧化碳、碳酸、碳酸盐、金属氰化物等,由于它们的组成和性质与经典的无机物相似,所以仍属于无机化学研究的范畴。除了碳以外,有机化合物中所含的元素还有氢、氧、氮、磷、卤素等。许多有机化合物还含有钙、铁、镁、钴等金属。原则上,除了稀有气体以外,元素周期表中几乎所有的元素,都能参与形成有机化合物。

进一步的研究表明:大多数有机化合物不仅含有碳,还含有氢,而含有其他一些元素的有机物则都可以看成是碳氢化合物的衍生物。因此,1874年,德国化学家肖莱马(Schorlemmer C)将有机化合物定义为碳氢化合物及其衍生物。通常把分子中只含有碳、氢两种元素的化合物称为烃(hydrocarbon)。因此,有机化合物就是烃及其衍生物,有机化学也就是研究烃及其衍生物的化学。这是有机化学和有机化合物的另一种通用定义。同理,像一氧化碳、二氧化碳、碳酸、碳酸盐、金属氰化物等,虽然也可以看成是烃的衍生物,但它们仍属于无机化合物的范畴。

有机化合物大量存在于自然界,如粮、油、棉、麻、毛、丝、木材、糖、蛋白质、农药、塑料、染料、香料、医药、石油等大多数都是有机化合物。随着有机化学的发展,有机化学已经与相邻、相近学科大量地交叉和融合,有机化合物和有机化学的定义也越来越难以定义和表达了。现在,有机化合物早已不是其原始的“有生机之物”的涵义了,但由于习惯的原因,有机化合物一词一直沿用至今。

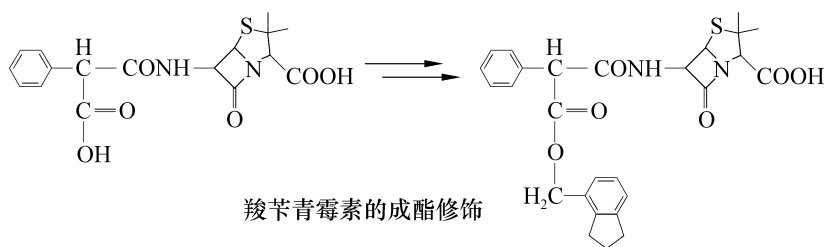
有机化学与生物学、药物化学、药物分析、药理学、植物化学等学科有着密切的联系。有机化学是药学专业的重要基础理论课程。医学科学的研究对象是复杂的人体。组成人体的物质除了水和一些无机盐外,大部分都是有机物,它们在人体中进行一系列的化学变化,维持人体内新陈代谢的各种平衡,保证人体的基本生理和健康需要。

有机基本理论、基本性质与药效的关系十分密切。电子效应是有机化学中较为重要的基本理论。这种效应在有机药物分子中普遍存在,并直接影响到药物的性质。如局部麻醉药对氨基苯甲酸乙酯分子中,氨基给电子的 $p-\pi$ 共轭效应比其吸电子诱导效应大得多,因此总的电子效应为给电子效应,使酯羰基碳原子正电荷降低,其水解速度慢,因而有药用价值;而对硝基苯甲酸乙酯分子中,硝基的吸电子诱导效应与其 $p-\pi$ 共轭效应方向相同,使酯羰基碳原子正电荷增强,水解速度快,不宜用于临床。

有机化合物的立体结构对药物的生理活性有显著的影响。如顺反异构中反式己烯雌酚与天然激素分子相似,具有较强活性,可口服,临床上应用广泛;而顺式己烯雌酚的立体结构与天然激素相差甚远,效力低,不能药用。又如,有抗坏血病作用的维生素为右旋体,治疗伤寒等疾病的氯霉素为左旋体,而它们的对映体几乎无效。

根据化学结构理论,有机物的性质主要由其内部结构决定,结构改变了,其性质也会发生相应的变化。为了提高药物的疗效、降低药物的毒性和副作用,在保持药物基本结构不变的前提下,可在某些官能团上作一定的结构改进,这就是通常所说的“化学结构修饰”。修饰的方法有成盐、成酯、成酰胺等。如羧苄青霉素的口服效果差,若将其侧链上的羧基酯化为苄满酯,则对酸稳定、可供口服、吸收性也得到改善,这就是成酯修饰。临床常用抗生素青霉素是一种油性物质(不溶

于水), 皮下注射不易吸收, 并且患者注射部位疼痛难忍, 但将它修饰成钠盐后, 因其水溶性增加而易为人体吸收, 可减轻痛苦。又如水杨酸是解热镇痛药, 它的缺点是对胃肠道刺激很大, 可通过酰化反应修饰成乙酰水杨酸即阿司匹林, 成为比较安全的解热镇痛药, 并被广泛应用于临床。此外, 水杨酸如修饰成水杨酸甲酯, 又叫冬青油, 可作扭伤的外用药。由此可见, 化学结构修饰对于提高药物的稳定性、改善药物水溶液、延长药物作用时间、减少副作用、消除药物不良味觉等有重要的实际意义。



21 世纪是生命科学的世纪, 有机化学与生物学、物理学等学科密切配合, 将促进生命科学的发展。20 世纪 90 年代, 为适应人类社会可持续发展的需要而诞生了一门新兴交叉学科——绿色化学。它吸收了当代物理、生物、材料、信息等学科的最新理论和技术, 具有明确的科学目标和社会需要, 是当今国际科学研究的前沿。实现绿色化学的关键是实现绿色有机合成。因此, 有机化学在解决社会可持续发展问题中, 将发挥越来越重要的作用。

练习题 1-1 什么是有机化合物? 有机化学研究的对象是什么? 具体包括哪些研究内容?

1.2 有机化合物的一般特性

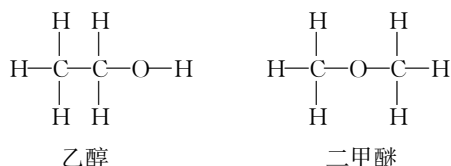
有机化合物是碳的化合物。研究碳化合物的有机化学之所以能够从众多元素之中相对“独立”出来, 成为化学的分支学科, 主要是因为有机化合物具有的共同特点, 包括结构上和性能上的特点。

1.2.1 结构特点

有机化合物在结构方面表现出三个共同的特征: 一是共价键特征, 有机化合物中绝大多数的化学键是共价键; 二是同分异构现象普遍存在; 三是特殊的同系列现象的存在。

在有机化学中, 化合物的结构 (structure) 是指分子中各原子间的排列次序、结合方式、原子相互间的空间关系以及分子中电子的分布状态等各项内容的总称。

同分异构体 (isomer) 是指具有相同组成而结构不同的化合物。例如: 乙醇和二甲醚的分子式都是 C_2H_6O 。在通常条件下乙醇是液体, 沸点 (boiling point, bp) 为 78.6°C ; 而二甲醚是气体, 沸点为 -23°C 。这种化学式相同而结构和性质不同的现象称做同分异构现象 (isomerism)。同分异构现象在有机化合物中非常普遍, 是造成有机化合物数量众多的主要原因, 而同分异构现象在无机化合物中并不多见。



同系列 (homologous series) 是指具有一个通式, 结构相似、性质也相似的化合物系列。如烷烃

系列、单烯烃系列、芳烃系列、羧酸系列等。同系列中的各个化合物被称为同系物 (homologous compounds)。同一系列中, 相邻两个同系物在组成上只相差一个 CH_2 , 不相邻的同系物之间则相差多个 CH_2 , 此处的 CH_2 称为系差。同系列中, 各同系物分子结构类似, 性质也相近, 但因组成上有规则地改变, 因此其物理化学性质的变化也呈现一定规律。在有机化学的同系列中, 只要重点研究几个典型的或有代表性的化合物的结构和性质之后, 就有可能推论出同系列中其他成员的基本性质。但在运用同系列概念时, 除了要注意同系物的共性外, 也要注意它们的个性, 特别是同系列中的第一个成员的性质往往比较特殊 (如甲烷、甲醇、甲醛、甲酸等)。因为共性易见, 所以个性比较特殊。根据分子结构上的差异来理解性质上的异同, 这是我们学习有机化学的最基本方法之一。

正因为有机化合物同分异构现象普遍, 再加上碳原子自身的结合能力强 (一个分子中所含的碳原子数几乎是无限的), 且结合方式多种多样 (单键、双键、三键、链状、分支、环状等), 所以有机化合物具有种类繁多、数目庞大的特点。截至 2012 年 10 月 28 日 12 时 26 分, 美国化学文摘中已登记注册的化合物数目为 69 145 430 个, 其中绝大多数 (至少 90%) 是有机化合物。4 个小时之后, 化合物数目变为 69 146 505 个, 即 4 个小时之内增加了 1075 个化合物登记。可见, 化学物质的数目在不断地迅速增加。



2012-10-28 12:26



2012-10-28 12:26

1.2.2 性质特点

有机化合物无论在物理性质还是化学反应方面, 都表现出与经典无机化合物很不相同的性质特点。

1. 可以燃烧 绝大多数有机化合物可以燃烧, 并碳化变黑, 最终生成二氧化碳和水, 燃烧的同时放出大量的热量。大多数无机化合物不能燃烧, 也不能烧尽。利用这一性质可以初步区分有机化合物和无机化合物, 可将少量样品放置于金属片或坩锅盖上慢慢用火焰加热, 一般有机物可碳化燃烧至尽且不留残渣, 而无机化合物则不易燃烧。

2. 热稳定性差 绝大多数有机化合物对热稳定性较差, 一般具有较低的沸点、熔点, 易挥发, 有特殊气味等。固体有机物的熔点一般在 400°C 以下, 它们的热稳定性远不如无机化合物。许多有机物在 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 范围内发生分解。

3. 难溶或不溶于水 除低分子量的醇、醛、酮、胺、羧酸及单糖以外, 绝大多数有机化合物都不溶或难溶于水, 而易溶于有机溶剂中。水是一种极性很强、介电常数很大的液体, 极性较强的无机物易溶于水中, 而非极性或弱极性的有机物则大多不溶或难溶于水中。

4. 反应慢、产率低 有机化合物的化学反应速率较慢, 产物较复杂, 主产物的收率相对较低。一般无机化合物之间的反应是离子反应, 往往瞬间就能完成; 而有机化合物发生反应时, 多为分子间反应, 反应速率较慢, 通常需采用加热、搅拌甚至催化等措施来加速反应。此外, 由于大多数有机分子较复杂, 在发生化学反应时可反应的部位较多, 这就使反应结果较复杂。在主反应的同时还伴随着一些副反应, 导致主产物的收率较低。当反应温度、压力、催化剂等反应条件不同时, 生成的主要产物也会不同。因此, 有机反应后的产物一般都需要采用蒸馏、重结晶等操作进行有效地分离和提纯。

上述有机化合物的这些特性都是与典型无机化合物相比较而言的, 不是它的绝对标志。值

得注意的是,例外情况总是有的,如四氯化碳不仅不能燃烧,还是重要的灭火剂;乙醇、乙酸等有机物不仅能溶于有机溶剂,还能与水混溶;TNT等有机炸药的爆炸反应也能在瞬间完成等。

练习题 1-2 与经典无机物相比,有机化合物为什么会有这里所说的那些性质特点?

1.3 有机化合物的结构

1.3.1 三种基本的化学键

在化学上,把分子中相邻的两个或多个原子之间的强烈相互作用叫化学键(chemical bond)。1916年,美国物理化学家路易斯(Lewis G N)在原子结构学说的基础上提出了著名的“八隅体规则”(注:现代价键理论不局限于八隅体),认为通常化学键的生成只与成键原子的最外层电子(价电子)有关。一般情况下,原子相互结合生成化学键时,其外层电子数应达到8或2(2仅适用于H、He、Li、Be、B)。为了达到这种稳定的电子层结构,原子之间可以采取失去、获得或共用电子的方式成键。

根据原子在成键时电子的得失程度和方式不同,可以把化学键大致分为离子键、共价键和金属键三种基本类型。

1.3.1.1 离子键

离子键(ionic bond)是由电子转移(失去电子者为阳离子,获得电子者为阴离子)形成的,即正离子和负离子之间由于静电引力所形成的化学键。当相互成键的两个原子的电负性相差较大时,通过电子的得失而满足八隅体规则。离子既可以是单离子,如 Na^+ 、 Cl^- ;也可以是由原子团形成的离子,如 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等。以离子键结合的化合物叫离子化合物(离子化合物中也可以含有共价键)。阴、阳离子间通过离子键结合而成的晶体叫离子晶体。离子晶体有一定的几何外形,硬度较大,熔点高(一般大于 $1\,000^\circ\text{C}$),易溶于水等极性溶剂,离子易溶剂化,其溶液能够导电。离子型化合物一般情况下是金属与非金属所构成的化合物(铵根离子除外)。

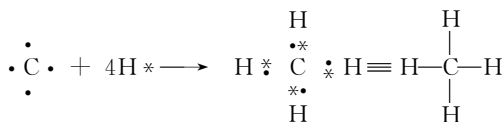
例如,醋酸钠分子中醋酸根与钠之间是离子键,可表示为: $\text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}^+$ 。

为简化起见,书写时一般将电荷省略直接表示为: LiF 、 NaCl 、 CH_3COONa 或 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ 等。

1.3.1.2 共价键

当电负性相同或相似的两个原子相互成键时,它们分别拿出一个电子,形成处于两个原子间的共享电子对,从而达到各自都满足八隅体规则的稳定状态。这种原子间通过共用电子对形成的化学键叫共价键(covalent bond)。

有机化合物中的主要元素是碳,其外层有4个电子,它要失去或获得4个电子都不容易。因此,采用折中的办法,即和其他原子通过共用电子的方式成键。例如,在甲烷分子中,碳原子利用其处于激发态的四个未成对电子分别与四个氢原子的未成对电子配对,结果使碳原子和氢原子最外层分别有8个和2个电子,都达到了最稳定的状态。



共价键又可分为三种:

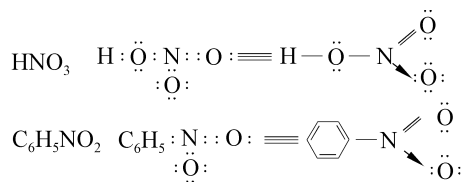
(1) 非极性共价键:同种元素的原子间形成的共价键,共用电子对在成键两原子的中间,不

向任何一方偏转的共价键。如金刚石的 C—C 键, 氯气分子中的 Cl—Cl 键。在非极性共价键上, 正、负电荷中心合一, 无电荷分离现象。

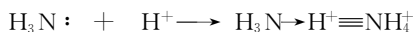
(2) 极性共价键: 不同种元素的原子间形成的共价键, 由于不同元素原子的电负性不同, 共用电子对偏向电负性更强的原子一方, 造成正、负电荷重心不能重合, 这种在不同的原子上分别带有部分正、负电荷的共价键叫极性共价键。如 C—H、C—O 键。根据极性的强弱, 极性共价键又可分为强极性共价键和弱极性共价键两类。

(3) 配位键 (coordination bond): 也称为配价键。配位键是一种特殊的共价键, 常指形成共价键的一对电子不是由成键的两个原子共同提供, 而是由一方原子提供孤对电子, 另一方原子提供空轨道所形成的特殊共价键。通常, 提供孤对电子的原子是 O、S、N、P 等, 而提供空轨道用以接受孤对电子的原子是金属原子, 可表示为: $Y \rightarrow M$ (式中 Y 表示能提供孤对电子的原子, M 表示具有空轨道的金属原子)。

配位键的特点是成键的电子对是由一个原子提供的, 用 “ $\rightarrow$ ” 表示。例如, 在硝酸和硝基苯分子中, 有一个 N—O 键就是配位键:



又如, 氨分子与质子结合是氮原子提供一对电子。



注意, 铵离子一旦形成后, 四个 N—H 键是完全相同的, 彼此并无差别。在硝基苯分子中, 由于 $p-\pi$ 共轭的结果, 两个 N—O 键完全相同。

1.3.1.3 金属键

使金属原子结合成金属的相互作用称为金属键 (metallic bond)。金属原子的电离能低, 容易失去电子而形成正离子和自由电子, 正离子整体共同吸引自由电子而结合在一起。金属键可看作高度离域的共价键, 但没有饱和性和方向性。金属键的显著特征是成键电子可在整个聚集体中流动, 这使得金属呈现出特有的属性: 良好的导热性和导电性、高的热容和熵值、延展性和金属光泽等。

1.3.2 分子结构的一些基本概念

1.3.2.1 碳原子的四面体结构

在人们对有机物的元素组成和性质有了一定认识的基础上, 德国化学家凯库勒 (Kekulé A) 于 1858 年指出, 在有机化合物中, 碳的化合价为四价, 而且碳原子之间能够互相结合形成碳链, 奠定了有机化合物结构理论的基础。到 1874 年荷兰化学家范霍夫 (Van't Hoff J H) 和法国化学家勒贝尔 (Le Bel J A) 分别独立提出了碳原子的四面体学说, 建立了分子的立体概念, 开创了有机结构理论的新篇章, 奠定了有机立体化学的基础。后来用 X 射线衍射法准确地测定了碳原子的立体结构, 完全证实了当初这种模型的正确性。在碳的四面体结构中, 碳原子位于四面体中心, 四个相等的价键伸向四面体的四个顶点, 各个键之间的夹角为 $109^\circ 28'$ (图 1-1)。例如, 当碳原子与四个氢原子结合成甲烷时, 碳原子位于四面体中心, 四个氢原子在四面体的四个顶点上 (图 1-2)。

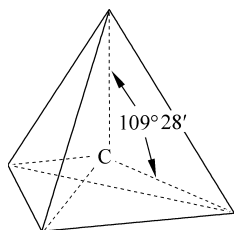


图 1-1 碳原子的四面体结构示意图

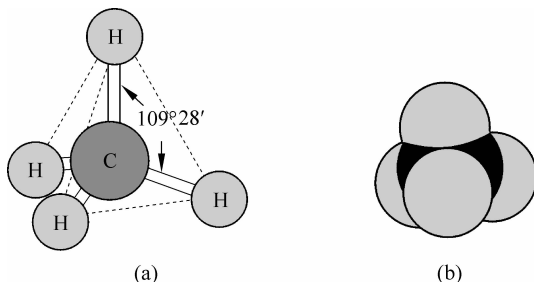
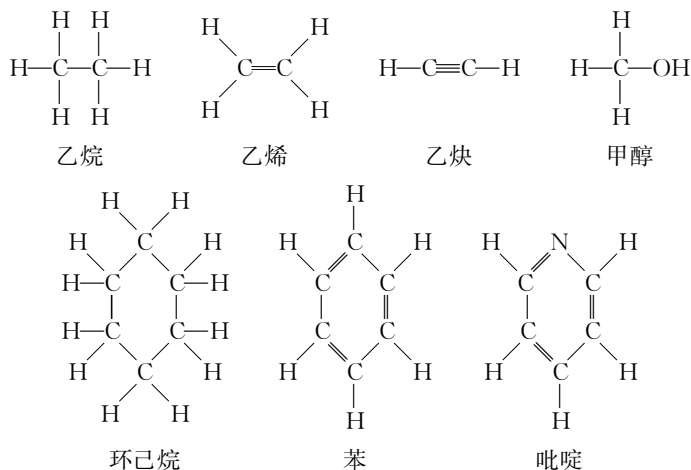


图 1-2 甲烷的四面体结构模型

(a) 棍球模型; (b) 斯陶特模型

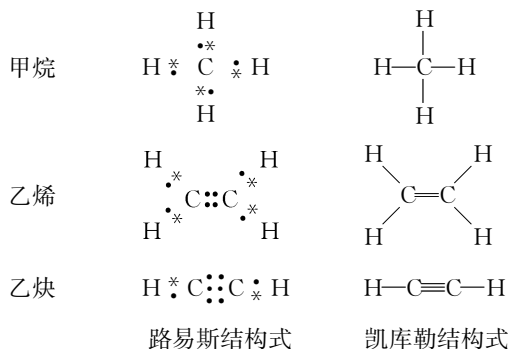
1.3.2.2 凯库勒 (Kekulé) 结构式

凯库勒结构式是有机化合物结构的最常用表达式之一。在有机化合物中,碳原子之间可以互相连接形成单键、双键或三键,既可以连接形成碳链,也可以形成环状结构。在凯库勒结构式中,两个原子之间的单键用“—”连接,双键用“=”连接,三键用“≡”连接。例如:

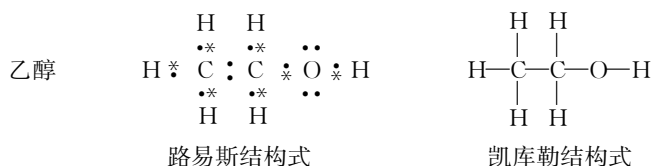


1.3.2.3 路易斯 (Lewis) 结构式

用电子对表示共价键的结构式称路易斯结构式,路易斯结构中的一对电子对应于凯库勒结构式中的一根短横线。两个原子间共用两对或三对电子,就生成双键或叁键。例如:



书写路易斯结构式时,要将所有的价电子都标示出来。将凯库勒式改写成路易斯式时,未共用的电子对也应标出。例如:



1.3.2.4 原子轨道

量子力学创始于 20 世纪 20 年代,是现今用来描述电子或其他微观粒子运动的基本理论。化学家们用量子力学的观点来描述核外电子在空间的运动状态和处理化学键问题,建立了现代共价键理论。

20 世纪 20 年代,电子衍射实验证明,凡是微观粒子如光子、电子等,都具有波粒二象性,其运动规律可以用量子力学的波动方程——薛定谔方程来描述。

$$H\psi = E\psi$$

求解波动方程所得的每一个 ψ 值,则表示粒子的一个运动状态。与每一个 ψ 相对应的 E 就是粒子在该状态下的能量。因此,对于原子来说,波函数 ψ 就是描述原子核外电子运动的状态函数,称原子轨道 (atomic orbital, AO)。

原子轨道有不同的形态和大小,不同能量的电子分占不同类型的轨道。不同原子轨道的形状、方向都各不相同 (图 1-3)。 s 轨道为球形核对称,沿轨道对称轴转任何角度,轨道的位相不变,没有方向性,轨道的大小为 $1s < 2s < 3s$ 。 p 轨道为哑铃形,以通过原子核的直线为轴对称分布。 p 轨道有方向性,沿 x 、 y 、 z 三个方向伸展,分别为 p_x 、 p_y 、 p_z 三个轨道。它们的对称轴互相垂直,但能量相等。这种能量相等的几个轨道称为简并轨道 (equivalent orbital)。轨道图中的“+”、“-”和不同的颜色表示波位相。

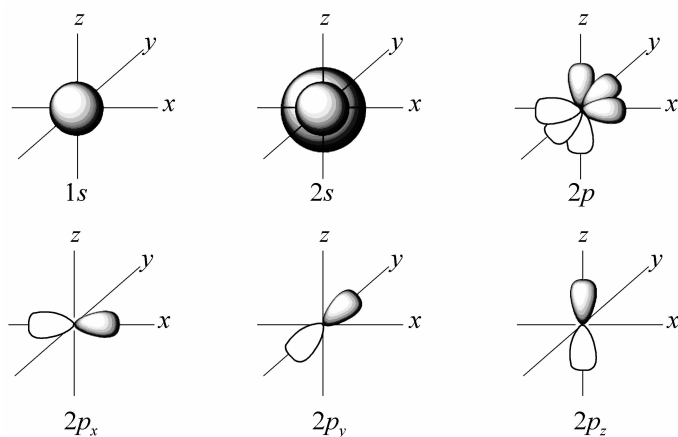


图 1-3 s 、 p 原子轨道示意图

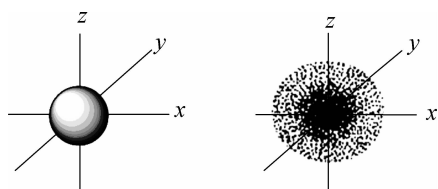


图 1-4 氢原子的 $1s$ 轨道
和 $1s$ 电子云示意图

由于电子围绕原子核作高速运动,因此无法在确定时间内找出电子的准确位置,只能知道电子在某一空间范围内出现的几率。如果将电子出现的几率看作带负电荷的云,波函数的平方 (ψ^2) 则代表原子核周围小区域内电子云出现的几率。 ψ^2 与几率密度成正比。电子出现的几率密度越大,则“云层”越厚,在图 1-4 中的黑点越密;电子出现的几率密度越小,则“云层”越薄。

电子在原子轨道中的填充（或称为占据）必须遵循如下三个原则：

(1) 保里（Pauli）不相容原理：任何一个原子轨道最多只能容纳两个电子，且这两个电子的自旋方向必须相反，通常用向上和向下的箭头（ $\uparrow\downarrow$ ）来表示。

(2) 能量最低原理：电子首先填充在能量最低的轨道，然后依次填充在能量较高的轨道。

(3) 洪特（Hund）规则：电子在能量相同的几个简并轨道中填充时，应尽可能分占在不同的轨道，且自旋方向相同。

1.3.3 共价键的一些基本概念

有机化合物是碳的化合物，碳原子最显著的特点是以共价键的方式与其他原子结合。所以，共价键的理论及其性质是学习和研究有机化学的基础。

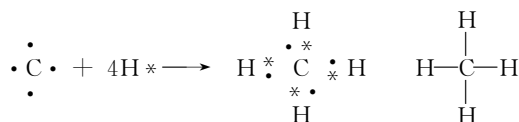
1.3.3.1 共价键理论

对于共价键的理论解释，最常用的有价键理论和分子轨道理论两种。

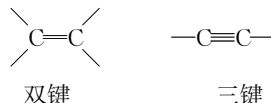
1. 价键理论（valence-bond theory, VB 法） 是一种获得分子薛定谔方程近似解的处理方法，又称电子配对法，是最早发展起来的化学键理论。主要描述分子中的共价键形成及其特征，其核心理念是电子配对形成定域化学键。其主要观点包括：

1) 共价键的形成：共价键的形成是原子轨道的重叠或电子配对的结果。如果两个原子都有未成键电子，并且自旋方向相反，就能配对形成共价键。形成共价键的两个电子必须自旋反平行（ $\uparrow\downarrow$ ）。

例如：碳原子可与 4 个氢原子形成 4 个 C—H 键而生成甲烷。



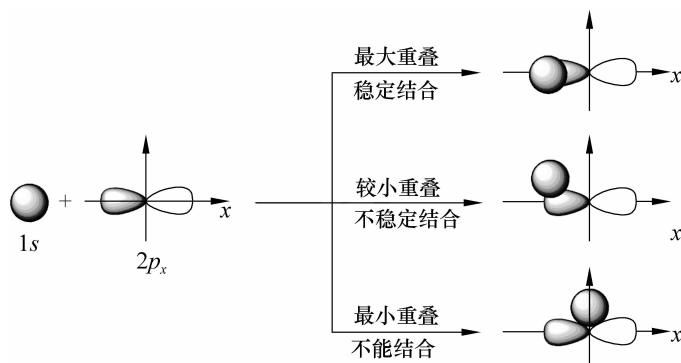
共用一对电子形成的共价键叫做单键，用一条短直线表示，如果两个原子间共用两对电子或三对电子，则构成了共价双键或三键。如：



2) 共价键的饱和性：元素原子的共价键数等于该原子的未成对电子数。如果一个原子的某个电子已经配对，它就不能再与其他原子的未成对电子配对。例如，氢原子的 1s 电子与一个氯原子的 3p 电子配对形成 HCl 分子后，就不能再与第二个氯原子结合成 HCl₂。

3) 共价键的方向性：原子轨道重叠成键时，轨道重叠程度越大，形成的共价键越强，即最大重叠原理。因此，成键的两个原子轨道必须按特定方向重叠，以满足两个轨道最大程度的重叠，形成最稳定的共价键。例如：在形成 H—Cl 时，只有氢原子的 1s 轨道沿着氯原子的 3p 轨道对称轴的方向重叠，才能达到最大重叠而形成稳定的共价键（图 1-5）。

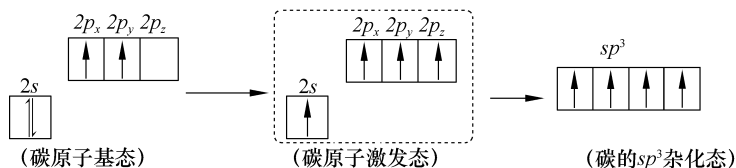
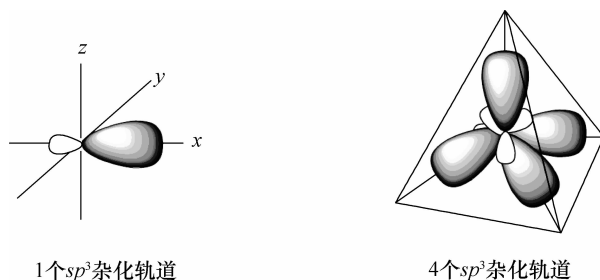
4) 原子轨道的杂化和杂化轨道：杂化轨道理论（orbital hybridization theory）是鲍林（Pauling L）等于 1931 年提出来的。原子在成键过程中，有一种增强成键能力，使体系更加稳定的趋势。受这一趋势的驱动，出现了原子轨道的杂化和杂化轨道。但并非所有轨道都参与杂化，只有那些能量上相同或相近的原子轨道才能参与杂化。原子轨道在杂化后，轨道组成进行重新分配。如果杂化后形成的杂化轨道在组成和能量上相同，则称为等性杂化；如果杂化后形成的杂化轨道在组成和能量上不同，则称为不等性杂化。与未杂化的原子轨道相比，杂化轨道的方向性更强，成键

图 1-5 s 轨道和 p 轨道重叠的方向性

能力增大, 成键后体系能量降低, 能使体系达到最稳定的状态。

在有机物分子中, 最重要的杂化形式包括 sp^3 杂化、 sp^2 杂化和 sp 杂化, 分别介绍如下。

(1) 甲烷的分子结构—— sp^3 杂化。基态碳原子的价层电子填充情况为 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$, 其价层的 4 个轨道 ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) 因能量相近, 能够杂化形成新的杂化轨道。在形成甲烷的过程中, 碳原子首先将一个 $2s$ 电子激发到 $2p_z$ 轨道中, 形成碳的激发态电子组态 $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 。这 4 个原子轨道经过线性组合, 得到 4 个能量相同、方向性更强的杂化轨道, 每个轨道中占有一个未成对的电子 (图 1-6)。由于在每个杂化轨道中, 都含有 $1/4$ 的 s 轨道成分和 $3/4$ 的 p 轨道成分, 为等性的 sp^3 杂化, 所形成的 4 个杂化轨道被称为 sp^3 杂化轨道。原子轨道杂化后, 方向性更强了, 成键能力也提高了, 每个 sp^3 杂化轨道的对称轴之间的夹角为 $109^\circ 28'$, 分别指向正四面体的 4 个顶点 (图 1-7)。在形成甲烷分子时, 4 个氢原子分别沿着 4 个 sp^3 杂化轨道的对称轴方向接近碳原子, 氢的 $1s$ 轨道与碳的 sp^3 杂化轨道最大限度重叠, 生成 4 个等同的 C—H σ 键, 彼此间的夹角为 $109^\circ 28'$ 。

图 1-6 碳的 sp^3 杂化过程图 1-7 sp^3 杂化轨道

有机化合物中的饱和碳原子基本上都采取这种 sp^3 杂化状态成键。但大多数情况下已经不再是正四面体构型, 由于碳周围的 4 个原子或基团的不同, 致使碳原子轨道在杂化分配时采取按需分配的原则, 与正四面体方向略有偏差, 但仍然处于四面体的构型 (实际上此时已经成为不等性的 sp^3 杂化, 形成了 $sp^{2.9}$ 、 $sp^{3.1}$ 、 $sp^{3.2}$ 等非整数杂化轨道, 但为了简化和方便理解, 仍把每个杂化轨

道近似地理解为 sp^3 杂化轨道)。这种杂化以后所形成的组成和能量上互不相同的杂化轨道称为不等性杂化轨道。

氨分子、水分子以及与之相关的有机胺分子和醇、酚、醚分子中, N 和 O 原子也采取 sp^3 杂化状态成键。在氨分子中, 3 个 H 原子的 s 轨道与 3 个 sp^3 杂化轨道形成 3 个 N—H σ 键, 剩下的一个 sp^3 轨道填充两个电子, 这一对电子没有与其他原子共用, 称之为未共用电子对或孤电子对。由于未共用电子对只受一个原子核的吸引束缚, 离 N 原子核稍近一些, 其轨道组成中所含 s 成分以及所占据的空间都比其他 3 个 sp^3 杂化轨道要大一些。受未共用电子对的挤压作用, 3 个 N—H 键的键角变小, 实为 $106^\circ 46'$ 。而在水分子中, 氧的两个 sp^3 轨道分别与两个氢的 $1s$ 轨道重叠, 形成两个 O—H 共价键, 另外两个 sp^3 杂化轨道分别占有一对未共用电子。受这两对未共用电子对的挤压, 两个 O—H 键的键角变得更小, 实为 $104^\circ 27'$ 。

σ 键是互相成键的原子轨道间沿其轨道对称轴方向以“头碰头”的方式重叠而成的(图 1-8)。 σ 键是有机化合物分子中最常见的共价键, 主要特征是: ① σ 键是一种最大程度的重叠, 因而也是相对最稳定的共价键; ② σ 键的电子云沿键轴呈圆柱形对称分布, 因而 σ 键是可以相对“自由”旋转的, 这是一定构型的有机分子具有不同构象的原因所在。



图 1-8 σ 键的形成示意图

(2) 乙烯的分子结构—— sp^2 杂化。在乙烯分子中, 碳原子采取 sp^2 杂化。首先, 碳外层电子中的一个 $2s$ 电子被激发到 $2p_z$ 轨道中, 形成激发态电子组态 $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 。然后一个 s 轨道与两个 p 轨道进行杂化, 形成 3 个能量相同、方向性更强的 sp^2 杂化轨道(图 1-9)。

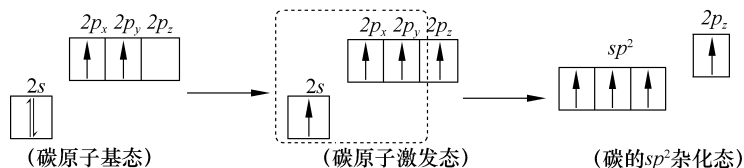


图 1-9 碳的 sp^2 杂化过程

3 个 sp^2 杂化轨道彼此间的夹角为 120° , 3 个杂化轨道的对称轴位于同一平面上, 垂直于该平面的还有剩余的 $2p_z$ 轨道(图 1-10)。

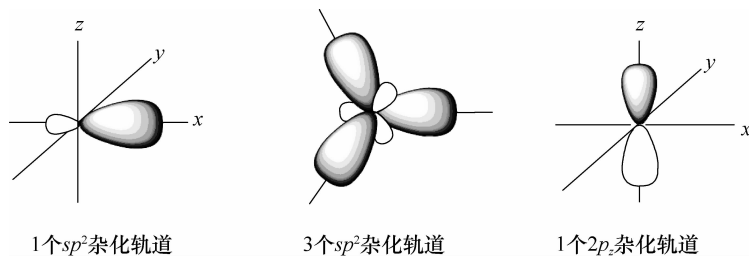
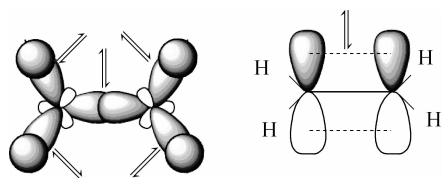


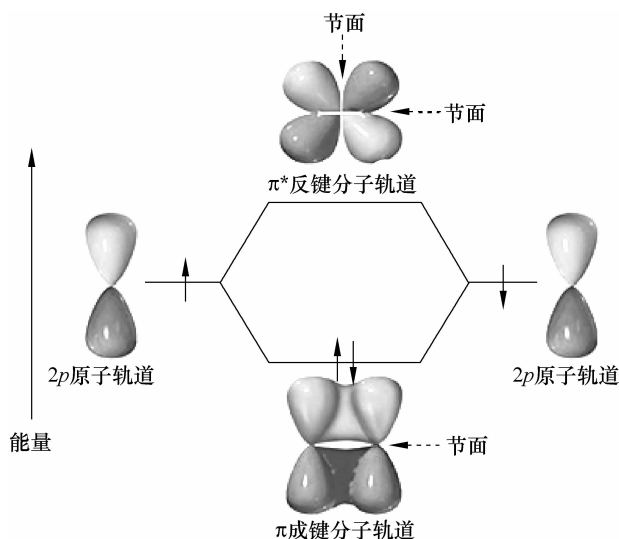
图 1-10 碳的 sp^2 杂化轨道和 $2p_z$ 轨道

在乙烯分子中, 每个碳原子分别用两个 sp^2 轨道与两个氢的 $1s$ 轨道重叠, 形成 4 个 C—H σ 键。再利用各自剩下的 sp^2 轨道以头碰头的形式互相重叠, 形成一个 C—C σ 键。每个碳还剩下一

乙烯中的5个 σ 键乙烯中的 π 键图 1-11 乙烯分子中的 σ 键和 π 键

个垂直于分子所在平面的 $2p_z$ 轨道，它们以肩并肩方式互相重叠，形成一个较弱的 π 键（图 1-11、图 1-12）。

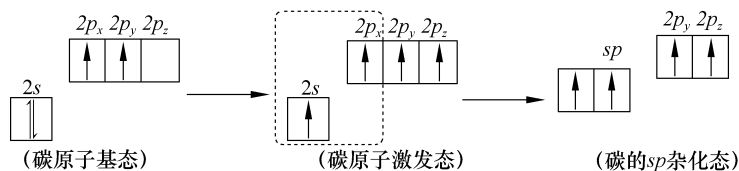
π 键是不饱和有机分子中的重要共价键类型之一，具有如下基本特征：① π 键是相邻的两个（或多个） p 轨道之间以“肩并肩”的方式重叠所形成的，其重叠程度比 σ 键要小得多，所以 π 键的稳定性也远不如 σ 键。在合适的反应条件下， π 键易被打断发生加成反应。② 要形成有效的 π 键，相邻的两个 p 轨道必须处于平行共平面的位置，否则重叠程度会降低，甚至不能重叠成键。因此， π 键是“刚性”的，它不能像 σ 键那样可以“自由”旋转，这是造成一些烯烃具有顺反异构现象的原因（详见 3.3 节）。③ π 键电子云是沿着通过其键轴的 σ 键平面呈平面上下对称的，该平面称为节面，在该节面内， π 键电子云出现的几率为零。

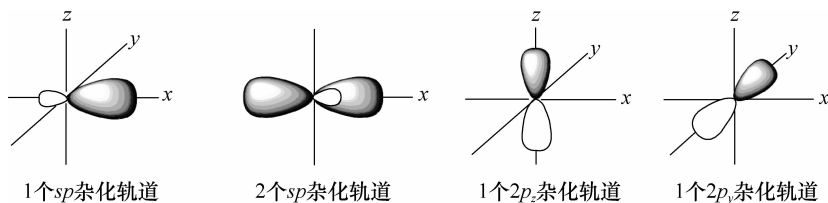
图 1-12 π 键的形成示意图 (MO 法)

(3) 乙炔的分子结构—— sp 杂化。乙炔分子是线型分子。碳原子用一个 s 轨道和一个 p 轨道进行线性组合，形成两个组成和能量相同的 sp 杂化轨道。两个 sp 轨道位于同一直线上，方向相反，而剩下的两个 p 轨道垂直于 sp 轨道且相互垂直（图 1-13，图 1-14）。

在乙炔分子中，碳的两个 sp 杂化轨道与两个氢的 s 轨道形成两个 C—H σ 键，两对 p 轨道再两两共平面形成两个互相垂直的 π 键。

价键法是在总结了很多化合物的性质和反应的基础上，同时又运用了量子力学对原子及分子的研究成果而发展起来的。它在认识化合物的结构与性能的关系上起到了重要的指导作用，对问

图 1-13 碳的 sp 杂化过程

图 1-14 sp 杂化轨道和剩下的两个 p 轨道

题的说明比较形象、简明并易于接受。价键法发展较早，其最主要的观点是将成键电子限定在两个成键原子之间，也就是“定域的观点”，但在解释多原子分子的结构和性质时存在着一定的局限性。

2. 分子轨道理论 (molecular orbital theory, MO 法) 是在 1932 年提出来的，它是从分子的整体出发去研究分子中每一个电子的运动状态。它认为形成化学键的电子是在整个分子中运动的，通过薛定谔方程的解，可以求出描述分子中的电子运动状态的波函数 ψ ， ψ 称为分子轨道。每一个分子轨道 ψ 有一个相应的能量 E 。 E 近似地表示在这个轨道上的电子的电离能。

分子轨道的基本要点包括：

1) 假设分子中每个电子都是在整个分子中运动的，是一种“离域”的观点，并不像价键理论中那样“定域”在两个成键原子之间。

2) 分子轨道由原子轨道线性组合而成 (linear combination of atomic orbital, LCAO 法)，它认为共价键的形成是成键原子的原子轨道相互接近、相互作用而重新组合成整体分子轨道的结果。当有多少个数目的原子轨道进行线性组合时，就可形成同样数目的分子轨道，即 n 个原子轨道组合成 n 个分子轨道。例如，A、B 两个原子的原子轨道 ϕ_A 和 ϕ_B 可以线性组合成两个分子轨道 ψ_1 和 ψ_2 。

$$\psi_1 = \phi_A + \phi_B$$

$$\psi_2 = \phi_A - \phi_B$$

原子轨道组合成分子轨道时，虽然轨道数不变，但伴随着轨道能量的变化。能量低于原子轨道的分子轨道称成键轨道 (bonding molecular orbital) (上式中的 ψ_1)；能量高于原子轨道的分子轨道称反键轨道 (antibonding molecular orbital) (上式中的 ψ_2) (图 1-15)。

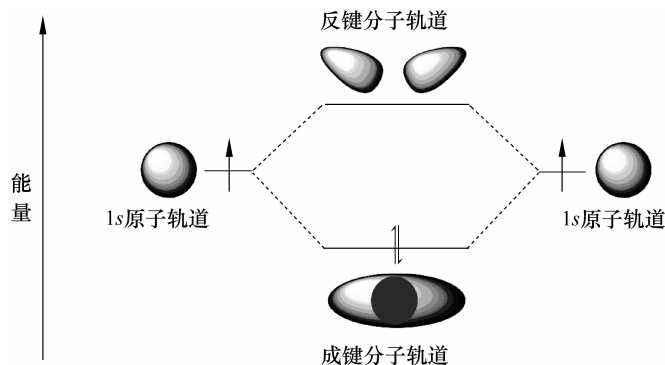


图 1-15 氢分子轨道的形成

3) 每个分子轨道都有一个相应的能量，分子的总能量就近似等于各电子占据的分子轨道能量的总和。

4) 每个分子轨道最多只能容纳 2 个电子，且自旋方向相反，即符合保里 (Pauli) 不相容

原理。

5) 在能量相同的简并轨道中, 电子将尽可能分占在不同的轨道当中, 且自旋方向相同, 即符合洪特 (Hund) 规则。

6) 电子填充分子轨道时, 首先占据能量最低的分子轨道。

7) 分子轨道理论认为, 要有效地成键, 必须符合如下三条原则, 简称为成键三原则。

(1) 能量相近原则。只有能量相近的原子轨道才能线性组合形成分子轨道。

(2) 对称性匹配原则。成键的两个原子轨道, 必须是位相相同的部分相互重叠才能稳定地成键, 称为对称性匹配。图 1-16 中的 (c)、(e)、(f) 为对称性匹配, 而 (a)、(b)、(d)、(g) 为对称性不匹配, 对称性不匹配则不能有效地成键。

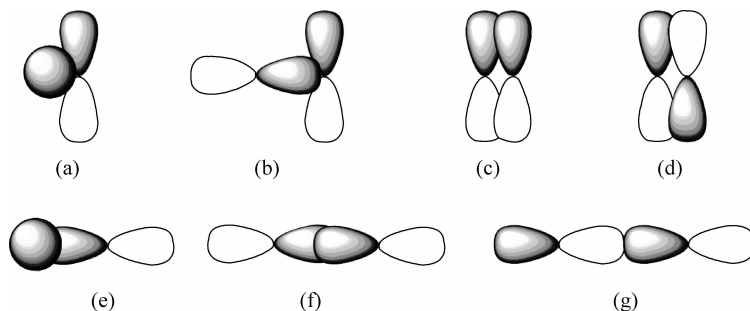


图 1-16 对称性匹配示意图

(3) 最大重叠原则。原子轨道相互重叠形成分子轨道时, 轨道重叠越多, 形成的共价键越稳定。这一点与价键法类似。

对称性匹配原则和最大重叠原则有效地说明了共价键的方向性。虽然分子轨道理论对共价键的描述更为确切, 但由于价键理论的定域描述比较直观、易于理解, 因此在有机化学中使用较多的还是价键理论, 只有在一些具有明显离域的体系中才用分子轨道理论进行解释。

3. 共价键的本质 1927 年德国化学家海特勒 (Heiter W) 和伦敦 (London F) 首次成功地解决了氢分子比两个独立的氢原子更稳定的问题。他们利用量子力学的近似方法处理化学键问题, 计算氢分子中共价键形成时体系的能量变化。结果发现, 当各自带有一个单电子且自旋相反的两个氢原子相互接近到一定程度 (核间距 $r=74\text{pm}$) 时, 两个原子轨道重叠, 核间产生电子云密度较大的区域, 吸引着两个原子核, 此时体系能量降低 (比两个独立的氢原子的能量低), 形成了稳定的氢分子 (图 1-17), 降低的能量就是氢分子的结合能。也就是说, 共价键的本质就是带负电的成键电子云与带正电的成键原子核之间的“静电”吸引力。

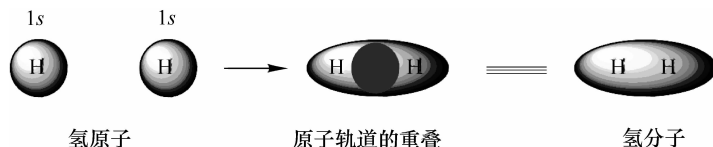


图 1-17 氢分子的生成

1.3.3.2 共价键的属性 (共价键的键参数)

有机化合物中最常见的是共价键, 正确理解和掌握共价键的一些基本特性 (如键长、键角、键能等) 是学习有机化合物的结构和各种性质的重要基础。

1. 键长 形成共价键的两个原子之间存在着一定的吸引力和排斥力,使原子核之间保持一定的距离,这种以共价键相结合的两个原子核间的距离称为键长(bond length)。化学键的键长是考察化学键稳定性的指标之一。一般来说,键长越长,越容易受到外界的影响而发生极化。现在应用X射线衍射法和电子衍射法等物理方法已可测定各种共价键的键长。表1-1列出了一些常见共价键的键长。

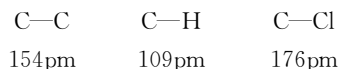
表 1-1 一些常见共价键的键长

pm

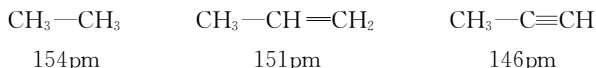
键	键 长	键	键 长
H—H	74	N—H	104
N—N	145	O—H	96
C—C	154	H—Cl	126
C—H	109	C=C	133
C—F	140	N=N	123
C—Cl	177	C=N	128
C—Br	191	C=O	120
C—I	212	C≡C	121
C—N	147	C≡N	116
C—O	143	N≡N	110

在理解键长概念时需要注意:

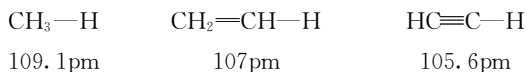
1) 不同原子所组成的共价键的键长显然不同。如:



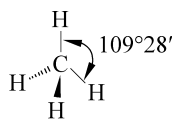
2) 相同的共价键在不同的分子中其键长也有区别。因为成键的两个原子在分子中不是孤立的,它们要受到分子中其他原子或基团的影响。例如,下面3个分子中C—C键的键长互不相同:



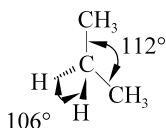
3) 原子轨道的杂化状态对键长有显著的影响。例如,下面3个分子中C—H键的键长因碳原子杂化状态的不同而不同:



2. 键角 当一个两价或两价以上的原子形成共价键时,每两个共价键之间的夹角称为键角(bond angle)。例如,甲烷分子中每两个C—H键之间的夹角为 $109^\circ28'$,乙烯分子中两个C—H键之间的夹角为 120° 。显然,键角的大小与成键的中心原子的杂化状态有关。此外,键角的大小还与中心碳原子上所连的基团有关。当中心碳原子相同而与之相连的基团不同时,键角会有不同程度的改变。例如,甲烷分子中每两个C—H键的夹角为 $109^\circ28'$,是正四面体构型;而在丙烷分子中与中间碳相连的两个C—H键的夹角为 106° ,是四面体型,但不是正四面体型。



甲烷



丙烷

因此,键角与有机分子的立体形象有关。以上表示甲烷和丙烷的立体形象的式子称透视式,式中的楔形实线表示该价键朝向纸平面前面,楔形虚线表示该价键朝向纸平面后面,普通实线则表明该价键在纸平面上。

3. 键能和键的解离能 共价键断裂时需要从外界吸收能量, $\Delta H > 0$; 形成共价键时则放出能量, $\Delta H < 0$ 。

A-B 分子(气态)共价键解离为 A、B 原子(气态)时所需要吸收的能量称为共价键的解离能(dissociation energy, E_d 或 DH)。例如:

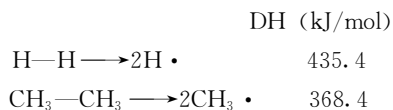


表 1-2 列出了一些分子中常见共价键的解离能。

表 1-2 一些分子中常见共价键的解离能

kJ/mol

键	解 离 能	键	解 离 能
F—F	153.2	CH ₃ —Cl	351.6
H—F	565.1	Br—Br	192.6
CH ₃ —F	435.4	H—Br	364.2
C ₂ H ₅ —H	410.3	CH ₃ —Br	293.0
(CH ₃) ₂ CH—H	397.4	I—I	150.6
(CH ₃) ₃ C—H	380.9	H—I	297.2
C ₆ H ₅ —H	468.8	CH ₃ —CH ₃	368.4
C ₆ H ₅ CH ₂ —H	355.8	(CH ₃) ₂ CH—CH ₃	351.6
CH ₂ =CH—H	452.1	(CH ₃) C—CH ₃	339.1
Cl—Cl	242.8	CH ₂ =CH—CH ₃	406.0
H—Cl	431.2	CH ₂ =CHCH ₂ —CH ₃	309.0

当 A 和 B 两个原子(气态)结合生成 A-B 分子(气态)时放出的能量称为键能。

注意:键能与键的解离能是两个不同的概念。对于双原子分子来说,它们在数值上是相等的;而对于多原子分子来说,键能在数值上不同于键的解离能,而是同类共价键的平均解离能。如甲烷中 C—H 键的键能(396.7 kJ/mol)是 4 个 C—H 键解离能的平均值。其中 4 个 C—H 键的解离能是不一样的。

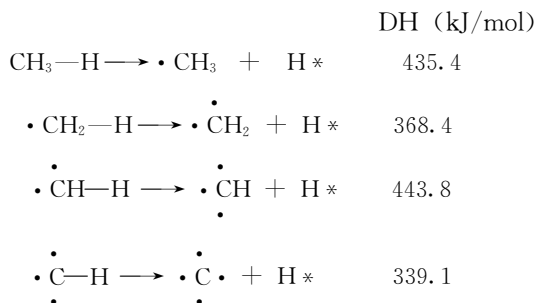


表 1-3 列出了一些常见共价键的平均键能。

表 1-3 常见共价键的平均键能

kJ/mol

键	键能	键	键能	键	键能	键	键能
O—H	464.7	C—C	347.4	C—Cl	339.1	C=N	615.3
N—H	389.3	C—O	360	C—Br	284.6	C≡N	891.6
S—H	347.4	C—N	305.6	C—I	217.8	C=O (醛)	736.7
C—H	414.4	C—S	272.1	C=C	611.2	C=O (酮)	749.3
H—H	435.3	C—F	485.6	C≡C	837.2		

通常将平均键能简称为键能。键能是衡量共价键牢固度的一个重要参数，共价键的键能越大，共价键越牢固。

此外，利用平均键能可计算一个反应的反应热。理论上，反应热就是化学反应前后键能的变化 (ΔH)，即反应物分子中键能的总和与反应后产物分子中键能总和之差。当 ΔH 为负值时，表示反应为放热反应；当 ΔH 为正值时，表示反应为吸热反应。当然，利用键能来计算一个反应的反应热只是一种粗略的估算方法，因为并没有考虑对键能有影响的其他因素。但作为预测，还是较为有用的。

4. 键的极性和极化性 共价键有非极性共价键和极性共价键之分。极性共价键两端的带电情况一般用 “ δ^- ” 或 “ δ^+ ” 标在对应原子的上方来表示。“ δ^- ” 表示带有部分负电荷，“ δ^+ ” 表示带有部分正电荷。例如： $\overset{\delta^+}{\text{H}}-\overset{\delta^-}{\text{Cl}}$ 。

共价键极性的 大小，主要取决于成键两原子的电负性之差。两个原子的电负性差越大，形成的共价键极性越大。表 1-4 列出几种常见元素的电负性值。

表 1-4 常见元素的电负性值

H						
2.15						
Li	Be	B	C	N	O	F
0.95	1.5	2.0	2.6	3.0	3.5	3.9
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.9	2.1	2.6	3.1
K	Ca					Br
0.8	1.0					2.9
						I
						2.6

共价键极性的 大小可以用偶极矩 (dipole moment, μ) 来度量。偶极矩是指正负电荷中心间的距离 (d) 和正电荷或负电荷中心的电荷值 (q) 的乘积：

$$\mu = q \times d$$

μ 的单位为库 [仑] · 米 ($\text{C} \cdot \text{m}$)，以前也用德拜 (Debye, D) 表示 ($1\text{D} = 3.3336 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$)。偶极矩是一个向量，用符号 “ $+\rightarrow$ ” 表示，箭头指向带负电荷的一端。例如：



共价键的极性大小是键的内在本质，它是共价键的一种永久性质，如果有极性就是永久极性 (或称永久偶极)。

在外界电场的影响下，共价键的电子云分布会发生改变，即分子的极化状态发生了改变。但当外界电场消失后，共价键以及分子的极化状态又恢复原状。共价键对外界电场的这种敏感性称为

共价键的极化性或极化度 (polarizability)。不同共价键的极化性是不同的。共价键的极化性与其成键电子的流动性有关。电子的流动性越大, 键的极化性越大。例如 C—X 键的极化性大小顺序为:



而键的极性大小 (偶极矩) 次序则正好相反:



共价键的极化性与极性是共价键的重要性质, 它们和化学键的反应性能间有着密切的关系。有机反应无非是旧键的断裂和新键的形成过程, 而极性共价键就已孕育了断裂的内因, 极化性强的共价键自然容易受到外界反应试剂的进攻而发生化学反应。

值得注意的是, 由极性键组成的分子不一定是极性分子。分子的极性也用偶极矩来表示。多原子分子的偶极矩是各极性共价键偶极矩的向量和。图 1-18 是几种化合物的偶极方向和偶极矩。此外, 分子的极性对其熔点、沸点、溶解度等物理性质都有重要的影响。

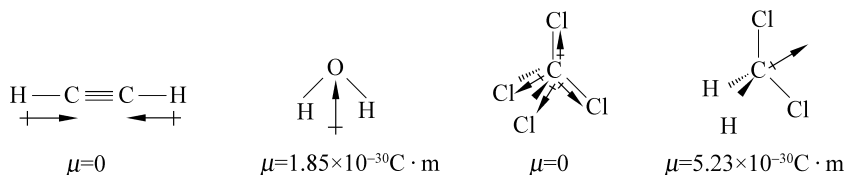


图 1-18 几种化合物的偶极方向及偶极矩

练习题 1-3 通常所说的有机化合物的结构包括哪些信息? 有机化合物的构造、构型和构象分别是在哪个层面对有机物结构的理解?

1.4 有机化合物的分类

有机化合物的特点之一是数目众多, 为了研究和学习的方便, 有必要对有机化合物进行科学合理的分类。常用的有机化合物分类主要有按碳架分类和按官能团分类两种。

1.4.1 按碳架分类

有机化合物是以碳为骨架的, 可根据碳原子结合形成的基本骨架 (碳络或碳干) 不同, 分成开链化合物和环状化合物两大类。

1.4.1.1 开链化合物

在开链化合物 (chain compound) 分子中, 碳原子互相连接成链状, 而没有环状。因油脂分子中主要是这种链状结构, 因此又称为脂肪族化合物 (aliphatic compound)。例如:

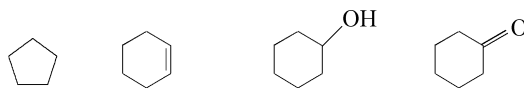


1.4.1.2 环状化合物

在环状化合物 (cyclo compound) 分子中, 原子之间互相形成环状结构, 环上还可以带有各种取代基团。根据环内原子的组成情况, 又可分为碳环化合物和杂环化合物两大类。

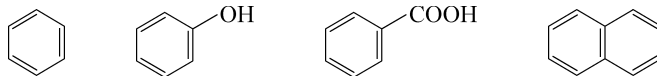
1. 碳环化合物 成环原子只有碳原子的环状化合物称为碳环化合物 (homocyclic compound)。碳环化合物又可分成脂环族化合物和芳香族化合物。

1) 脂环族化合物 (alicyclic compound): 这类化合物的性质与前面提到的脂肪族化合物相似, 只是碳链连接成环状。例如:



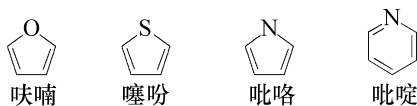
环戊烷 环己烯 环己醇 环己酮

2) 芳香族化合物 (aromatic compound): 化合物分子中含有苯环或稠合苯环, 它们在性质上与脂环族化合物不同, 具有一些特殊的“芳香性”(见第7章)。例如:



苯 苯酚 苯甲酸 萘

2. 杂环化合物 成环原子除碳原子以外, 环内含有氧、硫、氮等杂原子组成的环状化合物称为杂环化合物 (heterocyclic compound)。例如:



呋喃 噻吩 吡咯 吡啶

1.4.2 按官能团分类

官能团 (functional group) 又称功能基, 是指有机化合物分子中特别能起化学反应的一些原子或原子团, 它常常可以决定化合物的主要性质, 如乙醇分子中的羟基 ($-\text{OH}$)、乙酸分子中的羧基 ($-\text{COOH}$) 等。含有相同官能团的有机化合物具有类似的化学性质, 如丙酸和苯甲酸分子中都含羧基 ($-\text{COOH}$), 所以都具有酸性。因此, 将有机化合物按官能团进行分类, 便于对有机化合物的共性进行学习和研究。表 1-5 列出了有机化合物中常见的官能团。

表 1-5 常见官能团有机化合物类别

官 能 团		有机物类别	化合物举例
基团结构	名称		
	双键	烯烃	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 乙烯
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	三键	炔烃	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 乙炔
$-\text{OH}$	羟基	醇, 酚	CH_3OH 甲醇 苯酚
	羰基	醛、酮	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{H}$ 乙醛 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ 丙酮
$-\text{COOH}$	羧基	羧酸	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{OH}$ 乙酸 CH_3-NH_2 甲胺
$-\text{NH}_2$	氨基	胺	
$-\text{NO}_2$	硝基	硝基化合物	硝基苯
$-\text{X}$	卤素	卤代烃	CH_3Cl 氯甲烷, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 溴乙烷
$-\text{SH}$	巯基	硫醇、硫酚	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{SH}$ 乙硫醇 苯硫酚
$-\text{SO}_3\text{H}$	磺酸基	磺酸	苯磺酸
$-\text{C}\equiv\text{N}$	氰基	腈	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$ 乙腈
	醚键	醚	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 乙醚

练习题 1-4 什么是有机分子中的官能团? 根据官能团对有机化合物进行分类, 在有机化学知识的学习和应用中有何优势?

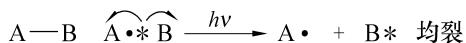
1.5 有机反应类型

1.5.1 共价键的断裂方式和反应活性中间体

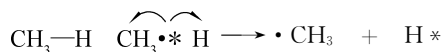
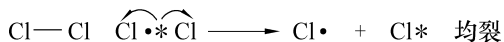
有机化合物中的化学键主要是共价键, 任何有机反应都要涉及共价键的断裂和形成, 正确理解共价键断裂的可能方式是理解有机反应本质的基础。

1.5.1.1 共价键的均裂

共价键的均裂 (homolytic fission, homolysis) 是指共价键断裂时将共用的一对电子平均分给两个原子或原子团的过程。可表示为:



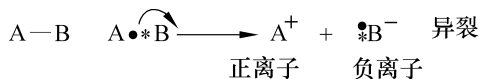
例如:



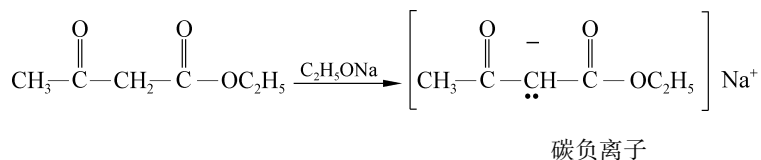
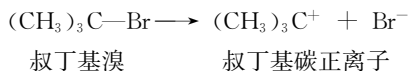
共价键均裂所产生的带有一个孤电子 (unpaired electron) 的原子或原子团称自由基 (radical) 或游离基。自由基是有机反应中最常见的一种活性中间体。在有机化学中, 用单边弯箭头 “ $\curvearrowright$ ” 来表示单个电子转移的方向。

1.5.1.2 共价键的异裂

共价键的异裂 (heterolytic fission, heterolysis) 是指共价键断裂时成键的一对电子为某一个原子或原子团所占有, 结果形成了一个正离子和一个负离子的过程。可表示为:



有机化学中用弯箭头符号 “ $\curvearrowright$ ” 表示一对电子同时转移的方向。共价键在异裂时, 如果离去基团带着共用电子对离去, 则留下了碳正离子; 如果留下共用电子对离去, 则余下了碳负离子。碳正离子、碳负离子也是有机反应中最常见的活性中间体。例如:



1.5.2 有机反应基本类型

有机反应很多, 为了研究和学习方便, 可以从不同的角度对有机反应进行分类。其中最重要的分类方法是根据反应中共价键的断裂及形成的方式进行分类。据此可将有机反应分为自由基