

国外名校名著

PEARSON
Prentice
Hall

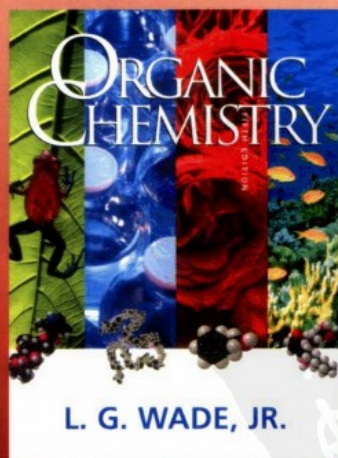
有机化学


Organic Chemistry

(原著第五版)

Fifth Edition

[美] L.G. 韦德 JR. (L.G. Wade, JR.) 著
万有志 等译



 化学工业出版社

PEARSON
Education



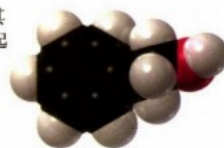
蟾毒素是哥伦比亚 *Phylllobates* 属的箭毒蛙蛙皮中分泌出的一种有毒类固醇生物碱。对完好的皮肤无毒性，但血液中即使十亿分之一的含量都是致命的。化学家对这种神经毒素很感兴趣，因为它的结构在以前的类固醇中还没有发现过。(第25章)



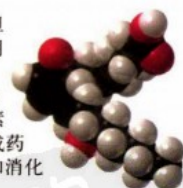
聚乙烯是一种普通的塑料，常用来制作要求有玻璃的透明性又不易破裂的容器。(第8和16章)



2-苯基乙醇是玫瑰油的主要成分。它与其他成分如香叶醇，香茅醇，橙花醇等一起使玫瑰具有特殊的芳香。(第6章)



前列腺素是哺乳动物体内强大的生化调节剂，但很难分离和合成。虽然它们具有巨大的潜在药用价值，但在发现天然前列腺素 A_2 之前一直没有办法获得足够的数量。柳珊瑚目的珊瑚 *Plexaura homomalla* 中有着很高浓度(接近1%)的前列腺素 A_2 。来自珊瑚的这种丰富的前列腺素可以转化成药用前列腺素，用来调节哺乳动物的繁殖、血压和消化等。(第25章)



ISBN 7-5025-6560-4



9 787502 565602 >

PEARSON
Prentice
Hall

ISBN 7-5025-6560-4 定价：160.00元

www.PearsonEd.com

国外名校名著

有机化学

(原著第五版)

Fifth Edition

[美] L. G. 韦德 JR. 著

L. G. Wade, JR.

万有志 等译



化学工业出版社

· 北京 ·



图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学: 第5版/[美]韦德 (L. G. Wade, JR.) 著;
万有志等译. —北京: 化学工业出版社, 2005.7
(国外名校名著)
书名原文: ORGANIC CHEMISTRY
ISBN 7-5025-6560-4

I. 有… II. ①韦…②万… III. 有机化学
IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 088050 号

Authorized translation from the English language edition, entitled Organic Chemistry, fifth edition, 0-13-033832-X by L. G. Wade, JR. published by Pearson Education, Inc., Copyright © 2002 Pearson Education, Inc.

All rights reserved. No part of this book may be reproduced or transmitted in any form of by any means, electronic of mechanical, including photocopying, recording or by any information storage retrieval system, without permission from Pearson Education, Inc.

Simplified Chinese edition published by Pearson Education North Asia Limited and Chemical Industry Press Copyright © 2006

This edition is authorized for sale only in the People's republic of China (Excluding the Special Administrative Region of Hong Kong and Macau).

本书中文简体字版由培生教育(北亚)出版有限公司和化学工业出版社合作出版。

未经出版者书面许可, 不得以任何方式复制和抄袭本书的任何部分。

本书封面贴有 Pearson Education (培生教育出版集团) 激光防伪标签, 无标签者不得销售。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2004-2004

国外名校名著 有机化学

(原著第五版)

[美] L. G. 韦德 JR. 著

万有志 等译

责任编辑: 徐世峰 蔡洪伟 宋林青

文字编辑: 孙凤英

责任校对: 王素芹

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市万龙印装有限责任公司装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 74½ 字数 1819 千字

2006年4月第1版 2006年4月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-6560-4

定 价: 160.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换



参加翻译人员（以姓氏汉语拼音为序）：

李明磊 第4章～第8章

李顺来 第17章～第20章，第25章

孙芳 第9章～第11章，第26章

万有志 第2章，第3章，第21章～第24章，附录

王涛 第12章～第16章

余申义 前言，第1章

献给Whitman 大学我的学生和同事

译者前言

该书是 Whitman 大学的 L. G. Wade, JR. 教授编著的《Organic Chemistry》第 5 版中译本。

由 Whitman 大学著名教授 L. G. Wade, JR. 编写的《Organic Chemistry》是一本难得的优秀教材,它以一种风格独特的方式,全面系统地论述了有机化学的核心内容。并以一种便于学习、利于复习的编写形式使学生能快速、准确地掌握有机化学理论。该书的特点是概念清楚,文字生动简练,条理清晰,内容讲解由浅入深,理论联系实际,例题恰当,思考题充分。

有机化学是化学及其相关专业的一门重要课程,它着重论述有机化合物的结构、反应机理及它们之间的关系。它对化学的发展起着重要的理论指导作用。同时也为高分子化学、生物化学及药物化学提供日益深化的理论基础。

目前,有机化学已经建立起一套系统而完善的理论,对有机分子结构的描述也早已不再是简单的电子对或机械模型阶段,而是进入了以量子力学为基础的电子层结构能量描述时代。对于有机反应的认识,也已不再满足于由反应物经中间体到产物的简单过程,而是逐渐深入到各基元反应的过渡态。本书在近代结构理论的基础上,以叙述的方式使学者认识各种反应机理,为学者建立一种从历程来理解反应的新思维方法。以便更好地找出貌似千差万别的反应的共同特征。本书特别注意在起始章节就直接引入现代理论,以便读者尽早熟悉各种概念,以作为理解反应历程的基础。

在学术思想上,此书系统全面地论述了有机化学的核心内容及发展趋势,同时在选材上注重对新概念、新理论、新思想和新方法的介绍,为读者提供了富有启发性的理论指导。

在内容上,此书将先进的测试技术等内容率先有机地结合起来,同时又根据作者多年的教学和科研经验将有关基础知识以更为精练、系统、便于理解和应用的方式进行了介绍。

在结构上,此书概括了机理反应-结构特性的对应关系,注重分析内容的多样性和对象的广泛性,把原理相同的技术方法放在一起讨论,以便读者比较和选择。

本书首先讨论了有机化合物结构方面的问题,随后概述了研究有机反应及其机理的基础知识,并分别介绍了各类重要的有机反应机理,最后简要说明了多步骤有机合成策略。

题解是学好有机化学的重要环节。本书每章在介绍基础知识和基本理论后,有针对性地挑选了系列思考题,然后对每题均给出解题思路、方法和答案。同时精选了系列思考题。学生通过做思考题可以更好地理解和掌握有机化学课程的基本理论知识,培养分析问题、解决问题的能力 and 科学思维方法。

本书的机理专栏和重要机理专栏可谓是点睛之笔,可使学生快速准确地掌握有机化学的核心内容。贯穿全书思考题旁的解题提示和各章末尾的基本解题技巧在解题时扮演着重要的角色,它为读者提供了分析问题的重要思路,这些提示和技巧是解答有机化学思考题所必需掌握的。

本书涉及的物理量的单位符号采用现行的国际单位制,有些引文中的图标数据及波谱学

中尚在使用的单位如 Å、ppm 等，更换为国际单位制将涉及图形的变化，本书不得不按照其原用单位介绍。

全书共分 26 章，每章附有思考题，书末附有部分思考题答案。

本书配有插图与表格，非常有指导性，是其他教材无法比拟的。

如果你在书中某处碰到一个原来已知道但却记不起来的术语或概念，可以使用书末的索引，它能帮助你更快地找到你所需的内容。每章末的复习内容都是该章整体的一部分，它是为帮助你弄明白是否确已学好每章制定的内容而设计的。每章末的思考题是为了检验你对该章内容的理解而设计的，除一般性思考题外，都根据标题进行了分类。

本书既注重基础理论知识，又紧密联系实际应用，收编了许多富有启发性的分析实例，可以使读者较好地把握知识的要点内容，该书注重解题方法的通用性，因此本书不但可作为这些专业本科生的专业课教材，也可供化学专业教师、研究生参考，同时对科研人员也有很高的参考价值。

本书的前言及第 1 章由余申义译；第 2 章，第 3 章，第 21 章～第 24 章及附录由万有志译；第 4 章～第 8 章由李明磊译；第 9 章～第 11 章，第 26 章由孙芳译；第 12 章～第 16 章由王涛译；第 17 章～第 20 章，第 25 章由李顺来译。全书由万有志统稿。

本书在翻译过程中得到了许多专家学者的大力支持和热情帮助。余申义为本书的出版做了大量的组织和协调工作。北京化工大学研究生范慧，王碧波，刘英华，刘琳，裴瑄等协助校对本书部分内容。谨此向他们表示诚挚的谢意。

由于译者水平有限，疏漏和不妥之处在所难免，恳请读者批评指正。

万有志
2005 年于北京

前言

致学生

在刚开始学习有机化学的时候，你可能会觉得要被面前大量的化合物、命名、反应以及机理冲垮了。你甚至会怀疑能否在一个学年里学好所有这些内容。一本教材最重要的作用就是把组成有机化学的若干基本原理、众多的理论延伸以及这些基本原理的应用组织并表达出来。如果你掌握了主要概念并能灵活运用这些概念的话，就没有多少内容需要记忆了。坦率地说，我的记忆力很差，而且讨厌死记那些条款内容。我无法记住这本书里大多数反应和机理的细节，但我可以通过记住诸如“醇脱水通常是通过 E1 消去进行的”这样的几个基本原理把它们推理出来。

尽管如此，你仍需要记住一些论据和基本概念，为学习每章所用到的“词汇”服务。作为学生，在我参加第二次有机化学考试得了一个 D 的时候，我就明白了这条艰辛之路。当时我以为有机化学和普通化学一样，记住几个方程式，用我自己编造的方法就可以通过考试，比如在理想气体一章，我记住了 $pV=nRT$ ，就很好地通过了考试。所以，当我尝试用同样的方法学习有机化学时，就得了一个 D。吃一堑长一智，通过有机化学我学会了很多东西。

在写这本书时，我尽量减少重要结论的数目和应该掌握的基本原理的数目。例如，这本书里讲述的数百个反应机理中，大约有 20 个是可以组合成较长的、更复杂机理的基本步骤。我已经将这些基本机理在机理专栏里突出出来以提醒你注意它们的重要性。光谱是另外一个领域，在这个领域里，学生或许会感觉到必须去记忆数百个数据的压力，比如 NMR 化学位移和红外振动频率。我做不到那些，我总是通过熟悉大约十二个 NMR 化学位移和十二个 IR 振动频率以及它们互相影响的关系来达到我的目的。我已在表 12-2 和表 13-3 中分别列出了那些重要的红外振动频率和 NMR 化学位移。

不要通过死记的方法来学习本门课程，那不是你的工作。你必须知道当应用这些材料时要得到什么。同样，也不要去设想可以不记忆任何东西就达到目的。阅读这一章、认真听讲、好好做思考题吧！思考题会使你知道你掌握了哪些内容。如果你会做思考题，你就应该能很好地通过考试。如果不会做思考题，你大概不会通过。还有，如果你在做思考题时能坚持查阅一些东西，那将是一个很好的学习方法。

以下是在这门课程开始之前留给我的学生们的几点提示。

1. 在听讲前预习这本书的内容（预计每次课 13~15 页）。知道将要听什么以及这本书里有什么，你就不用花费太多的精力记笔记，可以节省时间听讲和理解。
2. 下课后，复习笔记和书，做相应章节的思考题并预习下次课的内容。
3. 如果你把某些东西混淆了，在你被落下之前立刻在上班时间去见你的指导老师，把你解题的思路和所遇到的困难一并告诉你的老师。
4. 为了通过考试，应该复习每一章的内容和笔记，然后集中注意力做每章末尾的思考题，为了练习也可以使用以前的思考题。

如果可能请记住如下两条有机化学的“黄金规则”。

1. 不要被落下！课程进展得很快，如果被落下要追上是很困难的。
2. 多做思考题。每一个人都需要做练习，思考题将告诉你什么地方需要更加努力。

学习指导

为了强调和复习要点，给大家提供几种辅助学习的方法。

小结表 不管什么时候只要把大量的内容精炼成小结，就可用来作总结和比较用。例如：下列小结表就比较了影响 S_N1 和 S_N2 反应的因素。

小结 亲核取代反应

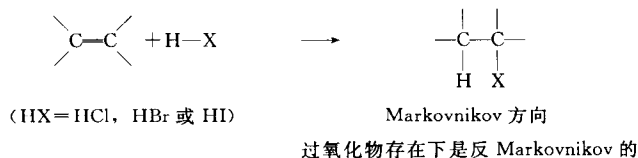
项 目	S_N1	S_N2
影响因素		
亲核试剂	弱亲核性	强亲核性
作用物	$3^\circ > 2^\circ$	$CH_3X > 1^\circ > 2^\circ$
溶剂	离子型溶剂最佳	适应范围很广
离去基团	要求离去性能好	要求离去性能好
其他	$AgNO_3$ 加速离子化	
特征		
动力学	一级, $k_f[RX]$	二级, $k_f[RX][Nuc:]^-]$
立体化学	构型保持和反转的混合物	构型完全反转
重排现象	经常发生	不可能

反应小结 这是对每一节官能团合成或反应进行总结（例如，烯烃的反应）。一个小结表能够有效地用于复习，包括在其他地方讨论所涉及到的反应。

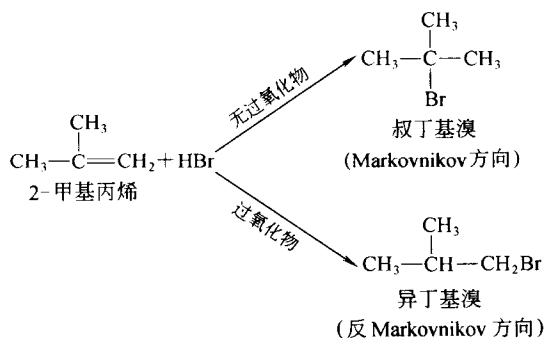
小结 烯烃的反应

1. 亲电加成

卤化氢的加成



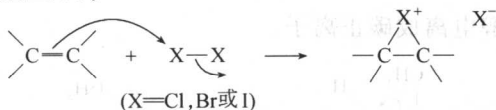
例如：



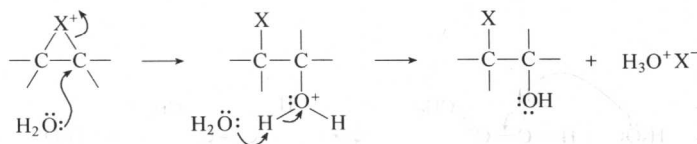
机理专栏 在这一版里，为了使你在复习时能很容易找到那些重要的反应机理（大约有 100 个左右），我设计增加了这个新元素。这些机理专栏都有大的标题，你复习时一眼就能看见它。如果你认为还有更好的方法请一定告诉我。我尽力把大多数标准机理挑选出来并放进这些专栏里，以便大多数学生在完成这一章的学习后可以明白和理解它们。

机理 卤代醇的形成

第一步:形成卤正离子。



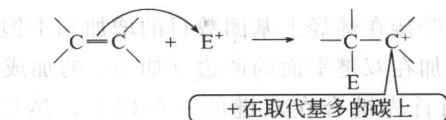
第二步:水打开卤正离子,去质子后形成卤代醇。



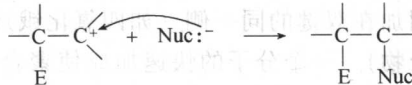
重要机理 (大约有 20 个) 放在重要机理专栏里,它们是形成有机化学 (和生物化学) 体系的基本原理,也是这本书里组成较复杂机理的碎片。从现在起三十年内,即使你把有机化学彻底忘记了,我也希望你依然能够明白那些化合物反应的基本方式。

重要机理 烯烃的亲电加成

第一步: π 键进攻亲电试剂形成碳正离子。



第二步: 亲核试剂进攻形成的加成产物。



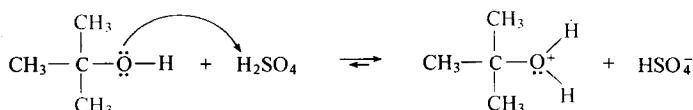
思考题 本书的相关章节中均配有思考题,提供的目的是供立即复习和强化所学的内容,确保你在开始学习下节内容前已经很好地理解了前边一节的内容。每章末尾的思考题则促进进一步的练习和复习。你的指导老师也许会挑选那些能够反映讲授重点的特别思考题。带有星号的思考题或者是难度较大、需要多加思考的题,或者是章节里部分内容的延伸。

题解 本书会在适当的地方把思考题的题解提供给你,以便你清楚思考题是何种特殊类型以及应该知道的正确答案。例如,一个思考题可能通过一个机理推断出来,这个机理会显示它可以被分成几步,曲线箭头显示了电子的迁移。

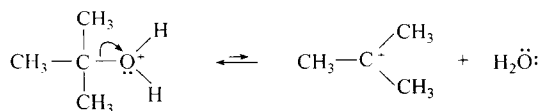
解题提示 醇脱水通常是通过质子化的醇按 E1 机理进行的。反应活性是 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ 。一般会发生重排。

【题解 7-5】 提出硫酸催化下叔丁醇的脱水机理。

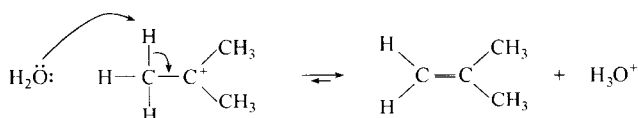
解 第一步: 羟基质子化, 形成一个好的离去基团。



第二步：质子化的醇电离成碳正离子。



失去质子。



同时，为了给学生提供一个在解题过程中练习学习过的基本原理的机会，题解后往往再提供一些思考题。

术语表 每章的末尾都有一个术语表，定义和解释本章引入的专业术语。那些被打印成黑体字的术语都是在本章中第一次出现的。不要把术语表当作词典像查生词一样来查阅，因为如果那样的话，不如使用索引词。术语表的真正目的是辅助复习那些内容。当你在阅读完每一章后，再去通读那些术语有助于加强记忆，好像复习它们一样，使你确信已经理解并能够使用那些新术语了。

第8章术语表

加成反应 一个涉及跨接在烯烃上基团数目的增加和不饱和元素数减少的反应。

反式加成 两个基团加在双键平面的两边（如 Br_2 的加成）。

亲电加成 亲电基团首先键合在双键的一个碳上，然后是亲核的基团键合在另一个碳上。

顺式加成 两个基团加在双键的同一侧（如四氧化锇羟基化反应）。

加聚物（链增长聚合物） 一个分子的快速加成使聚合链增长而生成的聚合物，在链的增长端常有活性中间体（阳离子、阴离子和自由基）。

烷氧汞化 醋酸汞在醇溶液里加成到双键上形成一个烷氧汞的中间体，脱汞后生成醚。

解题要点 解题要点是为解决复杂问题提出的建议，例如那些要求提出机理和进行多步合成的问题。学生们经常在解题时遇到困难，这些要点可帮助学生把复杂问题分解成简单的小问题。虽然有机化学不能被减少到保证只有一个答案，但是有经验的化学家却可以凭本能提供一种方法，使得该方法可最大可能地找到答案。解题要点中提出的建议接近于有经验的化学家在探讨这些问题时可能采取的方法。这些提示仅是出发点，不是保证得到答案的路线。

解题要点 有机合成

烷基卤和烯烃十分容易从其他化合物制备得到，而且它们也非常容易转变成别的官能团。这种多样性化合物对于有机合成来说是非常好的试剂和中间体。由于烯烃大量来源于经过氢化或裂解的石油馏分，所以，烯烃对于工业合成特别重要。有机合成就是从容易得到的化合物制备所希望的化合物，它是有机化学的一个主要领域，每一章里都涉及到有机合成。一个合成有可能是简单的一步反应，也有可能是为了在适当位置组装带有所有官能团的碳骨架而精妙构思的多步合成。本书里的许多问题都是合成问题。在这些合成问题里，要求你证

明如何从起始原料转变为目标化合物。合成反应一部分是明显的一步反应，另外一些则需要几步，或许还有多种正确答案。解决多步合成的问题时，分析问题的背景常常是有帮助的。从希望合成的化合物（称为目标化合物）开始，一步步地倒退分解到起始原料，这个背景分析过程就是逆合成分析法。

解题提示 解题提示是为了提醒你在解决一般问题时，可能用到的数据和基本原理。这些都是我帮助学生解题或为了考试而复习时所给的技巧。这些被突出的提示有时候被忽略掉了，但在解题时却扮演着重要的角色。

解题提示 在酸性条件下移去一个质子（在互变异构中），并试图在新的位置加上一个质子，然后从旧位置移去它。

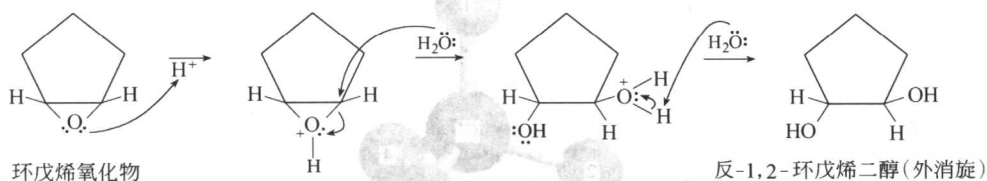
基本解题技巧 每一章的末尾都给出了这种解题清单，以提醒你需要何种技术来解决那些与该章内容相联系的典型问题。当你完成了一章的学习后，这个清单能够指出你需要复习的概念，或者提示你还没有考虑到的问题或解决办法。复习这些解题技巧对于做每章末尾的思考题常常是很好的准备。

第8章基本解题技巧

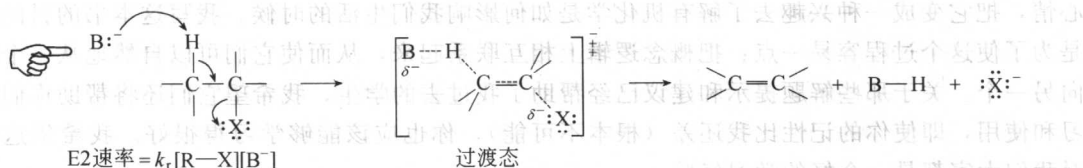
1. 预测烯烃的加成反应、氧化反应、还原反应和断裂的产物，包括（a）反应的趋向（选择性）；（b）立体化学。
2. 提出合理的机理解释烯烃反应得到的产物，包括区域选择性和立体化学。
3. 使用逆合成分析法解决烯烃作为试剂、中间体和产物的多步合成问题。
4. 当有多种化学转换方法可使用时，选择较好的方法并解释其优点。
5. 根据反应产物提供的线索，比如臭氧化产物来确定未知烯烃的结构。

借助颜色^①帮助组织材料 为便于找到某些内容，使用颜色突出其特征。例如，上面小结表的蓝色背景以及题解的米色背景等。

1. 题解特征：解题要点和技巧用蓝色背景，而解题提示的标题使用绿色。
2. 重要的定义和规则使用蓝色字体。如 Markovnikov 规则：质子酸对烯烃双键的加成是质子加在含氢较多的碳原子上。
3. 反应式中始终使用曲线箭头表示电子进攻的路线和位置。



4. 手形符指的是重要的基本反应类型。大多数情况下，这类普通反应类型之后，紧接着的是反应的特殊例子和变化。

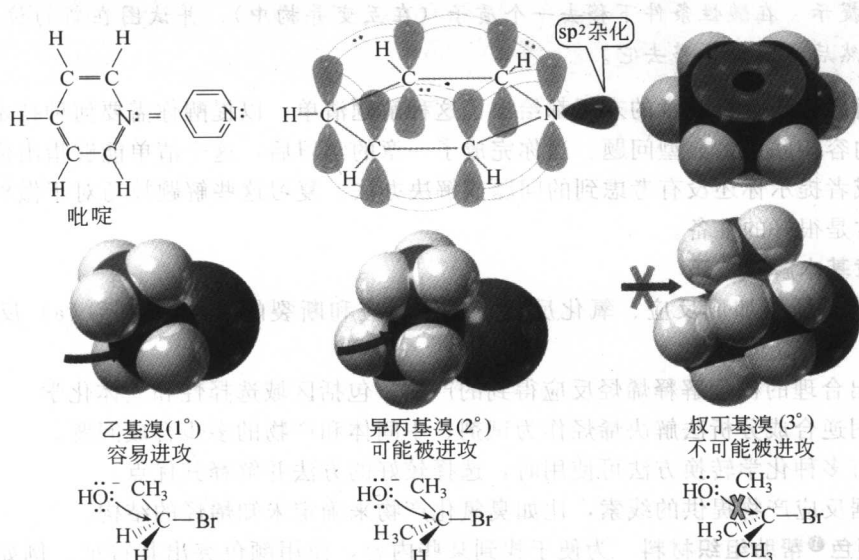


^① 原版书为彩色印刷，中译本为单色印刷，故无法看到颜色变化，下同。——编者注

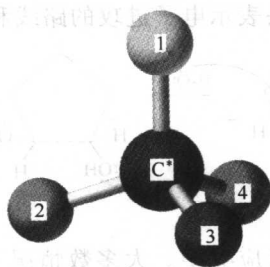
利用颜色的变化能够突出和区别那些反应、结构以及分子图形的重要方面，通过颜色就能辨别分子内的原子、共价键以及过渡态。

偶尔，你将会看到穿插的注解（以阴影框出），以突出显示有机化学在生物、医药、工业以及社会等方面的应用。空白处添加的这些注解为有机化学概念与实际生活中的应用搭建了一个直接的桥梁。

苯酚的原名叫石炭酸，是因为它是从煤焦油里分离出来的，它有很强的腐蚀性而且容易被皮肤吸收，因此，使用时必须小心。



我总是对学生使用这本书的意见十分感兴趣。如果你有关于如何使这本书更完善的建议，或者说你发现了错误，请一定要告诉我。我会非常严肃地采纳学生的建议，此版本就有好几百条。例如，Whitman 大学的学生 Brian Lian 对图 21-9 提出了建议，Minnesota 大学的学生 Jim Coleman 给我提供了甲醇在 Indianapolis（印第安纳州波利斯）使用的事实。



祝你在有机化学的学习中获得好运。我敢肯定你一定会喜欢这门课程，尤其是当你放松心情，把它变成一种兴趣去了解有机化学是如何影响我们生活的时候。我写这本书的目的就是为了使这个过程容易一点：把概念逻辑上相互联系起来，从而使它们可以自然地从一个转向另一个。关于那些解题提示和建议已经帮助了我过去的学生，我希望它们还将帮助你们学习和使用，即使你的记性比我还差（根本不可能），你也应该能够学习得很好。我希望这些对我们大家都是一个好的学习经验。

学生附录

解题手册 (0-13-060028-8) 这本书的末尾给出了各章部分思考题的简明答案。这些答案

为学生解题提供了正确的途径，但它们对于解题有困难的人来说起的作用是有限的。California Polytechnic 州立大学 Jan W. Simek 编辑的解题手册包含了所有思考题的完全解答。解题手册也提供了如何解决每一种思考题的有益线索。这个附录对任何学生都是有帮助的，特别是对于那些觉得自己已经理解了内容，但还需要通过解题来提高的学生来说是非常有价值的。解题手册附录 1 概括了 IUPAC 系统命名法。附录 2 综述和论证了有机分子的酸性是如何随结构变化而变化的，以及如何来预测酸碱平衡的移动方向。

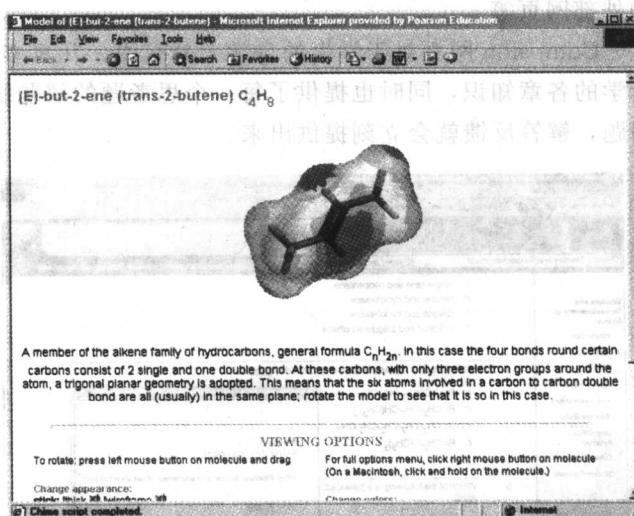
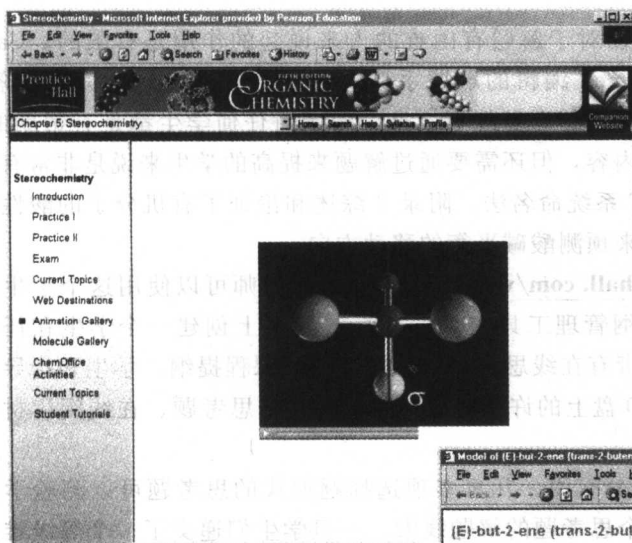
Wade Companion 网页 www.prenhall.com/wade 学生和指导教师可以使用这个学生免费资源。指导教师也可以利用课程提纲管理工具在 Companion 网页上创建一个学生可以在任何时间和任何地方都可以进入的、并且带有在线思考题和参考资料的课程提纲。学生和指导教师可以在这个网页上找到指导教师 CD 盘上的许多资源，包括实际的思考题、在线阅读材料和外部网页等。

Companion 网页对于学生的自学十分有用。几页多项选择题形式的思考题可以测验学生所学的各章知识，同时也提供了每一个思考题的解题线索。一旦学生们递交了一个等级难点问题，解答反馈就会立刻提供出来。

The left screenshot displays a web page titled "Chapter 3: Structure and Stereochemistry of Alkanes". It includes a sidebar with navigation links like "Introduction", "Practice 1", "Current Topics", "Web Destinations", "Molecular Gallery", "ChemOffice", "Activities", "Current Topics", and "Student Tutorials". The main content area contains several multiple-choice questions. Question 4 asks which structure represents tert-pentyl bromide, with options: $\text{Br}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, and $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$. Question 5 asks which equation is balanced, with options involving C_3H_8 , O_2 , CO , H_2O , CO_2 , and H_2 . Question 6 asks for the number of sigma bonds in cyclohexane.

The right screenshot shows an interactive tool titled "Electronegativity Differences / Bond types". It features a periodic table with elements H, Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Br, and I. Below the table, there is a visual representation of the electronegativity scale from 0 to 4.0. A horizontal line is drawn at 2.0, with labels: "ionic bond" for values below 2.0, "polar covalent bond" for values between 2.0 and 3.0, and "nonpolar covalent bond" for values above 3.0. A "Calculate" button is present, and a "Start Over" button is at the bottom.

几个图库中的交互元素可以解释难以理解的概念：学生指南告诉学生如何考虑有机化学中的一些至关重要的主题。分子画廊可以放映数百个三维分子模型图像。有四十多个重要机理的动画。



Copyright 2002 Prentice-Hall, Inc. All rights reserved.

Chapter 7 - Structure and Synthesis of Alkenes

1. In Chem3D, draw the structure of 1-pentene.

- Use Chem3D to compare the bond lengths of the C1-C2 double bond. How do you account for this difference?
- Use Chem3D to compare the bond lengths of the C3-C4 bond with the C2-C3 bond. How do you account for this difference? (see Sect 9-5)
- Use Chem3D to compare the bond lengths of a vinyl C-H bond with an alkyl C-H bond in 1-pentene. How do you account for this difference? (see Sect 9-5)

2. Problem 7-3

ChemDraw can perhaps help you in this problem, by allowing you the sequential formation of bonds that might result in isomers. Refer to Solved Problem 7-1: draw the carbon skeleton for the first structure shown: an amide. The Cl can be placed at the 1st carbon or 3rd carbon from the end of the "left-hand" end of the chain. In the second structure, the Cl can be placed at any of the other carbon atoms (or even the nitrogen). Similarly, isomers can be generated from the third structure and fourth structure by replacing a H with a Cl. Other skeletons to work with are C_6H_5C-C-N , $C-C-C-C-N$, $C-C-C-C-N$, $C-C-C-C-N$, $C-C-C-C-N$ among many others. An OH and a Cl can in principle replace any hydrogen in the chain.

这个网页的其他特色部分还包括一个与每一章主题相关而且被突出出来的近期研究与发展的当代主题模块，以及连接在这个网页上其他附加资源的网页宗旨。对于那些使用 Chem Office 有限公司的 Chem Office 练习的学生来说，在这个网页上也可以找到相关内容。这个网页已经在以前的基础上进行了彻底更新和加强。

互联网上的化学指导 (ISBN: 0-13-045763-9) 化学互联网指南对于从事化学学习但对互联网陌生的学生可快速启动。它是转变了互联网的定义、作用、经营商、软件及某些浏览功能的基础，探索更加特别适合化学的工具，然后转向基于网页研究的初级读物。它包括介绍有效使用搜索工具的新内容。任何学化学的学生根据这个互联网指导都应该感觉到使用这个包括从课堂上得到的许多基础网页资源的互联网更加方便。

Chem Office 有限公司软件 (ISBN: 0-13-082932-2) 以 CD 盘发售, 这个软件包装包括剑桥的大众分子模型软件的学生版本: Chem Draw 和 Chem 3D。包装在功能上类似于 Chem Office Pro v5.5 版本。它是特别为本书编写的。专门用于各章练习的联系手册可以从 Companion 的 Wade 网页上下载得到。

分子模型工具包 模型包允许学生搭建自己的分子模型以解释与电子结构、立体化学、异构现象、环张力、环烷烃构象、命名或者其他等相关的概念。

学徒走廊 (Prentice Hall) 分子模型工具包 (ISBN: 0-205-08136-3) 每一个学习有机化学的学生都需要一套分子模型, 这些模型用于示范多种原理, 包括立体化学、环张力、脂环和脂环体系构象以及许多其他类似内容。这些原理可以用这些耐用模型包完美地展示出来。学生可以使用这个模型包搭建有机分子的电子云填充模型和球棒模型。

Brumlik 构架分子模型包 (ISBN: 0-13-330076-5) 用这种模型包构建起来的分子模型库可以使学生看清有机分子内原子之间的关系, 包括精确的键长和键角。扭曲的共价键可以形成张力体系。

Brumlik 通用分子模型包 (ISBN: 0-13-931700-7) 科学的精确分子模型套件, 用于展示分子的框架结构、电子云填充密度及分子轨道。该工具包的特色是用不同的颜色表示原子的价键作用范围和连接方式。该套件和 Brumlik 构架分子模型包完全兼容。

分子模型练习册 (0-13-100828-5) 极具特色的 Spartan View 和 Spartan Build 软件, 该练习册包括软件指南和大量的富有挑战性的练习。学生使用这两款 Spartan 软件中的工具可饶有兴趣地解答有关搭建和分析结构模型的思考题。其文本内容是免费的, 详情请咨询 Prentice Hall 代理人, 或发电子函件至: chemistryservice@prenhall.com。

New York Times 之时代主题 该报纸的副刊刊登近期有关化学和健康、环境问题方面的文章, 以及 New York Times 报道的高等化学方面的文章。使用 Wade 编著的《Organic Chemistry》的读者可免费获取。

致教师

在本书的初版写作过程中, 我的目的是利用陈述和评论这种最有效的方法编写一本近代的、易读的课本。接下来的版本扩展和升华了这一目的, 并增加了几个新的特色, 重写和重新组织了书中的内容。和第四版相比, 第五版更加精炼, 并对篇章结构、文字和绘图进行了修订。

1. 机理专栏。机理专栏中包含了大约 100 个基本机理。我也试图挑选那些每位老师都讲授的最标准的机理, 然而, 有时似乎别的机理更为合适。如果有哪些机理需要包括进去, 或哪些机理不宜包括在机理专栏内, 请告诉我。

在挑选重要机理时, 我使用了两条主要标准。一个标准是如果一个机理是一个基本机理, 而且能够形成更长、更复杂的机理, 则一定是一个重要机理。例如 S_N1 、 S_N2 、 $E1$ 、 $E2$ 、酰基亲核取代、芳烃的亲电取代等。另一个标准主观一些, 如果这个机理是我在例行考试中希望学生去做的机理, 那就是一个重要机理。例如亚胺和缩醛的形成、醇醛及 Claisen 缩合等。如果你认为哪些机理不应该包含在重要机理中, 或者遗漏了哪些重要机理, 请告诉我。

2. 最新内容。增加了几节新内容, 以覆盖新内容和当前感兴趣的内容。

第 4 章: 增加了自由基阻聚剂的内容, 向学生展示了一些常见的阻聚剂是如何中断自由基链反应的, 以及它们在化学和生物化学中的重要性。

第 5 章: 使用了 Mislow 和 Siegel 定义 (J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 3319), 引入了

立体中心的术语，并解释了立体中心与 IUPAC 术语如手性中心及不对称碳原子（或手性碳原子）之间的差异。和更为精确的术语不对称碳原子相比，立体中心这个术语应用更为广泛，并且设想读者已经知道分子的立体化学性质（即知道哪些键的交换会产生立体异构体）。所以，我仍然鼓励学生识别（立刻认出）不对称碳原子，并以此作为一种手段，通过考察分子来确定其立体化学。

第 8 章：Noyori 和 Knowles 借以获得诺贝尔奖的不对称合成也包含在此章中，同时含有对映选择性药物合成的内容。

第 12 章：放大了所有的红外光谱图，可以更精确地确定吸收峰的位置。

第 13 章：NMR 谱图改用高磁场（300MHz）谱图，这些谱图选自优秀的 Aldrich 谱图集。

第 14 章：获得诺贝尔奖的 Sharpless 不对称环氧化也包含在此章中，同时讨论了选择性提高某种对映体收率的影响因素。

第 16 章：增加了富勒烯的芳香性内容，以及富勒烯和碳的其他同素异形体的关系。

第 24 章：增加了一节蛋白感染素的内容，蛋白被认为具有感染性，可因蛋白链的误叠加而导致缠绕并形成斑块。

3. 静电位能图。引入了静电位能图，以便能够帮助学生想像电荷分布的种类，这在某种程度上有利于解释化合物的亲电性和亲核性。在介绍静电位能图（EPMs）时，强调它们的性质而不强调它们的数学含义。因此，我采用与常见化学课本非常类似的方法解释和说明 EPMs，简单地把它们的应用建立在普通化学之上。

对全书进行了修订，重写了许多扩展的内容以加强条理性。同第一版一样，对每一个新主题进行仔细引入和完整解释。对许多简介性的章节进行了重写和更新，对学生更适宜。只要有可能，就插入和调整图例，以帮助学生想像物理概念。

继续强调化学反应性。尽可能早地介绍化学反应性，对每一种官能团都考虑它们对亲电试剂、亲核试剂、氧化剂、还原剂和其他试剂的反应活性。作为解释和预测这些反应活性的“推电子机理”贯穿于全书。结构的概念如立体化学和光谱学作为有用的技术进行了详细论述，这些技术可加强对化学反应性的基础研究。

组织

本书保持传统的组织方式，即一次集中论述一种官能团，比较和对比其反应性与其他官能团的差别。强调反应性，从第 1 章的 Lewis 酸碱反应，到第 4 章的热力学和动力学，以及紧接着立体化学章节之后的三章中，覆盖了大多数的重要反应如取代、加成和消除反应等。

光谱技术（IR、MS 和 NMR）放在第 12 章和第 13 章论述，以便能在第一学期学习。尽早学习这些内容是有必要的，可以在实验中充分利用光谱。而且，大量的有机化学的内容包含在结构测定之前的章节中。光谱学原理的讲解和强化放在后面的章节中，对每种官能团的特征进行了小结，并通过练习加以强化。

特色

内容灵活性

没有两个教师讲授有机化学是完全相同的。本书覆盖了所有基础要点的详细内容，这些要点可组合成新的概念。对谨慎的教师来说，许多要点需要或多或少地加以强调。这些要点的例子是¹³CNMR 光谱、UV 光谱、轨道对称守恒、核酸以及特殊章节的要点，如脂肪和人

工聚合物。

灵活性的另一个方面体现在思考题中。内容广泛的思考题部分从不同角度兼顾所学的内容，所提供的大量思考题是大多数学生不能全部完成的。这些多样性的内容使得老师能够为各自的课程选择最适宜的练习。

内容更新

除经典反应外，实验化学家广泛使用的、新发现的反应和技术也包含在本书中。较早引入的分子轨道理论用来解释共轭和芳香体系的电子效应、周环反应和紫外光谱。¹³CNMR 光谱作为必备工具已经广泛应用于大多数的研究实验室。本书也包含许多较新的合成技术，如不对称氢化和环氧化、LDA 的使用、Birch 还原、Swern 氧化、1,3-二噻烷的烃化以及吡啶氯铬酸盐的氧化。

反应机理

有机化学的所有领域中，反应机理非常重要，但对大多数学生来说较难理解。学生陷于记忆机理的陷阱中，而不是去理解反应为何如此进行。本书强调用于预测机理的原则。解题部分建立了解答机理问题的基本方法，这种方法不需要记忆很多东西。这种方法注重于反应本质上是酸性的、碱性的还是自由基的，然后将其分为 Lewis 酸碱之间的相互作用，并利用“推电子箭头”标明每一步反应。重要机理放在机理专栏和重要机理专栏中。

用自由基卤代介绍机理

对利用自由基卤代反应来介绍反应机理的优劣之争由来已久。反对者的主要理由是自由基卤代反应不是一个有用的合成反应，但是有用的反应如亲核取代和烯烃的加成，则又因为溶剂和其他因素的参与而变得复杂。对于气相自由基卤代反应来说，只要仔细考虑它作为合成反应的不足之处，并使学生知晓这个反应的局限性，这个反应是可以很清晰地用动力学和热力学来进行处理的。

有机合成

有机合成的反应贯穿全书。每一步深入的讨论都包含着合成的内容。注重逆向合成分析法，使学生学习从目标分子反向寻找和从起始原料正向寻找一般的中间体。

许多合成反应给出了典型的收率，但是我希望学生不要误用这些数字。有学生经常认为反应的收率是一个不变的特征，就好像化合物的熔点是一个固定值一样。实际上，影响产物收率的因素有很多，表面上类似的反应其文献值相差可达两倍或更多。本书所给出的收率是一个具有卓越技术的好学生所能获得的数值。

波谱学

波谱学是有机化学家最重要的工具之一。本书对每种类型的波谱学理论进行了论述，然后讨论了典型的光谱特征。有用的和可靠的特征被总结成少量的经验性规则，使得学生不用查阅和记忆大量数据就能解释大多数的谱图。附录中提供了大量 NMR 和 IR 的数据表格，以及关于 UV 的 Woodward-Fieser 规则的非常完整的译本，以供参考。

给出经验性规则的方法对 IR 光谱、NMR 谱以及 MS 分析特别有效，可帮助学生发现哪些光谱资料是有用的，哪些光谱特征一般对应哪种结构特征。一些解题说明各种光谱信息是如何结合起来用于推测结构的。强调帮助学生发展利用光谱解决结构问题的直觉感。

系统命名

IUPAC 系统命名贯穿于全书，但是对普通命名也进行了讨论，以便学生熟悉这种命名。只讲授 IUPAC 系统命名理论上也许无可厚非，但是这种方法不利于学生的进一步学习和使

用文献。化学、生物和医学的许多文献都使用普通命名，如甲基乙基酮、异戊酸、甲基叔丁基醚、 γ -氨基丁酸和 ϵ -己内酰胺。本书强调为什么经常优先使用系统命名，但是也鼓励学生熟悉普通命名。

我很乐意编辑这个新版本，希望这是对第四版的提高。我已经尽可能使本书没有错误，但是肯定会遗漏一些错误。如果你发现了错误，或者有使本书更好的建议，请让我知道 (L. G. Wade, Whitman College, Walla Walla, WA, 99362; 电子函件至: wadelg@whitman.edu)。错误会在下次印刷时尽快修订。我已经开始考虑在第六版中可能进行的改进和提高的计划，希望现在的许多读者为这个计划提出建议。希望本书能使你的工作变得轻松，帮助你更多的学生获得成功。这也是我编写此书最重要的原因。

教师附录

教师资源 CD-ROM (0-13-0604496) 教师光盘中几乎包含了本书所有的素材：42 个动画、135 个使用指南。利用其中的 Media Portfolio 软件，教师可以浏览图表和媒体元素的缩略图和描述，也可以通过关键词和标题进行检索。另外，Companion 网站中学生指南的所有内容也都包含在这个光盘中。其中的图像和视频可以被剪切、粘贴，或者拖进你的 MS PowerPoint 演讲稿中，或其他文件中。在这个光盘中，每一章都含有两种不同的 PowerPoint 素材，所有的图像均为 PDF 格式，和其他所有的优秀媒体元素一样，它们都是为有机合成第五版专门设计的。

透明胶片包 (0-13-033836-2) 该包内装有本书中最有用的图像、计算机作品、线形图等共计 250 张四色醋酸纤维膜。有机合成第五版的使用者可免费使用该透明胶片包。

测试题库 (0-13-033833-8) Roanoke 大学的 Gary Hollis 编写的该题库是一个印刷版本，含有 TestGen-EQ 软件中所有的思考题。在第五版中含有 1800 个思考题，其中 20% 是新增加的、不同难易程度的思考题。

TestGen-EQ (0-13-033834-6) 该计算机化版本是测试题库的电子版本，含有 1800 多个思考题。TestGen-EQ 允许你创建和定制你所需要的思考题，同时含有课程管理工具、标准思考题生成工具、局域网管理测试工具等。

课程管理软件 功能强大的、专为用户定制的全功能化课程管理系统，用于 Companion Website 和 Wade 的第五版测试题库的管理。课程管理系统包括和第五版配套的在线成绩册、交流论坛、公告板等，可适用于多种平台：

- Web CT;
- Black Board;

• Course Compass 它是由 Black Board 推出的一个国际化课程管理平台，得到了大多数大学的认可。Course Compass 被设计成一个既可供初学者使用，同时又包含有比标准 Black Board 课程功能更强大的工具，如全功能的 TestGen 测试生成软件。

致谢

衷心感谢那些为本书的出版提供帮助的睿智的人们。特别感谢 Ray Mullaney 和 John Murdzek，他们在此版本的编辑过程中提出了无数有用的建议，并帮助设计了这个新的版本。特别感谢解题指南的作者 Jan W. Simek，他提出了许多有用的和富有见地的建议。

感谢本书的审稿者，他们提出了颇有价值的见解和评论。虽然我没有采纳他们的全部建

议，但大多数都是有价值的，确保了本书最终的质量。

第四版修订人员

Mohammed Ali	California State University, Northridge
Paul T. Buonora	Montana State University
Jeff Charonnat	Kalamazoo College
Arnold Craig	University of Pennsylvania
Rhoda E. R. Craig	Georgia Southern University
William Dailey	Tidewater Community College
S. Todd Deal	SUNY, University At Albany
Roger D. Frampton	University of New Mexico
Catherine Franklin	Texarkana College
Philip Hampton	University of Manitoba
Catherine Hagen Howard	University of South Alabama
Norman R. Hunter	Creighton University
T. G. Jackson	Tennessee Technological University
Francis M. Klein	University of South Alabama
Eugene A. Kline	York University
N. Dale Ledford	Moravian College
Clifford C. Leznoff	University of Oregon
R. Daniel Libby	University of Northern Iowa
James W. Long	Washington State University
James G. Macmillan	University of Toronto
Donald S. Matteson	Oklahoma City Community College
Robert McClelland	University of Dayton
James C. McKenna	Augustana College
Gary W. Morrow	University of Idaho
Richard Narske	Southeast Missouri State University
Nicholas R. Natale	Arizona State University
Bjorn Olesen	University of Pennsylvania
Michael Pena	Rueppel Consulting
Bryan W. Roberts	University of Alabama in Huntsville
Joseph M. Ross	Chicago State University
Melvin L. Rueppel	University of San Francisco
William N. Setzer	Illinois Institute of Technology
Warren V. Sherman	David H. Thompson
Tami Spector	Maria Vogt
Kenneth W. Stagliano	Purdue University
Southeast Missouri State University	Bloomfield College
University of Scranton	

评审

Simon Bott
Weldon Burnham
Robert S. Coleman
Sergio J. Cortes
Steven Todd Deal
Gary Earl
K. R. Fountain
Christopher M. Hadad
Christopher Allen Hansen
Eric Miller
Nicholas R. Natale
Tony E. Nicolas
John G. O'Brien
Michael W. Pelter
William R. Pool
Erik E. Simanek
Donald G. Slavin
Greg Slough
Kenneth W. Stagliano
Maria Vogt

University of Houston
Richland College
Ohio State University
University of Texas at Dallas
Georgia Southern University
Augustana College
Truman State University
Ohio State University
Washington State University
San Juan College
University of Idaho
New York City Technical College
Truman State University
Purdue University Calumet
Westminster College
Texas A & M University
Community College of Philadelphia
Kalamazoo College
Illinois Institute of Technology
Bloodfield College

校对

Neil T. Allison
Jeff Charonnat
William Dailey
John DiCesare
John Farrar
John F. Helling
Thomas G. Jackson
Madeline Jouiile
Stephen Kass
Eugene A. Kline
William Mancini
Jerrold Meinwold
Nicholas R. Natale
Snorri T. Sigurdsson
Maria Vogt
Stephen A. Woski
Catherine Woytowicz

University of Arkansas
California State University, Northridge
University of Pennsylvania
University of Tulsa
University of St. Francis
University of Florida
University of Alabama
University of Pennsylvania
University of Minnesota
Tennessee Technological University
ParadiseValley Community College
Cornell University
University of Idaho
University of Washington
Bloomfield College
University of Alabama
George Washington University

审订

Donnie Byers

Jeff Charonnat

Sergio J. Cortes

Giovanna Ghirlanda

Christopher Hadad

Catherine Woytowicz

Johnson County Community College

California State University, Northridge

University of Texas at Dallas

University of Pennsylvania

Ohio State University

George Washington University

注解供稿人

Christian P. Whitman

The University of Texas at Austin

最后，还要感谢 Prentice Hall 的人们，他们的奉献和宽容使本书得以完成。资料编辑 Nicole Folchetti 保证了工作的进行，确保所需资料的提供，并提出了许多有价值的意见和建议。出版编辑 Fran Daniele 使出版过程有组织、有秩序、按日程完成。和这些专业而又称职的人员合作是令人愉快的。

L. G. Wade, JR.

关于作者

L. G. Wade 在 Rice University 读二年级时，和 Ronald M. Magid 教授讨论了有机化学以



后，决定“跳槽”到化学专业。1969 年在 Rice 大学获得学士学位后，Wade 去了 Harvard 大学，在那里他和 James D. White 教授从事研究工作。在 Harvard，他是有机实验室的主讲教师，两位富有经验的教育者的教学方法对他影响颇深，他们是 Leonard K. Nash 教授和 Frank H. Westheimer 教授。

1974 年在 Harvard 获得博士学位后，Wade 博士进入了 Colorado State 大学化学系。在那里的十五年间，Wade 博士为数以千计的学生讲授了有机化学课程，这些学生所从事的职业领域有生物学、化学、人类医学、兽医学以及环境研究等。他也写作了有关有机合成和化学教育方面的文章，以及十一本关于当前有机合成研究综述的书籍。自 1989 年以来，Wade 博士任 Whitman 大学的教授。讲授有机化学和从事他所关注的有

机合成工作及法律化学。Wade 博士 1993 年获得 Whitman 优秀科学教学 A. E. Lange 奖。

Wade 博士对法律科学也感兴趣，他曾经出庭为法院的药物和火器案件提供专家证词。他还担任警察的火药指导、药物顾问、划船安全员。他也喜欢修理和收藏旧提琴和琴弦，在这方面他已经十分内行地做了很多年了。

简明目录

第 1 章	引论和综述	1
第 2 章	有机分子的结构与性质	36
第 3 章	烷烃的结构与立体化学	75
第 4 章	化学反应研究	118
第 5 章	立体化学	156
第 6 章	卤代烃：亲核取代反应和消除反应	197
第 7 章	烯烃的结构与合成	253
第 8 章	烯烃的反应	291
第 9 章	炔烃	341
第 10 章	醇的结构与合成	374
第 11 章	醇的反应	412
第 12 章	红外光谱和质谱	452
第 13 章	核磁共振波谱	497
第 14 章	醚、环氧化合物和硫醚	552
第 15 章	共轭体系：轨道对称性和紫外光谱	587
第 16 章	芳香族化合物	625
第 17 章	芳香族化合物的反应	663
第 18 章	酮和醛	710
第 19 章	胺	767
第 20 章	羧酸	824
第 21 章	羧酸衍生物	861
第 22 章	烯醇及烯醇离子的 α -取代与缩合反应	919
第 23 章	糖类和核酸	967
第 24 章	氨基酸、肽和蛋白质	1019
第 25 章	类脂	1063
第 26 章	合成聚合物	1081
附录	1101
部分思考题参考答案	1117
图片提供者	1133
中文索引	1134
英文索引	1141

目 录

第 1 章 引论和综述	1
1-1 有机化学的起源	1
1-2 原子结构原理	3
1-3 键的形成：八隅规则	6
1-4 Lewis 结构	6
1-5 重键	8
1-6 电负性和键极性	9
1-7 形式电荷	10
1-8 离子结构	11
1-9 共振	12
1-10 结构式	16
1-11 分子式和实验式	18
1-12 Arrhenius 酸碱	20
1-13 Brønsted-Lowry 酸和碱	21
1-14 Lewis 酸碱	26
第 1 章术语表	29
思考题	31
第 2 章 有机分子的结构与性质	36
2-1 轨道中电子的波动性	36
2-2 分子轨道	38
2-3 π 键	40
2-4 杂化和分子形状	41
2-5 三维分子的绘制	45
2-6 杂化及其几何形状的一般规则	46
2-7 键的旋转	50
2-8 异构现象	51
2-9 分子和化学键的极性	54
2-10 分子间的引力和斥力	56
2-11 极性对溶解度的影响	60
2-12 烃	63
2-13 含氧有机化合物	65
2-14 含氮有机化合物	67

第2章术语表	69
思考题	71

第3章 烷烃的结构与立体化学	75
3-1 烃的分类(复习)	75
3-2 烷烃的分子式	76
3-3 烷烃的命名	77
3-4 烷烃的物理性质	82
3-5 烷烃的用途和来源	84
3-6 烷烃的反应	86
3-7 烷烃的结构与构象	88
3-8 丁烷的构象	91
3-9 高级烷烃的构象	93
3-10 环烷烃	94
3-11 环烷烃的顺反异构现象	96
3-12 环烷烃的稳定性: 环张力	97
3-13 环己烷的构象	100
3-14 单取代环己烷的构象	104
3-15 双取代环己烷的构象	106
3-16 双环分子	110
第3章术语表	111
思考题	115

第4章 化学反应研究	118
4-1 导言	118
4-2 甲烷的氯化反应	118
4-3 自由基链反应	119
4-4 平衡常数和自由能	122
4-5 焓和熵	124
4-6 键的解离能	126
4-7 氯化反应中的焓变	127
4-8 动力学和速率方程	129
4-9 活化能和温度对速率的影响	130
4-10 过渡态	132
4-11 多步反应的速率	133
4-12 温度对氯化反应的影响	134
4-13 高级烷烃的氯化反应	135
4-14 Hammond 假设	140

4-15 自由基抑制剂	143
4-16 活性中间体	144
第 4 章术语表	149
思考题	152

第 5 章 立体化学	156
5-1 引言	156
5-2 手性	157
5-3 不对称碳原子的 (<i>R</i>) 和 (<i>S</i>) 命名	162
5-4 旋光活性	166
5-5 对映体的生物差别	171
5-6 外消旋混合物	171
5-7 对映异构过量和光学纯度	173
5-8 易变构象体系的手性	173
5-9 没有不对称原子的手性化合物	175
5-10 费歇尔投影式	177
5-11 非对映异构体	181
5-12 具有两个或多个不对称碳原子分子的立体化学	184
5-13 内消旋化合物	184
5-14 绝对构型和相对构型	186
5-15 非对映异构体的物理性质	187
5-16 对映异构体的拆分	188
第 5 章术语表	191
思考题	193

第 6 章 卤代烃：亲核取代反应和消除反应	197
6-1 引言	197
6-2 卤代烃的命名	198
6-3 烷基卤代物的普通用途	199
6-4 烷基卤代物的结构	202
6-5 烷基卤代物的物理性质	202
6-6 烷基卤代物的制备	204
6-7 烷基卤代物的反应：取代和消除反应	207
6-8 二级亲核取代反应： S_N2 反应	208
6-9 S_N2 反应的一般性	210
6-10 影响 S_N2 反应的因素：亲核试剂的强度	212
6-11 S_N2 反应中底物的反应活性	216
6-12 S_N2 反应的立体化学	219

6-13	一级亲核取代反应: S_N1 反应	221
6-14	S_N1 反应的立体化学	224
6-15	S_N1 反应中的重排	226
6-16	S_N1 和 S_N2 反应的比较	228
6-17	一级消除反应: $E1$ 反应	230
6-18	二级消除反应: $E2$ 反应	234
6-19	消除反应的位置取向: Saytzeff 规则	235
6-20	$E2$ 反应的立体化学	237
6-21	$E1$ 和 $E2$ 消除反应机理的比较	238
	第 6 章术语表	245
	思考题	248

第 7 章	烯烃的结构与合成	253
7-1	引言	253
7-2	烯烃双键的轨道描述	253
7-3	不饱和度	255
7-4	烯烃的命名	257
7-5	顺反异构体的命名	259
7-6	烯烃的商业重要性	261
7-7	烯烃的稳定性	263
7-8	烯烃的物理性质	269
7-9	通过卤代物的消除反应合成烯烃	271
7-10	通过醇脱水反应合成烯烃	278
7-11	高温工业方法合成烯烃	279
	第 7 章术语表	285
	思考题	287

第 8 章	烯烃的反应	291
8-1	碳-碳双键的反应性	291
8-2	烯烃的亲电加成反应	291
8-3	卤化氢和烯烃的加成反应	293
8-4	水的加成作用: 烯烃的水合反应	298
8-5	通过羟汞化-脱汞作用的水合反应	300
8-6	烷氧汞化-脱汞化作用	302
8-7	烯烃的硼氢化反应	303
8-8	烯烃的催化氢化反应	308
8-9	烯烃与碳烯的加成反应	311
8-10	烯烃与卤素的加成反应	312

8-11 卤代醇的形成	315
8-12 烯烃的环氧化反应	317
8-13 环氧化物的酸催化开环	318
8-14 烯烃的顺式羟基化反应	320
8-15 烯烃的氧化裂解	321
8-16 烯烃的聚合反应	325
第 8 章术语表	334
思考题	336

第 9 章 炔烃	341
9-1 导言	341
9-2 炔烃的命名规则	342
9-3 炔烃的物理性质	343
9-4 炔烃的工业重要性	343
9-5 炔烃的电子结构	345
9-6 炔烃的酸性	346
9-7 由炔化物合成炔烃	348
9-8 通过消除反应合成炔烃	352
9-9 炔烃的加成反应	355
9-10 炔烃的氧化	363
第 9 章术语表	369
思考题	370

第 10 章 醇的结构与合成	374
10-1 导言	374
10-2 醇的结构和分类	374
10-3 醇和酚的命名规则	375
10-4 醇的物理性质	379
10-5 醇的工业重要性	381
10-6 醇和酚的酸性	383
10-7 醇的合成：导言和回顾	386
10-8 用于醇合成的有机金属试剂	388
10-9 有机金属试剂与羰基化合物的加成	390
10-10 有机金属试剂的副反应：卤代烃的还原	397
10-11 羰基还原：1°和 2°醇的合成	399
10-12 硫醇	404
第 10 章术语表	406
思考题	408

第 11 章 醇的反应	412
11-1 醇的氧化态和相关的官能团	412
11-2 醇的氧化	414
11-3 氧化醇的其他方法	416
11-4 醇的生物氧化	418
11-5 乙醇作为亲核试剂和亲电试剂；甲苯磺酸酯的形成	420
11-6 醇的还原	423
11-7 醇和氢卤酸的反应	423
11-8 醇和卤化磷反应	427
11-9 醇和氯化亚砷的反应	428
11-10 醇的脱水反应	429
11-11 二元醇的特殊反应	435
11-12 醇的酯化作用	437
11-13 无机酸的酯	438
11-14 醇盐的反应	441
第 11 章术语表	447
思考题	449

第 12 章 红外光谱和质谱	452
12-1 导言	452
12-2 电磁光谱	453
12-3 红外区域	454
12-4 分子振动	454
12-5 IR 活性振动和 IR 非活性振动	456
12-6 IR 光谱的检测	457
12-7 烃的红外光谱	459
12-8 醇和胺的特征吸收	463
12-9 羰基化合物的特征吸收	465
12-10 碳-氮键的特征吸收	470
12-11 IR 伸缩频率小结	471
12-12 解释 IR 光谱（解决问题）	473
12-13 质谱简介	477
12-14 用质谱确定分子式	481
12-15 质谱中的碎裂模式	484
第 12 章术语表	490
思考题	491

第 13 章 核磁共振波谱	497
13-1 导言	497

13-2	核磁共振原理	497
13-3	电子核磁屏蔽	499
13-4	NMR 波谱仪	501
13-5	化学位移	502
13-6	信号数量	508
13-7	峰面积	510
13-8	自旋-自旋裂分	512
13-9	复杂裂分	520
13-10	非等价立体化学的质子	523
13-11	时间依赖性 NMR 波谱仪	525
13-12	^{13}C NMR 谱	532
13-13	解释碳 NMR 谱	537
13-14	核磁共振影像	540
第 13 章术语表		544
思考题		546

第 14 章	醚、环氧化合物和硫醚	552
14-1	导言	552
14-2	醚的物理性质	553
14-3	醚的命名	556
14-4	醚的光谱	559
14-5	醚的 Williamson 合成	561
14-6	烷基汞化-脱汞反应合成醚	562
14-7	工业合成: 醇的双分子脱水	563
14-8	HBr 和 HI 使醚键断裂	564
14-9	醚的自动氧化	565
14-10	硫醚	566
14-11	环氧化合物的合成	569
14-12	酸催化环氧化合物的开环反应	572
14-13	碱催化环氧化合物开环反应	574
14-14	环氧开环的方向	576
14-15	环氧化合物与格氏试剂和有机锂试剂反应	577
14-16	环氧树脂: 现代胶黏剂的优越性	578
第 14 章术语表		581
思考题		583

第 15 章	共轭体系: 轨道对称性和紫外光谱	587
15-1	导言	587

15-2	二烯的稳定性	587
15-3	共轭体系的分子轨道图	589
15-4	烯丙基阳离子	593
15-5	共轭二烯的 1,2-和 1,4-加成	594
15-6	HBr 与 1,3-丁二烯加成反应中的动力学和热力学控制	595
15-7	烯丙型自由基	597
15-8	烯丙型体系的分子轨道	599
15-9	烯丙型自由基、阳离子和阴离子的电子构型	600
15-10	烯丙型卤代物和甲苯磺酸盐的 S_N2 取代反应	602
15-11	Diels-Alder 反应	603
15-12	Diels-Alder 作为周环反应的一个例子	610
15-13	紫外吸收光谱	612
	第 15 章术语表	618
	思考题	621

第 16 章	芳香族化合物	625
16-1	导言：苯的发现	625
16-2	苯的结构和性质	625
16-3	苯的分子轨道	629
16-4	环丁二烯的分子轨道图	632
16-5	芳香性、反芳香性和非芳香性化合物	633
16-6	休克尔规则	634
16-7	分子轨道推导休克尔规则	636
16-8	芳香离子	637
16-9	芳香杂环化合物	641
16-10	稠环芳烃	645
16-11	碳的芳香同素异形体	647
16-12	稠合杂环化合物	649
16-13	苯的衍生物的命名	649
16-14	苯及其衍生物的物理性质	651
16-15	芳香化合物的光谱	652
	第 16 章术语表	655
	思考题	656

第 17 章	芳香族化合物的反应	663
17-1	芳香族亲电取代	663
17-2	苯的卤化	664
17-3	苯的硝化	666

17-4	苯的磺化	667
17-5	甲苯的硝化：烷基取代基的影响	669
17-6	活化的邻、对位定位基	671
17-7	钝化的间位定位基	674
17-8	钝化的，但属于邻、对位定位的卤素取代基	677
17-9	多取代基对芳香族亲电取代反应的影响	679
17-10	Friedel-Crafts 烷基化	681
17-11	Friedel-Crafts 酰基化反应	685
17-12	芳香族亲核取代反应	688
17-13	苯衍生物的加成反应	692
17-14	苯衍生物的侧链反应	694
17-15	酚的反应	697
	第 17 章术语表	703
	思考题	705

第 18 章	酮和醛	710
18-1	羰基化合物	710
18-2	羰基的结构	711
18-3	酮和醛的命名	711
18-4	酮和醛的物理性质	713
18-5	酮和醛的光谱	716
18-6	酮和醛的工业重要性	722
18-7	酮和醛的合成综述	723
18-8	用 1,3-二噻烷合成酮和醛	726
18-9	从羧酸合成酮	727
18-10	从腈合成酮	728
18-11	从酰氯合成醛和酮	728
18-12	酮和醛的反应：亲核加成	732
18-13	Wittig 反应	734
18-14	酮和醛的水合	737
18-15	氰醇的形成	739
18-16	亚胺的形成	740
18-17	与羟胺和肼的缩合	742
18-18	缩醛的形成	744
18-19	缩醛用作保护基	749
18-20	醛的氧化	750
18-21	酮和醛的其他还原	751
	第 18 章术语表	756
	思考题	758

第 19 章 胺	767
19-1 导言	767
19-2 胺的命名法	768
19-3 胺的结构	770
19-4 胺的物理性质	771
19-5 胺的碱性	773
19-6 胺碱性的影响因素	774
19-7 铵盐	776
19-8 铵盐作为相转移催化剂	778
19-9 胺的光谱	780
19-10 胺与酮和醛的反应 (复习)	784
19-11 芳胺和吡啶的芳香族取代反应 (复习)	784
19-12 胺与卤烷的烷基化	787
19-13 胺与酰氯的酰化	788
19-14 磺胺的形成	789
19-15 胺作为离去基团: Hofmann 消除	791
19-16 胺的氧化及 Cope 消除反应	794
19-17 胺和亚硝酸的反应	796
19-18 芳基重氮盐的反应	798
19-19 胺的合成	803
第 19 章术语表	814
思考题	817

第 20 章 羧酸	824
20-1 导言	824
20-2 羧酸的命名法	824
20-3 羧酸的结构和物理性质	828
20-4 羧酸的酸性	829
20-5 羧酸盐	833
20-6 羧酸的工业来源	835
20-7 羧酸的光谱	836
20-8 羧酸的合成	840
20-9 羧酸及其衍生物的反应: 酰基的亲核取代	843
20-10 羧酸和醇的缩合: Fischer 酯化	844
20-11 酰氯的合成和应用	847
20-12 用重氮甲烷酯化	849
20-13 酸和胺的缩合: 酰胺的直接合成	850
20-14 羧酸的还原	850
20-15 羧酸的烷基化形成酮	852
第 20 章术语表	854
思考题	855

第 21 章 羧酸衍生物	861
21-1 导言	861
21-2 羧酸衍生物的结构和命名	862
21-3 羧酸衍生物的物理性质	868
21-4 羧酸衍生物的光谱分析	870
21-5 羧酸衍生物之间的转换——酰基的亲核取代反应	876
21-6 酸催化下的酰基亲核取代	883
21-7 羧酸衍生物的水解	886
21-8 羧酸衍生物的还原	890
21-9 羧酸衍生物和有机金属试剂的反应	892
21-10 酰氯化学性质小结	893
21-11 酸酐化学性质小结	895
21-12 酯化学性质小结	897
21-13 酰胺化学性质小结	900
21-14 腈化学性质小结	903
21-15 硫酯	904
21-16 碳酸酯和碳酰胺	906
第 21 章术语表	909
思考题	911

第 22 章 烯醇及烯醇离子的 α-取代与缩合反应	919
22-1 导言	919
22-2 烯醇和烯醇离子	920
22-3 酮的 α -卤代反应	923
22-4 α -溴代酸: HVZ 反应	927
22-5 烯醇离子的烷基化	928
22-6 烯胺的形成和烷基化	929
22-7 醛和酮的羟醛缩合反应	931
22-8 羟醛产物的脱水	933
22-9 交叉羟醛缩合	934
22-10 羟醛环化反应	937
22-11 利用羟醛缩合设计合成过程	938
22-12 Claisen 酯缩合	939
22-13 Dieckmann 缩合: Claisen 环化反应	943
22-14 交叉 Claisen 缩合	943
22-15 β -二羰基化合物合成法	946
22-16 丙二酸酯合成法	947
22-17 乙酰乙酸酯合成法	950

22-18 共轭加成: 迈克尔 (Michael) 加成反应	952
22-19 Robinson 成环反应	955
第 22 章术语表	960
思考题	962

第 23 章 糖类和核酸	967
23-1 导言	967
23-2 糖的分类	968
23-3 单糖	969
23-4 赤式和苏式非对映体	972
23-5 差向异构体	973
23-6 单糖的环结构	974
23-7 单糖的端基异构体及变旋现象	977
23-8 单糖的反应: 碱中的副反应	980
23-9 单糖的还原	981
23-10 单糖的氧化作用及还原性糖	982
23-11 非还原性糖: 糖苷的形成	984
23-12 醚和酯的构成	986
23-13 与苯肼的反应: 脎的形成	987
23-14 链的缩短: Ruff 降解	988
23-15 链的增长: Kiliani-Fischer 合成法	989
23-16 葡萄糖构型的 Fischer 证明	993
23-17 环大小的确定: 糖的高碘酸裂解	995
23-18 双糖	997
23-19 多糖	1001
23-20 核酸导言	1004
23-21 核糖核苷和核糖核苷酸	1005
23-22 核糖核酸的结构	1007
23-23 脱氧核糖与脱氧核糖核酸的结构	1008
23-24 核苷酸的附加功能	1010
第 23 章术语表	1013
思考题	1015

第 24 章 氨基酸、肽和蛋白质	1019
24-1 导言	1019
24-2 α -氨基酸的结构和立体化学	1020
24-3 氨基酸的酸碱性	1024
24-4 等电点和电泳现象	1025

24-5	氨基酸的合成	1027
24-6	氨基酸的分离	1031
24-7	氨基酸的化学反应	1032
24-8	肽与蛋白质的结构和命名	1035
24-9	蛋白质的结构鉴定	1039
24-10	肽的液相合成	1044
24-11	肽的固相合成法	1046
24-12	蛋白质的分类	1051
24-13	蛋白质结构的级别	1051
24-14	蛋白质的变性	1054
第 24 章术语表		1056
思考题		1059

第 25 章	类脂	1063
25-1	导言	1063
25-2	蜡	1064
25-3	甘油三酸酯	1064
25-4	脂肪和油的皂化：肥皂和洗涤剂	1067
25-5	磷脂	1069
25-6	类固醇	1071
25-7	前列腺素	1073
25-8	萜烯	1074
第 25 章术语表		1077
思考题		1078

第 26 章	合成聚合物	1081
26-1	导言	1081
26-2	加成型聚合物	1082
26-3	聚合物的立体化学	1087
26-4	聚合反应的立体化学控制：Ziegler-Natta 催化剂	1088
26-5	天然橡胶与合成橡胶	1089
26-6	两种或多种单体的共聚物	1090
26-7	缩聚型聚合物	1091
26-8	聚合物的结构和性能	1095
第 26 章术语表		1096
思考题		1098

附录	1101
附录 1A 不同结构环境中的质子 NMR 吸收位置	1101

附录 1B	自旋-自旋偶合常数	1102
附录 1C	有机物的 ¹³ C 化学位移	1102
附录 2A	基团特征红外频率	1103
附录 2B	官能团特征红外吸收	1106
附录 3	紫外-可见光谱的预测: 伍德沃德-费希 (Woodward-Fieser) 规则	1108
附录 4A	提出反应机理的方法与建议	1112
附录 4B	设计多步合成的建议	1114
附录 5	典型化合物的 pK _a 值	1115

机理专栏

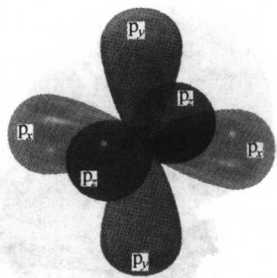
第 4 章	自由基卤化反应	121
第 6 章	烯丙基溴化反应	205
	S _N 2 反应	209
	S _N 2 反应中的构型翻转	220
	S _N 1 反应	222
	S _N 1 反应的外消旋化	225
	S _N 1 反应中的质子迁移	226
	S _N 1 反应中的甲基迁移	227
	E1 反应	231
	E1 反应中的重排	232
	E2 反应	234
第 7 章	E2 机理脱卤化氢	271
	E2 反应的立体化学	273
	邻二溴化物的 E2 脱溴反应	276
	醇的酸催化脱水反应	278
第 8 章	烯烃的亲电加成反应	292
	HBr 和烯烃的离子型加成反应	293
	HBr 和烯烃的自由基加成反应	296
	烯烃的酸催化水合	299
	烯烃的羟汞化反应	301
	烯烃的硼氢化反应	305
	三烷基硼的氧化反应	307
	烯烃与卤素的加成反应	313
	卤代醇的形成	315
	烯烃的环氧化反应	318
	环氧化物的酸催化开环	318
第 9 章	金属-液氨还原炔烃	358
	酸催化的酮-烯醇互变异构	361
第 10 章	Grignard 反应	391

	羰基的氢化还原	399
第 11 章	叔醇与 HBr 的反应 (S_N1)	424
	伯醇与 HBr 的反应 (S_N2)	424
	醇和 PBr_3 的反应	427
	(复习) 醇的酸催化脱水	429
	频哪醇重排	436
	Williamson 醚的合成	441
第 14 章	HBr 作用下醚键的断裂	564
	酸催化环氧化合物的开环反应	572
	环氧化合物在乙醇溶液中的酸催化开环反应	573
	碱催化环氧化合物的开环	575
第 15 章	共轭二烯烃的 1,2-和 1,4-加成反应	595
	烯丙型的自由基溴化	597
	Diels-Alder 反应	604
第 17 章	芳香化合物的亲电取代反应	664
	苯的溴化	664
	苯的硝化	667
	苯的磺化	668
	Friedel-Crafts 烷基化反应	682
	Friedel-Crafts 酰基化反应	686
	芳香化合物的亲核取代反应 (加成-消除)	689
	芳香亲核取代反应	691
	Birch 还原反应	693
第 18 章	羰基的亲核加成反应	734
	Wittig 反应	736
	酮和醛的水合反应	738
	氰醇的形成	739
	亚胺的形成	741
	缩醛的形成	745
	Wolff-Kishner 还原	753
第 19 章	吡啶环上的芳香亲电取代反应	786
	吡啶环上的芳香亲核取代反应	787
	酰氯与胺的酰化反应	788
	Hofmann 消去反应	791
	氧化胺的 Cope 消去	795
	胺的重氮化反应	796
	Hofmann 重排反应	811
第 20 章	酯羰基的亲核取代反应	844
	Fischer 酯化反应	845
	用重氮甲烷酯化	849

第 21 章	酰基上亲核取代反应的加成-消除机理	876
	酰氯转化成酸酐	878
	酰氯转化成酯	879
	酰氯转化成酰胺	879
	酸酐转化成酯	880
	酸酐转化成酰胺	880
	酯转化成酰胺 (酯的氨解)	881
	酯交换反应	886
	酯的皂化	887
	酰胺的碱性水解	889
	酰胺的酸性水解	889
	腈的碱催化水解	890
	酯的氢化还原	891
	1mol 酯与 2mol Grignard 试剂反应	893
第 22 章	α -取代反应	919
	烯醇化物对醛酮的加成 (缩合)	919
	烯醇化物对酯的取代 (缩合)	920
	碱催化的酮-烯醇式互变异构	920
	酸催化的酮-烯醇式互变异构	921
	碱促卤代反应	923
	卤仿反应的最后步骤	925
	酸催化卤代反应	926
	碱催化羟醛缩合反应	932
	酸催化羟醛缩合反应	933
	羟醛缩合产物的脱水	934
	Claisen 缩合	940
	1,2-加成和 1,4-加成	953
第 23 章	环状半缩醛的形成	974
	碱催化的葡萄糖差向异构化反应	980
	碱催化的烯二醇重排反应	981
第 26 章	自由基聚合反应	1084
	阳离子聚合反应	1085
	阴离子聚合反应	1087
部分思考题参考答案		1117
图片提供者		1133
中文索引		1134
英文索引		1141

第 1 章

引论和综述

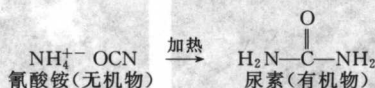


1-1 有机化学的起源

有机化学的现代定义是碳化合物的化学。什么因素使碳如此特别以至于需要一个完整的化学分支来研究它的化合物？与大多数其他元素不同，碳与碳之间以及碳与其他原子之间可以形成很强的化学键。碳链和碳环可以构建出无数个分子。碳化合物的这种多样性提供了地球上生命的基础。生物体是由大量的具有结构、化学和遗传功能的复杂有机化合物组成的。

“有机”一词的原意是“源自于活性有机体”。最初，有机化学是研究从生命体组织中萃取出来的物质和它们的天然产物的科学。像糖、尿素、淀粉、蜂蜡以及植物油这样的化合物都被认为是“有机的”，并且人们接受了“生命力论”——天然产物都需要“生命力”来创造的一种信念。那时，有机化学研究具有生命力的化合物。无机化学研究气体、岩石、矿物质以及由这些物质制备得到的化合物。

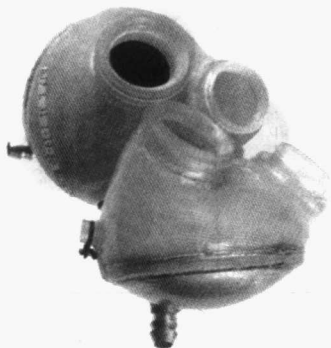
到 19 世纪，实验证实有机化合物可以从无机化合物合成得到。1828 年，德国化学家 Friedrich Wöhler 在无氧的条件下，经过简单的加热把从氨和氢氰酸制备的氰酸铵转变为尿素。



尿素总是来自于生命物质并被认为是含有生命力的，而氰酸铵是无机的，因此也就没有生命力。一些化学家声称生命力一定是通过 Wöhler 的手传染给了这个反应，但大多数人承认了从无机物合成有机化合物的可能性，通过许多合成实验，最终放弃了生命力论。

由于生命力论在 19 世纪早期就被否定了，你可能认为现在它应该被彻底淘汰了，如果那样你就错了！生命力论依然存在于某些人的头脑中，这些人相信“天然”（源于植物的）维生素、香味化合物等无论如何与同样的人造化合物（合成的）不同，它比人造化合物更健康。

作为化学家，我们知道源于植物的化合物与合成出来的化合物是相同的。假定这些化合物是纯净的，区别它们的惟一方法就是通过 ^{14}C 的年代测定：由于从石油产品合成的化合物已经衰减了很久，所以具有低含量的放射性 ^{14}C 。而源于植物的化合物是从空气中的 CO_2 近



Jarvik 7 人工心脏，由大量有机材料组成

期合成的，它们有较高含量的放射性 ^{14}C 。一些大的化学品供应商提供同位素比率测定以显示他们的天然产物有较高的 ^{14}C 含量来说明是植物合成的。这样一个精密的分析技术赋予了 21 世纪的生命力论以高科技的气息。

即使有机化合物不需要生命力，它们依然不同于无机化合物。它们突出的特征是所有化合物都含有一个或更多的碳原子。当然，并不是所有的碳化合物都是有机化合物；例如像钻石、石墨、二氧化碳、氰酸铵和碳酸钠这样的化合物是从矿物质衍生来的，具有典型的无机化合物性质。然而，数以百万的碳化合物

中的大多数被归为有机化合物。

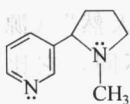
人体大部分是由有机分子组成并且依靠食物中的有机化合物作营养。我们皮肤里的蛋白质、细胞膜里的脂质、肝脏里的糖原、细胞核里的 DNA 都是有机化合物。我们的身体也是靠复杂有机化合物来调节和保护。

化学家已经学会合成或者模拟这些复杂的分子，合成的产物用作药物、橡胶、农药、涂料和光纤。医药上许多最重要的进展实际上都是有机化学的进展。新合成出的药物用来抗击疾病，而新的浇注聚合材料用来取代丧失功能的器官。有机化学已经进入一个圆满的循环，它始于器官中衍生得来的化合物的研究，现在它又提供给我们需要拯救或取代这些器官的材料。

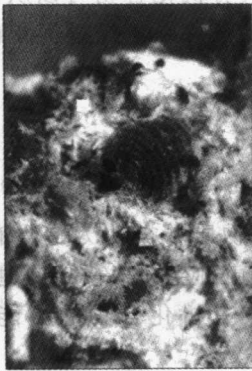
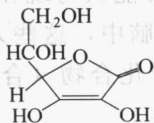
尼古丁的作用之一就是在人的大脑反馈系统里增加化学物质的浓度。释放出来的这个化学物质使吸烟者感觉舒服并且增强了对烟的需求。化学家合成像吗啡这样的复杂有机衍生物的原因之一就是希望能够发现新的药物，而这些新药物应能保留好的性能（如有效地减轻痛苦作用），并去掉差的性能（高成瘾性）。



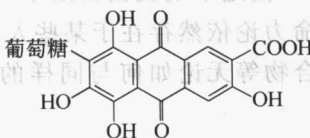
尼古丁



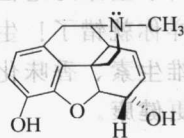
维生素C



胭脂红



吗啡



生物有机体内有机化合物的四个例子：含有能使人上瘾的尼古丁生物碱的烟草；含有可以预防坏血病的维生素 C 的玫瑰蔷薇果；红色染料中的洋红来自于在梨形仙人掌上可以看到的胭脂虫；罂粟中含有使人成瘾但又能减轻痛苦的吗啡

1-2. 原子结构原理

在开始学习有机化学之前，必须复习一些基本原理。这些原子和分子结构的许多概念对你能否明白有机化合物的结构和价键至关重要。

1-2A 原子结构

原子由质子、中子和电子组成。质子在原子核里带有正电荷并和中子（不带电荷）在一起。电子带有一个负电荷，其总的数目与质子带的正电荷数目相等，占据原子核周围的空间（图 1-1）。质子和中子有接近相同的质量，大约是一个电子质量的 1800 倍。原子的质量几乎全部集中于原子核，但参与化学键和化学反应却是电子。

元素之间的区别取决于原子核里的质子数（原子序数），虽然中子数可以变化，但通常中子数接近质子数。质子数相同而中子数不同的原子称为同位素，例如，最普通的碳原子的原子核里有六个质子和六个中子，它的质量数（质子和中子的总和）是 12，写成 ^{12}C 。大约有 1% 的碳原子有七个中子，质量数是 13，写成 ^{13}C ，非常少的碳原子有 8 个中子，质量数是 14。同位素 ^{14}C 是放射性的，其半衰期是 5730 年（其原子核衰变一半的时间）。 ^{14}C 的可预测性衰变被用于确定有机物质的年代，大约可到 5 万年之久。

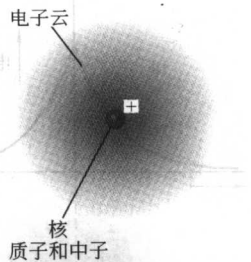


图 1-1 一个原子有一个紧密的带正电荷的原子核，而原子核周围包围着一个电子云

1-2B 原子的电子结构

一个元素的化学性质由其原子核里的质子数和相应地围绕原子核旋转的电子的数目所决定。电子形成键并且决定了由此生成的分子结构。由于电子小而轻，所以具有波粒二象性。在多数情况下，原子和分子里的电子波的成分比粒子的成分大。

电子被束缚在原子核的轨道里。Heisenberg 测不准原理告诉我们不能准确测量出电子的实际位置，然而，我们却可以确定电子密度。也就是在一个特定的轨道里发现电子的出现概率。那么，一个轨道对应于电子的一个能量状态，与轨道相联系的函数定义电子密度在空间的分布。

原子轨道是距原子核不同距离、不同形状的壳层。每一个壳层都可以用一个基本量子数 n 来定义， $n=1$ 就是最接近原子核的最低能量层。随着 n 的增加，壳层距原子核越远，能量就越高，而且可以容纳的电子数就越多。有机化合物中的大多数元素都是在元素周期表的前两周期，也就是说这些元素的电子都是在原子核的第一、二电子层。第一层 ($n=1$) 可以填充 2 个电子，第二层 ($n=2$) 可以填充 8 个电子。

第一个电子层仅含有一个 1s 轨道。所有的 s 轨道都是球形对称的，也就是说它们没有方向性。电子仅是在距原子核一定距离内运动。1s 轨道的电子密度是一个球形，如图 1-2 所示。注意靠近原子核周围的电子密度是最高的，随着距原子核距离的增加，电子密度呈指数下降。可以把 1s 轨道想像成一个圆的棉花荚，在中部出现的棉籽相当于原子核。棉花密度最大的地方就是距棉籽最近的位置，并且距这个“原子核”越远，

密度越小。

第二个电子层由 2s 和 2p 轨道组成。2s 轨道和 1s 轨道一样，是球形对称的，但它的电子密度并不是一个简单的指数关系。在接近原子核的位置，2s 轨道的电子密度较小，大多数电子密度在称为节点的零电子密度区域之外的较远位置。由于 2s 的电子密度大多数距原子核的距离比 1s 远，所以，2s 轨道的能量比较高。图 1-3 显示了 2s 轨道的曲线。

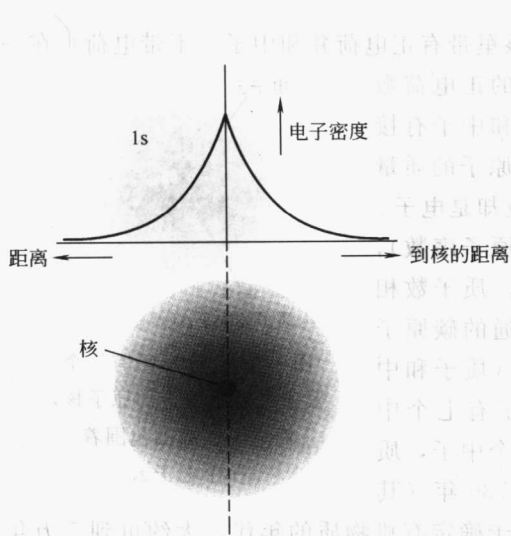


图 1-2 1s 原子轨道的曲线和图形。贴
近原子核的电子密度最高，在任何方
向上随着离原子核距离的增加，
电子密度呈指数下降

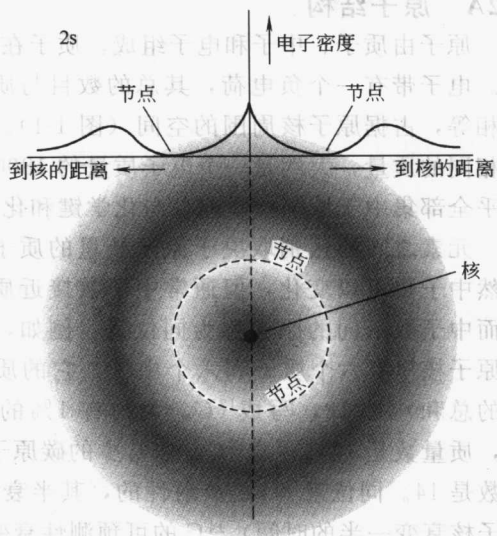


图 1-3 2s 轨道在接近原子核的地方有一
个高电子密度区域，但大多数电子密
度在距原子核较远的节点之外，也就
是零电子密度之外的地方

除 2s 轨道之外，第二电子层还含有三个 2p 原子轨道，每一轨道的取向在三维空间的三个方向上。由于这三个方向是在 x 、 y 和 z 轴上，所以这三个轨道分别被称为 $2p_x$ 、 $2p_y$ 和 $2p_z$ 轨道。由于 2p 轨道的电子密度平均值距原子核稍远一点，所以 2p 轨道的能量稍微高于 2s 轨道。每个 p 轨道由两个突出部分组成，分别置于原子核的两端，原子核带有一个节面。节面就是一个包括原子核在内拥有零电子密度的空间平面区域。三个 2p 轨道仅在空间的伸展方向不同，所以它们的能量是相等的。具有相等能量的轨道称为简并轨道。图 1-4 显示的是三个 2p 简并原子轨道。

Pauli 不相容原理告诉我们，每一个轨道最多可容纳 2 个电子，而且自旋方向必须相反。第一电子层（1 个 1s 轨道）可以容纳两个电子。第二电子层（1 个 2s 轨道和 3 个 2p 轨道）可容纳 8 个电子，而第三电子层（1 个 3s 轨道、3 个 3p 轨道和 5 个 3d 轨道）可容纳 18 个电子。

1-2C 原子的电子结构

Aufbau 在德语中的意思是构造，构造原理告诉我们如何构造原子的基态（最稳定）电子构型。从最低能量轨道开始，依次填充轨道直到适当的电子数目。表 1-1 显示了元素周期表前两周期元素的基态电子构型。

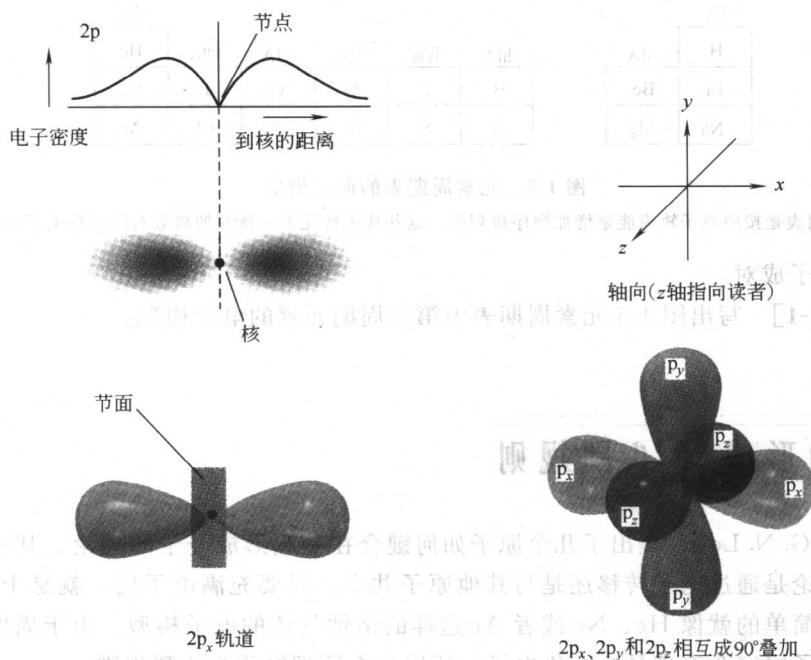
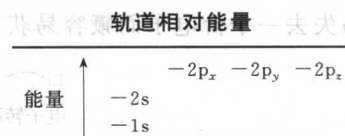


图 1-4 2p 轨道；三个 2p 轨道互相垂直，各轨道根据它沿 x 、 y 、 z 轴的趋向而标记

表 1-1 第一、二周期元素的电子构型

元素	构型	价电子
H	$1s^1$	1
He	$1s^2$	2
Li	$1s^2 2s^1$	1
Be	$1s^2 2s^2$	2
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	3
C	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$	4
N	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$	5
O	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$	6
F	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$	7
Ne	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$	8



碳酸锂是一种锂盐，是用于治疗称之为癫狂症精神紊乱的一种情绪稳定药剂。癫狂症具有情绪激动、过度兴奋、思维混乱、不能入睡的特征。目前还不清楚碳酸锂是如何使病人情绪稳定的。

另外两个概念在表 1-1 中解释。价电子就是在最外层的电子。碳有四个价电子，氮有五个而氧有六个。氦有两个价电子而氩有八个，分别对应于填满了的第一层和第二层。一般来说（对于代表性元素），周期表的族数对应于价电子的数目（图 1-5）。氢和锂都有一个价电子，它们都在周期表第一族（主族IA）。碳有四个价电子，所以它在周期表的ⅣA 族。

请注意表 1-1，碳的第三和第四个价电子是不成对的，它们分别占据不同的轨道。虽然 Pauli 原理说两个电子可以占据同一个轨道，但电子相互排斥，成对进入同一个轨道需要较高的能量。Hund 规则声明，当有两个或更多的相同能量的轨道时，电子首先进入不同的轨道而不是进入同一个轨道成对。第一个 2p 电子（硼）进入一个 2p 轨道，第二个电子（碳）进入不同的轨道，而第三个电子（氮）占据最后一个 2p 轨道。而第四、五、六个 2p 电子必

IA								VIII A	
H		IIA	III A		IV A	VA	VIA	VII A	He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar	

图 1-5 元素周期表的前三周期

元素周期表是按照原子轨道能量增加顺序排列的。这些代表性元素，所在的族数对应于价电子的数目

须与前三个电子成对。

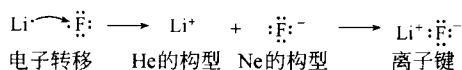
【思考题 1-1】 写出图 1-5 元素周期表中第三周期元素的电子构型。

1-3 键的形成： 八隅规则

1915 年，G. N. Lewis 提出了几个原子如何键合在一起形成分子的理论。其中的理论之一即是原子无论是通过电子转移还是与其他原子共享，只要充满电子层，就是十分稳定的。充满的电子层简单的就像 He、Ne 或者 Ar 这样的惰性气体的电子构型。由于周期表中第二周期元素的电子层完全充满是八个价电子，所以这个原理被称为八隅规则。

1-3A 离子键

原子之间相互作用达到惰性气体的电子构型有两种方式。有时通过原子转移或共享电子达到惰性气体构型，比如锂比氦的电子构型多一个电子，而氟又比氖少一个电子，所以，锂容易失去一个价电子而氟容易获得一个电子：



电子的转移使每一个元素达到惰性气体的电子构型。由此生成的离子具有相反的电荷，它们相互吸引形成离子键。离子键通常导致大晶格的形成而不是单独的分子。离子键在无机化合物里很普通，但在有机化合物中却很少见。

1-3B 共价键

共价键在有机化合物中是最普通的键，在共价键里，原子之间是通过电子共享而不是转移来实现惰性气体电子构型的。例如，氢需要一个电子来实现氦的惰性气体构型，如果两个氢原子碰在一起形成一个键，它们“共享”两个电子，那么两个原子在它们的价电子层中都有两个电子。

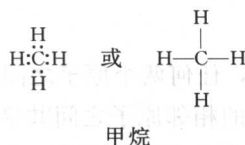
我们将在第 2 章更加详细地讲授共价键。

1-4 Lewis 结构

表示共价键分子中共价键符号的一种方法是使用 Lewis 结构式。在 Lewis 结构式里，每

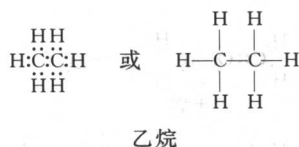
一个价电子用一个圆点表示，一个共价键的一对电子用一对圆点或一个短横线(-)表示。我们尝试把所有原子都排列出来使它们都有适当的惰性气体构型：氢原子有两个电子，第二周期元素有八个电子。

考虑甲烷(CH_4)的 Lewis 结构式。



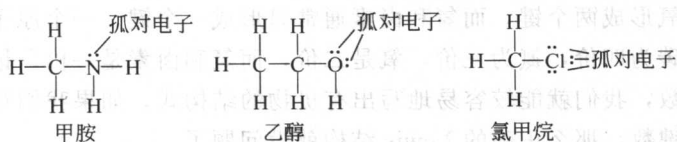
一个碳贡献四个价电子，每一个氢贡献一个电子，总共给出八个电子。所有八个电子都围绕碳原子使它满足八隅规则，而每个氢原子共享两个电子。

乙烷(C_2H_6)的 Lewis 结构更加复杂。



我们要再一次计算出总的价电子的数目(14)并且分布它们，以便使每一个碳原子有八个电子环绕而氢原子有两个电子环绕。乙烷只有一种可能的结构。如上所示，两个碳原子共享一对电子，而每个氢原子与一个碳原子共享一对电子。乙烷的结构显示出了碳原子的最重要特征——形成强 C—C 键的能力。

在两个原子之间没有共享的价电子称为非成键电子。一对非成键电子常常被称为孤对电子。氧原子、氮原子和卤素(F、Cl、Br、I)通常在它们的稳定化合物里都有非成键电子。这些非成键电子的孤对电子有助于确定它们母系化合物的反应活性。下面的 Lewis 结构表示了甲胺分子中氮原子的一对孤对电子和乙醇分子中氧原子的两对孤对电子。如氯甲烷的结构所示，氯原子通常有三对孤对电子。



一个正确的 Lewis 结构应该表示出所有的孤对电子，但有机化学家在写结构式时常常忽略大多数甚至全部的孤对电子。由于你必须常常猜想非共价电子的正确数目，所以这些并不是真正的 Lewis 结构式。

解题提示 常用 Lewis 结构式表示有机化合物，学会迅速并准确地写出它们将有助于学习整个课程。

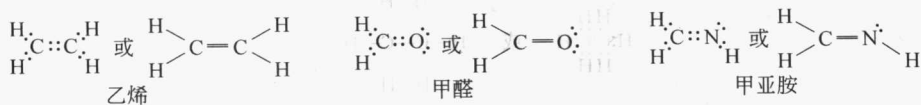
[思考题 1-2] 写出下列化合物的 Lewis 结构式。

- | | |
|---|---|
| (a) 氨(NH_3) | (b) 水(H_2O) |
| (c) 水合氢离子(H_3O^+) | (d) 丙烷(C_3H_8) |
| (e) 乙胺($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$) | (f) 二甲醚(CH_3OCH_3) |
| (g) 氟乙烷($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$) | (h) 2-丙醇 [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$] |
| (i) 硼烷(BH_3) | (j) 三氟化硼(BF_3) |

请解释为什么化合物 (i) 和 (j) 的键比较特别。

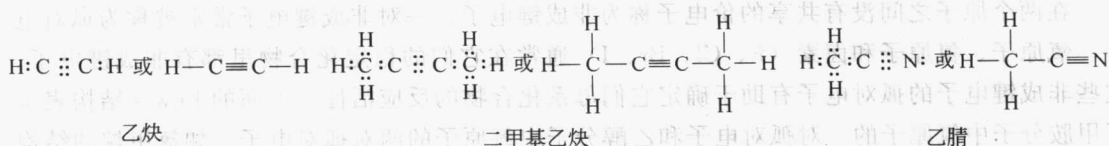
1-5 重键

在 1-4 节所写的 Lewis 结构式里, 任何两个原子之间仅放置了一对电子。两个原子之间共享的一对电子称为单键。许多分子的相邻原子之间共享两对甚至三对电子, 共享两对电子的化学键称为双键, 共享三对电子的化学键称为叁键。乙烯 (C_2H_4) 是一个具有双键的有机化合物。写乙烯的 Lewis 结构式时, 要想表示两个碳原子都符合八隅规则, 就只有在两个碳原子之间共享两对电子。下面列出了具有双键的有机化合物的例子。在每种情况下两个原子之间共享 4 个 (2 对) 电子形成它们自己的八隅体, 双短线 ($=$) 表示一个双键。



乙炔 (C_2H_2) 有一个叁键。它的 Lewis 结构式在两个碳原子之间有三对共享电子, 形成八隅体结构。下面的例子列出了具有叁键的化合物, 一个三短线 (\equiv) 表示一个叁键。

乙炔与氧气燃烧放出具有多种用途的强烈火焰。用它焊接水下的桥梁部分以及修补西伯利亚的石油管道。



所有的 Lewis 结构都表明, 在中性有机化合物里, 碳在正常情况下都是生成四个键。氮一般形成三个键, 氧形成两个键, 而氢和卤素通常只形成一个键。一个原子通常情况下形成的键数称之为价。碳为四价, 氮为三价, 氧是二价, 而氢和卤素是一价。记住这些普通的元素通常可形成的键数, 我们就能较容易地写出有机物的结构式。如果我们写结构时, 每一个原子都保证正常的键数, 那么正确的 Lewis 结构就没问题了。

小结 一般共价键模式

	$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ -N- \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ -O- \\ \cdot\cdot \end{array}$	$-H$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ -\ddot{X}: \end{array}$
价	4	3	2	1	1
孤对电子	0	1	2	0	3

解题提示 这些“正常键数”可以是单键, 也可以组合成双键或叁键。比如氮原子的三个键可以是三个单键, 一个单键和一个双键或者是一个叁键 ($:N\equiv N:$)。做思考题时要考虑所有这些可能性。

[思考题 1-3] 写出下列分子式的每一个 Lewis 结构式。

(a) N_2

(b) HCN

(c) $HONO$

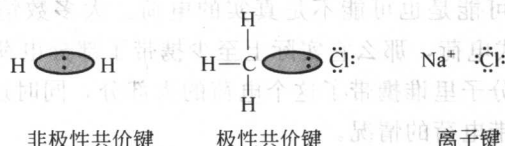
(d) CO_2

- (e) H_2CNH (f) HCO_2H (g) $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ (h) HNNH
 (i) C_3H_6 (j) C_3H_4 (两个双键) (k) C_3H_4 (一个叁键)

[思考题 1-4] 在你所写思考题 1-3 的结构式里,把所有的孤对电子(非键电子对)圈出来。

1-6 电负性和键极性

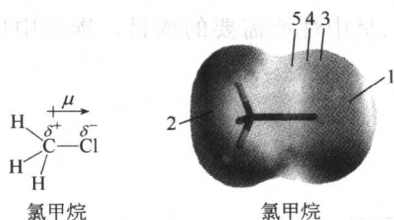
两个原子之间平均共享电子对的共价键称为非极性共价键。 H_2 中的键和乙烷中的 $\text{C}-\text{C}$ 键都是非极性共价键。大多数不同元素之间的共价键,共享电子对更强烈地偏向两个原子核中的一个。不等同共享电子对形成的键称为极性共价键。



例如,当碳与氯成键的时候,成键电子更强烈地偏向氯原子一边。碳原子携带少量正电荷,而氯原子携带等量的负电荷。图 1-6 显示了氯甲烷的极性 $\text{C}-\text{Cl}$ 键。我们用一个箭头来表示键的极性,箭头指向负电荷的一端,而加号在正电荷一端。键的极性用偶极矩(μ)来度量,偶极矩被定义为电荷量与键长的乘积。符号 δ^+ 表示“少量正电荷”,符号 δ^- 表示“少量负电荷”。

图 1-6 同时也显示了氯甲烷的静电位能图(EPM),用数字来代表分子中理论电荷的分布。1 表示电荷密集区域,2 表示电荷稀疏区域。3、4 和 5 表示电荷密度适中。在氯甲烷分子里,区域 1 表示氯上的部分负电荷,区域 2 表示碳原子和氢原子上的部分正电荷。

我们经常使用电负性来预测一个键是否有极性以及偶极矩的方向。有机化学家最常使用的是 Pauling 电负性,它是基于键的性质来预测共价键极性的。一般来说,电负性较强的元素对成键电子对的吸引力强。因此,在一个由两个不同原子形成的键里,具有强电负性的原子是偶极的负电荷端。图 1-7 为有机化合物中部分重要元素的 Pauling 电负性。



H 2.2	Be 1.0	B 1.6	C 2.5	N 3.0	O 3.4	F 4.0
Li 1.0	Mg 1.3	Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2
Na 0.9	K 0.8					Br 3.0
						I 2.7

图 1-6 氯甲烷含有一个极性的碳-氯键,负电性偏向氯原子一边,而正电性偏向碳原子一边。静电位能图显示区域 1 (电子云密集)

围绕着偏负的电荷,而区域 2 (电子云稀疏) 围绕着偏正的电荷。其他区域显示静电位能的中间状态

图 1-7 有机化合物中部分元素的电负性

在周期表里，电负性从左到右增加。氮、氧和卤素的电负性比碳强，而钠、锂和镁的电负性比碳弱。氢的电负性类似于碳。因此，通常认为 C—H 键是非极性的。我们将在 2-9 节里更加详细地讨论键和分子的极性。

【思考题 1-5】 用电负性预测下列键的偶极矩方向。

- (a) C—Cl (b) C—O (c) C—N (d) C—S (e) C—B (f) N—Cl (g) N—O
(h) N—S (i) N—B (j) B—Cl

1-7 形式电荷

在极性键里，成键原子上的部分电荷 (δ^+ 和 δ^-) 是真实存在的。形式电荷提供一个保持电子踪迹的方法，它们可能是也可能不是真实的电荷。大多数情况下，如果一个原子的 Lewis 结构显示有一个形式电荷，那么它实际上至少携带了部分电荷。形式电荷的概念有助于我们确定一个带电荷的分子里谁携带了这个电荷的大部分，同时还可以帮助我们看清在整个中性分子里所有原子携带电荷的情况。

为了计算形式电荷，要计算出每一个原子上提供了多少电荷，并将其和原子在游离和中性情况下的价电子数（元素周期表中的族数）相比较。能使原子携带电荷的电子是：

1. 所有非共享（非键电子）的电子；
2. 和其他原子共享电子的一半，或者每个成键电子对的一个。

通过下式可以计算出一个给定原子的形式电荷：

形式电荷 (FC) = 族数 - 非键电子数 - $1/2$ 共享电子数

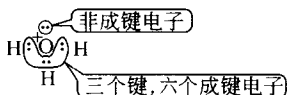
【题解 1-1】 计算下列结构中每一个原子的形式电荷：

- (a) 甲烷 (CH_4)

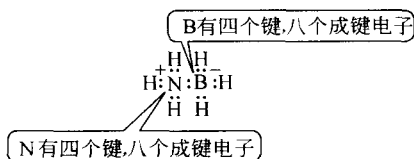


解 甲烷分子里的每一个 H 原子都有一个成键电子（两个共享电子）。两个共享电子的一半是一个电子，一个价电子就是 H 原子呈游离状态时所需要的一个电子。具有一个共价键的氢原子在形式上是中性的： $\text{FC} = 1 - 0 - 1 = 0$ 。碳原子有四个成键电子对（八个电子）。八个共享电子的一半是四个，而四个电子是碳（IV A）呈中性所需要的数目，碳呈中性时形成四个键： $\text{FC} = 4 - 0 - 1/2 \times 8 = 0$ 。

- (b) 水合氢离子 (H_3O^+)



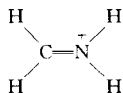
解 在所写的这个离子的 Lewis 结构式里，使用了八个电子：氧的六个电子加上从氢来的三个电子，由于这个离子有一个正电荷，所以减去一个电子。每一个氢原子有一个键，在形式上是中性的。氧有八个电子环绕，六个成键电子和两个非键电子。成键电子的一半加上所有的非键电子，那么分布给氧原子的电荷数 $6/2 + 2 = 5$ ；但氧（VI A）需要六个价电子成中性，结果这个氧原子有一个正电荷 +1： $\text{FC} = 6 - 2 - 1/2 \times 6 = +1$ 。

(c) $\text{H}_3\text{N}-\text{BH}_3$ 

解 这是一个中性化合物，但单个原子在形式上都是有形式电荷的。Lewis 结构显示氮原子和硼原子有四个共享电子。硼和氮有 $8/2=4$ 个提供电荷的电子。氮原子（V 族）需要 5 个价电子成中性，因此它负担了一个正电荷 +1。硼（Ⅲ族）只需要 3 个价电子成中性，因此它负担了一个负电荷。

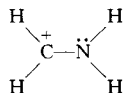
$$\text{氮: FC} = 5 - 0 - (1/2) \times 8 = +1$$

$$\text{硼: FC} = 3 - 0 - (1/2) \times 8 = -1$$

(d) $[\text{H}_2\text{CNH}_2]^+$ 

解 在这个结构式里，碳和氮各有四个共享的成键电子。碳有四个键，在形式上是中性的；然而，氮是第五族的，它携带了一个正电荷： $\text{FC} = 5 - 0 - 4 = +1$ 。

这个化合物或许可以写成下面的 Lewis 结构式：



在这个结构式里，碳原子用六个成键电子形成三个键。可以计算出 $6/2=3$ ，所以碳要成为中性形式的四个电子缺少一个电子。 $\text{FC} = 4 - 0 - (1/2) \times 6 = +1$ 。

氮有六个成键电子和两个非键电子。计算出 $6/2+2=5$ ，所以，在第二个结构式里，氮是不带电荷的。

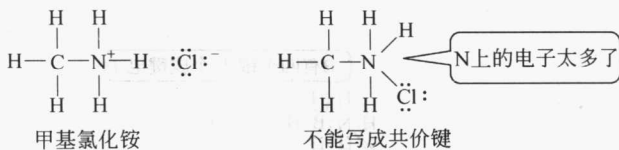
$$\text{FC} = 5 - 2 - (1/2) \times 6 = 0$$

这两个 Lewis 结构的重要性将在 1-9 节里讨论。

大多数有机化合物只含有几个普通元素，通常都符合八隅规则。下页的小结表列出了最普通的成键结构，它使用短线表示成键的电子对。请使用计算形式电荷的方法核对这些结构的电荷。对所列结构的深刻理解将有助于你迅速准确地书写有机化合物和它们的离子。

1-8 离子结构

某些有机化合物含有离子键。例如，甲基氯化铵 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) 的结构不能只用共价键来书写，那样将要求氮有五个键，意味着它的价电子层有十个电子。正确的结构是氯离子以离子键键合到结构的其余部分。

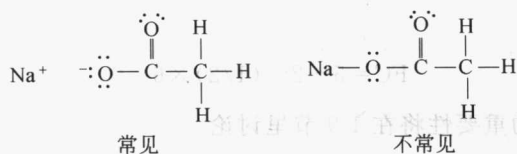


小结 有机化合物及其离子的常见价键形式

原子	价电子	正电荷	电中性	负电荷
B	3		$\begin{array}{c} \text{—B—} \\ \\ \text{—} \end{array}$ 非八隅体	$\begin{array}{c} \text{—B—} \\ \\ \text{—} \\ \\ \text{—} \end{array}$
C	4	$\begin{array}{c} + \\ \\ \text{—C—} \\ \\ \text{—} \end{array}$ 非八隅体	$\begin{array}{c} \\ \text{—C—} \\ \\ \text{—} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—C—} \\ \\ \text{—} \\ \\ \text{—} \end{array}$
N	5	$\begin{array}{c} \\ \text{—N}^+ \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{—N—} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{—N}^- \\ \end{array}$
O	6	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{—O}^+ \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{—O—} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{—O}^- \\ \end{array}$
卤素	7	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{—Cl}^+ \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{—Cl—} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{—Cl}^- \\ \end{array}$

解题提示 这是一个非常重要的表。通过大量思考题就可以熟悉这些键的形式和类型，借此可以识别其他非正常键或错误的键。

对有些分子来说，其结构既可以书写成共价形式又可以写成离子形式。例如，乙酸钠 (NaOCOCH_3) 在钠和氧之间既可以写成共价键，又可以写成离子键。一般来说，钠与氧形成离子键（如 NaOH ），所以，离子键形式是优先的。电负性差别非常大的两个原子的键一般写成离子形式。



【思考题 1-6】 写出下列化合物和离子的 Lewis 结构式，并表示出适当的形式电荷。

- (a) $[\text{CH}_3\text{OH}_2]^+$ (b) NH_4Cl (c) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ (d) NaOCH_3
 (e) $^+\text{CH}_3$ (f) $^-\text{CH}_3$ (g) NaBH_4 (h) NaBH_3CN
 (i) $(\text{CH}_3)_2\text{O—BF}_3$ (j) $[\text{HONH}_3]^+$ (k) $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ (l) $[\text{H}_2\text{C=OH}]^+$

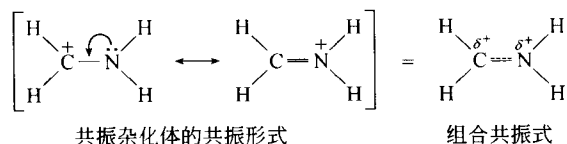
1-9 共振

1-9A 共振杂化体

有些化合物的结构并不能用一个 Lewis 结构充分表现其特征。当有两个或三个可能的价键结构时，它们仅仅是电子的位置不同，这时的分子通常要用几种结构式表示其特征。这

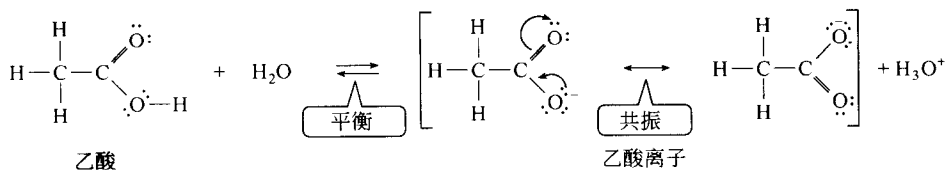
种属于同一种化合物、仅在写法上有区别的不同结构式称为共振式或共振结构。

而实际分子则被称之为共振形式的共振杂化体。在题解 1-1 (d) 中看到, 离子 $[\text{H}_2\text{CNH}_2]^+$ 可以用下列共振式的任一个来表示。



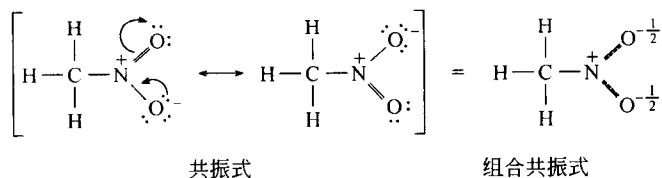
这个离子的实际结构是两种结构的共振杂化。实际分子里正电荷是在碳原子和氮原子之间离域(铺展)的。左边的共振式中, 正电荷在碳上, 但碳并没有达到八隅体。氮的非键电子可以迁移到共价键上(如箭头所表示), 给出一个在碳上有八隅体, 同时在氮上有一个正电荷的具有双键结构的第二个结构式。组合共振式是把两种共振式结合成一个单一结构, 其中, 碳和氮均携带正电荷。

把正电荷扩展到两个原子上的离子, 要比把正电荷定域在氮原子或碳原子上的离子稳定得多。我们称这是一种共振稳定阳离子。正如这个例子所示, 当一个电荷可以在两个或者更多原子上离域时, 共振是非常重要的。在有机化学特别是含有双键的化合物的化学里, 共振稳定性扮演着至关重要的角色。我们将在这个课程中频繁使用这个概念。例如, 共振效应增加了醋酸的酸性。当醋酸失去质子时, 醋酸根离子的负电荷就在两个氧原子间离域。每一个氧原子负担一半的负电荷, 这个离域稳定了离子。每一个碳氧键都介于单键和双键之间, 并且把它们说成是具有 $3/2$ 个键级。



在共振式之间(常常是把它们放在括号里)用一个单线双向箭头来表示实际的结构是我们所写的 Lewis 结构的杂化体。比较而言, 使用相反方向的两个箭头则表示的是一个平衡。

某些不带电荷的分子实际上带有相同的正负形式电荷的共振稳定结构。对于硝基甲烷, 我们可以书写两个 Lewis 结构, 二者都是在氮上带有一个形式的正电荷, 在其中一个氧上带有一个形式的负电荷。因此, 硝基甲烷有一个正电荷在氮原子上, 有一个负电荷平均分散在两个氧原子上。N—O 键是介于双键和单键的中间态, 正如组合结构式所表示的那样。

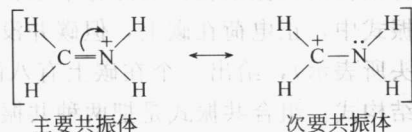


要记住的是, 单独的共振结构式是不存在的, 分子并不在两种结构间“共振”, 它是具有两种结构某些特征的杂化形式。一个类似的例子就是骡子, 它是马和驴的杂交, 但并不是

在马和驴之间“共振”。它完整地看起来是一个骡子，有马的宽肩背和驴的长耳朵。

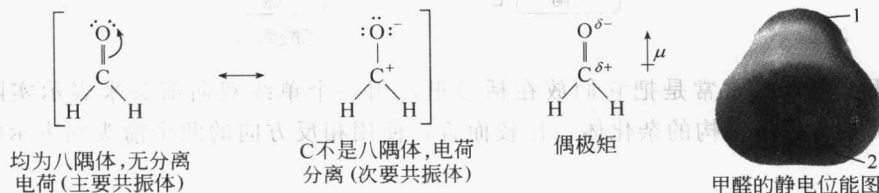
1-9B 主要共振体和次要共振体

一个化合物的两个或多个正确的 Lewis 结构式可能或者不可能代表具有相等能量的电子分布。虽然单独的共振式并不存在，但假如它们存在，我们可以估计它们的相关能量。较稳定的共振式要比不稳定的共振式更能代表真实的分子。前面所示的醋酸根离子的两个共振式有类似的键，并且它们具有等同的能量。硝基甲烷的两个共振式既是相同的又是真实的。然而，下面共振式的键却是不相同的。



这两个结构的能量预计是不相等的。第一个结构的正电荷在氮上。第二个结构的正电荷在碳上，而且碳原子也没有符合八隅规则。由于第一个结构有一个附加键且所有的原子都符合八隅规则，所以，第一个结构更稳定。在氮原子上有一个正电荷的稳定离子都有四个键。把比较稳定的共振式称为主要共振体，稳定性小的共振式称为次要共振体。实际化合物的结构类似于主要共振式，很少类似于次要共振式。

许多有机分子具有主要和次要共振式。甲醛 ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$) 可以写成一个负电荷在氧上，正电荷在碳上的处于平衡的结构。预计这个极性共振体的能量高于它的双键结构，因为共振体的电荷是分离的，键数少，且正电荷分布在碳原子上导致碳原子不符合八隅规则。电荷分离的结构仅是一个次要共振式，但它可以解释甲醛的碳氧双键为什么极性较大，以及为什么较大的负电性在氧上而较大的正电性在碳上。甲醛的静电位能图 (EPM) 也显示电子云的密集区 (1) 在氧周围，而电子云稀疏区 (2) 在碳周围。



在书写共振式时，要尽量写成能量最低的结构。最适宜的结构应具有最大数量的键和最多的符合八隅规则的原子。同时，还应当是电荷分离程度最少的结构。

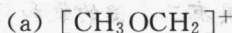
只有电子能够离域 与电子不同，原子核不能离域，它们在所有的共振式里必须依然停留在原来的位置，具有同样的键长和键角。下列一般规则有助于写出理想的共振结构。

1. 所有的共振式结构都必须化合物的正确 Lewis 结构。
2. 只有电子的位置可以从一个结构迁移到另一个结构（双键电子和孤对电子是最普通的迁移），原子核不能被移动，而且键角必须依然是相同的。
3. 未共享电子对（如果有的话）的数目必须是一致的。最稳定的化合物没有未共享电子，而且，在共振式的结构里，所有的电子必须是成对的。
4. 主要共振式就是能量最低的那个。一般来说，正确的共振式都有令人满意的八隅体、尽可能多的键和尽可能少的分离电荷。负电荷在电负性大的原子上更加稳定。
5. 当一个电荷在两个或者更多的原子上离域时，共振稳定性是最重要的。

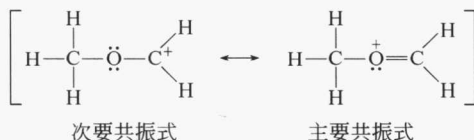
解题提示 共振式稳定性可用如下标准比较。

1. 具有尽可能多的八隅体。
2. 尽可能多的键。
3. 负电荷在电负性大的原子上。
4. 尽可能少的分离电荷。

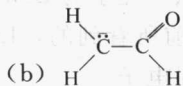
【题解 1-2】 对下列每一个化合物，写出它们的重要共振式，并指出哪一个结构式是主要共振式，哪一个结构式是次要共振式，以及它们是否有相同的能量。



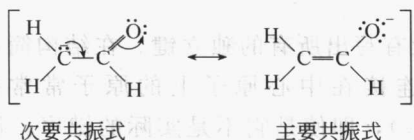
解



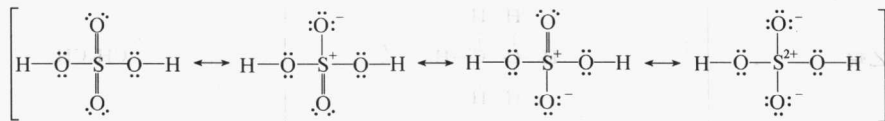
第一个结构式（次要共振式）中，有一个碳原子的周围只有六个电子。第二个结构式（主要共振式）中，所有原子包括一个附加键都具有八隅体。



解

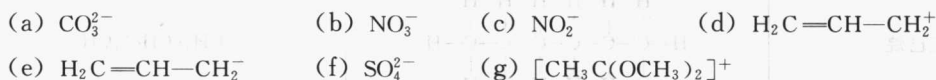


这两个结构式中，氧和两个碳原子都有八隅体，而且它们有相同数目的键。第一个结构式的碳上有负电荷，第二个结构式的氧上有负电荷。氧是电负性强的元素，所以第二个结构式是主要共振式。



解 由于硫是第三周期元素，具有易极化的 d 轨道。所以第一个结构是可能的，它具有较多的键数和较少的分离电荷。也能形成扩展的价键。例如， SF_6 是一个硫周围有 12 个电子的稳定化合物。最后一个结构式中，所有原子都有八隅体，因此，理论上推测可能是主要共振式，然而，并不是总能预测出一个共振杂化体的主要共振式。

【思考题 1-7】 写出下列分子和离子的重要共振式。



【思考题 1-8】 写出下列每一个化合物的重要共振式，并指出哪一个是主要共振式，哪

一个是次要共振式，以及它们的能量是否相等。

- (a) $[\text{H}_2\text{CNO}_2]^-$
- (b) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{NO}_2$
- (c) $[\text{H}_2\text{COH}]^+$
- (d) H_2CNN
- (e) $[\text{H}_2\text{CCN}]^-$
- (f) $\text{H}_2\text{N}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}_2$
- (g) $\text{H}-\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\overset{-}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{H}$
- (h) $\text{H}-\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}_2$

解题提示 写离子的共振式时，要注意电荷是如何在几个原子间离域的。尽量把负电荷扩展到像氧、氮这样的电负性大的原子上。尽量把正电荷扩展到尽可能多的碳原子上，但特别要注意的是携带正电荷的任何原子依然应该是八隅体。比如具有三个键的氧和具有四个键的氮等。

1-10 结构式

有机化学家使用几种式子来表示有机化合物。这些式子中有一些涉及需要解释的速记符号。实际上结构式显示了原子之间相互连接的情况。结构式有两种表示法：完全的 Lewis 结构式和简化的结构式。另外还有几种结构简式的表示方法。正如我们以前所看到的，Lewis 结构式用一对圆点或一个短线来表示成键的一对电子，一对圆点表示孤对电子。

1-10A 结构简式

结构简式（表 1-2）并没有写出所有的独立键。在结构简式里，每一个中心原子都与它所连接的原子在一起。连接在中心原子上的原子常常排列在中心原子之后（如 CH_3CH_3 ，而不是 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ ），即使是它不是实际的键序。许多情况下，如果有两个或者更多的相同基团，可以用圆括号和右下角数字来表示所有的相同基团。结构简式里很少显示非键电子。

表 1-2 结构简式举例

化 合 物	Lewis 结 构 式	结 构 简 式
乙 烷	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	CH_3CH_3
异丁烷	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$
正己烷	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & & & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\ & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$

续表

化 合 物	Lewis 结 构 式	结 构 简 式
乙醚	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} & \\ & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - \ddot{\text{O}} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{H} \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} & \end{array} $	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 或 $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$
乙醇	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & & & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - \ddot{\text{O}} & - \text{H} \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & & & & \end{array} $	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
异丙醇	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & & \ddot{\text{O}} & - \text{H} & \text{H} & \\ & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - & \text{C} & - \text{H} \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & & \end{array} $	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$
二甲胺	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & & & \text{H} & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - & \ddot{\text{N}} & - & \text{C} & - \text{H} \\ & & & & & & \\ & \text{H} & & & \text{H} & & \end{array} $	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$

书写一个含有双键或叁键的结构简式时,重键常常要写在 Lewis 结构式里。表 1-3 列出了一些含有重键化合物的结构简式实例。要注意醛的—CHO 和羧酸的—COOH 基团实际上与简写符号里要求的键的区别。

表 1-3 双、叁键的结构简式实例

化 合 物	Lewis 结 构 式	结 构 简 式
2-丁烯	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & = \text{C} & - & \text{C} & - \text{H} \\ & & & & & & \\ & \text{H} & & & \text{H} & & \end{array} $	$\text{CH}_3\text{CHCHCH}_3$ 或 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$
乙腈	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} \equiv \text{N} : \\ \\ \text{H} \end{array} $	CH_3CN 或 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$
乙醛	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \ddot{\text{O}} \\ \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $	CH_3CHO 或 $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{H}$
丙酮	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \ddot{\text{O}} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} $	CH_3COCH_3 或 $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{CH}_3$
乙酸	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \ddot{\text{O}} \\ \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \ddot{\text{O}} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $	CH_3COOH 或 $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{OH}$ 或 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

正如在表 1-2 和 1-3 里所看到的,完全的 Lewis 结构式与结构简式之间的差别是模糊的。化学家常常使用简写式和完全式里的一部分混合写出结构。你应该使用不同的结构形式以便明白它们所表示的全部意思。

[思考题 1-9] 写出下列结构简式的完整 Lewis 结构式。

- (a) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (b) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$ (c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCHCH}_2$
 (d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ (e) CH_3COCN (f) $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$ (g) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CO}$

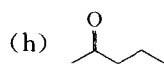
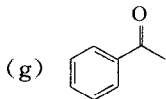
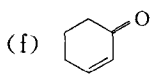
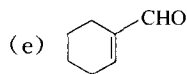
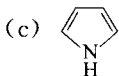
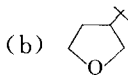
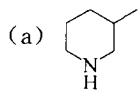
1-10B 键线式

有机结构的另一种简写式是键线式。有时候称为骨架结构或者线图式，键线式常用来表示环化合物，偶尔用来表示非环化合物。在线图式里，都用线表示键，而用两条线的交接处和线的始端和末端表示碳原子。氮、氧和卤素要写出来，氢原子通常不写出来，除非它们连接在写出来的原子上。假定每一个碳原子都有足够的氢使碳有四个价键，非键电子则很少写。表 1-4 列出了一些键线式结构的实例。

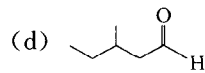
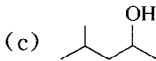
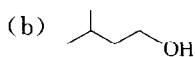
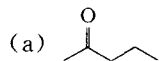
表 1-4 键线式结构实例

化 合 物	结构简式	键 线 式
己烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	
2-己烯	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	
3-己醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	
2-环己烯酮		
2-甲基环己醇		
烟酸(一种维生素,也叫尼克酸)		

【思考题 1-10】 给出下列相应键线式的 Lewis 结构式。



【思考题 1-11】 写出相应于下列键线式的结构简式。



1-11 分子式和实验式

在写出一个化合物的可能结构式之前，需要知道它的分子式。分子式能够简单给出这个

化合物的一个分子里每一种元素的原子数目。例如, 1-丁醇的分子式是 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ 。



1-丁醇, 分子式: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

实验式的计算 分子式可以通过两个步骤确定。第一步就是确定实验式, 也就是所含元素的相对比例。例如, 假定一个未知化合物通过元素定量分析, 发现含有 40.0% 的碳和 6.67% 的氢。剩余的 53.3% 是氧。要把这些数字转换成实验式, 可以遵循下面的简单程序。

1. 假定样品有 100g, 那么, 依据百分含量得到每一种元素的克数, 再用每种元素的克数除以该种元素的原子量就得到 100g 样品中, 所含该种原子的物质的量。

2. 用最小的物质的量除以每种元素的物质的量, 得到可以辨认的比率。

对于这个未知物, 可作如下计算:

$$\frac{40.0\text{gC}}{12.0\text{g/mol}} = 3.33\text{mol C} \quad \frac{3.33\text{mol}}{3.33\text{mol}} = 1$$

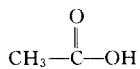
$$\frac{6.67\text{gH}}{1.01\text{g/mol}} = 6.66\text{mol H} \quad \frac{6.66\text{mol}}{3.33\text{mol}} = 2$$

$$\frac{53.3\text{gO}}{16.0\text{g/mol}} = 3.33\text{mol O} \quad \frac{3.33\text{mol}}{3.33\text{mol}} = 1$$

第一步用 12 除碳的克数, 1 除氢的克数, 16 除氧的克数。比较这三个数字并用最小的 3.33 分别除得到的这三个数字, 最终得到的比例是一个碳、两个氢和一个氧。这个结果就给出了实验式 $\text{C}_1\text{H}_2\text{O}_1$ 或者 CH_2O , 这就简单地表示出了元素的比例。分子式可以是这个实验式的任何倍数, 因为任何倍数中, 元素间也符合这个比例。可能的分子式是 CH_2O 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ 、 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ 等。

分子式的计算 如何能得出正确的分子式呢? 如果知道了相对分子质量, 就可以选择实验式的恰当倍数。相对分子质量可以通过相关的凝固点降低法或者溶剂的沸点升高法来确定, 因为沸点升高法可以确定未知物的物质的量浓度。如果化合物是挥发性的, 可以把它转变成气体, 根据气体定律通过它的体积来确定物质的量。最新的方法包括质谱仪, 将在第 11 章里讲到。

对于上面的例子 (实验式 CH_2O), 假定确定的相对分子质量大约在 60 左右, 而一个 CH_2O 的单元是 30, 因此该未知化合物必须含两倍这样的原子, 也就是说, 分子式必须是 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, 这个化合物是醋酸。



醋酸, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

在第 12 章、第 13 章和第 15 章里, 一旦知道了化合物的分子式, 我们将使用光谱法来确定化合物的完整结构。

[思考题 1-12] 根据下列元素分析结果计算相应的实验式和分子式, 在每一种情况下, 至少提出一种和分子式相一致的结构。

C	H	N	Cl	M_w
(a) 40.0%	6.67%	0	0	90
(b) 32.0%	6.67%	18.7%	0	75
(c) 37.2%	7.75%	0	55.0%	64
(d) 38.4%	4.80%	0	56.8%	125

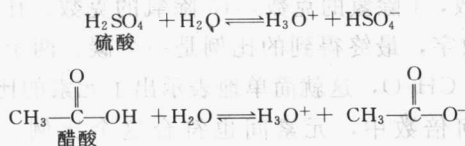
解题提示 如果元素分析的总和不足 100%，则缺少的是氧的含量。

1-12 Arrhenius 酸碱

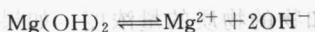
酸和碱的反应及其性质是学习有机化学的中心。我们需要考虑“酸”和“碱”这一术语的意思。大多数人同意硫酸是酸，氢氧化钠是碱。那么， BF_3 是酸还是碱？乙烯 ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) 是酸还是碱？为了回答这些问题，需要明白三个不同的酸碱定义：Arrhenius 定义、Brønsted-Lowry 定义和 Lewis 定义。

酸性化合物的分类首先是基于它们的酸味。现代词汇 acid 和 acetic acid 来源于拉丁词 acidus (酸) 和 acetum (醋)。碱性化合物 (碱) 是中和酸的物质，比如石灰石和草木灰。

19 世纪末发展起来的 Arrhenius 理论把酸定义为：在水中可以电离出 H_3O^+ 的物质。一般认为，像硫酸 (H_2SO_4) 这样的强酸，离解程度要大于醋酸 (CH_3COOH) 之类的弱酸。



根据 Arrhenius 的定义，碱是能够在水中离解出氢氧根离子的物质，一般认为，像 NaOH 这样的强碱要比 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 这种溶解度较小的弱碱离解程度大。



水溶液的酸碱性可以通过测量 H_3O^+ 的浓度来确定。这个值也暗示了 OH^- 的浓度，因为这两种离子的浓度值都与水离解常数密切相关：

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \quad (24^\circ\text{C})$$

在中性溶液中， H_3O^+ 的浓度和 OH^- 的浓度是相等的。

中性溶液： $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

酸性或碱性溶液是通过测量 H_3O^+ 或 OH^- 的浓度来确定的。

酸性： $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol/L}$ 或者 $[\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ mol/L}$

碱性： $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol/L}$ 或者 $[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ mol/L}$

由于这些浓度值可以在很宽的范围内变化，溶液的酸碱性通常用对数表示。pH 值就是 H_3O^+ 浓度的负对数 (底数为 10)。

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$$

中性溶液的 pH 值为 7，酸性的 pH 值小于 7，而碱性大于 7。

【思考题 1-13】 计算下列溶液的 pH 值。

(a) 100mL 水溶液中含 5.00gHBr

(b) 50mL 水溶液中含 1.50gNaOH

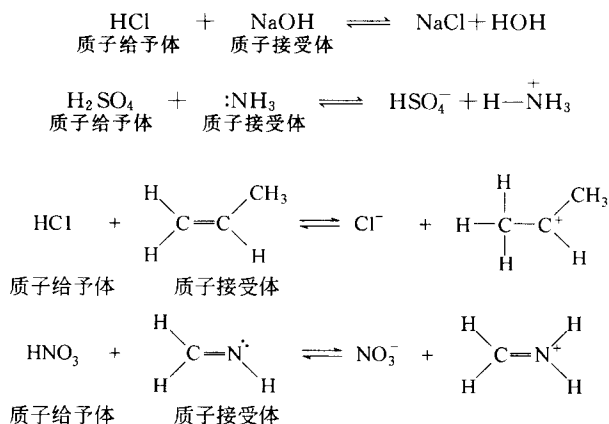
Arrhenius 酸碱定义对于理解酸和碱是很重要的，但它不能解释为什么像氨 (NH_3) 这

种在分子式里没有氢氧根离子的化合物能够中和酸。在 1-13 节里将讨论更多的包括氨和广义的有机酸碱的酸碱理论。

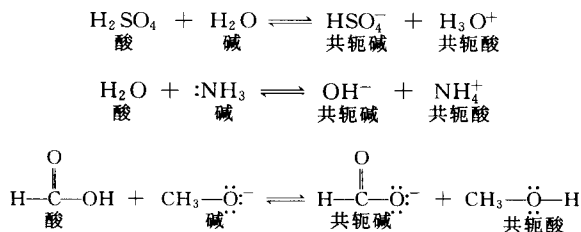
1-13 Brønsted-Lowry 酸和碱

1923 年, Brønsted 和 Lowry 在质子转移的基础上对酸和碱下了定义。能够给出质子的任何物质均为 Brønsted-Lowry 酸, 能够接受质子的任何物质均为 Brønsted-Lowry 碱。由于可以离解出 H_3O^+ 的是质子给予体, 而离解出 OH^- 的是质子接受体 (氢氧根离子接受质子生成水)。所以, 这个定义也包括了所有的 Arrhenius 酸和碱。

除 Arrhenius 酸碱之外, Brønsted-Lowry 酸碱定义还包括了虽没有氢氧根离子但也可以接受质子的碱。请考虑下面的例子, 它把质子贡献给了碱。NaOH 无论是在 Arrhenius 定义还是在 Brønsted-Lowry 定义中都是一个碱, 其他三个由于没有氢氧根离子, 所以是 Brønsted-Lowry 碱、不是 Arrhenius 碱。

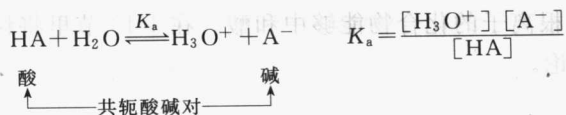


碱接受一个质子后, 就会变成一个可以给出质子的酸。当酸给出质子后, 就变成可以接受质子的碱。Brønsted-Lowry 酸碱定义的最重要一点就是共轭酸碱概念。例如, NH_4^+ 和 NH_3 是一对共轭酸碱对。 NH_3 是碱, 当它接受一个质子就变成了它的共轭酸 NH_4^+ 。许多化合物 (比如水) 既可以是酸又可以是碱。下面是几个另外的共轭酸碱对的例子。



1-13A 酸的强度

Brønsted-Lowry 酸强度的定义与 Arrhenius 定义的相同, 都是由水溶液里物质的离子化程度来确定的。一个酸与水的普通反应如下:



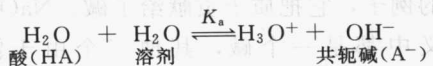
K_a 称为酸离解常数，它的大小表示酸的强弱程度。酸越强，离解的就越多，给出的 K_a 值就越大。酸离解常数的变化范围很大。强酸在水溶液里几乎完全离子化，它们的离解常数大于 1。大多数有机酸是弱酸，离解常数 K_a 小于 10^{-4} 。比如，甲烷和乙烷基本上是非酸性的， K_a 值小于 10^{-40} 。

由于酸的离解常数变化范围太大，所以，酸的离解常数通常用对数来表示。酸的 pK_a 值的定义与溶液的 pH 值一样，即取 K_a 的负对数（底数为 10）：

$$pK_a = -\lg K_a$$

【题解 1-3】 计算水的 K_a 和 pK_a 。

解 对水的离解平衡，其 K_a 定义如下



在这个离解平衡中水既作为溶剂，又作为酸。平衡表示式是：

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

我们知道 $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14}$ 是水的离子积常数。在水中， H_2O 的浓度就是简单的 1L（大约 1kg）水的物质的量。

$$\frac{1000\text{g/L}}{18\text{g/mol}} = 55.6\text{mol/L}$$

带入上式得到：

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{55.6} = 1.8 \times 10^{-16}\text{mol/L}$$

1.8×10^{-16} 的对数是 -15.7，故水的 pK_a 是 15.7。

解题提示 大多数情况下，酸的 pK_a 对应于酸离解一半的 pH 值。在较低的 pH 值（酸性较大）时，酸离解比较困难，而在较高的 pH 值（碱性较大）时，酸离解比较容易。

一般来说，强酸的 pK_a 在 0 左右，而弱酸比如大多数有机酸的 pK_a 值大于 4。弱酸的 pK_a 值较大。表 1-5 列出了部分无机和有机化合物的 K_a 和 pK_a 。请注意 pK_a 的值随 K_a 的减小而增大。

【思考题 1-14】 在表 1-5 中，氨既作为共轭酸又作为共轭碱。

- 请解释氨是如何既作为酸又作为碱的。在一般水溶液中，氨是酸还是碱？
- 写出水既作为酸又作为碱的反应式。
- 写出甲醇既作为酸又作为碱的反应式。写出甲醇与硫酸的反应方程式。

1-13B 碱的强度

酸的强度和它对应的共轭碱的强度成反比。如果一个酸（HA）是强酸，那么它的离子形式的共轭碱一定是稳定的，反之，HA 将不容易失去质子。因此，强酸的共轭碱一定是弱碱。另一方面，如果酸是弱酸，其共轭碱一定是强碱。

许多天然产物的酸碱性质对于它们的分离、在身体内的分布和治疗疾病的效果等方面都是十分重要的。例如，吗啡是从鸦片罂粟中分离出来的，由于氮原子不带电荷，可以作为游离的碱进入大脑。然而，它的离子形式却能使去痛效果更好。

K_a 与 K_b 的乘积一定等于水的离子积常数 10^{-14} 。如果 K_a 值大， K_b 值必然小。酸越强，其共轭碱就越弱。类似地，小的 K_a 值（弱酸）意味着大的 K_b 值（强碱）。

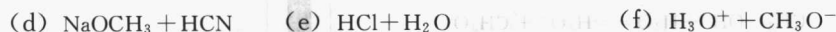
酸越强，共轭碱就越弱。

酸越弱，共轭碱就越强。

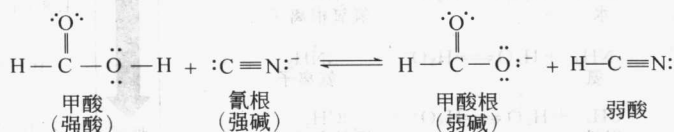
酸碱反应倾向于生成弱酸与弱碱。

解题提示 强酸会把质子提供给任何更弱酸的共轭碱（更小的 K_a 或更大的 pK_a ）。

[思考题 1-15] （部分已解） 写出下列酸碱反应的方程式，用表 1-5 中的数据预测平衡的优势产物在反应的哪一端？



解 (a) 氰根是 HCN 的共轭碱，它可以从甲酸接受一个质子：

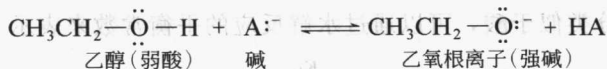


阅读表 1-5，甲酸 ($pK_a=3.76$) 的酸性比 HCN ($pK_a=9.22$) 强，所以，氰根比甲酸根的碱性强，平衡时右端为优势产物（弱酸和弱碱）。

【题解 1-4】 下列每一个化合物都可以作为酸，写出每个化合物与普通碱 (A^-) 的反应，并写出生成的共轭碱的 Lewis 结构式。



解 (a) 乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) 可以失去 O—H 上的质子，生成类似于氢氧根离子的有机共轭碱。

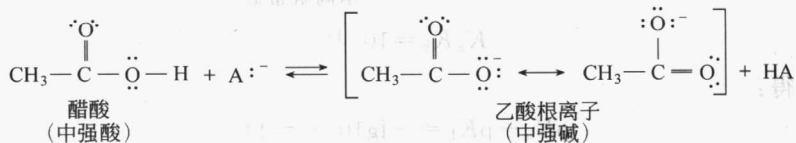


（由于碳的电负性比氧小，因此负电荷在碳上十分不稳定，所以，C—H 键的质子要比 O—H 键上的质子的酸性小得多。）

(b) 甲胺 (CH_3NH_2) 是一个非常弱的酸。非常强的碱才能将其夺取一个质子生成一个强的共轭碱。

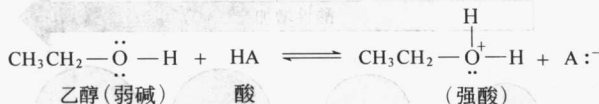


(c) 醋酸 (CH_3COOH) 是一个中等强度的酸，能给出其共轭碱的共振稳定离子。

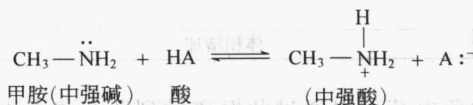


【题解 1-5】 题解 1-4 中的每一个化合物都可以作为碱发生反应。写出每个化合物与普通酸 (HA) 的反应, 并且写出生成的共轭酸的 Lewis 结构式。

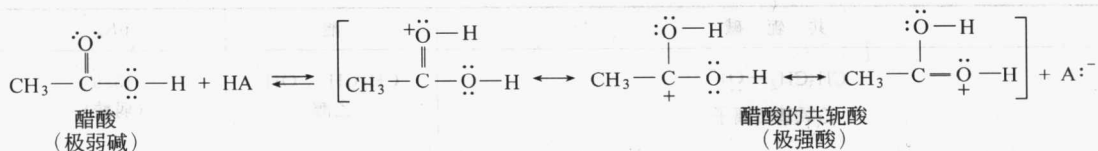
解 (a) 乙醇可以在它的氧原子上发生质子化, 注意氧上的孤对电子形成了新的 O—H 键。



(b) 甲胺上的氮原子有一对电子, 可以和质子成键。



(c) 醋酸的两个氧原子上都有非键电子。任何一个氧原子都可以被质子化。但由于双键上的氧原子质子化后可以生成一个对称的具有共振稳定性的共轭酸, 所以优先被质子化。



【思考题 1-16】 题解 1-5 中 (c) 显示了醋酸中双键氧的质子化。请写出在另一个氧(—OH)上质子化的产物。并解释双键氧为什么被优先质子化。

【思考题 1-17】 (a) 请排列出乙醇、甲胺、醋酸依酸性降低的顺序。

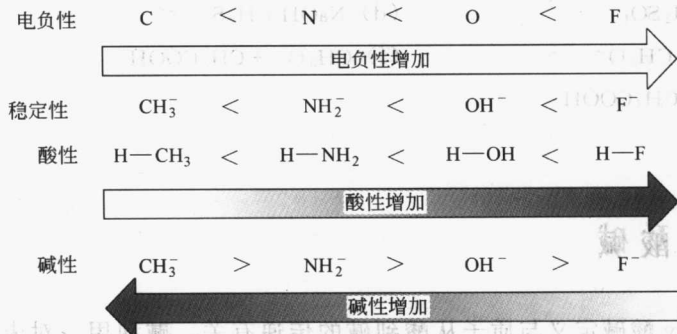
(b) 请排列出乙醇、甲胺 ($\text{p}K_{\text{b}} 3.36$) 和乙氧基负离子 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$) 碱性降低的顺序。解释在每种情况下为什么会如此排列。

1-13C 结构对酸性的影响

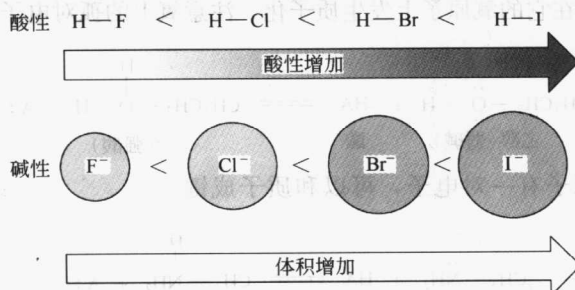
如何根据结构来预测一个化合物是强酸? 弱酸? 还是根本不是酸? 作为一个 Brønsted-Lowry 酸 (HA), 必须含有一个可以作为质子而失去的氢原子。一个强酸在失去质子后一定是一个稳定的共轭碱 (A^-)。

共轭碱的稳定性是判断酸性的一个很好的指标。越稳定的离子碱性越弱, 而它们的共轭酸的酸性就越强。某些因素如电负性、体积大小和共振性都会影响共轭碱的稳定性。

电负性 电负性越强的元素, 越容易携带一个负电荷, 从而生成更加稳定的共轭碱和更强的酸。周期表中, 元素自左向右电负性增加。



体积 如果一个离子的负电荷能够扩展到一个更大的空间, 那么这个负电荷就更加稳定。在元素周期表的同一个族里, 从上到下元素的体积增大, 酸性也增强。



共振稳定性 共轭碱的负电荷可以通过共振离域到两个或者更多的原子上。与那些原子的电负性和电荷共享程度有关, 共振离域常常在稳定负离子方面占主导作用。请考虑下列共轭碱。

共 轭 碱	酸	pK_a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{:}\ddot{\text{O}}:^-$ 乙氧基负离子	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ 乙醇	15.9 (弱酸)
$\left[\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{:}\ddot{\text{O}}:}{\underset{\text{:}\ddot{\text{O}}:}{\text{C}}}\text{:}^- \longleftrightarrow \text{CH}_3\text{-}\overset{\text{:}\ddot{\text{O}}:}{\text{C}}\text{-}\ddot{\text{O}}:^- \right]$ 醋酸根离子	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-OH}$ 醋酸	4.74 (中强酸)
$\left[\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{:}\ddot{\text{O}}:}{\underset{\text{:}\ddot{\text{O}}:}{\text{S}}}\text{:}^- \longleftrightarrow \text{CH}_3\text{-}\overset{\text{:}\ddot{\text{O}}:}{\text{S}}\text{=}\ddot{\text{O}}:^- \longleftrightarrow \text{CH}_3\text{-}\overset{\text{:}\ddot{\text{O}}:}{\text{S}}\text{-}\ddot{\text{O}}:^- \right]$ 甲基磺酸根离子	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}\text{-OH}$ 甲基磺酸	-1.2 (强酸)

在这三个碱中, 乙氧基负离子是最强的。乙氧基负离子有一个负电荷在氧原子上; 而醋酸根负离子则有两个氧原子负担一个负电荷; 甲基磺酸根离子则将负电荷扩展到三个氧原子上。这些离子共轭酸的 pK_a 值显示, 如果这些酸能给出共振稳定的共轭碱, 这个酸就比较强。

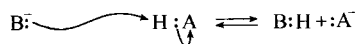
[思考题 1-18] 写出下列酸碱反应的方程式。标出共轭酸碱并表示出共振稳定性。预测这些反应的优势产物是在反应物还是在产物一端。

- (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{NH}^-$ (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CH}_3\text{NHCH}_3$
- (c) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (d) $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S}$
- (e) $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{CH}_3\text{O}^-$ (f) $\text{CH}_3\text{O}^- + \text{CH}_3\text{COOH}$
- (g) $\text{CH}_3\text{SO}_3^- + \text{CH}_3\text{COOH}$

1-14 Lewis 酸碱

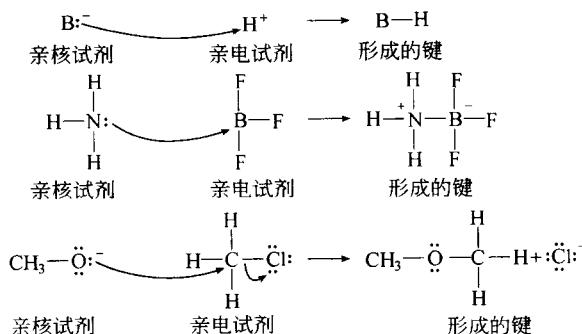
Brønsted-Lowry 酸碱定义与质子从酸到碱的传递有关。碱利用一对未成键电子与质子

形成一个键。G. N. Lewis 认为这种反应并不需要质子。相反，碱能够利用它的孤对电子与某些其他的缺电子原子成键。因此，从效果上看，可以把酸碱反应看成是键的形成和断裂而不是质子的传递。下列反应强调在质子的传递过程中键的断裂和生成。有机化学家例行公事般地使用曲线箭头来显示参与电子的运动。



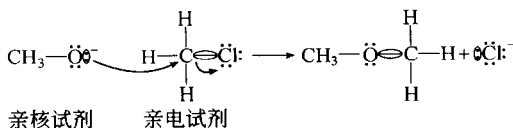
Lewis 碱就是具有可以提供未成键电子对形成新共价键的物质。Lewis 酸则是可以接受电子对形成新共价键的物质。由于 Lewis 酸可以接受电子对，所以它被称为亲电试剂。亲电试剂这个词来源于希腊词“爱电子者”。Lewis 碱被称为亲核试剂，或者叫“爱核者”，这是因为它提供电子给具有空轨道（或容易腾空的）的原子核。

Lewis 酸碱定义包括没有质子传递的反应。下面就是几个 Lewis 酸碱反应的实例。请注意通常含有质子的、作为亲电试剂的 Brønsted-Lowry 酸和碱也包括在 Lewis 酸碱定义里。曲线箭头常用来表示电子的运动，通常表示从亲核试剂到亲电试剂。



有机化学中，某些与酸和碱联系在一起的术语已经演化而具有专门的意思。当有机化学家使用术语“碱”的时候，他们通常的意思是质子接受者（Brønsted-Lowry 碱）。类似地，术语“酸”是指质子酸（Brønsted-Lowry 酸）。当酸碱反应涉及到与其他元素（特别是碳）成键的时候，有机化学家把电子提供者称为亲核试剂（Lewis 碱），而把电子接受者称为亲电试剂（Lewis 酸）。

曲线箭头形式是用来表示电子对从电子提供者向电子接受者的流动。正如在前述反应中所表示的，在共价键生成和断裂的过程中所涉及到的每对电子的运动都是通过各自的箭头来表示的。在上面的 CH_3O^- 与 CH_3Cl 的反应里，一个箭头表示氧上的孤对电子与碳形成了一个键。另一个曲线箭头则表示 $\text{C}-\text{Cl}$ 键的共用电子对从碳上脱开变成了 Cl^- 产物上的孤对电子。



通常曲线箭头表示反应中电子的流动。我们也用这种方式（例如在 1-9 节中）表示共振结构中所想像的电子从一个共振结构“流动”到另一个共振结构的过程。要记住在共振结构中电子是不会“流动”的，它们只是简单的离域。尽管如此，曲线箭头依然帮助我们记住电子从一个共振结构流动到另一个共振结构的轨迹。我们自己经常使用这些曲线箭头来记住反

应物变成产物，以及我们想像的额外的杂化共振结构。

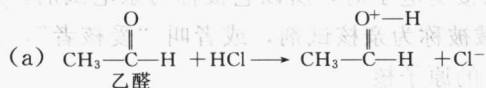
解题提示 参与反应的每对电子都要用一个曲线箭头表示。

[思考题 1-19] (部分已解) 在下列酸碱反应中，

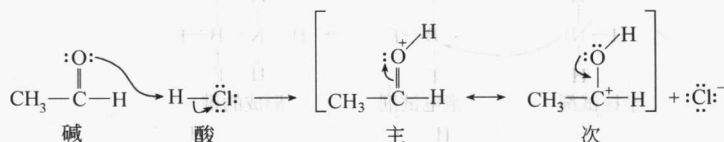
(1) 请确定哪一个作为酸起作用，哪一个作为碱起作用。

(2) 使用曲线箭头表示在这些反应里电子对的运动以及在产物的共振结构里想像的运动。

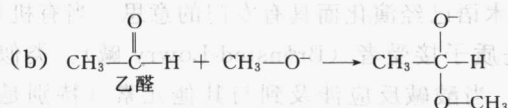
(3) 请指出哪一个反应是最好的 Brønsted-Lowry 酸碱定义的反应。



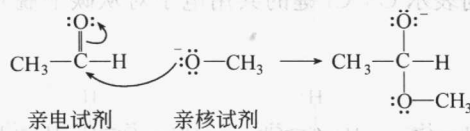
这个反应中，一个质子从 HCl 传递给乙醛的 C=O 基团。因此，它是一个 Brønsted-Lowry 酸碱反应，HCl 作为酸（质子给予体）乙醛作为碱（质子接受者）。在画出任何箭头之前要记住，箭头必须从电子对给予体（碱）指向电子对接受体（酸）。箭头必须从乙醛形成键的电子开始到氢原子，氯原子上的键必须断开。而且原来的那一对共用电子对必须由氯离子携带。一旦可以写出所有反应物和产物的 Lewis 结构，画这些箭头就比较容易了。



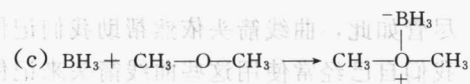
产物的共振式显示一对电子可以在氧原子的 C=O 双键的 π 键之间移动。正电荷在碳和氧原子上离域。由于在这个共振结构中所有的原子都满足八隅体，所以，大部分正电荷都在氧原子上。

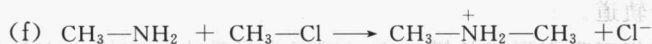
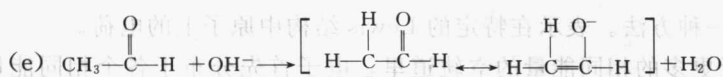
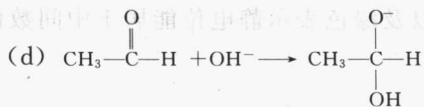


在这种情况下，由于没有质子的传递，所以这不是一个 Brønsted-Lowry 酸碱反应。相反，在 C=O 的碳原子和 CH_3O^- 基团的氧之间形成一个键。写出这个 Lewis 结构有助于说明 CH_3O^- 基团（这个反应中的亲核试剂）提供电子对与乙醛（亲电试剂）形成一个新键。这个结果与我们的直觉是一致的，即负离子可能是富电子的，因此是一个电子给予体。



请注意，乙醛结构的一部分作为亲核试剂（碱），一部分作为亲电试剂（酸）。同大多数有机化合物一样，乙醛既是酸性的又是碱性的。如果加一个足够强的酸使乙醛提供电子或者接受质子，乙醛的作用就像一个碱。如果加一个足够强的碱来提供电子对或者接受质子，乙醛的作用就像一个酸。





解题提示 在机理中使用的曲线箭头，表示的是电子的流动，不是原子的运动。我们将在课程中始终使用这些曲线箭头。

第1章术语表

每一章的末尾都有一个术语表，对本章中最重要的新术语进行总结。这些术语表不仅仅是用来查阅所遇到的不熟悉的术语的（索引则是用来查阅的）。这个术语表是复习这一章的工具。你必须仔细阅读这个术语表来检查你是否理解和记住了这一章的所有术语以及涉及到的化学概念。

酸和碱

(Arrhenius 定义) 酸 在水中离解给出 H_3O^+ 的物质。

碱 在水中离解给出 OH^- 的物质。

(Brønsted-Lowry 定义) 酸 质子给予体。

碱 质子接受体。

(Lewis 定义) 酸 电子对接受体（亲电试剂）。

碱 电子对给予体（亲核试剂）。

共轭酸 碱被质子化后产生的物质。

共轭碱 酸失去质子后产生的物质。

共价键 在两个原子核之间的区域通过共享电子对而发生的键。

单键 两原子间仅有一对共用电子对的键。

双键 有两对共用电子对的键。

叁键 有三对共用电子对的键。

曲线箭头 在反应的过程中为了记住电子从亲核试剂到亲电试剂的运动而画的曲线箭头。

简并轨道 具有同一能量的轨道。

偶极矩 (μ) 键或分子极性的度量，正比于正负电荷量与键长的乘积。

电子密度 在一个空间区域内发现电子的相对概率。

电负性 一个元素吸引电子能力的度量。电负性越大的元素对电子的吸引力越强。

亲电试剂 电子对接受体（Lewis 酸）。

静电位能图 (EPM) 使用颜色来表示分子内电荷分布的一种计算机计算的图形。大多数情况下，EPM 使用红色来表示富电子区域（静电位能是很大的负值），蓝色表示缺电子区

域（静电位能是很大的正值）。中间颜色橙色、黄色以及绿色表示静电位能居于中间数值的区域^①。

实验式 化合物中各原子的比率。参见分子式。

形式电荷 记住电荷的一种方法。表示在特定的 Lewis 结构中原子上的电荷。

Hund 规则 在两个或者更多的相同能量的空轨道里，电子首先分布于各个相同能量的最低轨道，不是先成对占挤同一个轨道。

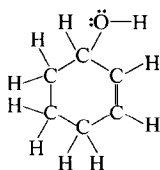
离子键 相反电荷的离子之间相互吸引形成的键。离子键通常导致大的三维立方晶格的形成。

同位素 质子数相同而中子数不同的原子。相同的元素具有不同的原子质量。

Lewis 酸和碱 参见酸和碱。

Lewis 结构 一种表示所有价键电子的结构式，用短线或成对的圆点象征共价键，用圆点象征未成键的电子。

键线式（骨架结构，线图式） 一种结构简式，用线表示价键，无论两条线相交，或者一条线开始或转折都表示碳原子。氮、氧和卤原子都要写出来，但氢原子不用写出来。假定每一个碳原子都有足够的氢来满足它的四个价键。



2-环己烯醇的
Lewis结构



2-环己烯醇
等价键线式

孤对电子 未成键的电子对。

分子式 化合物的一个分子里各元素的原子数目。实验式简单地给出不同元素之间的原子比率。比如，葡萄糖的分子式是 $C_6H_{12}O_6$ ，而实验式是 CH_2O 。分子式和实验式都不能给出结构式。

节点 在一个轨道里电子密度为零的区域。

节面 具有零电子密度的平面区域。

非成键电子（非键电子） 没有用来成键的价电子。一对未成键的电子常被称为孤对电子。

亲核试剂 电子对给予体。

八隅规则 一般原子形成价键时，价电子层被填满时的排列（惰性气体的构型）。对于周期表第二周期元素来说，这个构型有 8 个电子。

轨道 电子受原子核束缚时所处的能态，也就是电子密度在空间分布的概率函数。Pauli 不相容原理声明：在同一个轨道上最多可容纳自旋方向相反的两个电子。

有机化学 碳化合物化学（新定义）。研究从生命物质和天然产物衍生得到的化合物的科学（老定义）。

pH 值 溶液的酸度度量 H_3O^+ 浓度的负对数（底数为 10）。 $pH = -\lg[H_3O^+]$ 。

极性共价键 共用电子对没有均衡共享的共价键。共用电子对均衡共享的共价键称为非

① 颜色变化在该中译本无法区别，相应地，用阿拉伯数字分别标明。——编者注

极性共价键。

共振杂化 一个分子或者离子可以写出两个或者更多的有效结构式，仅仅是价电子的位置有所不同。这些 Lewis 结构称为共振式或共振结构式。单独的共振式并不存在，但可以估计它们的相对能量。最重要的（能量较低的）的结构称为主要共振式，而重要性比较小的称为次要共振式。当一个电荷通过共振扩展到两个或者更多的原子上时，就说它是离域的。这个分子就是共振稳定的。

结构式 完整的结构式（比如 Lewis 结构式）。显示分子里所有的原子和共价键。结构简式显示每一个中心原子以及连接在中心原子上的原子。键线式用两条线相交或者线的开始或结束表示碳原子（参见第 1-10 节的实例）。

价 一个原子通常形成的共价键数目。

价电子 最外电子层的电子。

生命力论 认为有机化合物的合成必须在生命力的存在下才能进行的一种理论。

第1章基本解题技巧

1. 写出并说明 Lewis 结构式、简写式和键线式结构式，标明哪些原子携带形式电荷。
2. 写出共振式结构，并应用共振式预测稳定性。
3. 从元素组成计算实验式和分子式。
4. 依据结构、共价键和共轭酸碱对来推测相对酸性和碱性。
5. 计算、使用和解释 K_a 和 pK_a 。
6. 识别亲核试剂（Lewis 碱）和亲电试剂（Lewis 酸），并写出用曲线箭头表示电子流动的 Lewis 酸碱反应。

思考题

实际上当你没有做这些练习时，很容易误认为自己已经理解了有机化学。即使你通读了这本书，明白了所有的概念和内容，你也依然没有学会综合使用这些概念和内容。而你并没有真正掌握这些内容，考试将是个令人痛苦的时刻。

了解有机化学的最好方法就是使用有机化学。你一定要阅读再阅读该章的所有内容。但这个了解的水平仅仅是开始。还需要给你提供思考题，以便你可以带着这些概念，并把它们应用到你以前从来没有看见过的新化合物和新反应中。通过做思考题，可以强迫自己使用这些内容和概念，并且填充你所掌握内容中的空白点，同时也提高了自己的信心和考试时做题的能力。

每一章中都包含有几种思考题。在这些思考题里，都会给出实例和技巧来覆盖该章内容。当你通过阅读该内容并确信已经完全理解了你所学的东西时，就可以做这些思考题了。在这本书的最后可以找到各章中许多思考题的答案。每章末尾的思考题给你提供额外的使用这些资料的经验，并且强迫你更深层次地思考这些概念。书的最后有部分思考题的简短解答，配套的解题手册中有所有这些思考题的详细解答。

不做思考题就想掌握有机化学就像没有降落伞就要跳伞一样。对于那些不做准备就进行思考题的人来说，最初会有一些自由和大胆的敏锐意识，但到最后却会遭受不可避免的挫折。

1-20 给出下列每一个术语的定义和实例。

- | | | | |
|-----------|---------|---------|--------------|
| (a) 同位素 | (b) 轨道 | (c) 节点 | (d) 简并轨道 |
| (e) 价电子 | (f) 离子键 | (g) 共价键 | (h) Lewis 结构 |
| (i) 未成键电子 | (j) 单键 | (k) 双键 | (l) 叁键 |

- (m) 极性键 (n) 形式电荷 (o) 共振式 (p) 分子式
 (q) 实验式 (r) Arrhenius 酸和碱 (s) Brønsted-Lowry 酸和碱
 (t) Lewis 酸和碱 (u) 亲电试剂 (v) 亲核试剂

1-21 给出与下列电子构型相匹配的元素名称。

- (a) $1s^2 2s^2 2p^2$ (b) $1s^2 2s^2 2p^4$ (c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ (d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

1-22 学习有机化学, 必须先知道周期表中的一小部分元素。按照下列步骤记住这部分内容。

- (a) 根据记忆, 列出元素周期表的前两周期的元素以及它们的价电子数。
 (b) 根据所列元素, 建立周期表的前两个周期。
 (c) 有机化合物常含有硫、磷、氯、溴、碘, 把这些元素加到你的周期表中。

1-23 对于下列每一个化合物, 说出它们各自的价键是共价键、离子键, 还是既有共价键又有离子键。

- (a) NaCl (b) NaOH (c) CH_3Li (d) CH_2Cl_2 (e) NaOCH_3 (f) HCO_2Na (g) CF_4

1-24 (a) PCl_3 和 PCl_5 都是稳定的化合物, 写出这两个化合物的 Lewis 结构式。

- (b) NCl_3 是一个已知化合物, 但所有合成 NCl_5 的努力都失败了。写出 NCl_3 和假定的 NCl_5 的 Lewis 结构, 并解释为什么 NCl_5 是个不可能的结构。

1-25 写出下列各物质的 Lewis 结构。

- (a) N_2H_4 (b) N_2H_2 (c) $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ (d) CH_3CN (e) CH_3CHO (f) $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3$
 (g) H_2SO_4 (h) CH_3NCO (i) $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{OCH}_3$ (j) $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH})\text{CH}_3$ (k) $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}$

1-26 写出下列各化合物的 Lewis 结构, 包括未成键电子对。

- (a) $\text{CH}_3\text{CHCHCH}_2\text{CHCHCOOH}$ (b) $\text{NCCH}_2\text{COCH}_2\text{CHO}$
 (c) $\text{CH}_2\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$ (d) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{CHO}$

1-27 写出思考题 1-26 中每个化合物的键线式结构。

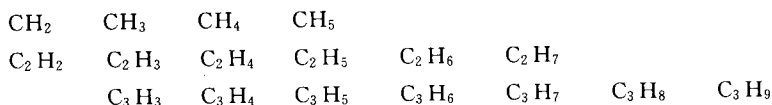
1-28 写出下列各化合物的 Lewis 结构。

- (a) 分子式为 C_4H_{10} 的两个化合物 (b) 分子式为 $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ 的两个化合物
 (c) 分子式为 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ 的两个化合物 (d) 分子式为 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 的两个化合物

1-29 写出下列化合物的完全结构式和结构简式。

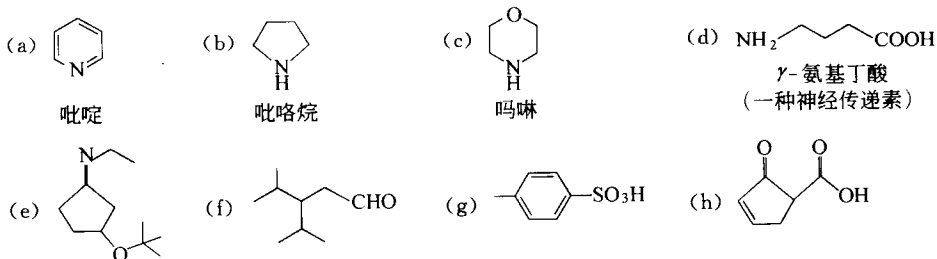
- (a) $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ 的三个化合物 (b) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 的五個化合物

1-30 下列部分分子式对应于稳定的化合物, 如果可能, 写出每个式子的稳定结构。



你能提出一个在稳定的碳氢化合物中氢原子数的变化规律吗?

1-31 写出下列化合物完整的 Lewis 结构式, 包括孤对电子。



1-32 写出思考题 1-31 中每个化合物的分子式。

1-33 从羊毛脂中分离出来的化合物 X, 有脏汗袜的辛辣气味。详细地分析显示: 化合物 X 含有 62% 的碳和 10.4% 的氢。没有发现氮和卤素。

- (a) 估计化合物 X 的实验式。

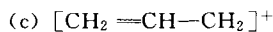
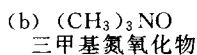
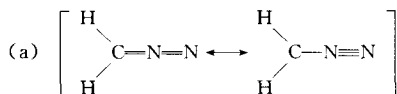
(b) 分子量测定显示化合物 X 的相对分子质量是 117, 请写出 X 的分子式。

(c) 对于这个分子式, 有许多可能的结构。写出其中的 4 个完整结构式。

1-34 对下列每一个结构式,

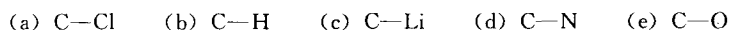
(1) 写出 Lewis 结构, 并写出未成键电子对。

(2) 计算除氢之外每个原子的形式电荷, 除了标记的外, 全部都是电中性的。

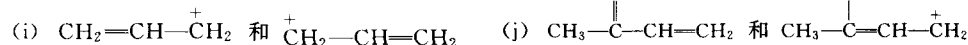
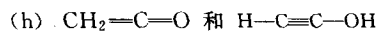
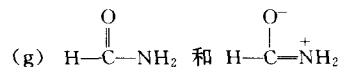
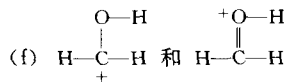
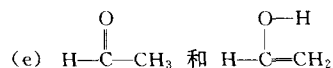
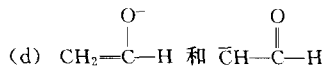
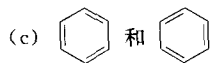
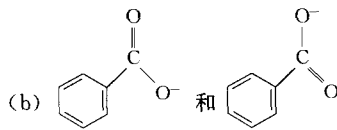
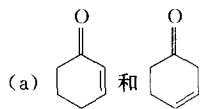


1-35 (1) 根据你记忆中的电负性, 标记出下列共价键偶极矩的方向。

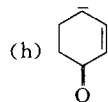
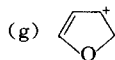
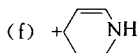
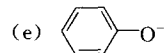
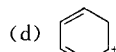
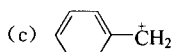
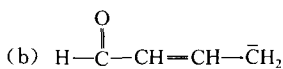
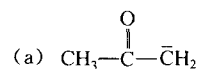
(2) 在每种情况下, 预测偶极矩的相对大小。



1-36 确定下面各对结构式中, 哪些是不同的化合物, 哪些是同一化合物的一对共振式。



1-37 写出下列离子的重要共振式以显示电荷的离域性。



1-38 (a) 写出 SO_2 的共振式 (键的模式为 O—S—O)。

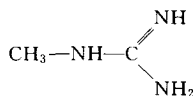
(b) 写出臭氧的共振式 (键的模式为 O—O—O)。

(c) SO_2 比臭氧多一个共振式。解释为什么臭氧不可能有这种结构。

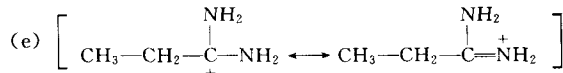
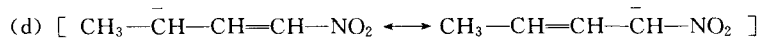
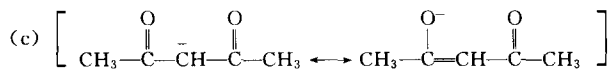
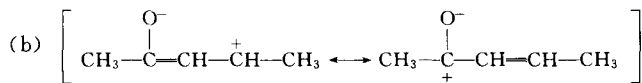
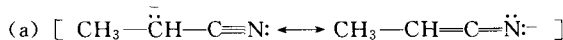
* 1-39 下列化合物中的三个氮原子都可以被质子化, 但其中有一个比另两个稳定。

(a) 写出三种氮原子的质子化产物的重要共振式。

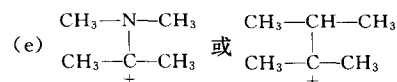
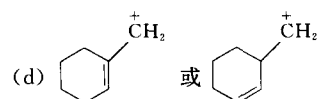
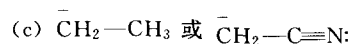
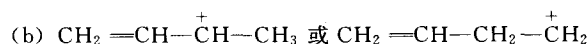
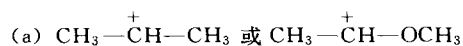
(b) 确定哪一个 N 原子碱性最强。



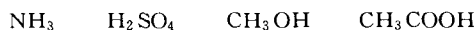
1-40 下列各组共振式中, 标出主要和次要共振式, 并指出能量相等的结构。添加所有遗漏的共振式。



1-41 请确定下列成对的离子中哪个是最稳定的结构, 并使用共振式解释原因。



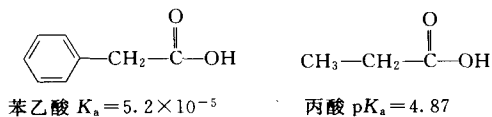
1-42 按酸性增加的顺序排列下列化合物, 并给出理由。



1-43 按碱性增加的顺序排列下列物质, 并给出理由。



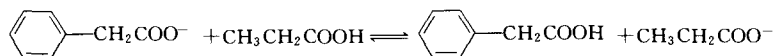
1-44 苯乙酸的 K_a 值是 5.2×10^{-5} , 丙酸的 $\text{p}K_a$ 值是 4.87。



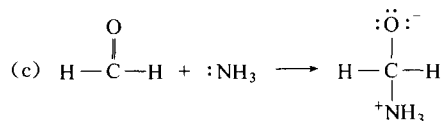
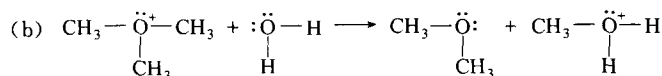
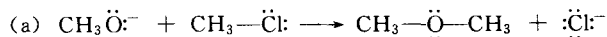
(a) 计算苯乙酸的 $\text{p}K_a$ 和丙酸的 K_a 值。

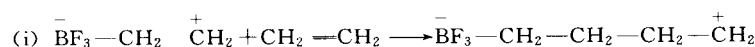
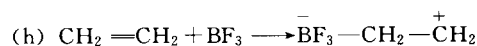
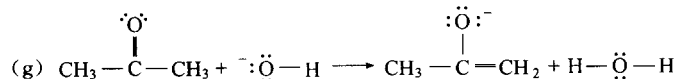
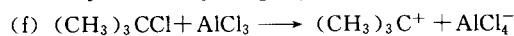
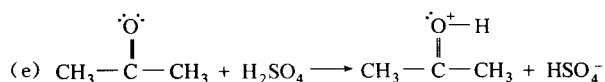
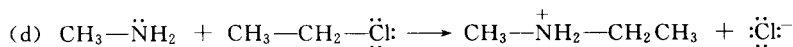
(b) 这两个酸哪一个的酸性更强一些? 计算酸性强多少?

(c) 计算下列平衡的优势在反应物和产物的哪一边?

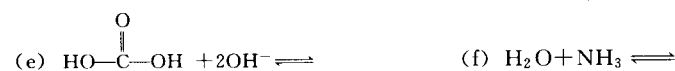


1-45 标记下列酸碱反应中的 Lewis 酸 (亲电试剂) 和碱 (亲核试剂)。用曲线箭头显示反应中电子对的移动。



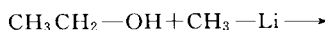


1-46 预测下列酸碱反应的产物。



1-47 在有机反应中，甲基锂常作为碱使用。

(a) 预测下列酸碱反应的产物。



(b) 甲基锂的共轭酸是什么？预测甲基锂是强碱还是弱碱？

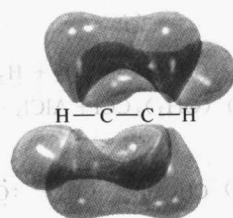
1-48 1934年，华盛顿大学的 Edward A. Doisy 从 3000lb (1lb=0.45kg) 猪卵巢中萃取分离得到几毫克纯的雌二醇——一种有效的雌激素。Doisy 在氧气中燃烧了 5mg 这个贵重的样品，发现生成了 14.54mg CO_2 和 3.97mg H_2O 。

(a) 请确定雌二醇的实验式。

(b) 随后测定雌二醇的相对分子质量是 272，请确定雌二醇的分子式。

第 2 章

有机分子的结构与性质



第 1 章介绍了原子如何键合在一起形成惰性气体构型，从而生成分子的过程。利用八隅规则，可以写出有机分子的 Lewis 结构式，利用这些结构式可以确定单键、双键和叁键。我们讨论了绘制有机分子的各种方法，并且注意到用共振式表示单一 Lewis 结构不能描述实际价键。

第 1 章对有机分子的真实形状和性质解释较少，这些内容可以考虑用同一原子的原子轨道组合形成原子杂化轨道，以及不同原子的轨道组合形成分子轨道来解释。我们将利用这些轨道来说明我们所观察到的有机分子的形状和性质。

2-1 轨道中电子的波动性

我们喜欢把原子想像成一个微型太阳系，电子在围绕原子核的轨道上运动。这种想像的图形符合我们的直觉，但是和我们所了解的原子不一致。1923 年左右，Louis de Broglie 建议最好把原子中电子的性质看作是一种波而不是一种微粒。

波有两种类型：行波和驻波。行波的例子有雷声中的声波、使小船起伏振荡的水波。驻波是在固定位置的振动。在风琴管内可以发现驻波，它冲击空气产生振动的气流，拨动吉他琴弦也可产生驻波。原子轨道中的电子就像是一种固定的、受到限制的振动——一种驻波。

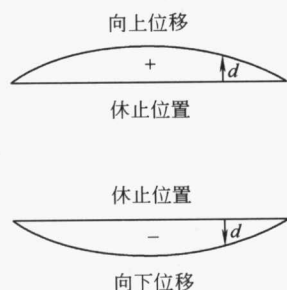


图 2-1 驻波

吉他琴弦的基本振动是一种驻波，其琴弦交替向上和向下移动

把吉他琴弦当作一维的模型可以很容易理解轨道（一种三维驻波）的一些特性（图 2-1）。当你拨动琴弦中部时，就会产生驻波。这个振动使得整个琴弦在短时间向上略微移动，然后又向下移动。如果我们画出波的瞬间图形，它会是一个向上或向下移动了的平滑的曲线，其准确位置取决于具体的时刻。

1s 轨道就像吉他琴弦，不过轨道是三维的。轨道可以用波函数 ψ 来表示，它是对振动着的波形的数学描述。所有波的波相都是在某一特定时刻是正号，某一特定时刻是负号。任意位置上的电子云密度是 ψ^2 ，即该位置的波函数平方。注意这里波函数的正号和负号不是表示电荷。正号和负号是不断变化的波函数的瞬间符号。1s 轨道是球形对称，经常用一个圆

2-1A 原子轨道线性组合

原子轨道能够组合或重叠形成更为复杂的驻波。可以把波函数相加和相减组合成新的轨道的波函数。这个过程叫做原子轨道线性组合 (LCAO)。新生成的轨道数目等于组成该轨道的原来轨道的数目。

1. 不同原子的轨道相互作用, 形成分子轨道 (MOs), 并生成键 (或反键)。
2. 同一原子的轨道相互作用, 形成杂化原子轨道, 杂化轨道决定键的几何形状。

下面先讨论不同原子的原子轨道相互作用形成分子轨道的情况, 然后再讨论同一原子中原子轨道相互作用形成杂化原子轨道的情况。

2-2 分子轨道

共价键的稳定性源于成键区域内电子云的高密度, 成键区域位于两个原子核之间 (图 2-5)。在成键区域, 电子云和两个原子核靠得很近, 导致总能量降低。成键电子屏蔽原子核的部分正电荷, 使得两个原子核之间相互排斥的作用力不如原来的那么大。

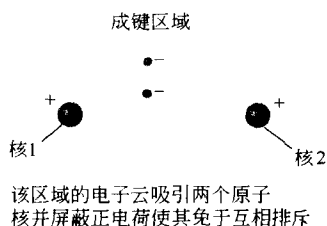


图 2-5 成键分子轨道在成键区域的电子云密度高, 成键区域位于两个原子核之间

相互成键的两个原子核之间总存在一个最佳距离。如果相距太远, 则成键电子对它们的吸引力就会减小。如果离得太近, 静电斥力又会使它们分开。吸引力和斥力平衡时能量最低 (形成最强的键), 此时的核间距为键长。

2-2A 氢分子; σ 键

氢分子是最简单的共价键的例子。当两个氢原子相互靠近时, 它们的 $1s$ 波函数相互重叠, 使得它们的相互作用力加强, 或者相互抵消。

图 2-6 表示在两个原子核之间的区域内, 波函数以同相相互作用得到强化的情况。波函数的相互促进增加了价键区域的电子云密度。结果形成成键分子轨道 (成键 MO)。

图 2-6 所示的成键分子轨道中, 电子云集中在连接两个原子核的连线上。这种类型的键叫做轴对称键或 σ 键。在有机化合物中, 所有的单键都是 σ 键, 每一个双键或叁键中都包含有一个 σ 键。

当两个氢原子的 $1s$ 轨道相互反相重叠时, 形成反键分子轨道 (图 2-7)。两个 $1s$ 的波函数具有相反的符号, 当它们重叠时相互抵消。结果在两个原子之间形成一个节点 (实际为节面), 将两个原子分开。两个原子之间存在着节点, 一般意味着这个轨道是一个反键轨道。

图 2-8 表示 H_2 体系中分子轨道和原子轨道的相对能量。当 $1s$ 轨道同相时, 形成的分子轨道是 σ 成键轨道, 其能量低于 $1s$ 原子轨道。当两个 $1s$ 轨道反相重叠时, 形成反键 (σ^*) 轨道, 其能量高于 $1s$ 原子轨道。 H_2 体系中的两个电子在 σ 成键分子轨道上是自旋成对的, 形成的是稳定的 H_2 分子。在稳定的分子中, 反键分子轨道 (如 σ^*) 总是空的。

2-2B p 轨道的 σ 重叠

当两个 p 轨道沿着两个原子核的轴线重叠时, 就会形成成键轨道和反键轨道。而且, 电

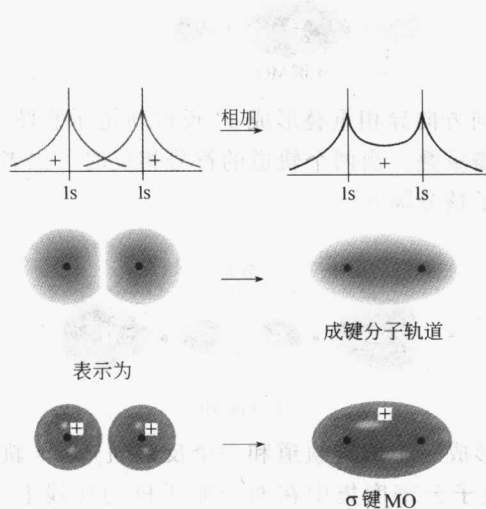


图 2-6 σ 键成键分子轨道的形成：当两个氢原子的 $1s$ 轨道同相重叠时，二者的作用力得到加强，形成成键分子轨道；成键区域（两个原子核之间）的电子云密度增加；结果形成轴对称键，或叫做 σ 键

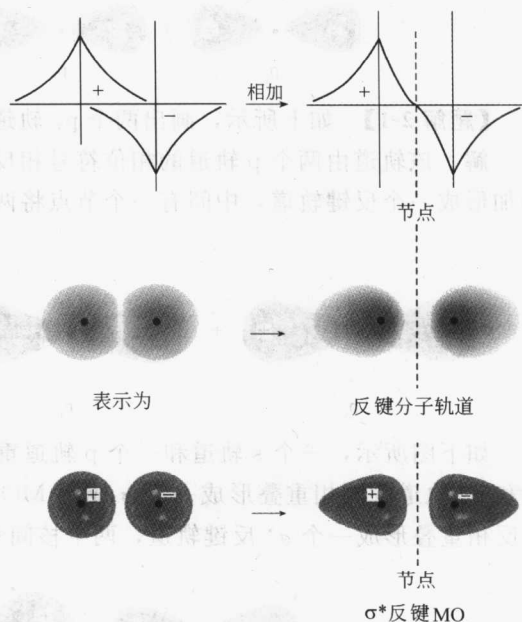


图 2-7 σ^* 反键分子轨道的形成：当两个 $1s$ 轨道异相重叠时，二者的作用力减弱，形成反键分子轨道；在原子核之间的成键区域内，波函数的正相和反相相互抵消，节点位于两个原子核的中间；用星号 (*) 表示反键轨道，如 σ 反键轨道用 σ^* 表示

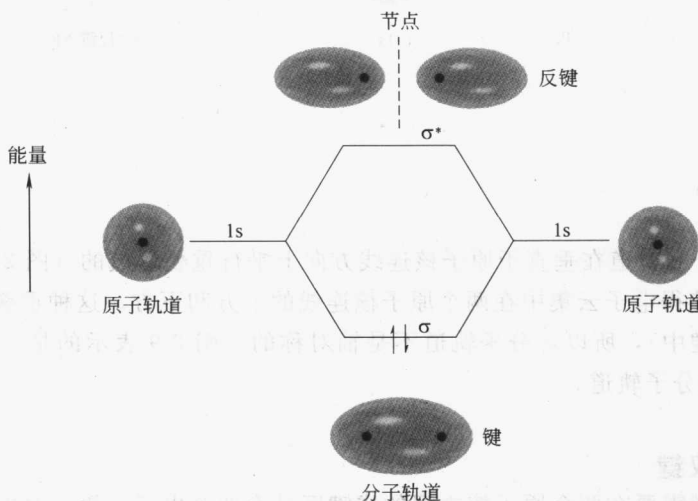
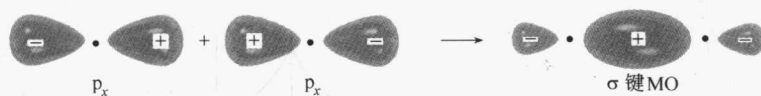


图 2-8 当两个氢的 $1s$ 轨道重叠时，形成一个 σ 成键 MO 和一个 σ^* 反键 MO；两个电子（用箭头表示）以自旋相反的形式进入成键 MO，形成一个稳定的 H_2 分子

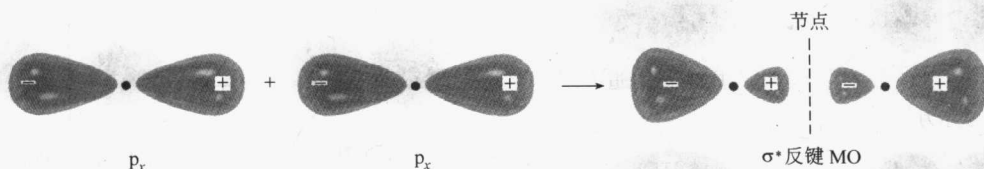
子云集中在两个原子核的连线上。这种线性重叠是另一种类型的 σ 成键 MO。

两上 p 轨道沿着轴向同相重叠连接两个原子核时，形成一个 σ 键，表示如下。

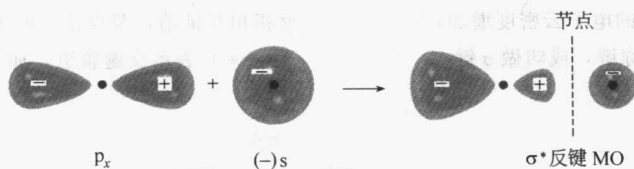


【题解 2-1】 如上所示，画出两个 p_x 轨道沿轴向方向异相重叠形成 σ^* 反键轨道示意图。

解 该轨道由两个 p 轨道的相位符号相反的圆瓣重叠。当两个轨道的符号相反时，二者相加形成一个反键轨道，中间有一个节点将两个原子核分隔开。



如下图所示，一个 s 轨道和一个 p 轨道重叠也形成一个成键轨道和一个反键轨道。 s 轨道和 p_x 轨道的同相重叠形成一个 σ 成键 MO，其电子云密度集中在两个原子核的连线上。而反相重叠形成一个 σ^* 反键轨道，两个核间有一个节点。



2-3 π 键

π 键是由两个 p 轨道在垂直于原子核连线方向上平行重叠形成的（图 2-9）。这种侧面平行重叠的轨道，使得电子云集中在两个原子核连线的上方和下方。这种重叠是平行的，不是线性的（如在 σ 键中），所以 π 分子轨道不是轴对称的。图 2-9 表示的是一个 π 成键分子轨道和一个 π^* 反键分子轨道。

2-3A 单键和双键

形成一个双键需要在两个原子核之间的成键区域有四个电子。第一对电子进入 σ 成键分子轨道，形成一个强的 σ 键。第二对电子则不能再进入该轨道或相同区域。它进入 π 成键分子轨道，其电子云集中在 σ 键的上方和下方。

双键的一般结构是一个 σ 键和一个 π 键的组合。图 2-10 表示的是乙烯的结构，这是一个含有碳碳双键的有机分子。

迄今为止，我们讨论的只是简单的 s 和 p 原子轨道重叠形成的键。尽管这些简单的化学

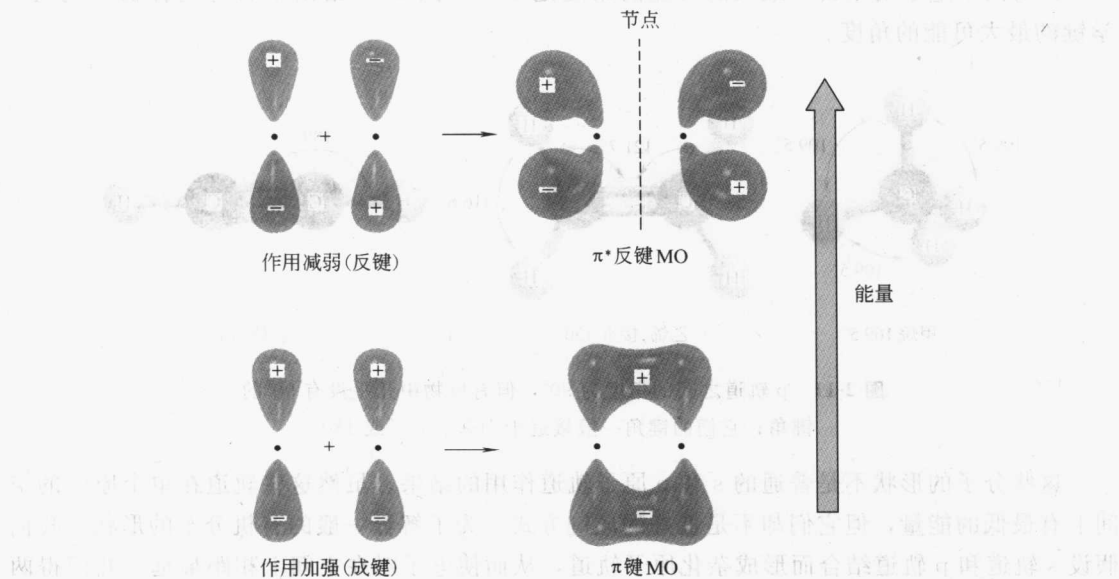


图 2-9 两个 p 轨道的侧面重叠形成一个 π 成键分子轨道和一个 π^* 反键分子轨道。 π 键不像大部分的 σ 键那样强

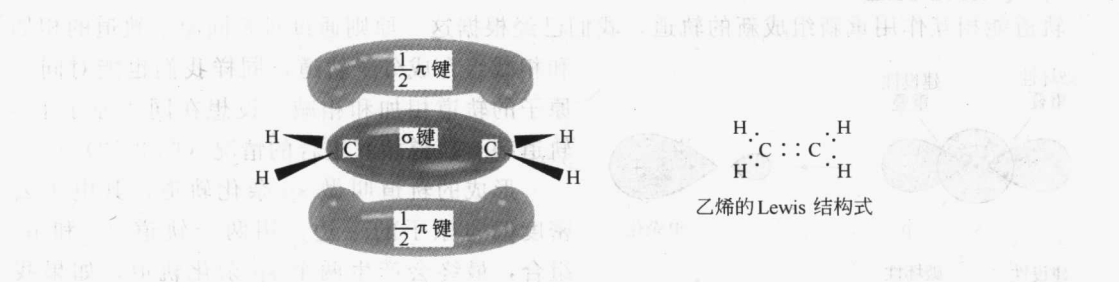


图 2-10 双键中的第二个键是一个 π 键； π 键的电子云密度集中在两个瓣形区域，即集中在 σ 键的上方和下方； π 键的成键分子轨道的两瓣形成一个化学键

键偶尔会在有机化合物中看到，但它们不如杂化原子轨道普遍。杂化原子轨道是由同一原子上的轨道混合而成的。杂化轨道的几何形状有助于解释有机化合物的真实结构和键角。

2-4 杂化和分子形状

如果只用简单的 s 和 p 轨道来描述有机分子的键角，我们只能预测到键角为 90° 。s 轨道没有方向性，p 轨道之间相互成 90° 。然而实验证明，有机分子中的键角一般接近于 109° 、 120° 或者 180° (图 2-11)。解释这些键角的一般方法是价层电子对互斥理论 (VSEPR)：电子对互相排斥，使得原子周围的价电子对以及孤对电子之间的角度尽可能得大。对四个电子对来说，相距最大的可能的角度是 109.5° ，对三个电子对来说，相距最大的可能的角度是

120° ；对两个电子对来说，最大的可能的角度是 180° 。图 2-11 给出了所有化合物中这些化学键的最大可能的角度。

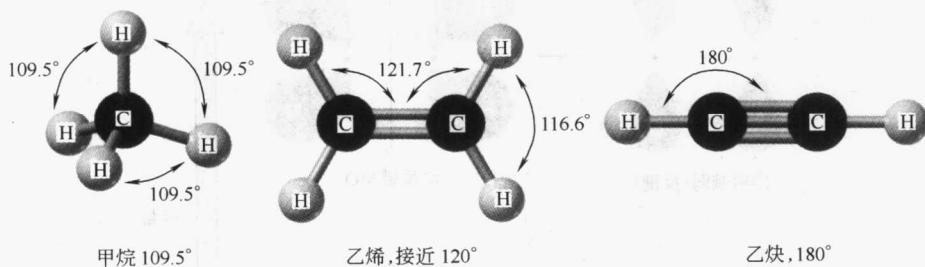


图 2-11 p 轨道之间的角度为 90° ，但有机物中几乎没有 90° 的键角；它们的键角一般接近于 109° 、 120° 或 180°

这些分子的形状不是普通的 s 和 p 原子轨道作用的结果。虽然这些轨道在单个原子的空间上有最低的能量，但它们却不是最好的成键方式。为了解释一般的有机分子的形状，我们假设 s 轨道和 p 轨道结合而形成杂化原子轨道，从而使电子对在空间上相距最远，并使得两个原子核之间的成键区域中的电子密度更大。

2-4A sp 杂化轨道

轨道能相互作用重新组成新的轨道。我们已经根据这一原则通过对不同原子轨道的相加

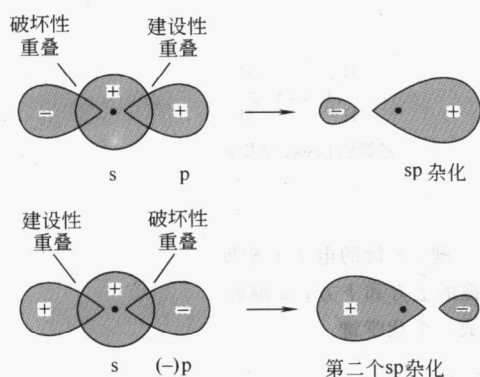


图 2-12 s 轨道和 p 轨道相加组合成一个 sp 杂化原子轨道，其电子云密度大部分集中在原子核的一边；反相的 p 轨道和 s 轨道相加得到另一个 sp 杂化原子轨道，其电子云密度大部分集中在与第一个杂化轨道相反的原子核的另一边

和相减组合成分子轨道，同样我们也能对同一原子的轨道相加和相减。设想在同一原子上 s 轨道和 p 轨道相互组合的情况（图 2-12）。

形成的轨道叫做 sp 杂化轨道，其电子云密度偏向原子的一边，用两个轨道（s 和 p）组合，最终会产生两个 sp 杂化轨道，如果我们用反相的 p 轨道相加，就会得到第二个 sp 杂化轨道（图 2-12）。

杂化的结果是形成一对具有方向性的 sp 杂化轨道，它们指向相反的方向，这些杂化轨道在成键区提供很高的电子密度，可在左右两边分别形成 σ 键。另外，这些杂化轨道的夹角为 180° ，使得价键电子离得尽可能远一些。一般来说，sp 杂化轨道产生线性成键排列。

【题解 2-2】 写出氢化铍 BeH_2 的 Lewis 结构式，并画出 BeH_2 的成键重叠轨道，并注明

明每一个杂化轨道的类型，预测 $\text{H}-\text{Be}-\text{H}$ 的键角。

解 首先，写出 BeH_2 的 Lewis 结构式：



它们仅仅有四个价电子（两个来自 Be，两个来自两个 H），因此 Be 不能达到八偶体结构，成键时的 Be 轨道必须是能够形成最强键的轨道（在成键区域电子云密度最大），并且

同时使得两对电子相距的尽可能远一些。

杂化轨道把电子云密度集中在成键区域，并且两个 sp 轨道使得两对电子相距成 180° 角。H 不能形成杂化轨道，因为和 $1s$ 轨道最接近的 p 轨道是 $2p$ 轨道，它们的能量比 $1s$ 高许多。 BeH_2 的成键来自于 Be 上的 sp 杂化轨道与 H 上的 $1s$ 轨道的重叠。图 2-13 展示了它们的形成过程。

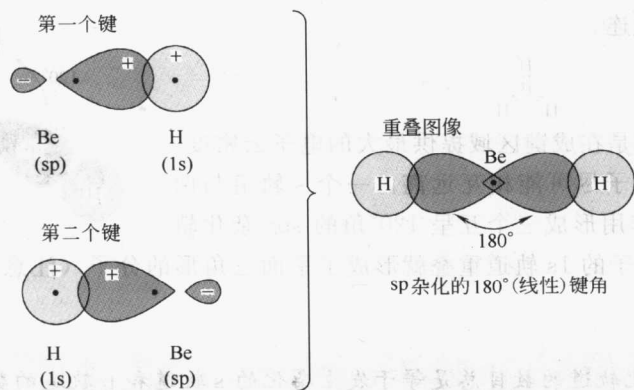


图 2-13 BeH_2 的成键；Be 上的两个 sp 杂化轨道和 H 上的 $1s$ 轨道重叠形成两个 σ 键；键角成 180° （线形分子）

2-4B sp^2 杂化轨道

三个键要离得尽可能远，键角就需要是 120° ，当一个 $1s$ 轨道与两个 $2p$ 轨道组合时，结果形成三个相互成 120° 的杂化轨道（图 2-14）。因为它们是由一个 s 轨道两个 p 轨道构成的，所以这种轨道叫做 sp^2 杂化轨道。 120° 的排列是几何学上的三角形排列，它与 sp 杂化轨道的线性几何形状相对应。这里仍然有一个未参与杂化的 p 轨道（ p_z ），它垂直于三个 sp^2 轨道形成的平面。

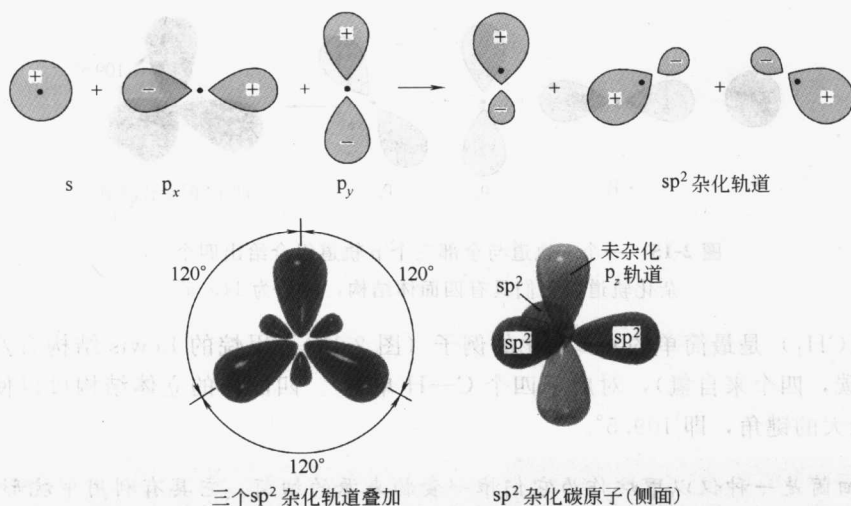


图 2-14 一个 s 轨道与两个 p 轨道通过杂化作用形成三个 sp^2 杂化轨道，与平面三角形结构相关的键角约为 120° ；剩余的一个 p 轨道与三个杂化轨道所在的平面垂直

【题解 2-3】 甲硼烷 (BH_3) 在通常状态下不稳定, 但在低压下可检测到它的存在。

(a) 写出甲硼烷的 Lewis 结构式。

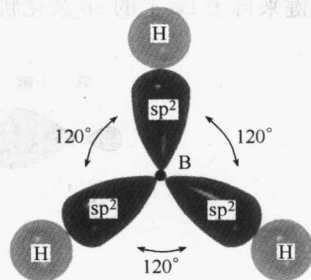
(b) 画出这个分子的成键示意图, 并标明每个轨道的杂化类型。

(c) 预测 $\text{H}-\text{B}-\text{H}$ 的键角。

解 甲硼烷分子里只有六个价电子。硼原子与三个氢原子均以单键相连。



最佳的成键轨道是在成键区域提供最大的电子云密度, 同时又使三对成键电子尽可能相互远离, 一个 s 轨道与两个 p 轨道通过杂化作用形成三个互呈 120° 角的 sp^2 杂化轨道。这些轨道与氢原子的 1s 轨道重叠就形成了平面三角形的分子 (注意杂化轨道对面的小瓣已被省略)。



解题提示 杂化轨道的数目总是等于发生杂化的 s 轨道和 p 轨道的数目之和。

轨道数目	杂化类型	角度
2	sp	180°
3	sp^2	120°
4	sp^3	109.5°

2-4C sp^3 杂化轨道

许多有机化合物中的碳原子与四个其他原子成键。当四个键的排列取向尽可能远离时, 它们便构成一个正四面体结构 (109.5° 的键角), 如图 2-15 所示。这种四面体排列能够用 s 轨道和全部的三个 p 轨道的组合来解释。因为它们是由一个 s 轨道和三个 p 轨道组成的, 故形成的四个轨道叫做 sp^3 杂化轨道。

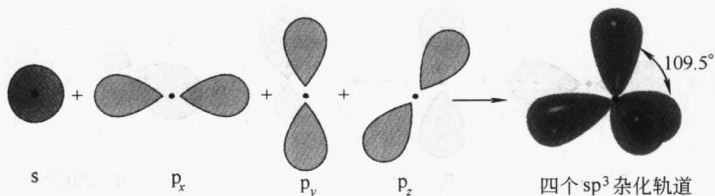


图 2-15 一个 s 轨道与全部三个 p 轨道组合给出四个 sp^3 杂化轨道, 它们具有四面体结构, 键角为 109.5°

甲烷 (CH_4) 是最简单的 sp^3 杂化的例子 (图 2-16)。甲烷的 Lewis 结构有八个价电子 (四个来自碳, 四个来自氢), 对应于四个 $\text{C}-\text{H}$ 单键。四面体的立体结构可以使得这些键形成尽可能大的键角, 即 109.5° 。

太古细菌是一种仅以甲烷作为它们惟一食物来源的细菌。它具有利用甲烷形成化学品 (像甲醇) 和减小空气中甲烷含量的能力。高含量的甲烷被确信是导致全球气候变暖的原因。

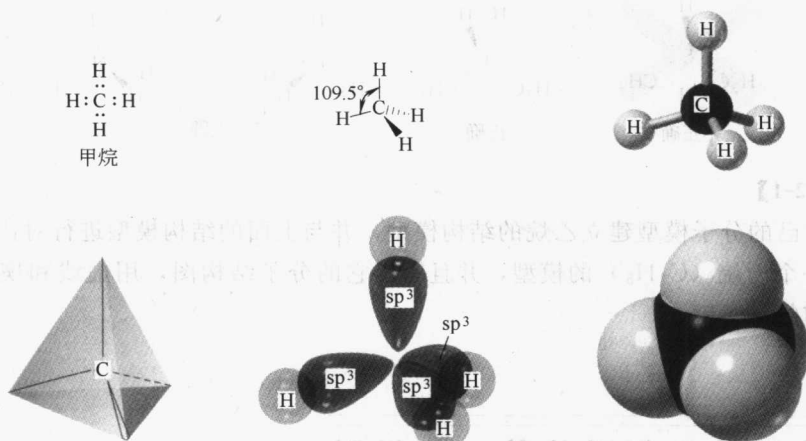


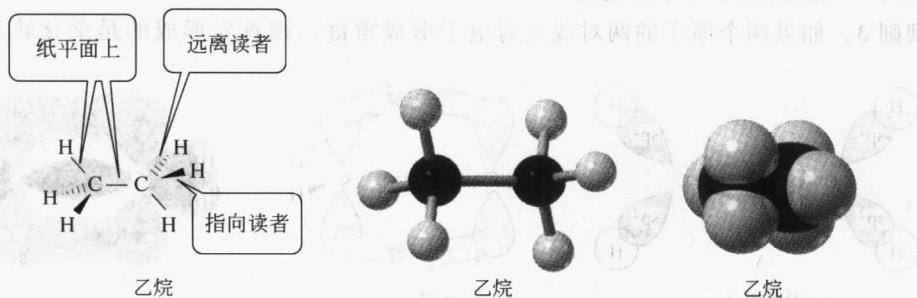
图 2-16 甲烷有正四面体结构，它利用四个 sp^3 杂化轨道与四个氢原子结合来形成 σ 键

2-5 三维分子的绘制

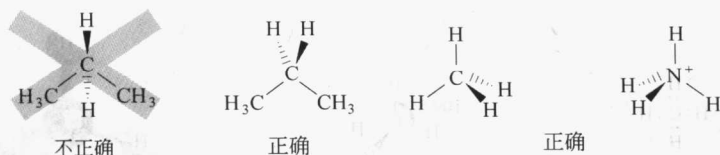
和前面的图形相比，图 2-15 和图 2-16 的图形更难绘制，因为它们是在二维纸平面上描绘的三维物体。 p_z 轨道应当看起来好像指向页面的上下方，而且四面体应当看起来像三维图形。这种绘制使用了透视法和观察者的想像来增添三维效果。

当一个分子大而复杂时，使用透视法是困难的。有机化学家已经发展出一种速写法来简化三维图形的绘制。虚线表示的是向后的键，远离读者。楔形键描述的是向前的键，指向读者。直线是处于页面上的键。虚线和楔形线如图 2-16 中甲烷的第二种画法。

可以看出，乙烷 (C_2H_6) 的三维结构是由两个正四面体结构组合而成的。每个碳原子都是 sp^3 杂化，通过四个 sp^3 杂化轨道形成四个 σ 键。虚线表示远离观察者的化学键，楔形线表示指向观察者的化学键，而其余的化学键则位于纸平面上。所有的键角大约为 109.5° 。



解题提示 当绘制透视图时，不要把一个化学键画在两个位于纸面内的化学键之间，这种画法是不正确的。



【思考题 2-1】

(a) 用自己的分子模型建立乙烷的结构模型，并与上面的结构模型进行对比。

(b) 做一个丙烷 (C_3H_8) 的模型，并且写出它的分子结构图，用虚线和楔形线分别代表向后和向前的化学键。

2-6 杂化及其几何形状的一般规则

在这里，我们可以考虑一些在有机分子中，决定轨道的杂化形式以及原子间键角的一般规则。这些规则可以用来决定有机分子轨道的杂化和键角。有了这些规则以后，我们可以通过解决一些问题来说明如何利用这些规则。

规则 1: σ 成键电子和孤对电子均占据杂化轨道。

原子上杂化轨道的数目可由形成 σ 键的数目和孤对电子数目的加和计算出来。

因为首先与其他原子形成的化学键一般是 σ 键，杂化轨道的数量应等于孤对电子对数加上与中心原子成键的电子对数。

规则 2: 利用杂化和几何学，使计算出的化学键和孤对电子尽最大可能相互远离。

杂化与几何图形小结

杂化轨道数	杂化类型	几何图形	近似键角
2	$s+p=sp$	直线	180°
3	$s+p+p=sp^2$	三角形	120°
4	$s+p+p+p=sp^3$	正四面体	109.5°

形成的杂化轨道的数目与参与杂化的原子轨道的数目相同。孤对电子比成键电子占据更大的空间，从而挤压了分子的键角。

规则 3: 如果两个原子的两对或三对电子形成重键，则首先形成的是杂化轨道形成的 σ

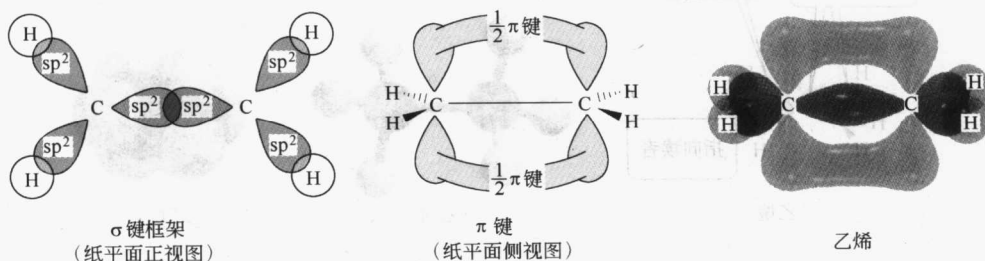
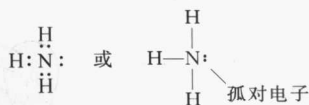


图 2-17 乙烯分子中的碳原子为 sp^2 杂化，形成键角约为 120° 的三角形；所有的碳、氢原子都处在同一平面上

键。第二个键是 π 键，由位于 σ 键上下方的两个p轨道的叶瓣组成。第三个键是另一个 π 键，它垂直于第一个 π 键（图2-17）。

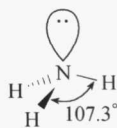
题解2-4~题解2-8展示了如何使用这些规则来预测有机物中的杂化形式和键角。

【题解2-4】 预测氨分子(NH_3)中氮原子的杂化方式，画出氨的三维结构图并预测其键角。



解 杂化方式取决于 σ 键的个数和孤对电子数目的加和。Lewis结构式可提供这方面的信息。

在这种结构中，有三个 σ 键和一对未成键电子。故一共需要四个杂化轨道。表明是 sp^3 杂化方式，在氮原子周围形成四面体结构，键角大约为 109.5° 。这种杂化方式产生的结构和甲烷结构非常相似，不同之处仅在于一个 sp^3 杂化轨道被孤对电子所占据。

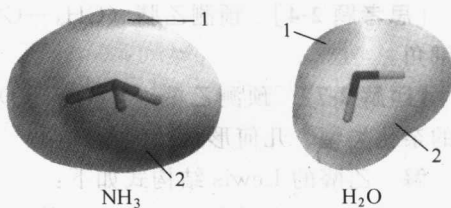


注意在氨分子中的键角(107.3°)比理想的四面体结构的角度 109.5° 稍小一些。未成键电子比成键电子更弥散些，并占据较大空间。孤对电子对N—H键电子的排斥压缩了价键的键角。

【思考题2-2】

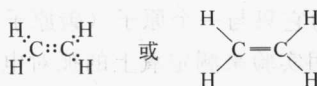
(a) 预测水分子(H_2O)中氧原子的杂化方式，画出水分子的三维结构图，并解释其键角为什么是 104.5° 。

(b) 氨和水的静电势能图如下所示，氨分子的结构表示在其EPM中。注意孤对电子是如何产生一个高静电势能区域的(区域1)，氢处于低静电势能区域(区域2)。说明水的三维结构是如何与它的静电势能图相对应的。



【题解2-5】 预测乙烯(C_2H_4)分子的杂化形式、几何形状及键角。

解 乙烯的Lewis结构式如下：



每个碳原子均为八隅体构型，两个碳原子之间有一个双键。每个碳原子都与另外三个原子成键(三个 σ 键)，且没有孤对电子。碳原子为 sp^2 杂化，键角成三角形，约 120° 。双键由两个 sp^2 杂化轨道重叠形成的一个 σ 键，以及由一个碳原子上剩下的未参与杂化的p轨道形成的一个 π 键构成。因为形成 π 键的两个p轨道需要平行排列，乙烯分子必定是平面的。

【思考题2-3】 预测下列分子中中心原子的杂化形式、几何形状及键角。

(a) 2-丁烯($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$)

(b) $\text{CH}_2=\text{NCH}_3$

【题解2-6】 预测乙炔(C_2H_2)分子中碳原子的杂化形式、几何结构及键角。

解 乙炔的Lewis结构式如下：



两个碳原子均为八隅体构型，但每个碳原子都只与另外两个原子成键，需要两个 σ 键。该分子没有孤对电子，每个碳原子都是 sp 杂化，为线性分子(键角 180°)。 sp 杂化轨道由一个s轨道与一个 p_x 轨道(p轨道指向原子核的连线方向)形成。 p_y 与 p_z 轨道不参与

杂化。

叁键由一个 sp 杂化轨道和两个 π 键组成, σ 键由 sp 杂化轨道重叠而成。一个 π 键由两个 p_y 轨道重叠而成, 另一个 π 键由两个 p_z 轨道重叠而成 (图 2-18)。

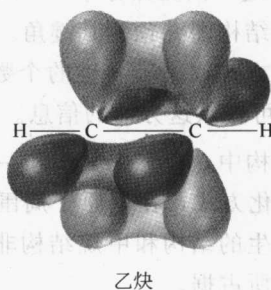
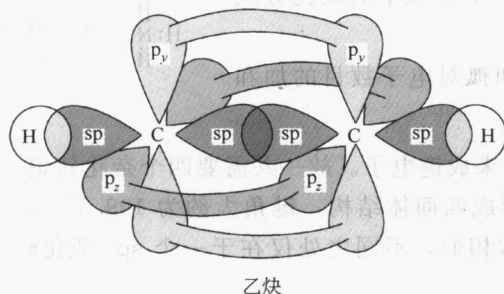


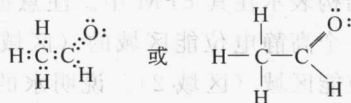
图 2-18 乙炔中的碳原子是 sp 杂化, 是一个键角为 180° 的线性分子, 叁键中含有一个 σ 键和两个垂直的 π 键

解题提示 从正确的 Lewis 结构式入手, 用杂化轨道形成 σ 键或填充孤对电子, 用未杂化的 p 轨道形成双键或叁键中的第二及第三个键。

【思考题 2-4】 预测乙腈 ($\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}:$) 中的碳原子和氮原子的杂化类型、几何形状及键角。

【题解 2-7】 预测乙醛 (CH_3CHO) 中的碳原子和氧原子的杂化类型、几何形状及键角。

解 乙醛的 Lewis 结构式如下:



氧原子和两个碳原子都满足八隅体电子构型。 CH_3 中的碳原子通过 σ 键与四个原子相连, 故为 sp^3 杂化 (为四面体结构)。 $\text{C}=\text{O}$ 中的碳与三个原子相连 (无孤对电子), 故为 sp^2 杂化, 其键角为 120° 。

氧原子可能为 sp^2 杂化, 因为它只与一个原子 (碳原子) 相连且有两对孤对电子, 需要三个杂化轨道。然而, 我们无法用实验来测定氧上的孤对电子间的键角, 所以不能确定氧原子是否是真正的 sp^2 杂化。

碳和氧之间的双键看起来好像乙烯中的双键。碳和氧之间的一个 σ 键是由 sp^2 杂化轨道重叠形成的, 一个 π 键是由未杂化的 p 轨道重叠形成的 (图 2-19)。

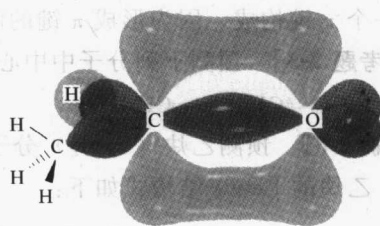
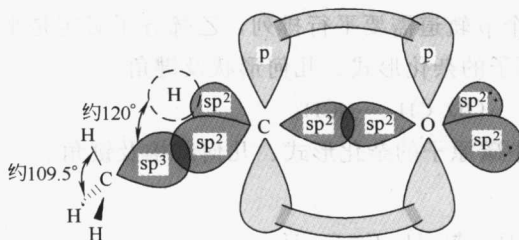


图 2-19 乙醛分子中甲基中的碳为 sp^3 杂化, 是一个四面体结构, 键角约 109.5° ; 羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 中的碳是 sp^2 杂化, 键角约 120° ; 氧原子很可能是 sp^2 杂化, 但是我们无法通过测定其键角来证实这个推测

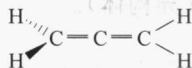
[思考题 2-5]

- (1) 写出下列各化合物的 Lewis 结构式。
- (2) 标示出除氢原子以外其他原子的杂化类型、几何形状和键角。

(3) 画出其结构的三维图形 (利用虚线和楔形线)。

- (a) CO_2 (b) $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$ (c) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (d) HCOOH
 (e) HCN (f) $\text{CH}_3\text{CH=CH}_2$ (g) 臭氧 (O_3), 以 OOO 键接。

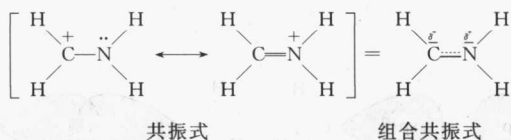
[思考题 2-6] 丙二烯 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$) 的结构如下。试解释丙二烯的化学键为什么使两端的两个 =CH_2 基团相互垂直。



丙二烯

[题解 2-8] 在第 1 章中, 我们考虑过 $[\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$ 的电子分布情况, 试预言其杂化类型、几何形状和键角。

解 这是一个棘手的问题。这个离子有两个重要的共振结构:

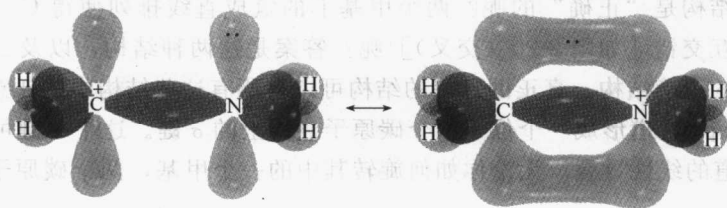


由于共振因素, 不同的共振体结构具有不同的杂化类型和键角, 但是, 只有其电子才可以是离域的。原子中能够与所有共振体结构相适应的键角只有一组。观察 $[\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$ 的两种共振体结构, 我们可以预言碳原子是 sp^2 杂化 (键角 120°)。但是, 第一种共振体结构中氮原子是 sp^3 杂化 (键角 109°), 而第二种共振体中氮原子则是 sp^2 杂化 (键角 120°)。哪一个正确的呢?

实验表明, 碳原子和氮原子的键角均为 120° , 故为 sp^2 杂化。氮原子不可能是 sp^3 杂化, 因为必须有一个未杂化的 p 轨道来形成第二种共振体结构中的 π 键, 在下图所示的第一种共振体结构中, 我们写出了未杂化的 p 轨道中的孤对电子。

总的说来, 稳定的共振结构具有使每个原子都能形成最多 π 键的键角, 也就是说, 每种重要的共振结构中都存在用来形成 π 键的未杂化的 p 轨道。

解题提示 预测杂化共振体中原子的杂化轨道类型、几何形状和键角时, 可考虑能够使原子形成最多 π 键的那种共振体。



[思考题 2-7]

- (1) 写出每种化合物的主要共振式。
- (2) 标出除氢原子外的其他所有原子的杂化类型和键角。
- (3) 用三维图形表示出每种共振体中所画出的电荷的位置。

- (a) $[\text{H}_2\text{COH}]^+$ (b) $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2 \end{array} \right]^-$ (c) $[\text{H}_2\text{CCN}]^-$ (d) $\text{B}(\text{OH})_3$

2-7 键的旋转

某些键很易旋转，而某些键则恰恰相反。当我们观察一个结构时，必须辨认出哪些键能够旋转，哪些键不能旋转。如果一个键容易旋转，每一个分子都可以通过旋转得到原子的不同角度的排列。但是，如果一个键不能旋转，不同角度的原子排列就可能是性质不同的化合物（异构体）。

2-7A 单键的旋转

乙烷分子 (CH_3-CH_3) 中，两个碳原子均为 sp^3 杂化的四面体结构。乙烷看起来像两个甲烷分子中每个甲烷去掉一个氢（得到一个甲基）并用它们的 sp^3 轨道重叠连起来一样（图 2-20）。

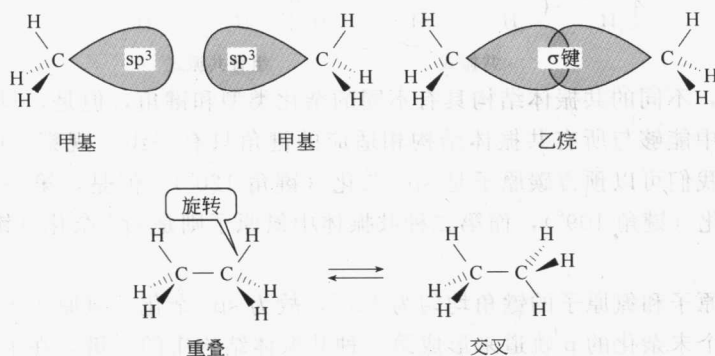
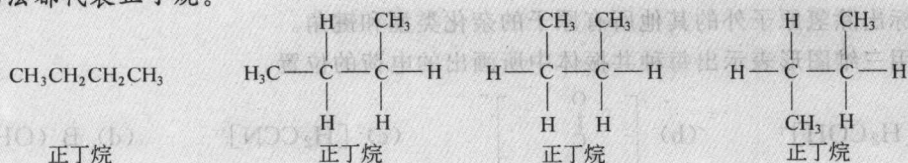


图 2-20 乙烷由两个甲基通过 sp^3 杂化轨道的重叠形成的化学键连在一起；这些甲基能够相互旋转

我们能够写出乙烷的许多结构，所不同的仅仅是一个甲基和另一个甲基的相对扭曲程度。这种因单键的旋转产生的不同的结构，叫做构象。图 2-20 给出了无数个乙烷构象中的两个。建立一个乙烷分子的模型，通过扭曲可得到这两个构象。

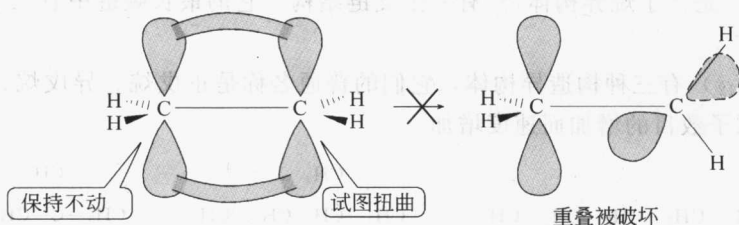
乙烷的哪种结构是“正确”的呢？两个甲基上的氢成直线排列使得 $\text{C}-\text{H}$ 键相互平行（遮盖）？还是相互交错 [如图 2-20（交叉）] 呢？答案是这两种结构，以及二者之间的所有结构，都是乙烷的正确结构。真正的乙烷的结构可以是所有这些结构中的任意一种。两个碳原子通过它们的 sp^3 轨道形成一个位于两个碳原子连线上的 σ 键。这个 σ 键可以旋转而不会破坏两个 sp^3 轨道的线性重叠。无论你怎么旋转其中的一个甲基，两个碳原子的 sp^3 轨道都保持重叠。

解题提示 由单键的旋转得到的不同的构型代表的都是同一种化合物。例如，下列不同的画法都代表正丁烷。



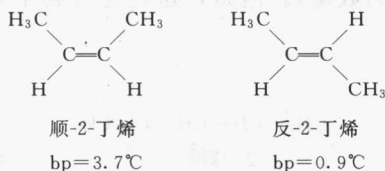
2-7B 双键的刚性

不是所有的键都能自由转动，例如，乙烯是一个刚性分子。在乙烯分子中，两个 CH_2 基团之间的双键由一个 σ 键和一个 π 键组成。当我们转动两个 CH_2 基团中的一个时， σ 键不受影响，而 π 键会失去重叠，当分子的两端呈直角时，两个 p 轨道不能重叠， π 键因此会完全断裂。



我们可以得到以下结论：单键可以自由旋转，但双键是刚性的并且不能旋转。

因为双键是刚性的，所以我们可以分离得到这些不同的化合物，这些化合物只是在双键上的取代基排列不同。例如，在 2-丁烯中，双键阻止了分子两端的自由旋转，那么就存在两种可能的化合物，它们具有不同的物理性质。



甲基在双键同侧的叫顺-2-丁烯，在异侧的叫反-2-丁烯，这种分子将在 2-8B 节中深入讨论。

[思考题 2-8] 已知有两种化合物的分子式均为 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_3$ ，

- 写出这种分子的 Lewis 结构式，指出每个碳原子和氮原子的杂化类型。
- 这两种化合物的结构是什么。
- 解释为什么分子式是 $(\text{CH}_3)_2\text{CNCH}_3$ 的化合物只有一个。

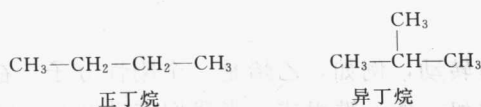
2-8 异构现象

异构体是具有相同分子式的不同化合物。有机物中有几种异构现象，我们将在第 5 章（立体化学）中进行详细探讨。现在，只需要辨别两大类异构体：构造异构体和立体异构体。

2-8A 构造异构体

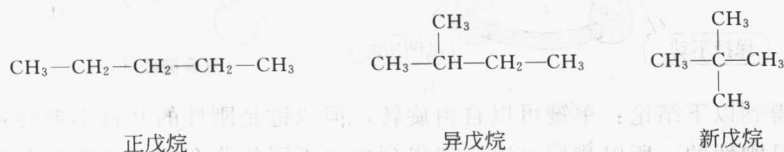
构造异构体（或结构异构体）是指化学键连接次序不同的异构体，即原子的连接方式不同，以丁烷为例。

如果要写出 C_4H_{10} 的结构式，下面两种结构都正确：

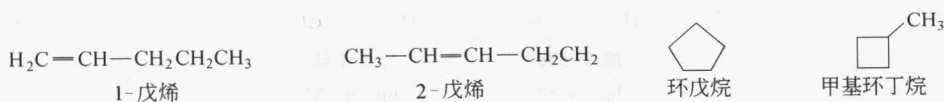


因为它们有相同的分子式，故这两种化合物是异构体。它们的原子连接方式不同，是结构异构体。第一种化合物（正丁烷是“正常”丁烷）的四个碳原子在一条直链上。第二种化合物（“异丁烷”是“丁烷异构体”）有一个支链结构，它的最长碳链中有三个碳原子，侧链是一个甲基。

戊烷（ C_5H_{12} ）有三种构造异构体，它们的普通名称是正戊烷、异戊烷、新戊烷。异构体的数目随碳原子数目的增加而速度增加。

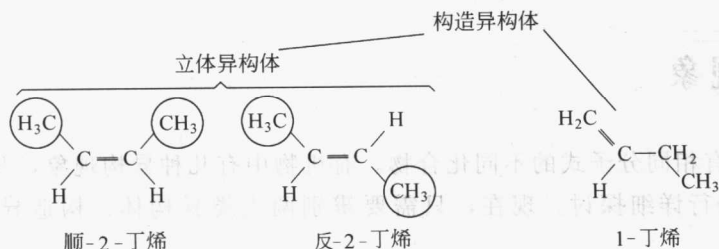


构造异构体在于连接方式的不同，不仅仅是其碳链支链的不同。它们可以是双键位置的不同，基团的不同，含有环状结构及其他特征等。注意下列所有异构体中原子间的连接方式都是不同的（检查每个碳上氢的数量）。但是，这些化合物不是上述戊烷的异构体，因为它们有着不同的分子式（ C_5H_{10} ）。



2-8B 立体异构体

立体异构体是指原子空间位置不同的异构体。不过，它们的原子连接方式相同。例如顺-2-丁烯和反-2-丁烯的化学键有相同的连接结构，所以它们不是结构异构体。它们仅仅是双键上连接的基团的空间位置不同，故是立体异构体。顺式异构体中，两个甲基在双键的同侧，而反式异构体中，两个甲基在双键的异侧。相反，1-丁烯是顺-2-丁烯和反-2-丁烯的结构异构体。



顺式和反式异构体只是立体异构体中的一种类型。研究立体异构体结构的化学叫做立体化学，我们在学习有机化学时始终都会接触到立体化学。第5章将深入地研究这个问题。

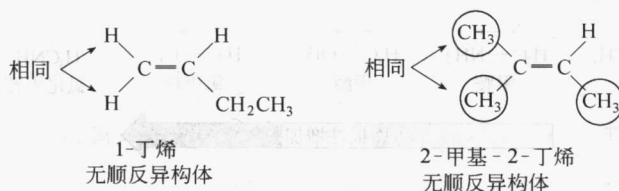
解题提示 构造异构体（结构异构体）是原子的连接顺序不同。

解题提示 相似基团在双键的同侧：顺式；相似基团在双键的异侧：反式。

顺反异构体也叫做几何异构体，因为它们的区别在于双键上基团的几何形状不同。顺式异构体中，相似基团总是双键的同侧，而反式异构体中，相似基团在双键的两侧。

立体异构体的疗效会差别很大。奎宁是从金鸡纳树的树皮中分离出来的一种天然产物，它是第一个用来治疗疟疾的已知化合物。而奎宁定是奎宁的立体异构体，用来治疗心律不齐。

要形成顺反异构体，双键的每一端必须连接两个不同的基团。例如，1-丁烯中，双键的一端连接两个相同的氢，交换这两个氢的位置不能得到不同的化合物。类似地，2-甲基-2-丁烯中，双键的一端连有两个相同的甲基，交换这两个甲基的位置也不能形成不同的化合物。



解题提示 碳碳双键的一端连有两个相同的基团意味着没有顺反异构体。

[思考题 2-9] 下列化合物中，哪个具有顺反异构体？写出顺反异构体的结构。

- (a) $\text{CHF}=\text{CHF}$ (b) $\text{F}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (c) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 (d) (e) (f)

[思考题 2-10] 指出下列各对结构的关系。可能的关系如下：相同化合物，构造异构体（结构异构体），顺反异构体，非异构体（分子式不同）。

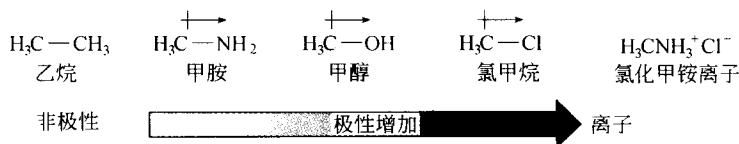
- (a) 和 (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
 (c) 和 (d) 和 (e) 和 (f) 和 (g) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
 (h) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$
 (i) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
 (j) 和 (k) 和

2-9 分子和化学键的极性

在 1-6 节, 我们回顾了不同电负性的原子间极性共价键的概念。现在我们把这个概念和分子的几何形状结合起来讨论一下整个分子的极性。

2-9A 键的偶极矩

键的极性范围可从非极性共价键、极性共价键, 一直到纯粹的离子键。在如下的例子中, 乙烷有一个 C—C 非极性共价键。甲胺、甲醇、氯乙烷中的共价键 (C—N、C—O 和 C—Cl) 的极性依次增强。氯化甲基铵 ($\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$) 中在甲基铵离子和氯离子之间有一个离子键。



每一个键的极性可以用键偶极矩 (μ) 来衡量, 它被定义为:

$$\mu = \delta d$$

这里, δ 是任意一个偶极端的电荷量; d 是两个偶极的距离。

偶极矩的单位为德拜 (D), $1\text{D} = 3.34 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 。如果一个质子和一个电子 (电荷量为 $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$) 相距 1\AA ($1\text{\AA} = 10^{-10} \text{m}$, 下同), 则偶极矩为:

$$\mu = (1.6 \times 10^{-19} \text{C}) \times (10^{-10} \text{m}) = 1.60 \times 10^{-29} \text{C} \cdot \text{m}$$

用德拜表示为:

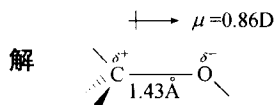
$$\mu = \frac{1.60 \times 10^{-29} \text{C} \cdot \text{m}}{3.34 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m/D}} = 4.8\text{D}$$

习惯上, 一般用普通单位表示如下:

$$\mu(\text{德拜}) = 4.8\delta(\text{电荷量})d(\text{\AA})$$

偶极矩可由实验测得, 利用偶极矩可计算出有关键矩及电荷等有关数据。

【题解 2-9】 计算 C—O 单键中各自的电荷量, 其键矩为 1.43\AA , 偶极矩为 0.86D 。



应用偶极矩公式, 得到:

$$\begin{aligned} 0.86\text{D} &= 4.8\delta \times 1.43\text{\AA} \\ \delta &= 0.125e \end{aligned}$$

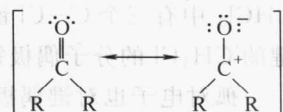
各自的电荷的量为 $0.125e$, 故碳原子上的电荷量是 $1/8$ 个正电荷, 氧原子上的电荷量是 $1/8$ 个负电荷。

【思考题 2-11】 碳氯键的偶极矩大约是 1.56D , 键长为 1.81\AA , 计算核键中各原子上的电荷量。

[思考题 2-12] $\text{C}=\text{O}$ 双键的偶极矩为 2.4D, 键长 1.21Å。

(a) 计算该键中各原子上的电荷量。

(b) 依据这些数值估计如下两种共振体哪种更稳定。



有机物中化学键的偶极矩从对称键的 0 到强极性的 $\text{C}\equiv\text{N}$: 叁键的 3.6D。表 2-1 列出了一些有机物中典型键的偶极矩。记住偶极矩的表示方法是用带十字的箭头指向负电荷较多的一端。

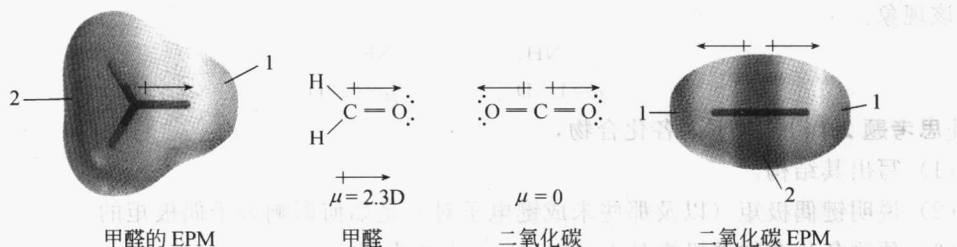
表 2-1 常见共价键的偶极矩/D

键	偶极矩 μ	键	偶极矩 μ	键	偶极矩 μ
$\text{C}\rightarrow\text{N}$	0.22D	$\text{C}\rightarrow\text{Br}$	1.48D	$\text{H}\rightarrow\text{O}$	1.53D
$\text{C}\rightarrow\text{O}$	0.86D	$\text{C}\rightarrow\text{I}$	1.29D	$\text{C}\rightarrow\text{O}$	2.4D
$\text{C}\rightarrow\text{F}$	1.51D	$\text{H}\rightarrow\text{C}$	0.3D	$\text{C}\rightarrow\text{N}$	3.6D
$\text{C}\rightarrow\text{Cl}$	1.56D	$\text{H}\rightarrow\text{N}$	1.31D		

2-9B 分子的偶极矩

分子偶极矩是分子作为一个整体所具有的偶极矩。分子偶极矩很好地表示了分子的整体极性。分子偶极矩可以直接测量, 它不同于键偶极矩, 键偶极矩必须通过比较不同的化合物来估算。分子偶极矩的值等于所有单独化学键偶极矩的向量和。向量不仅反映化学键偶极矩的大小, 而且也反映各键偶极矩的方向。

例如, 甲醛含有一个强极性的 $\text{C}=\text{O}$ 双键, 而二氧化碳则含有两个 $\text{C}=\text{O}$ 。我们大概会认为 CO_2 具有更大的偶极矩, 但是它的偶极矩实际为零。二氧化碳分子的对称性可解释这一令人吃惊的结果。甲醛和二氧化碳的结构图如下所示, 同时也画出了它们的静电位能图。



甲醛和 CO_2 的静电位能图表示出了键的偶极矩, 1 一端为负极, 2 一端为正极。在二氧化碳中, 键偶极矩指向相反的方向, 故偶极矩相互抵消。

图 2-21 列出了一些分子的偶极矩。注意, $\text{C}-\text{H}$ 键的偶极矩很小, 我们常常将其作为非极性键对待。还要注意, CCl_4 的四面体结构中, 四个对称的 $\text{C}-\text{Cl}$ 偶极矩也互相抵消。

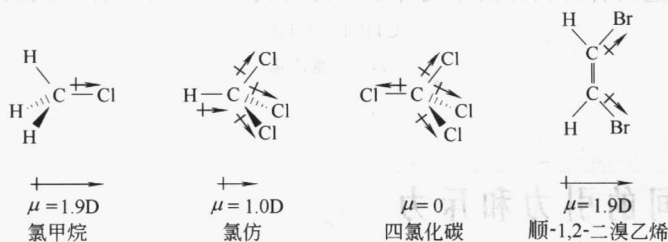


图 2-21 分子偶极矩是各键偶极矩的向量和

CHCl_3 中有三个 C—Cl 键，它们的偶极矩可部分抵消，使得其分子偶极矩比只有一个 C—Cl 键的 CH_3Cl 的分子偶极矩还小。

孤对电子也对键偶极矩和分子偶极矩有贡献。每一孤对电子能提供一个偶极，而提供孤对电子的原子核的正电荷可平衡孤对电子的负电荷。图 2-22 给出了含有孤对电子的四种分子及其较大的偶极矩。注意孤对电子是如何增加其偶极矩的，尤其是 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键。也要注意静电位能图中孤对电子处为富电子区域（高负位能，区域 1）。

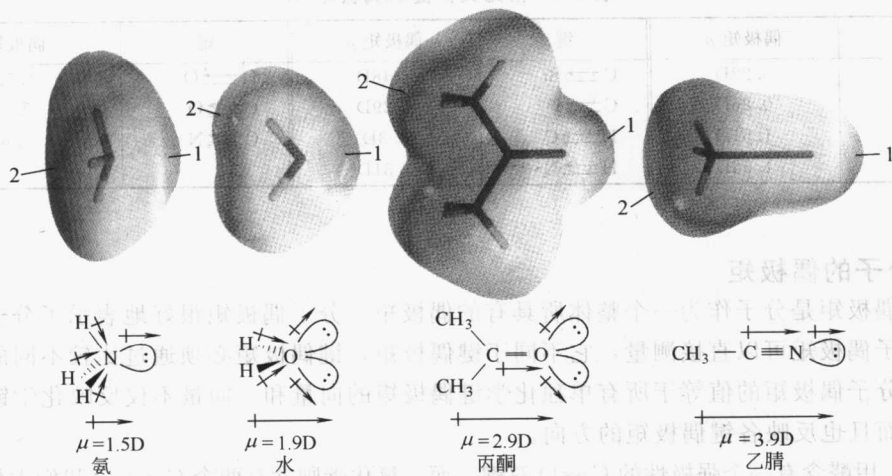


图 2-22 孤对电子对分子的偶极矩影响大

[思考题 2-13] N—F 键比 N—H 键的极性强，但 NF_3 的偶极矩比 NH_3 的偶极矩小。解释该现象。



[思考题 2-14] 对下列各化合物，

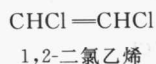
(1) 写出其结构。

(2) 说明键偶极矩（以及那些未成键电子对）是如何影响分子偶极矩的。

(3) 预测各化合物偶极矩是大 ($>1\text{D}$)、小或为零。

- (a) CH_2Cl_2 (b) CH_3F (c) CF_4 (d) CH_3OH (e) O_3
 (f) HCN (g) CH_3CHO (h) $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$ (i) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (j) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$
 (k) BF_3 (l) BeCl_2 (m) NH_4^+

[思考题 2-15] 1,2-二氯乙烯有两种异构体。一种异构体的偶极矩是 2.4D ，另一种的偶极矩为 0。写出这两种异构体的结构并解释为何其中一种异构体的偶极矩为 0。



2-10 分子间的引力和斥力

当两个分子相互接近时，它们会相互吸引或排斥。这种相互作用可以用原子（如惰性气

体)或简单分子如 H_2 和 Cl_2 来简单说明。一般地,只有当它们相互靠近到彼此的半径范围内才会产生吸引力。此时,小的吸引力会迅速转变为很大的斥力,它们会彼此推开对方。对复杂的有机物来说,这些引力和斥力很难预测。但是,我们仍然能够描述这些作用力的性质,并说明这些作用力是如何影响有机物的物理性质的。

分子间引力在固体和液体中是非常重要的。在这些“密集”相中,分子是紧密排列在一起的。有机物的熔点、沸点及溶解性等反映出这些作用力的影响。使分子结合成固体和液体的吸引力主要有三种:极性分子的偶极-偶极作用、存在于所有分子中的 London 作用以及含有一OH 和一NH 化合物之间形成的氢键。

2-10A 偶极-偶极作用

大多数分子具有永久偶极矩,这是由键偶极矩引起的。每个分子的偶极矩都有一个正极端和一个负极端。当两个负极端或两个正极端互相接近时,它们互相排斥。此时,分子会翻转并形成正极对负极的稳定取向排列。所以,偶极-偶极作用一般是由极性分子的正极端和负极端的相互吸引产生的一种分子间吸引力。图 2-23 以氯甲烷为例,给出了分子相互吸引和排斥的排列方式。

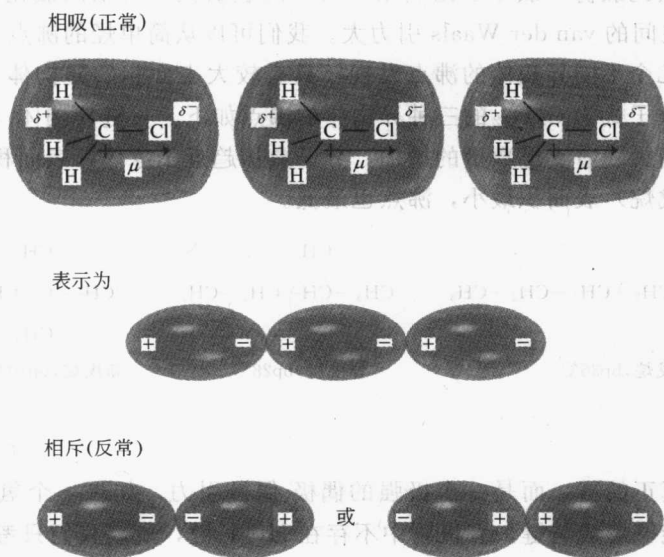


图 2-23 偶极-偶极作用来自于两个极性分子的相互接近;如果正极端和负极端接近,作用力是相吸的,如果两个正极端或两个负极端接近,作用力是相斥的;在固体和液体中,分子大部分以正极端对负极端排列在一起,故作用力是相吸的

极性分子大部分以正极对负极这种低能量方式排列,其净作用力是吸引力。对强极性化合物来说,当液体汽化时,必须克服这种吸引力,故其蒸发热和沸点都很高。

2-10B London 色散力

四氯化碳 (CCl_4) 的偶极矩为零,但是其沸点却比氯仿 ($\mu=1.0\text{D}$) 高。很明显,四氯化碳分子之间一定还存在着某种非偶极-偶极作用力。

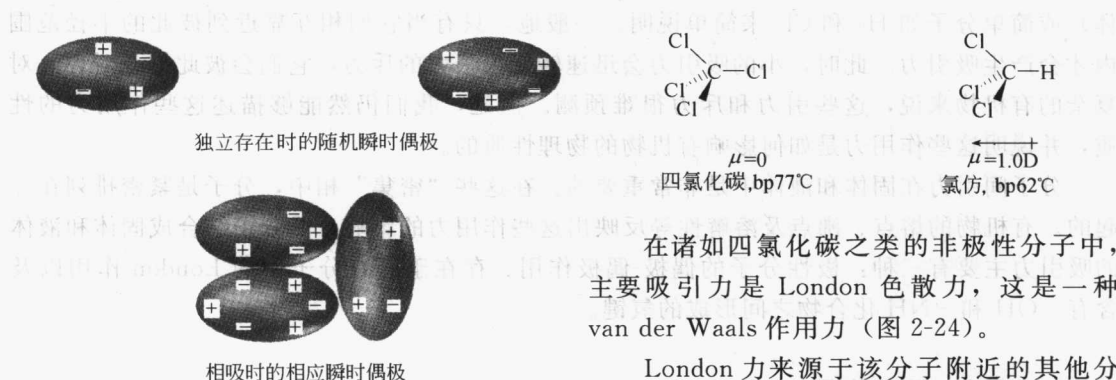
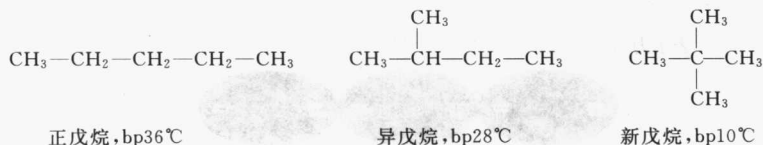


图 2-24 London 色散力来自于瞬间偶极的吸引力

在诸如四氯化碳之类的非极性分子中, 主要吸引力是 London 色散力, 这是一种 van der Waals 作用力 (图 2-24)。

London 力来源于该分子附近的其他分子诱导所致的瞬间偶极矩。尽管四氯化碳没有永久偶极矩, 但电子也不总是均匀分布的。当一个分子接近一个电子分布略微偏移的另一个分子时, 就会产生一个小的瞬间偶极矩。这时, 接近该分子的电子会稍微偏移, 产生偶极-偶极吸引力。

这种瞬间偶极只能持续几分之一秒, 而且处于不断的变化中, 然而它们总是相对应的, 故净作用力是吸引力。这种吸引力取决于两个分子的接触面, 所以它粗略地与分子的表面区域成比例。四氯化碳比氯仿 (氯原子比氢原子大) 的表面大, 所以四氯化碳之间的 van der Waals 引力比氯仿之间的 van der Waals 引力大。我们可以从简单烃的沸点上看出 London 力的作用效果。比较几个不同异构体的沸点发现, 具有较大表面积 of 异构体 (London 引力的能量高) 沸点高。分子式为 C_5H_{12} 的三种异构体的沸点如下。长链异构体 (正戊烷) 的表面积最大, 沸点也最高。随着支链数量的增加, 分子愈加趋近于球体, 表面积降低。支化程度最高的异构体 (新戊烷) 表面积最小, 沸点也最低。



2-10C 氢键

氢键不是一个真正的键, 而是一个极强的偶极-偶极引力。如果一个氢原子与氧、氮或氟成键, 则该氢就能够形成氢键。有机物中不存在 H—F 键, 所以我们只考虑 N—H 和 O—H 形成的氢键 (图 2-25)。

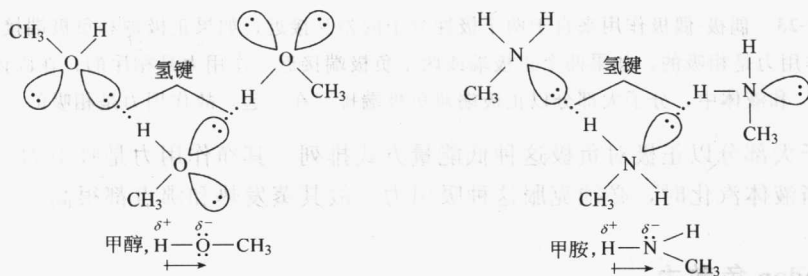


图 2-25 氢键是一种 O—H 或 N—H 上的亲电性氢原子和一对未成键电子之间的分子间强作用力

O—H 和 N—H 是强极性键，氢原子带有部分正电荷。亲电性的氢对未成键电子有着强烈的诱导作用，它可以同氧原子或氮原子上的非成键电子形成分子间的连接。

虽然氢键是一种分子间的强作用力，但是比普通的 C—H、N—H 或 O—H 共价键的作用力弱得多。

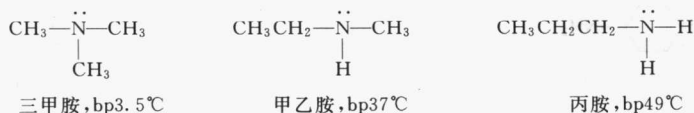
打开一个氢键所需要的能量约 5kcal/mol (20kJ/mol)，而打开一个 C—H、N—H 或 O—H 键需要的能量约 100kcal/mol (约 400kJ/mol)。

氢键对有机物的物理性质有很大的影响，如分子式为 C_2H_6O 的两种异构体乙醇（乙二醇）和甲醚的沸点分别为 78°C 和 -25°C 。



这两种异构体大小相同，分子量相同。然而，醇类如乙醇中含有 O—H 键，可形成大量的氢键。甲醚没有 O—H 键，所以它不能形成氢键。由于这种氢键的存在，乙醇的沸点比甲醚高 100°C 。

N—H 氢键对沸点的影响可以从分子式为 C_3H_9N 的同分异构体中体现出来。三甲胺没有 N—H 上的氢，所以它不含有氢键，甲乙胺有一个 N—H 键，结果其氢键的存在使得它的沸点比三甲胺的沸点升高了 34°C 。丙胺含有两个 N—H 键，它能形成更多的氢键，在这三种异构体中沸点最高。



乙醇比胺形成的氢键强，很可能是因为氧比氮原子有更多的负电荷。这样 O—H 键的极性比 N—H 键的极性强。这种影响可以从上面的沸点中体现出来，乙醇的沸点比甲醚的沸点高 100°C ，相对来说，甲乙胺的沸点只比三甲胺沸点高 34°C 。

[思考题 2-16] 画出下列两组化合物之间形成的氢键。

(a) 两分子的乙醇

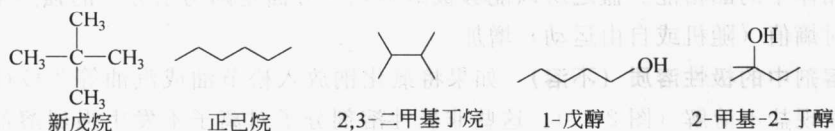
(b) 两分子的丙胺

氢键对许多生物分子的完整结构来说是必不可少的。例如，DNA 的双螺旋结构部分是由碱基对之间的氢键保持的，如腺嘌呤和胸腺嘌呤、鸟嘌呤和胞嘧啶等。图 23-25 给出了这些碱基对。

解题提示 预测物质的沸点相对大小时，应从如下几点考虑其差别：

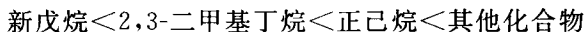
1. 氢键；
2. 相对分子质量和表面积；
3. 偶极矩。

[题解 2-10] 比较下列化合物的沸点大小。并解释原因。

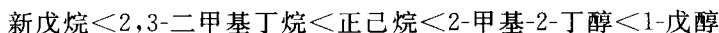


解 预测相对沸点大小,应考虑如下几点差异:(1)氢键;(2)相对分子质量和表面积;(3)偶极矩。除新戊烷外,这些化合物的相对分子质量相同。新戊烷最轻,其紧密的球形结构减小了 van der Waals 吸引力,故新戊烷的沸点最低。

正己烷和 2,3-二甲基丁烷都没有氢键,所以它们的沸点略高。因为 2,3-二甲基丁烷的支链化(表面积较小)程度较正己烷高,2,3-二甲基丁烷的沸点比正己烷低,所以沸点相对大小顺序为:



剩下的两个化合物都有氢键,1-戊醇中产生 van der Waals 作用力的比表面大。所以,1-戊醇的沸点最高,故预测其沸点顺序如下:



10℃

58℃

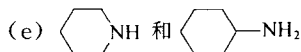
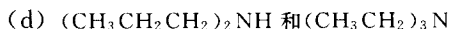
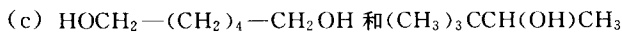
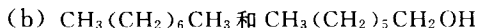
69℃

102℃

138℃

这里同时给出了各自的真实沸点以表示我们的预测是正确的。

[思考题 2-17] 预测下列每对化合物中哪个沸点较高,并说明理由。



2-11 极性对溶解度的影响

除了影响沸点和熔点外,分子间作用力还决定着有机化合物的溶解性。一般的规则是“相似相溶”。即极性物质溶解于极性溶剂,非极性物质溶于非极性溶剂。我们先讨论这些规则成立的理由,然后在后边的章节中应用这个规则讨论有机溶剂的性质。

我们考虑四种不同的情况:(1)极性溶质与极性溶剂;(2)极性溶质与非极性溶剂;(3)非极性溶质与非极性溶剂;(4)非极性溶质和极性溶剂。以氯化钠和水分别作为极性溶质和极性溶剂,以石蜡和汽油作为非极性溶质和溶剂。

极性溶剂中的极性溶质(溶解) 考虑氯化钠在水中的溶解情况,很明显,电荷相反的离子相互分开,分开这些离子需要大量的能量。极性溶剂(比如水)能够把这些离子分开,因为它可以把离子溶剂化(图 2-26)。当以水作溶剂时,溶解过程叫水合。当盐溶解时,水分子将离子包围,用水分子偶极矩的适宜的一端接近离子。水分子中的氧原子接近正离子(钠离子)而水分子中的氢原子则接近负离子(氯离子)。

因为水分子是强极性的,当钠离子和氯离子被溶剂化时,会释放出大量的能量。这个能量足以克服晶体中的晶格能。盐之所以能够被溶解,一方面是因为水分子的强烈溶剂化,一方面是溶解时熵值(随机或自由运动)增加。

非极性溶剂中的极性溶质(不溶) 如果将氯化钠放入松节油或汽油等非极性溶剂中进行搅拌,会发现盐不溶解(图 2-27)。这些非极性溶剂分子对离子不发生强烈溶剂化,它们

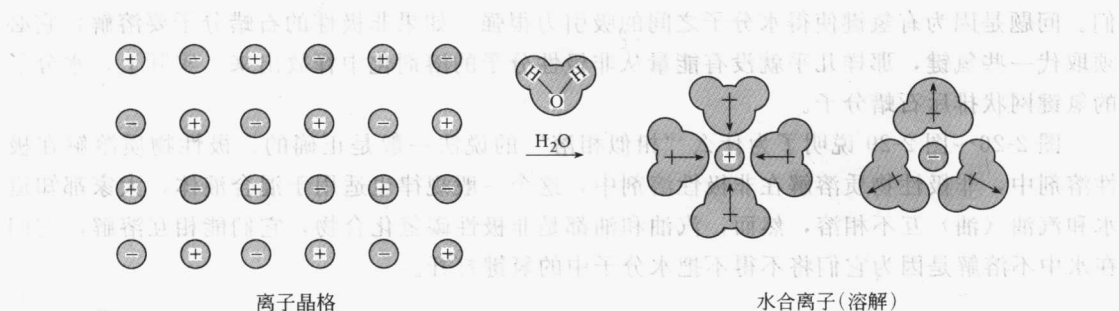


图 2-26 水分子对氯离子和钠离子的水合作用克服了氯化钠的晶格能；盐被溶解

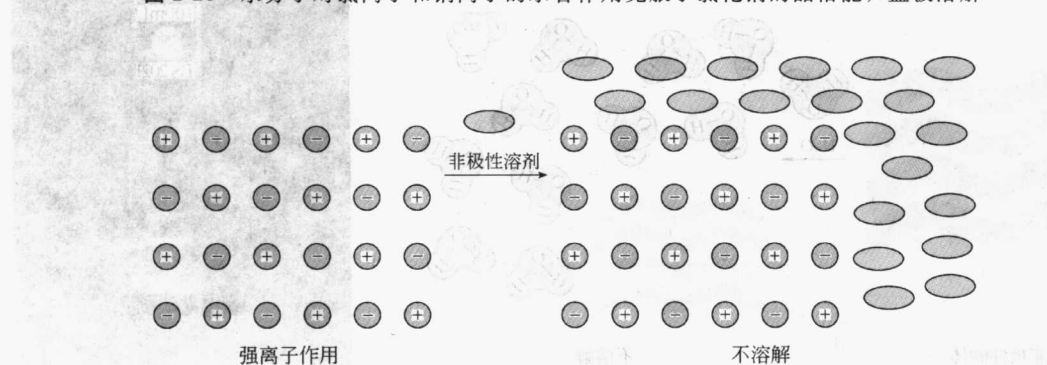


图 2-27 极性化合物分子间的吸引力大于极性分子和非极性溶剂分子之间的吸引力；所以，极性分子不溶于非极性溶剂

不能克服盐晶体中巨大的晶格能。在这种情况下，固体中离子的相互吸引力远远大于溶剂对它们的吸引力。

非极性溶剂中的非极性溶质（溶解） 石蜡溶于汽油中。石蜡和汽油都是非极性烃的混合物（图 2-28）。非极性物质（蜡）的分子间吸引力较弱，其 van der Waals 引力很容易被分子与溶剂之间的 van der Waals 吸引力所抵消。尽管非极性溶质溶于非极性溶剂中时能量变化很小，但熵值却大大增加了。

极性溶剂中的非极性溶质（不溶） 有点常识的人都知道，非极性固体如石蜡在极性溶剂如水中是不溶解的。为什么呢？非极性分子相互间的吸引力很弱，很小的能量就能分开它

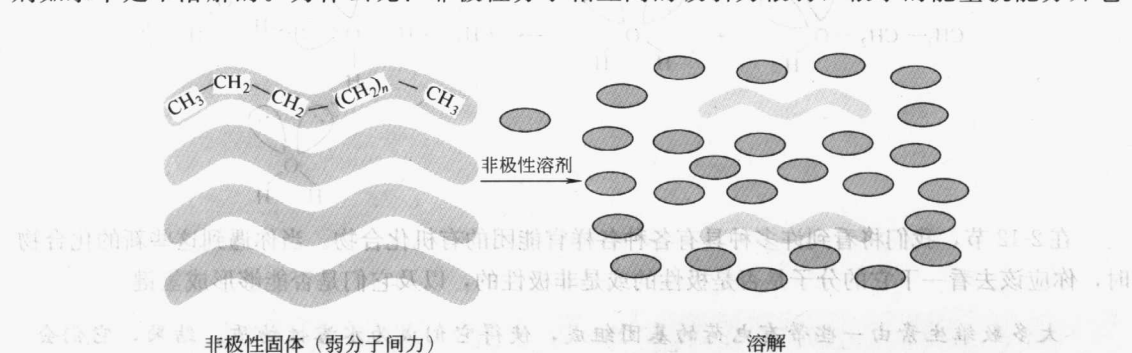


图 2-28 非极性分子之间的弱引力被非极性分子与非极性溶剂分子之间的弱引力所克服，非极性物质被溶解

们。问题是因为有氢键使得水分子之间的吸引力很强。如果非极性的石蜡分子要溶解，它必须取代一些氢键，那样几乎就没有能量从非极性分子的溶剂化中释放出来。实际上，水分子的氢键网状排斥石蜡分子。

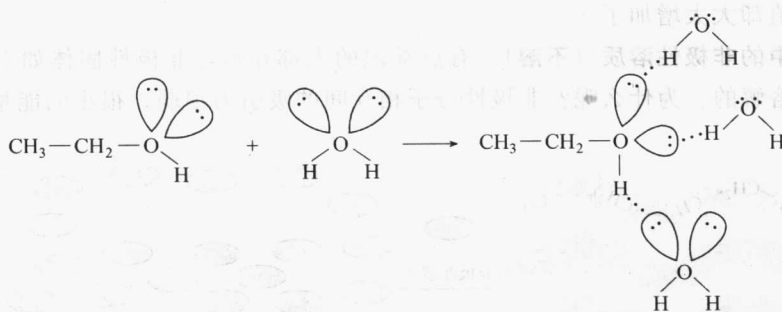
图 2-26~图 2-29 说明了为什么“相似相溶”的说法一般是正确的。极性物质溶解在极性溶剂中，非极性物质溶解在非极性溶剂中，这个一般规律也适用于混合液体，大家都知道水和汽油（油）互不相溶，然而，汽油和油都是非极性碳氢化合物，它们能相互溶解，它们在水中不溶解是因为它们将不得不把水分子中的氢键打开。



图 2-29 非极性分子要溶于水，则需要打开水分子之间的氢键，因此非极性物质不溶于水

汽油和水不相溶，因为非极性的油分子不能消除水分子间的强大吸引力

乙醇是极性分子，能与水混合；也就是说，它能与水以任意比例互溶。乙醇有一个 O—H 基，可与水形成氢键。当乙醇在水中溶解时，能够在乙醇-水之间形成新的氢键取代原来的水-水之间的氢键。



在 2-12 节，我们将看到许多种具有各种各样官能团的有机化合物。当你遇到这些新的化合物时，你应该去看一下它的分子是否是极性的或是非极性的，以及它们是否能够形成氢键。

大多数维生素由一些带有电荷的基团组成，使得它们成为水溶性物质。结果，它们会被迅速消除而且一般没有毒性。而维生素 A 和维生素 D 是非极性的，它们储存在体内同样是非极性的脂肪里，所以，这两种维生素如果是大剂量存在的话，就会有毒性。

[思考题 2-18] 标出下列各组中易溶于水的物质。

- (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 或 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ 或 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
 (c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 或 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (d) 丙酮或环己酮

2-12 烃

在下面的章节中，我们将学习不同类型的有机物。这些各种类型的化合物在此做一简单描述，以便将来能够辨认出这些化合物。为了简单明了，我们把有机物分成三类：(1) 烃；(2) 含氧化合物；(3) 含氮化合物。

烃是完全由碳和氢组成的化合物。主要的烃类化合物有烷烃、烯烃、炔烃和芳香烃。

2-12A 烷烃

烷烃是只含单键的烃。烷烃(alkane)的命名一般以“ane”为后缀，命名的第一部分表示出碳原子的数目。表 2-2 给出了命名中相应碳原子的数目对应的前缀。

表 2-2 碳的数目和相应的前缀

烷 的 名 称	碳 的 数 目	烷 的 名 称	碳 的 数 目
甲烷(methane)	1	己烷(hexane)	6
乙烷(ethane)	2	庚烷(heptane)	7
丙烷(propane)	3	辛烷(octane)	8
丁烷(butane)	4	壬烷(nonane)	9
戊烷(pentane)	5	癸烷(decane)	10

环烷烃是一类形成环状形式的特殊烷烃。图 2-30 给出了一些环烷烃的例子。

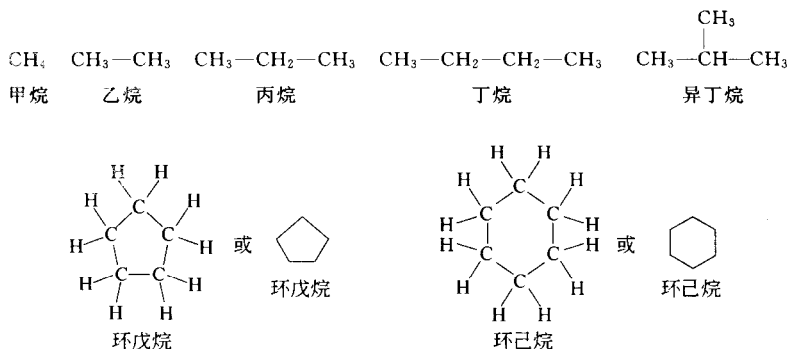


图 2-30 环烷烃是一类环状的烷烃

烷烃是燃料(天然气和液化石油气)、汽油、发动机油和燃料油、石蜡等的主要成分，除了燃烧外，烷烃很少能发生反应。事实上，当一个分子既含有一个烷烃部分又含有一个非烷烃部分时，我们经常忽略烷烃部分的存在，因为它是相对不活泼的。

烷烃很少发生反应，因为它们没有官能团，官能团通常是发生反应的地方。官能团如双键、羟基或卤原子是发生反应的部位。大多数有机化合物是以它们所含的官能团为特征并进行分类的。

一个带官能团的分子也许就相当于一个连有烷基的官能团。烷基是烷烃分子去掉一个氢原子剩余的部分，它可以和官能团连接成键。图 2-31 以取代环烷烃为例，表示了一个烷基是怎样被命名的。

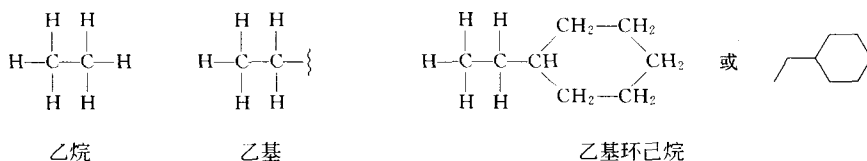
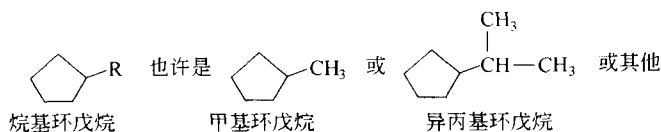


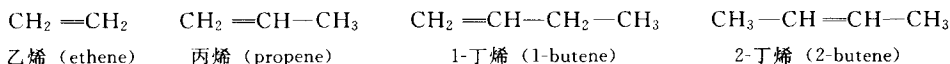
图 2-31 烷基 (alkyl) 的名称衍生自烷烃的命名，其后缀为 yl

我们经常关注的只是分子中最重要部分的结构。在这些例子中，我们经常用符号“R”表示取代基。R 是简单的烷基，我们假定 R 的确切性质是不重要的。

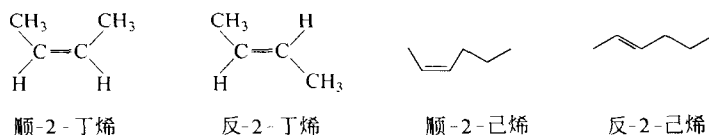


2-12B 烯烃

烯烃是含有碳-碳双键的烃，碳-碳双键是烯烃中活性最高的部分，所以我们说碳-碳双键是烯烃的官能团，烯烃 (alkene) 的命名以烯 (-ene) 为后缀，如下面的例子。



碳-碳双键不能旋转，许多烯烃表现出几何 (顺, 反) 异构现象 (2-7B 节、2-8B 节)，下面是一些简单烯烃的顺反异构体。

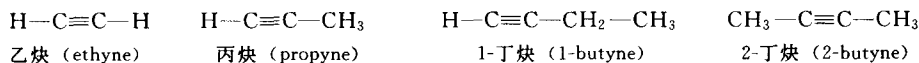


环烯烃也很普遍。环烯烃一般是顺式的，除非环非常大，命名环烯烃时，顺式二字被省略。在大环中如果出现反式双键，则以反式表示。



2-12C 炔烃

炔烃是含有碳-碳叁键并以此为官能团的烃。炔烃 (alkyne) 的命名一般以炔 (yne) 为后缀，尽管有些普通命名例如乙炔 (acetylene) 不符合这个规则。叁键是线性的，所以炔烃不可能有几何 (顺, 反) 异构体。

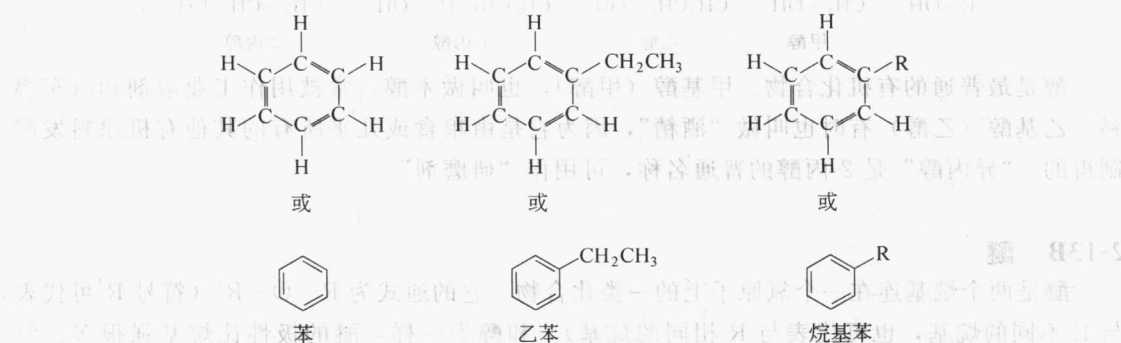


乙炔中，四个原子一定在一条直线上。处在同一条直线上的四个原子不易弯曲成一个

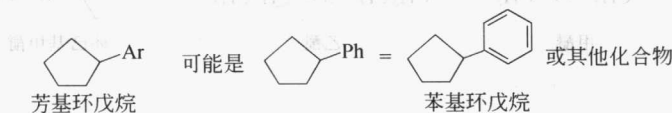
环, 故环炔烃很少见。环炔烃只有在环很大时才稳定。

2-12D 芳香烃

下列化合物看起来很像环烯烃, 但是它们的性质和简单的环烯烃不同。这些芳香烃(也叫芳烃)是苯的衍生物, 苯用含有三个双键的六元环来表示。这种键结构是非常稳定的, 其理由见第16章。



正如一般的烷基取代基用 R 表示一样, 芳基取代基一般用 Ar 表示。当苯环作为取代基时, 通常称之为苯基, 简写为 Ph。



有时, 含有甲基或乙基时会有很大不同。例如, 苯是有毒的, 可引起白血病。而甲苯(和乙苯)毒性则非常小, 因为酶可以氧化甲基。

【思考题 2-19】 把下列烃进行分类, 并写出它们的 Lewis 结构式。一个化合物可能属于下列多种类别。

烷烃 环烷烃 烯烃 环烯烃 芳香烃 炔烃 环炔烃

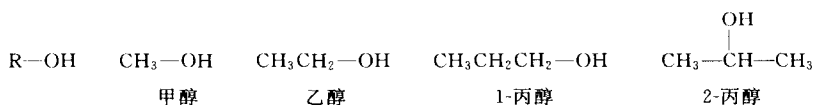
- (a) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ (b) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ (c) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
 (d) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ (e) (f)
 (g) (h) (i)

2-13 含氧有机化合物

许多有机化合物含有与烷基成键的氧原子。含氧有机化合物的主要类型是醇、醚、酮、醛、酸和羧酸衍生物等。

2-13A 醇类

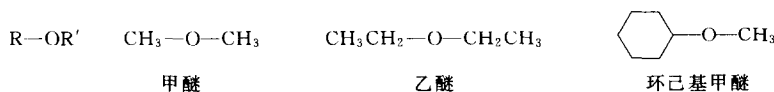
醇是以羟基（—OH）作为其官能团的一类有机化合物。其通式为 $R-OH$ 。醇是很强的极性有机物，因为羟基有很强的极性且能形成氢键。一些简单的醇像乙醇、甲醇都是易溶（任意比）于水的。醇的命名大多数以“-ol”结尾，它来源于词语“alcohol”，如下是一些常见的醇。



醇是最普通的有机化合物。甲基醇（甲醇），也叫做木醇，常被用作工业溶剂和汽车燃料。乙基醇（乙醇）有时也叫做“酒精”，因为它是由粮食或几乎所有的其他有机原料发酵制得的。“异丙醇”是 2-丙醇的普通名称，可用作“研磨剂”。

2-13B 醚

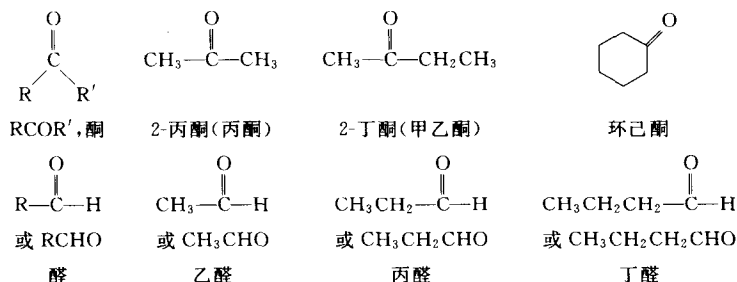
醚是两个烷基连在一个氧原子上的一类化合物。它的通式为 $R-O-R'$ （符号 R' 可代表与 R 不同的烷基，也可代表与 R 相同的烷基）。和醇类一样，醚的极性比烷基强很多。但是，醚不含羟基氢，所以它们自身无法形成氢键。醚类经常以烷基的名称加上“醚”字来命名。二乙基醚是常见的醚，常在寒冷的天气里用来发动机器，也曾用作外科麻醉剂。



2-13C 醛与酮

羰基 $C=O$ 是醛和酮的官能团。羰基上连接两个烷基的是酮，羰基上连接一个烷基和一个氢原子的是醛。酮的命名一般以-one 为后缀，而醛则以-al 或-aldehyde 为后缀。

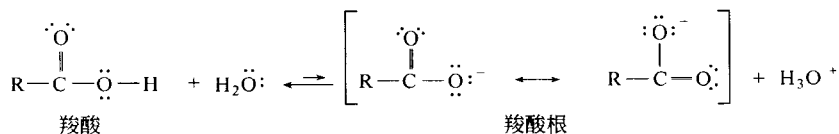
羰基是一个强极性的基团，所以大部分醛酮都稍微溶于水，但丙酮和乙醛是和水能互溶的。丙酮常用作指甲油的去除剂，它是一种常用的低毒性溶剂。



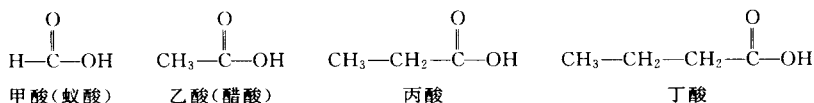
2-13D 羧酸

羧酸是以其所含的羧基—COOH 为官能团的化合物。羧酸的通式为 $R-COOH$ （或 RCO_2H ）。羧基是一个羰基和一个羟基的组合体，但这种组合不同于酮和醇性质的组合。由于去质子化形成羧酸阴离子的稳定共振体，使得羧酸具有酸性（ pK_a 约为 5）。下列反应表示的是羧酸的电离作用。

羧酸的系统命名用-oic acid 为后缀，但其历史沿用名称也很常用。蚁酸最初是从蚂蚁体

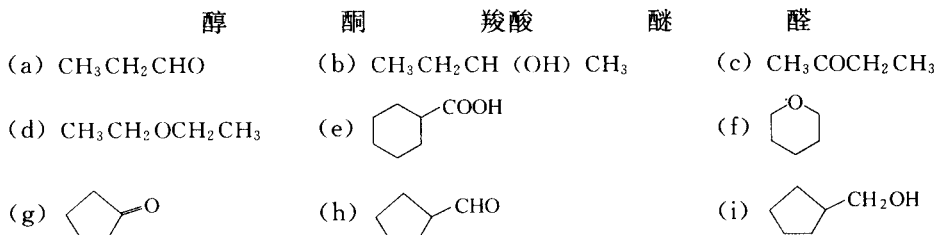


内分离得到的。因醋酸最初发现于醋中，便用其拉丁词“醋”(acetum)来命名。丙酸具有强烈的干奶酪的刺激气味。丁酸具有腐败奶油的辛辣气味。



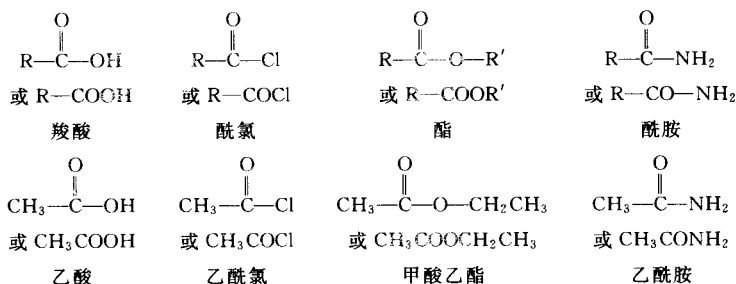
和酮、醛及醇一样，羧酸也具有强的极性，相对易溶于水。事实上，上述四种羧酸均能与水(以任意比例)互溶。

【思考题 2-20】 给出下列化合物的 Lewis 结构式，并将其进行分类。可能的类型如下。



2-13E 羧酸衍生物

羧酸可衍生出几种相应的官能团。每种官能团都含有一个羰基和与之相连的氧原子或吸电子原子。这些官能团是酰氯、酯和酰胺。所有这些基团均可在酸性或碱性条件下水解重新转化成羧酸。

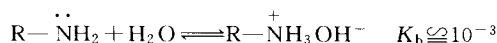


2-14 含氮有机化合物

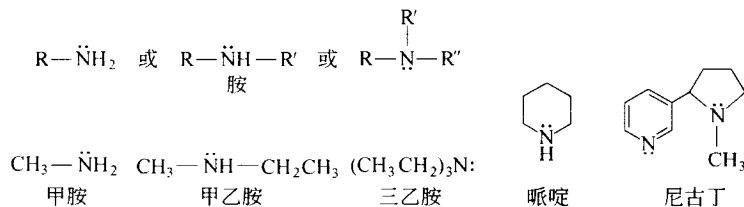
在有机化合物的官能团中，氮是另一种常见的元素。最常见的“含氮”有机化合物是胺、酰胺和腈。

2-14A 胺

胺是氨的烷基取代物。与氨一样，胺是碱性的。

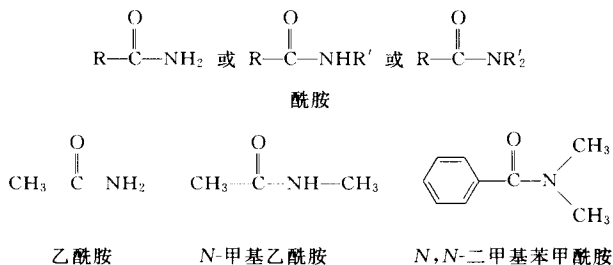


由于具有碱性(碱性),天然的胺一般叫做生物碱。简单胺的命名是在和氮相连的烷基的名称后加上“胺”(amine)字。一些简单胺的结构如下,同时也给出了尼古丁的结构,这是发现于烟叶中的一种有毒生物碱。



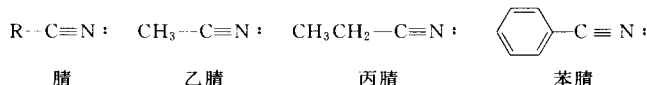
2-14B 酰胺

酰胺是由酸与氨或胺形成的一种羧酸衍生物。蛋白质即是一种长链的复杂酰胺。





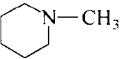
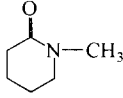
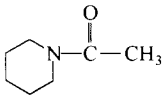
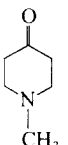

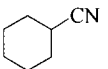
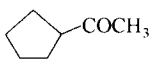
2-14C 腈

腈是含有氰基 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的化合物。氰基在2-6节中曾作为 sp 杂化的例子做过介绍。

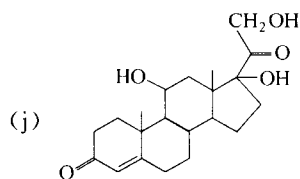
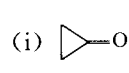
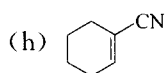
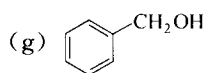
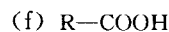
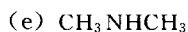
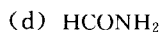
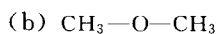
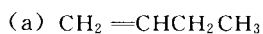


所有这几类化合物均在“常见有机物和官能团”的表中进行了总结,为便于参考,该表列于本书的封二。

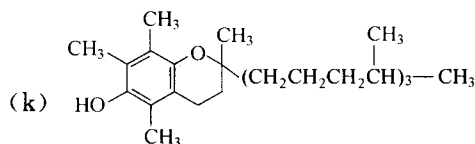
[思考题 2-21] 写出下列化合物的 Lewis 结构式并将其进行分类。

- (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONHCH}_3$ (b) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$ (c) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOCH}_3$
 (d) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{CCH}_2\text{COCl}$ (e) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ (f) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$
 (g) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (h)  (i) 
 (j)  (k)  (l) 
 (m)  (n)  (o)  (p) 

[思考题 2-22] 标出下列化合物的官能团。并说明该结构属于何种类型。



氢化可的松



维生素 E

第2章术语表

酰氯 羧基中的羟基被氯原子所取代的一种羧酸衍生物。



醇 含有羟基的化合物 $\text{R}-\text{OH}$ 。

醛 羰基上含有一个烷基和一个氢原子的化合物 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ 。

烷烃 只含有单键的烃。

烯烃 含有 $\text{C}=\text{C}$ 双键的烃。

炔烃 含有 $\text{C}\equiv\text{C}$ 叁键的烃。

烷基 只含有单键的烃基；烷烃去掉一个氢原子后剩下的部分，可用来和其他基团成键；用 R 表示。

酰胺 酸中的羟基被胺所取代形成的一种羧酸衍生物。



胺 氨的烷基取代类似物 $\text{R}-\text{NH}_2$ 、 R_2NH 或 R_3N 。

芳香烃（芳烃） 含有苯环的烃，苯环是一个含有三个双键的六元环。

键偶极矩 分子中各键的极性度量，定义为 $\mu = 4.8d\delta$ 。 μ 是以德拜 ($10^{-10}\text{esu}\cdot\text{\AA}$) 为单位的偶极矩； d 是以 \AA 为单位的键矩； δ 是各端的有效电荷，单位是电子电荷。

羰基 即 $\text{C}=\text{O}$ 基团，存在于酮或醛中。

羧基 即 $-\text{COOH}$ 基团，存在于羧酸中。

羧酸 含有羧基的化合物 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ 。

顺反异构体（几何异构体） 双键或环上基团的顺反排列不同导致的异构体（顺式异构体中相似的基团在同侧，而反式异构体中相似的基团在异侧）。

构造异构体 (结构异构体) 原子排列顺序不同的异构体; 它们的键的序列不同。

氰基 即 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 基团。存在于腈中。

偶极-偶极作用力 在极性分子中, 分子偶极矩的正极端和负极端相互吸引导致的一种分子间的吸引力。

偶极矩 见键偶极矩和分子偶极矩。

双键 两核之间含有四个电子的键。一对电子形成 σ 键, 另一对电子形成 π 键。

酯 羧基质子被烷基取代所形成的一种羧酸衍生物 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{OR}'$ 。

醚 一个氧原子上连有两个烷基的混合物 $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ 。

功能团 有机分子中非烷基的活性部分。

几何异构体 见顺反异构体。

杂化原子轨道 同一原子上的 s 轨道和 p 轨道组合形成的具有方向性的轨道。 sp 杂化形成两个轨道, sp^2 杂化形成三个轨道, sp^3 杂化形成四个轨道。

sp 杂化轨道 键角为 180° (直线形结构)。

sp^2 杂化轨道 键角为 120° (三角形结构)。

sp^3 杂化轨道 键角为 109.5° (四面体结构)。

烃 只有碳和氢组成的化合物。

环烷烃、环烯烃、环炔烃 具有环状结构的烷烃、烯烃、炔烃。

氢键 非成键电子和亲电性的 O—H 或 N—H 上的氢之间的一种极强的分子间吸引力。氢键的键能约为 5kcal/mol (21kJ/mol), 而 C—H 键的键能约为 100kcal/mol (约 400kJ/mol)。

羟基 即 —OH 基团。存在于醇中。

同分异构体 具有相同分子式的不同化合物。

立体异构体 仅仅在空间上原子的取向不同的异构体。

立体化学 研究立体异构体和结构的化学。

酮 羰基上连有两个烷基的化合物 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{R}'$ 。

原子轨道线性组合 波函数相加可形成新的轨道的波函数。新轨道的数目等于原来轨道的数目。

London 力 相邻分子间的诱导产生的瞬间诱导偶极矩所导致的分子间作用力。

分子偶极矩 分子内键偶极矩 (及非成键电子对) 的向量和, 是对分子极性的量度。

分子轨道 (MO) 不同原子间的原子轨道重叠形成的轨道。分子轨道既可以是成键轨道, 也可以是反键轨道, 然而在大多数稳定分子中只有成键轨道被填充。

成键分子轨道 是将大量的电子云密度集中在两个原子核的成键区域。成键分子轨道上的电子的能量低于原子轨道上电子的能量。

反键分子轨道 是大量电子云密度位于成键区域之外。反键分子轨道上的电子的能量高于原子轨道上电子的能量。

腈 含有氰基 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 的化合物。

节点 轨道中电子云密度为零的区域。

π 键 两个 p 轨道从侧面重叠形成的键。 π 键的电子云密度分成两瓣, 分别位于原子核

连线的上下两侧。

σ 键 电子云密度集中在两个原子核连线上的成键区域形成的键；一种轴对称键。单键一般是 σ 键。

结构异构体 (IUPAC 术语为构造异构体) 原子连接顺序不同的异构体，它们的键的顺序不同。

叁键 两个原子核间含有六个电子的键。一对电子形成 σ 键，另外两对电子形成两个互成直角的 π 键。

van der Waals 作用力 中性分子间的作用力，包括偶极-偶极作用力和 London 作用力。

London 作用力 相邻分子间的诱导作用产生的瞬间诱导偶极矩所导致的分子间作用力。

波函数 (ψ) 对轨道的数学描述。波函数的平方 (ψ^2) 与电子云密度成比例。

第2章基本解题技巧

1. 写出单键、双键和叁键的结构。
2. 预测分子中原子的杂化类型和几何形状。
3. 画出特定分子的正确的三位透视图。
4. 辨别结构异构体和立体异构体。
5. 判断分子的极性与非极性，预测哪种结构能形成氢键。
6. 根据分子的大小、极性和形成氢键的能力预测分子的沸点和溶解度。
7. 判断烃的类型，写出如前例子中所示的结构式。
8. 判断含氧或含氮化合物的类型，写出如前例子中所示的结构式。

思考题

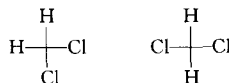
2-23 给出下列术语的定义并举例。

- | | | | |
|--------------|----------------|------------|----------------|
| (a) 成键 MO | (b) 反键 MO | (c) 杂化原子轨道 | (d) σ 键 |
| (e) π 键 | (f) 双键 | (g) 叁键 | (h) 构造异构体 |
| (i) 顺反异构体 | (j) 立体异构体 | (k) 键偶极矩 | (l) 分子偶极矩 |
| (m) 偶极-偶极作用力 | (n) London 作用力 | (o) 氢键 | (p) 互溶液体 |
| (q) 烃 | (r) 烷基 | (s) 功能团 | |

2-24 给出下列有机物的定义，并各举一例。

- | | | | | | | |
|---------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|
| (a) 烷烃 | (b) 烯烃 | (c) 炔烃 | (d) 醇 | (e) 醚 | (f) 酮 | (g) 醛 |
| (h) 芳香烃 | (i) 羧酸 | (j) 酯 | (k) 胺 | (l) 酰胺 | (m) 腈 | |

2-25 如果 CH_2Cl_2 中的碳是平面结构，则有两个立体异构体。实际上 CH_2Cl_2 是四面体结构。给出该分子的模型，并判断 CH_2Cl_2 是否有异构体。



2-26 环丙烷 (C_3H_6 ，三元环) 比大多数其他环烷烃的活性高。

- (a) 写出环丙烷的 Lewis 结构式。
- (b) 比较环丙烷中碳原子的键角和非环烷烃 (无环烷烃) 碳的键角。
- (c) 解释环丙烷活性高的原因。

2-27 对于下列各化合物，

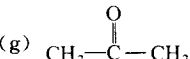
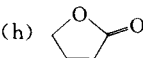
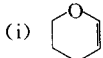
- (1) 写出除氢外的所有原子的杂化类型和近似键角。

(2) 画出包括孤对电子在内的三维透视图。

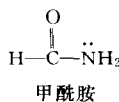
- (a) H_3O^+ (b) OH^- (c) NH_2NH_2 (d) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (e) $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$
 (f) CH_3COOH (g) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}$ (h) CH_3OH (i) CH_2O

2-28 对于下列各化合物，

- (1) 写出 Lewis 结构式。
 (2) 指出每一个键的类型和重叠方式。
 (3) 给出除氢外的其他原子的近似键角。

- (a) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (c) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_3$
 (d) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (e) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ (f) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CN}$
 (g)  (h)  (i) 

2-29 大多数胺中的氮原子为 sp^3 杂化，且为锥形结构，键角接近 109° 。在甲酰胺分子中，氮原子是平面结构，键角接近 120° 。解释这种出乎意料的结果（提示：考虑其共振体结构和成键的重叠方式）。



2-30 预测下列各离子中碳原子和氮原子的杂化类型和几何构型。

- (a) $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2^-$ (b) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2^+$

2-31 画出下列化合物中 π 键的轨道图形。

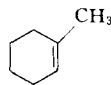
- (a) CH_3COCH_3 (b) HCN (c) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$
 (d) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHO}$

2-32 (a) 写出反- $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 的结构，并正确表示双键的几何形状。

(b) 标出化合物中这六个共平面的原子。

(c) 写出顺式异构体的结构，标出共平面的原子，共平面原子仍是六个吗？

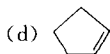
(d) 标出下列结构中的共平面原子。



2-33 在 2-戊炔中有四个原子在一条直线上。用虚线和楔形线画出该分子的三维透视图，标出在一条直线上的四个原子。

2-34 下列各化合物中哪种有顺反异构体？如果有，写出其顺式和反式异构体的结构。

- (a) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (b) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (c) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$

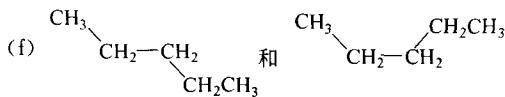
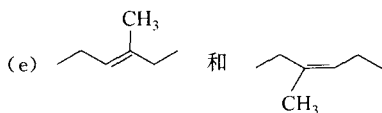
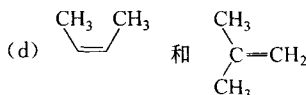
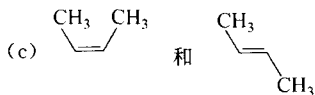


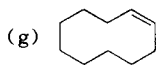
- (e) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$

2-35 指出下列各组化合物的对应关系。可能的对应关系为：相同化合物，顺反异构体，构造异构体（结构异构体），非同分异构体（分子式不同）。

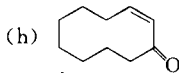
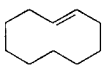
- (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$

- (b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 和 $\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}_3$

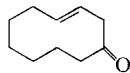




和



和



2-36 二氧化硫的偶极矩是 1.6D。然而，尽管 C—O 键的极性大于 S—O 键的极性，但二氧化碳的偶极矩却为零。解释这个现象。

2-37 对于下列各化合物，

(1) 写出 Lewis 结构式。

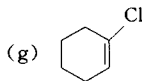
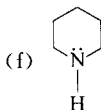
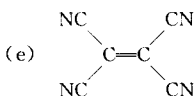
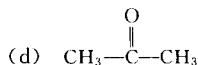
(2) 说明键偶极矩（和所有的非成键电子对）是如何影响分子偶极矩的。

(3) 预测分子的偶极矩是大（>1D）、小，还是等于零。

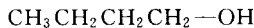
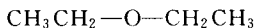
(a) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_3$

(b) CH_3-CN

(c) CBr_4



2-38 乙醚和 1-丁醇是异构体，它们在水中的溶解性相似，然而沸点却相差很大。解释为什么这两种化合物溶解性相似，但沸点却如此不同。



乙醚, bp35°C

1-丁醇, bp118°C

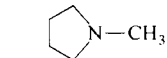
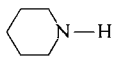
100mL 水可溶解 8.4mL

100mL 水可溶解 9.1mL

2-39 *N*-甲基吡咯烷的沸点为 81°C，哌啶的沸点为 106°C。

(a) 解释这两种异构体的沸点相差如此大（25°C）的原因。

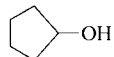
(b) 四氢吡喃的沸点为 88°C，而环戊醇的沸点为 141°C。这两种异构体的沸点相差 53°C。解释为什么这两种异构体的沸点差比两个胺的异构体沸点差还要大。

*N*-甲基吡咯烷, bp81°C

哌啶, bp106°C



四氢吡喃, bp88°C



环戊醇, bp141°C

2-40 下列各纯净化合物中，哪些能够形成氢键？哪些能够与水形成氢键？

(a) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$

(b) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$

(c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

(d) $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$

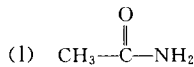
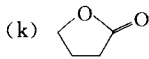
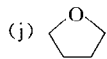
(e) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$

(f) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$

(g) CH_3COCH_3

(h) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

(i) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$



2-41 预测下列各对化合物中哪个沸点更高。并解释之。

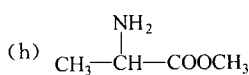
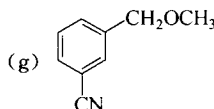
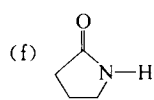
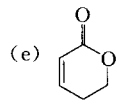
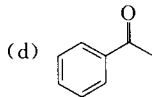
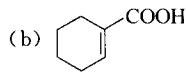
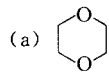
(a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 或 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

(b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

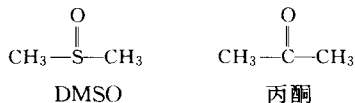
(c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$

(d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

2-42 标出下列各结构的官能团。并说明各结构属于类型的化合物。

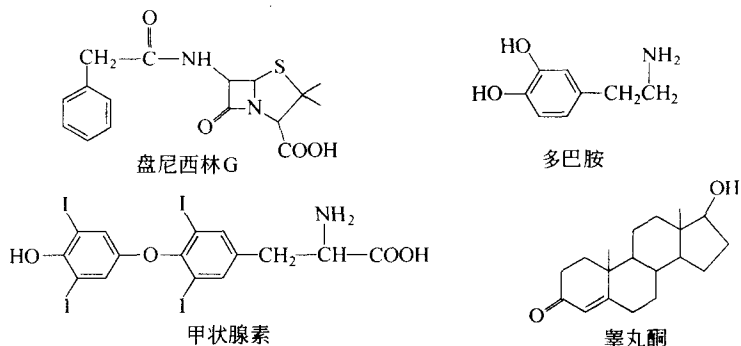


- 2-43 二甲基亚砜 (DMSO) 被作为赛马时摩擦伤口的消炎药。DMSO 和丙酮看似结构相似, 但丙酮中 $\text{C}=\text{O}$ 键的碳原子是平面结构, 而 DMSO 中 $\text{S}=\text{O}$ 键的硫原子是锥形结构。写出 DMSO 和丙酮的正确 Lewis 结构式, 并预测其杂化类型, 解释这些现象。



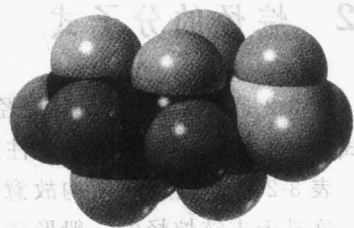
- 2-44 许多天然化合物中含有不止一个官能团。指出下列各化合物的官能团。

- (a) 盘尼西林 G 是一个天然的抗生素。
 (b) 多巴胺是一种神经传递素, 在帕金森氏症患者体内含量不足。
 (c) 甲状腺素是一种重要的甲状腺荷尔蒙。
 (d) 睾丸酮是一种男性荷尔蒙。



第 3 章

烷烃的结构与立体化学



在学习有机化学时，只要可能，我们就按照化合物的分类组织内容。同一类型化合物的性质和反应是相似的，正如它们的结构相似一样。当认识到化合物的结构特征决定它们的性质时，我们就可以预测类似的一些新化合物的性质和反应。这种组织方式可以将有机化学中对许多单独有机物的研究提炼为对几类有机物的研究。有机分子可根据它们的反应部分，即官能团来进行分类。我们曾在 2-12~2-14 节讨论了一些常见官能团的化合物。

烷烃是一种只含有单键的烃，烷烃是反应类型最少、活性最低的一类有机化合物，因为它们只含碳和氢，没有活性官能团。虽然烷烃可以在高温下发生裂解和燃烧之类的反应，但它们的反应活性比其他含有官能团的化合物要低得多。

3-1 烃的分类（复习）

我们可以根据烃中所含的化学键进行分类（2-12 节），见表 3-1。含有一个碳-碳双键的烃（如乙烯）叫烯烃，如果一个烃含有一个碳-碳叁键（如乙炔），则称之为炔烃。含有芳环（类似于苯）的烃叫芳香烃。

表 3-1 烃类概述

化合物类型	功 能 团	例 子
烷烃	无(无双、叁键)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 丙烷
烯烃	$\text{C}=\text{C}$ (双键)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ 丙烯
炔烃	$\text{C}\equiv\text{C}$ (叁键)	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ 丙炔
芳香烃	苯环 	 乙苯

如果一个烃既没有双键又没有叁键，我们就说它是饱和的，因为它含有数量最多的成键氢。烷烃的另一种描述方法是把它称为饱和烃。

3-2 烷烃的分子式

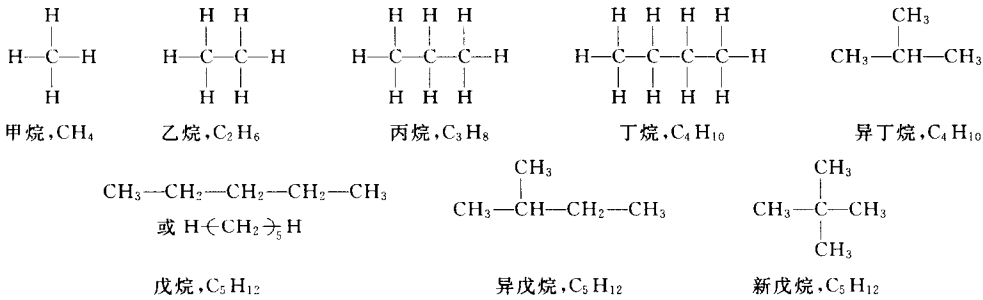
表 3-2 是前 20 个非支链烷烃的分子式和物理性质。这些化合物的异构体具有相同的分子式，尽管它们的结构不同。注意分子式中每增加一个碳，就会增加两个氢。

表 3-2 中，烷烃的结构故意写成—CH₂—（亚甲基）链的形式，两端各连接一个氢原子。这是无支链烷烃的一般形式。这些烷烃的区别仅仅在于链上亚甲基的数目不同。如果分子含有 n 个碳原子，那么一定含有 $(2n+2)$ 个氢原子。图 3-1 表示的是烷烃的结构例子，以及分子式 C_nH_{2n+2} 的推导过程。

表 3-2 非支链烷烃（叫做正烷烃）的分子式和物理性质

烷 烃	碳数目	结 构	分子式	沸点/℃	熔点/℃	密度 ^①
甲烷	1	H—CH ₂ —H	CH ₄	—164	—183	0.55
乙烷	2	H—(CH ₂) ₂ —H	C ₂ H ₆	—89	—183	0.51
丙烷	3	H—(CH ₂) ₃ —H	C ₃ H ₈	—42	—189	0.50
丁烷	4	H—(CH ₂) ₄ —H	C ₄ H ₁₀	0	—138	0.58
戊烷	5	H—(CH ₂) ₅ —H	C ₅ H ₁₂	36	—130	0.63
己烷	6	H—(CH ₂) ₆ —H	C ₆ H ₁₄	69	—95	0.66
庚烷	7	H—(CH ₂) ₇ —H	C ₇ H ₁₆	98	—91	0.68
辛烷	8	H—(CH ₂) ₈ —H	C ₈ H ₁₈	126	—57	0.70
壬烷	9	H—(CH ₂) ₉ —H	C ₉ H ₂₀	151	—51	0.72
癸烷	10	H—(CH ₂) ₁₀ —H	C ₁₀ H ₂₂	174	—30	0.73
十一烷	11	H—(CH ₂) ₁₁ —H	C ₁₁ H ₂₄	196	—26	0.74
十二烷	12	H—(CH ₂) ₁₂ —H	C ₁₂ H ₂₆	216	—10	0.75
十三烷	13	H—(CH ₂) ₁₃ —H	C ₁₃ H ₂₈	235	—5	0.76
十四烷	14	H—(CH ₂) ₁₄ —H	C ₁₄ H ₃₀	254	6	0.76
十五烷	15	H—(CH ₂) ₁₅ —H	C ₁₅ H ₃₂	271	10	0.77
十六烷	16	H—(CH ₂) ₁₆ —H	C ₁₆ H ₃₄	287	18	0.77
十七烷	17	H—(CH ₂) ₁₇ —H	C ₁₇ H ₃₆	303	23	0.76
十八烷	18	H—(CH ₂) ₁₈ —H	C ₁₈ H ₃₈	317	28	0.76
十九烷	19	H—(CH ₂) ₁₉ —H	C ₁₉ H ₄₀	330	32	0.78
二十烷	20	H—(CH ₂) ₂₀ —H	C ₂₀ H ₄₂	343	37	0.79
三十烷	30	H—(CH ₂) ₃₀ —H	C ₃₀ H ₆₂	>450	66	0.81

① 为 20℃ 时的密度，单位是 g/mL。但甲烷和乙烷除外，二者的密度是在其沸点时的密度。



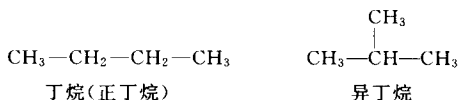
【思考题 3-1】 根据烷烃分子式的通式，(a) 推断 C_{25} 直链烷烃的分子式。(b) 推测 4,6-二乙基-12-(3,5-二甲基辛基)三十烷（包含 44 个碳原子烷烃）的分子式。

3-3 烷烃的命名

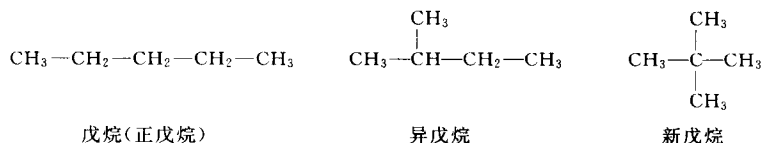
甲烷、乙烷、丙烷、丁烷均为历史沿用名称，从戊烷起，烷烃命名时用希腊词表明碳原子的数目，然后加上后缀-ane 以确认分子是烷烃。表 3-2 给出了原子数到 20 的烷烃的名字及物理性质。

3-3A 普通命名

如果所有的烷烃都是无支链（直链）结构，它们的命名会很简单。然而，大部分烷烃都有结构异构体，所以我们就需要一种方法来命名所有不同的异构体。例如，分子式 C_4H_{10} 有两种异构体，无支链的异构体简称为丁烷（或正丁烷，意为“正常”丁烷），有支链的异构体称为异丁烷，即“丁烷异构体”之意。



C_5H_{12} 的三种异构体称为戊烷（或正戊烷）、异戊烷和新戊烷。



戊烷、异戊烷、新戊烷是普通命名或称俗名，表明是来自于惯例的历史名称。然而，普通命名不便于描述那些有许多异构体的大而复杂的分子。并且异构体的数目随着碳原子数的增加而急剧增加。例如：己烷有 5 种结构异构体，辛烷有 18 种，到了癸烷有 75 种！我们需要一个系统命名法使我们不需要记忆数以百计的俗名就可以命名复杂的分子。

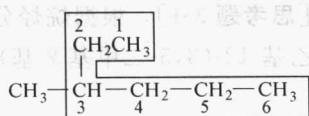
3-3B IUPAC 命名或系统命名

1892 年，来自世界各地的化学专家们共同制定了一套化合物的命名规则。这套规则使用简单，便于记忆掌握，并能够方便地命名最复杂的有机化合物。这也是称之为国际纯粹和应用化学联合会（简称 IUPAC）的第一次会议，这个国际组织制定了详细的系统命名法，即 IUPAC 规则，IUPAC 规则作为有机化合物的标准规则贯穿于整个有机化合物的领域。由此产生的名称被叫做 IUPAC 命名或系统命名。

IUPAC 系统可以对许多不同类型的化合物进行命名。我们将详细讨论烷烃的命名，然后把这套规则应用于我们遇到的其他类型的化合物中。IUPAC 系统将含有 C 原子最多的碳链作为主链，并通过给主链编号来定位侧链。下面，我们就用四个规则来阐述这个过程。

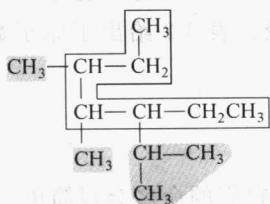
规则 1：主链 系统命名法的第一个规则即给出化合物的母体名称：找出含碳原子最多的碳链，并将其作为命名化合物的母体。

例如, 下面的化合物中最长的碳链含有六个碳原子, 所以该化合物是己烷的衍生物。但是最长的碳链很少画成一条直线, 因此要仔细寻找。



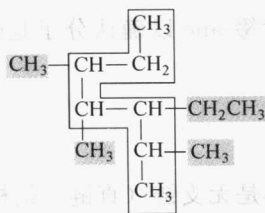
3-甲基己烷

连在主链上的其他基团因为取代了主链上的氢原子, 因此叫做取代基。当有长度相等的两条最长的碳链时, 选择取代基较多的碳链作为主链, 下面的化合物中有两条含有七个碳的碳链, 故以庚烷命名。我们选择右侧所示的碳链作为主链, 是因为它的主链上含有较多的取代基。



错误

七个碳的链, 只有 3 个取代基



正确

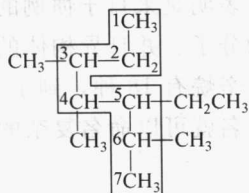
七个碳的链, 四个取代基

规则 2: 给主链编号 为了给取代基定位, 要对主链上的每个碳原子编号。

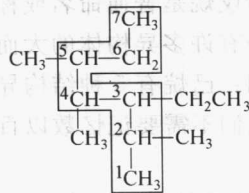
将最长的碳链编号, 从离取代基最近的一端开始。

解题提示 确定最长的碳链时, 先找出所有的不同的碳链。取代基最多的最长碳链一般不明显。

我们从离取代基最近的一端开始编号, 以使有取代基的碳的编号尽可能得低。在上面右侧所示的庚烷中, 从上到下编号时, 第一个取代基在 C3 上 (第三个碳原子), 但是如果从下往上编号时, 第一个取代基在 C2 上。所以从下往上编号是正确的 (如果从两端至第一个取代基的距离一样, 那么从离第二个取代基近的一端开始编号)。



不正确



正确

2,4,5-三甲基-3-乙基庚烷

规则 3: 命名取代基 下一步, 给取代基命名。

连接在最长碳链上的取代基以烷基进行命名。

烷基的命名是把烷烃 (alkane) 的后缀 -ane 用 -yl 取代。甲烷 (methane) 变为甲基 (methyl); 乙烷 (ethane) 变为乙基 (ethyl)。

CH_4 , 甲烷

CH_3 —, 甲基

CH_3 — CH_3 , 乙烷

CH_3 — CH_2 —, 乙基

CH_3 — CH_2 — CH_3 , 丙烷

CH_3 — CH_2 — CH_2 —, 丙基

下列烷烃表示了对烷基的系统命名。