



普通高等教育
“十二五”规划教材

有机化学

ORGANIC CHEMISTRY

赵晋忠 主编

中国林业出版社

普通高等教育“十二五”规划教材

有机化学

赵晋忠 主编

中国林业出版社

内容简介

本书分 5 个部分共 17 章。第一部分为基本知识、基本理论及研究对象和研究方法。第二部分以官能团分类详细阐述各类化合物的命名、结构特征、物理化学性质及其应用。第三部分为立体异构。第四部分介绍天然有机化合物,包括杂环化合物、生物碱、萜类化合物、油脂、碳水化合物、蛋白质、核酸等。第五部分简要介绍波谱知识和高分子化合物。每章都有重要的综合性练习题,还有适量的思考题供读者复习、巩固知识。

本书可作为高等农、林、水产院校及其他院校相关专业本科生有机化学课程教学用书,也可供相关科研工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/赵晋忠主编. —北京:中国林业出版社, 2015. 8

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5038-8121-3

I. ①有… II. ①赵… III. ①有机化学—高等学校—教材 IV. ①062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 198770 号

中国林业出版社·教育出版分社

策划、责任编辑:高红岩

电话:83143554

传真:83143561

出版发行 中国林业出版社(100009 北京市西城区德内大街刘海胡同7号)

E-mail: jiaocaipublic@163.com 电话:(010) 83143500

http://lycb.forestry.gov.cn

经 销 新华书店

印 刷 北京市昌平百善印刷厂

版 次 2015 年 10 月第 1 版

印 次 2015 年 10 月第 1 次印刷

开 本 850mm×1168mm 1/16

印 张 23

字 数 585 千字

定 价 43.00 元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有 侵权必究

《有机化学》编写人员

主 编 赵晋忠

副主编 贾俊仙 付征雁 盛显良 李丽芳

编 者 (以姓氏笔画排序)

王世飞 刘勇洲 刘娜仁 李 锐 李咏玲

陈红兵 陈灿灿 杨继涛 张永坡 张志霞

张鹏骞 高春燕

主 审 张金桐

前言

Preface

本教材为中国林业出版社“十二五”规划教材、国家林业局教材建设办公室“十二五”规划教材。本教材根据高等农林院校有机化学教学大纲，参照山西农业大学董雍年、丁起盛、康俊卿和张金桐等教授多年使用、编写出版的《有机化学》教材，吸收各高等农林院校积累的教学改革实践经验编写而成。本教材可作为高等院校农、林、牧、水产等专业本科生的教材，也可供高等院校其他相关专业参考使用。

本教材以有机化合物结构和性质的关系为主线，对各类化合物的物理化学性质及应用进行阐述，力求从结构的角度解释各类化合物的性质，强化有机化学基础理论知识的同时，注重与后续课程的衔接。本书共 17 章分 5 个部分。第一部分为基本知识、基本理论及研究对象和研究方法。第二部分以官能团分类详细阐述各类化合物的命名、结构特征、物理化学性质及其应用。第三部分为立体异构。第四部分介绍天然有机化合物，包括杂环化合物、生物碱、萜类化合物、油脂、碳水化合物、蛋白质、核酸等。第五部分简要介绍波谱知识和高分子化合物。每章除有综合性习题外，还附有适量的针对各章节重点和难点的思考题，以利于学生及时复习和巩固所学知识。

本教材由山西农业大学、内蒙古农业大学、甘肃农业大学、四川大学等高等院校的有机化学教师共同编写而成，第 1 章由山西农业大学赵晋忠编写；第 2 章由四川大学付征雁编写；第 3 章由山西农业大学陈红兵编写；第 4 章由山西农业大学李咏玲编写；第 5 章由山西农业大学王世飞编写；第 6 章由山西农业大学李锐编写；第 7 章由山西农业大学张永坡编写；第 8 章由山西农业大学高春燕编写；第 9 章由山西农业大学贾俊仙编写；第 10 章由山西农业大学刘勇洲编写；第 11 章由甘肃农业大学张志霞编写；第 12 章由甘肃农业大学杨继涛编写；第 13 章由内蒙古农业大学盛显良编写；第 14 章由山西农业大学信息学院李丽芳编写；第 15 章由山西农业大学信息学院陈灿灿编写；第 16 章由北京麋鹿生态实验中心张鹏骞编写；第 17 章由内蒙古农业大学刘娜仁编写。山西农业大学张金桐教授仔细审阅了全稿，最后由赵晋忠教授统一整理和定稿。

在编写过程中，承蒙有关兄弟院校各级领导大力支持和参编者的紧密配合。但限于水平，书中错误和疏漏之处在所难免，恳请同行和读者批评指正。

编者

2015 年 6 月

目 录

Contents

前 言

第 1 章 绪 论	1
1.1 有机化合物和有机化学	1
1.1.1 有机化学的发展, 有机化合物的定义	1
1.1.2 有机化合物的特点	2
1.2 共价键	2
1.2.1 共价键的量子力学基础	2
1.2.2 碳原子的杂化轨道	3
1.2.3 共价键的键型	4
1.2.4 共价键的属性	5
1.3 有机化合物的分类	7
1.3.1 按碳架分类	7
1.3.2 按官能团分类	8
1.4 有机化合物的酸碱概念	9
1.5 研究有机化合物的一般程序和方法	10
习 题	10

第 2 章 饱和烃	11
2.1 烷 烃	11
2.1.1 烷烃的同分异构和命名	11
2.1.2 烷烃的物理性质	17
2.1.3 烷烃的化学性质	18
2.1.4 烷烃卤代反应的历程	19
2.1.5 天然烷烃	20
2.2 环烷烃	21
2.2.1 环烷烃的同分异构	21
2.2.2 环烷烃的物理性质	25
2.2.3 环烷烃的化学性质	25
习 题	27

第 3 章 不饱和烃	28
3.1 烯烃和炔烃	28
3.1.1 烯烃和炔烃的同分异构现象及命名	28
3.1.2 烯烃和炔烃的物理性质	31
3.1.3 烯烃和炔烃的化学性质	32
3.2 共轭二烯烃	40
3.2.1 概述	40
3.2.2 共轭二烯烃的结构和共轭效应	41
习 题	45

第 4 章 芳香烃	47
4.1 单环芳烃	47
4.1.1 单环芳烃的异构和命名	47
4.1.2 苯的结构	49
4.1.3 苯及其同系物的物理性质	51
4.1.4 苯及其同系物的化学性质	51
4.1.5 苯环亲电取代反应的定位效应	56
4.2 稠环芳烃	60
4.2.1 萘	60
4.2.2 蒽和菲	62
4.2.3 其他稠环芳烃	63
4.3 非苯环芳烃	63
4.3.1 休克尔规则 (Hückel rule)	63
4.3.2 非苯环芳烃	64
习 题	65

第 5 章 卤代烃	66
5.1 卤代烷烃	66

5.1.1 卤代烃概述	66	7.1 醛和酮	109
5.1.2 卤代烷烃的物理性质	68	7.1.1 醛、酮概述	109
5.1.3 卤代烷烃的化学性质	68	7.1.2 醛、酮的物理性质	111
5.1.4 亲核取代反应历程	71	7.1.3 醛、酮的化学性质	112
5.1.5 消除反应历程	73	7.1.4 重要代表物	124
5.2 卤代烯烃和卤代芳烃	75	7.2 醌	126
5.2.1 分类	75	7.2.1 醌类概述	126
5.2.2 化学性质	76	7.2.2 醌的性质	127
5.3 重要的卤代烃	77	7.2.3 重要代表物	128
5.3.1 三氯甲烷 (CHCl_3)	77	习 题	129
5.3.2 四氯化碳 (CCl_4)	77	第8章 羧酸及取代羧酸	131
5.3.3 三碘甲烷 (CHI_3)	77	8.1 羧 酸	131
5.3.4 二氟二氯甲烷 (CCl_2F_2)	77	8.1.1 羧酸概述	131
5.3.5 氯化苦 (Cl_3CNO_2)	78	8.1.2 羧酸的物理性质	133
5.3.6 溴甲烷 (CH_3Br)	78	8.1.3 酸的化学性质	134
5.3.7 氯乙烯 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$)	78	8.1.4 重要代表物	140
习 题	78	8.2 羧酸衍生物	143
第6章 醇、酚、醚	80	8.2.1 羧酸衍生物的命名	143
6.1 醇	80	8.2.2 羧酸衍生物的物理性质	144
6.1.1 醇类概述	80	8.2.3 羧酸衍生物的化学性质	145
6.1.2 醇的物理性质	82	8.2.4 重要代表物	148
6.1.3 醇的化学性质	84	8.3 取代羧酸	149
6.1.4 重要代表物	90	8.3.1 羟基酸	149
6.2 酚	92	8.3.2 羧基酸	154
6.2.1 酚类概述	92	习 题	158
6.2.2 酚的物理性质	93	第9章 含氮和含磷有机化合物	160
6.2.3 酚的化学性质	95	9.1 胺	160
6.2.4 重要代表物	98	9.1.1 胺类概述	160
6.3 醚	100	9.1.2 胺的结构	162
6.3.1 醚类概述	100	9.1.3 胺的物理性质	164
6.3.2 醚的物理性质	101	9.1.4 胺的化学性质	164
6.3.3 醚的化学性质	102	9.1.5 重要代表物	170
6.3.4 重要代表物	103	9.2 重氮和偶氮化合物	172
6.4 硫醇、硫酚及硫醚	105	9.2.1 重氮化合物*	172
6.4.1 概述	105	9.2.2 偶氮化合物	175
6.4.2 硫醇与硫酚物理性质	106	9.2.3 颜色与分子结构的关系	176
6.4.3 硫醇和硫酚化学性质	106	9.3 酰 胺	178
6.4.4 硫醚	107	9.3.1 酰胺概述	178
习 题	108	9.3.2 酰胺的物理性质	179
第7章 醛、酮、醌	109	9.3.3 酰胺的化学性质	179

9.3.4 碳酸酰胺	180	第 11 章 杂环化合物和生物碱	211
9.3.5 磺胺类药物	183	11.1 杂环化合物	211
9.4 其他含氮化合物	185	11.1.1 杂环化合物的分类和命名	211
9.4.1 硝基化合物	185	11.1.2 杂环化合物的结构和性质	214
9.4.2 腈类化合物	186	11.1.3 重要的杂环化合物及其衍生物	219
9.5 含磷有机化合物	187	11.2 生物碱	226
9.5.1 含磷有机化合物概述	187	11.2.1 生物碱概述	226
9.5.2 有机磷农药	188	11.2.2 重要代表物	227
习 题	190	习 题	229
第 10 章 旋光异构	192	第 12 章 萜类和甾体化合物	231
10.1 物质的旋光性	192	12.1 萜 类	231
10.1.1 平面偏振光和旋光性	192	12.1.1 萜类化合物的一般性质及其功用	232
10.1.2 旋光仪、旋光度和比旋光度	193	12.1.2 重要代表物	232
10.2 旋光性与分子结构的关系	195	12.2 甾体化合物	237
10.2.1 手性和手性分子	195	12.2.1 甾体化合物概述	237
10.2.2 手性与对称因素的关系	196	12.2.2 重要代表物	238
10.2.3 手性碳原子	196	习 题	242
10.3 含手性碳原子的旋光异构体	197	第 13 章 油脂和类脂	243
10.3.1 含有一个手性碳原子的旋光异构	197	13.1 油 脂	243
10.3.2 旋光异构体构型的表示法	199	13.1.1 油脂概述	243
10.3.3 含有两个手性碳原子的旋光异构	202	13.1.2 油脂的物理化学性质	246
10.3.4 环状化合物的旋光异构	204	13.2 肥皂和表面活性剂	251
10.4 不含手性碳原子的旋光异构体	204	13.2.1 肥皂	251
10.4.1 丙二烯型化合物的旋光异构	204	13.2.2 肥皂的表面活性	251
10.4.2 联苯型化合物的旋光异构	205	13.2.3 表面活性剂	253
10.4.3 含有其他(除碳外)手性原子的化合物	205	13.3 类 脂	254
10.5 动态立体化学	206	13.3.1 磷脂	254
10.5.1 S_N2 反应的立体化学	206	13.3.2 蜡	257
10.5.2 S_N1 反应的立体化学	206	习 题	258
10.5.3 亲电加成反应的立体化学	207	第 14 章 碳水化合物	259
10.5.4 $E2$ 的立体化学	207	14.1 单 糖	260
10.6 外消旋体的拆分	208	14.1.1 单糖概述	260
10.6.1 接种结晶法	208	14.1.2 单糖的构型	261
10.6.2 生物化学法	208	14.1.3 单糖的环状结构	263
10.6.3 化学法	209	14.1.4 单糖的物理化学性质	269
习 题	209	14.1.5 重要的单糖和糖的衍生物	277
		14.2 低聚糖	279

14.2.1 还原性双糖	279	16.3 高分子化合物的特性和影响其性能的因素	326
14.2.2 非还原性双糖和三糖	281	16.3.1 高分子化合物的特性	327
14.3 多糖	282	16.3.2 影响高聚物性能的重要因素	327
14.3.1 淀粉	283	16.4 高分子化合物的应用	329
14.3.2 糖原	285	16.4.1 塑料	329
14.3.3 纤维素	286	16.4.2 合成纤维	331
14.3.4 半纤维素	287	16.4.3 橡胶	332
14.3.5 果胶质	288	16.4.4 离子交换树脂	333
14.3.6 黏多糖	288	习 题	334
习 题	289		
第 15 章 蛋白质和核酸	290	第 17 章 波谱概述*	335
15.1 α -氨基酸	290	17.1 电磁波和有机化合物分子对电磁波的吸收	335
15.1.1 概述	290	17.1.1 电磁波	335
15.1.2 氨基酸的物理性质	294	17.1.2 有机化合物分子对电磁波的吸收	336
15.1.3 氨基酸的化学性质	295	17.2 紫外和可见光谱 (UV 和 VIS)	337
15.1.4 重要代表物	300	17.2.1 基本原理	337
15.2 蛋白质	301	17.2.2 生色团和基本吸收带	339
15.2.1 蛋白质的结构	302	17.2.3 紫外和可见光谱的应用	341
15.2.2 蛋白质的理化性质	308	17.3 红外光谱 (IR)	342
15.2.3 蛋白质的分类	313	17.3.1 分子振动的类型	342
15.3 核 酸	314	17.3.2 红外吸收光谱图和基团的特征吸收频率	343
15.3.1 核苷	314	17.3.3 红外光谱的应用	344
15.3.2 单核苷酸	315	17.4 核磁共振谱 (NMR)	346
15.3.3 核酸	316	17.4.1 质子的自旋和核磁共振	346
15.3.4 核酸的物理化学性质	319	17.4.2 化学位移	347
习 题	320	17.4.3 自旋耦合和自旋分裂	349
		17.4.4 核磁共振谱的应用	351
第 16 章 高分子化合物*	321	17.5 质 谱 (MS)	352
16.1 概 述	321	习 题	353
16.1.1 高分子化合物的分子量	321		
16.1.2 高分子化合物的几何形态	322	参考文献	355
16.1.3 高分子化合物的分类和命名	322		
16.2 高分子化合物的合成	323		
16.2.1 加聚反应	323		
16.2.2 缩聚反应	325		

第 1 章

绪 论

有机化学是研究有机化合物的一门科学，它与人类的生活和工农业生产有着极为密切的关系。

农业生产就是人类利用和改造大自然的具体体现。农业科学研究的具体对象是动物和植物的主要组成成分，除水以外，就当属各类有机化合物了。深入探讨这些物质在生物体内的转化规律以及它们和自然界的内在联系，是获取农业丰收的科学依据。因此，有机化学是农业院校的重要基础课程。

掌握有机化学的规律性，也有利于培养学生分析问题和解决问题的能力。

1.1 有机化合物和有机化学

1.1.1 有机化学的发展，有机化合物的定义

有机化合物这一名词是瑞典化学家贝采里乌斯(J. J. Berzelius)提出来的。有机化学作为一门独立的学科，是从 1828 年法国化学家维勒(F. Wöhler)从无机化合物氰酸铵(NH_4OCN)合成出典型的有机化合物尿素 $[(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]$ 才开始了有机化学发展新纪元。随后，1848 年科尔贝(H. Kolbe)合成了醋酸，1854 年贝特洛(M. Berthelot)合成了油脂，1861 年布特列洛夫(Бутлеров)合成了碳水化合物。在积累了大量实践经验的基础上，凯库勒(A. Kekulé)、库帕(A. Couper)和布特列洛夫，分别提出了有机化合物的结构理论，其主要内容为：

①碳原子是四价的，在有机化合物的分子中，碳原子彼此间可以结合成长链或结合成环；碳原子间不但可以用单键相互结合，而且可以彼此间结合成双键或三键。

②在分子中，各原子间不是杂乱无章的堆积，而是按一定的顺序和方式相互结合着，这种结合顺序和结合方式称为化学结构。

③物质的性质，不仅取决于它们的分子组成，而且与它们的化学结构有着密切的关系，因此我们可以根据分子的结构来预测它们的性质；也可以根据物质的性质来推测它的结构。

经典的结构理论的建立，使有机化学得到了长足发展，在此基础上，1874 年肖莱马(K. Schorlemmer)把有机化合物定义为“碳氢化合物(烃)及其衍生物”，研究有机化合物的组成、结构、性质、应用及其变化规律的科学为有机化学。

1.1.2 有机化合物的特点

有机化学之所以成为一门独立的学科而从化学中分支出来,是由于有机化合物有许多有别于无机化合物的特性,有机化合物的特性可归纳如下:

1.1.2.1 组成和结构上的特点

有机化合物的组成元素比较简单,所有的有机化合物都含有碳,绝大多数有机化合物还含有氢元素;此外,参与有机化合物组成的主要元素还有氧、氮、硫、磷、卤素等。

虽然有机化合物的组成元素比较简单,但在有机化合物中广泛地存在同分异构现象,因此,有机化合物的数量十分庞大。

1.1.2.2 化学反应上的特点

由于在有机化合物分子中,各原子之间是以共价键相结合,所以它们在化学性质上有以下共同特点:

①绝大多数有机化合物都易燃烧,而且在燃烧产物中都有二氧化碳和水。

②和无机化合物的离子交换反应不同,有机化学反应需要经过原有的共价键断裂和新的共价键形成的过程,所以有机化学反应一般比较慢,而且反应情况也比较复杂,经常伴随有副反应的发生和副产物的生成,这给提纯有机化合物带来许多困难。

1.1.2.3 物理性质上的特点

以共价键相结合的有机化合物分子的极性一般比较小,分子间的引力又主要是较弱的色散力,因此在物理性质上表现出如下一些特点:

①熔点、沸点比较低,一般有机化合物的熔点多在 300°C 以下,沸点多在 350°C 以下。

②难溶于水而易溶于有机溶剂(相似相溶)。

1.2 共价键

1.2.1 共价键的量子力学基础

在海特勒(Heitler)和伦敦(London)处理氢分子离子(H_2^+)的基础上,量子力学处理共价键时有两种近似方法,即价键法和分子轨道法。

1.2.1.1 价键法

价键法的要点如下:

①成键时如果两个原子都具有未配对电子且自旋反平行时,就可以偶合形成电子对,每一对电子的偶合就是一条共价键。如果偶合 2 对或 3 对电子,就是共价双键或三键。

②一个电子与另一个电子偶合后,不能再与第三个电子配对偶合,这就是共价键的饱和性。

③电子的配对偶合必然导致电子云的重叠,电子云重叠程度越大,形成的共价键也越稳定,所以共价键形成时,总是在尽可能的情况下形成最大程度的重叠,因此共价键具有方向性。

1.2.1.2 分子轨道法

分子轨道法的要点如下:

①原子在相互结合组成分子时,原子轨道也相应地变为分子轨道,分子轨道的波函数可以用原子轨道的线性组合来表示,即:

$$\psi = C_1 \phi_1 + C_2 \phi_2$$

根据线性组合原则,2个原子轨道组成2个分子轨道。

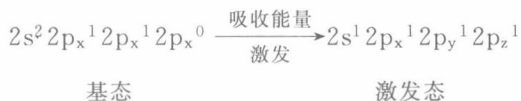
②每一个分子轨道都有其相应的能级,在由2个原子轨道组成的2个分子轨道中,其中一个比能级低的原子轨道能级还低,称为“成键轨道”;另一个则比能级高的原子轨道能级还高,称为“反键轨道”。

③分子中的电子按照泡利不相容原理、能量最低原理和洪特(F. Hund)规则填充到各个分子轨道中去。

1.2.2 碳原子的杂化轨道

1.2.2.1 碳原子的基态和激发态

碳原子的基态和激发态 碳原子的电子构型为 $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^0$, 称为“基态”,它的外层只有2个未成对电子分处于2个p轨道上。当碳原子成键时,它首先要吸收一部分能量($402 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)使2s轨道上的一个电子跃迁到p轨道上去,这一过程称为激发。激发后碳原子的电子构型称为激发态。

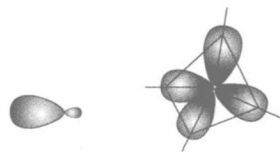


碳原子激发时虽然要消耗一部分能量,但通过激发以后,它由2个未成对电子变成4个未成对电子,可以多形成2条共价键,由此释放的能量(以形成C—H键为例,将多释放 $828 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)足以补偿激发所需的能量而且有余,使形成的分子更为稳定,所以碳原子的激发不仅是可能的,而且是必要的。

1.2.2.2 碳原子的杂化轨道

1931年,美国化学家鲍林(L. Pauling)提出了轨道杂化理论。这一理论认为激发态的碳原子在形成分子时,成键的电子云之间将产生排斥和干扰,称为微扰,微扰的结果又将使碳原子的电子构型(电子云或原子轨道的形状及空间分布状态)发生变化,这一过程称为杂化,杂化以后的原子轨道称为杂化轨道。可见,杂化是成键的必然结果,杂化和成键是同步进行的,不同的成键情况一定会造成不同的杂化情况;也可以说,每种不同的杂化形式也必然与不同的键型相适应。在化合物中,碳原子有如下的几种杂化形式:

(1) sp^3 杂化 由 1 个 s 轨道和所有 3 个 p 轨道共同参与杂化形成 4 个能量相等的新轨道称为 sp^3 杂化, 该轨道称为 sp^3 杂化轨道。每个 sp^3 杂化轨道 1/4 的 s 成分和 3/4 的 p 成分, 它的轨道形状既不同于 s 轨道, 也不同于 p 轨道, 而是一种葫芦形, 一头大, 一头小。4 个 sp^3 杂化轨道的空间分布是轨道轴指向正四面体的 4 个顶点, 轨道轴间的夹角为 $109^\circ 28'$, 其几何构型为正四面体, 如图 1-1 所示。

图 1-1 sp^3 杂化轨道

sp^3 杂化是碳原子最主要的杂化形式, 如果碳原子以 4 条单键和其他原子成键时, 碳原子都以 sp^3 杂化形式出现。

杂化是成键的必然结果, 同时, 杂化也更有利于原子间的成键。共价键的形成, 其实质是原子轨道的相互重叠, 原子轨道的重叠程度越大, 共价键也就越牢固。杂化轨道的电子云分布是一头大一头小, 这就增大了它与其他原子轨道重叠成键的能力, 如果以 s 轨道的成键能力为 1.0 计, 则 p 轨道的成键能力为 1.73, 而 sp^3 杂化轨道的成键能力则为 2.0, 如图 1-2 所示。此外, 4 个 sp^3 杂化轨道呈正四面体排布, 也在最大程度上降低了电子云之间的相互排斥。

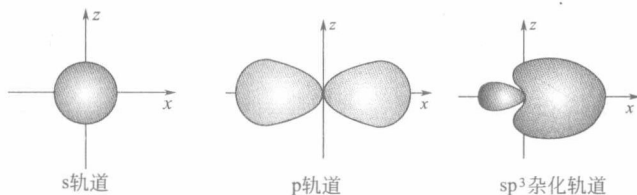
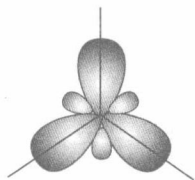
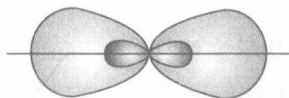


图 1-2 轨道的成键能力

(2) sp^2 杂化 当碳原子以 1 条双键和 2 条单键与其他原子相键合时, 碳原子的杂化形式为 sp^2 杂化, 此外, 碳的正离子、碳的游离基(自由基)及处于共轭状态下的碳负离子也都属于 sp^2 杂化。 sp^2 杂化是由 1 个 s 轨道和 2 个 p 轨道共同杂化形成 3 个能量相等的 sp^2 杂化轨道, 还剩余 1 个 p 轨道未参与杂化。

每一个 sp^2 杂化轨道也是葫芦形, 3 个 sp^2 杂化轨道其对称轴共处于同一平面, 彼此间的夹角为 120° , 剩余的未参与杂化的 p 轨道垂直于杂化轨道的平面, 如图 1-3 所示。

(3) sp 杂化 当碳原子以 1 条单键和 1 条三键与其他原子键合或以两条双键与其他两个原子键合时, 碳原子的杂化形式为 sp 杂化。 sp 杂化是由 1 个 s 轨道与 1 个 p 轨道杂化形成 2 个能量相等的 sp 杂化轨道, 剩下的 2 个 p 轨道未参与杂化。两个 sp 杂化轨道亦为葫芦形, 其对称轴为一直线, 夹角为 180° , 且此对称轴垂直于剩下的 2 个 p 轨道所在的平面, 如图 1-4。

图 1-3 sp^2 杂化图 1-4 sp 杂化

1.2.3 共价键的键型

存在于有机化合物中的共价键的键型主要有两种, 即 σ (希腊字母, 读作 sigma) 键和 π 键。

(1) σ 键 原子轨道沿键轴方向互相重叠所形成的共价键称为 σ 键, 所以 σ 键也是轴对称

的。任何轨道之间相互重叠成键，只要成键电子云具有轴对称性，就属于 σ 键， σ 键的电子称为 σ 电子。由于 σ 键电子云具有轴对称性，所以当成键的两个原子绕对称轴旋转时不会改变成键电子云的分布状态。所有的单键都属于 σ 键，所以单键通常是可以内旋转的。

由于 σ 键是原子轨道沿对称轴方向重叠，重叠程度较大，成键电子云密度集中于两个原子之间，因此 σ 键也是比较稳定的共价键。

(2) π 键 由p轨道沿轨道轴侧面平行重叠所形成的共价键称为 π 键， π 键的电子称为 π 电子。 π 键和 σ 键不同，它的电子云密度不是集中在核轴连线上，而是垂直对称地分布在成键原子核所在平面的上下两方，而原子核所在平面上 π 电子云的密度等于零，称为节面。

由于 π 键是由p轨道侧面平行重叠而成，重叠程度比较小，所以 π 键不如 σ 键稳定。也正由于此， π 键不能独立存在，它只能和 σ 键一起组成重键。双键是由1个 σ 键和1个 π 键组成的，三键则是由1个 σ 键和2个 π 键组成的。

1.2.4 共价键的属性

共价键的属性，又称为共价键的键参数，参数就是描述物质性质的物理量，对键参数的了解是理解有机化合物结构和性质关系的重要依据。

(1) 键长 成键原子核间的平衡距离称为键长，键长一般用纳米(nm)($1\text{nm}=10^{-7}\text{cm}=10^{-9}\text{m}$)表示。键长不仅和成键原子有关，分子中的其他基团也会对它产生影响使键长有所变化，表1-1所给出的数据只是典型键长。

(2) 键角 共价键具有方向性。如果某一原子能形成两条或两条以上的共价键，则一定会有夹角，称两条共价键键轴间的夹角为键角。

键角主要受原子的杂化方式决定，但其他基团也会使键角发生一定程度的变化。

(3) 键能 键能是度量化学键牢固强度的物理量。当原子间相互键合形成共价键时，将要释放能量；同样，要断裂共价键，就必须吸收能量。在 101.325kPa 、 25°C 时把 1mol 理想气态分子A—B拆开成为理想气体状态的原子或原子团所需要的能量定义为该键的离解能，单位是 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

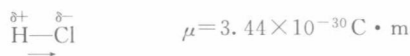
双原子分子，键能就是离解能；多原子分子，键能是各步离解能的平均值。

表1-1为一些化学键的键长和键能。

表 1-1 一些化学键的键长和键能

化学键	键长/nm	键能/ $(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	化学键	键长/nm	键能/ $(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
C—H	0.109	414.41	C—N	0.147	305.58
O—H	0.096	464.65	C=N	0.130	615.34
N—H	0.100	389.30	C≡N	0.116	891.62
C—C	0.154	347.44	C—F	0.138	485.58
C=C	0.134	611.16	C—Cl	0.176	339.07
C≡C	0.120	837.2	C—Br	0.194	284.65
C—O	0.143	359.99	C—I	0.214	213.49
C=O	0.122	749.29(酮)	C—S	0.181	272.09

(4) 键的极性 键的极性是度量成键电子云偏移度的物理量, 键极性的的大小一般用键的偶极矩(键矩)表示。偶极矩的国际单位是库仑·米($\text{C} \cdot \text{m}$), 它的数值等于电量和正负电荷重心距离的乘积, 即 $\mu = q \cdot d$, 偶极矩是一个向量, 其方向是从正电荷指向负电荷, 如:



键极性的的大小, 可以粗略地用成键原子的电负性差值来估计, 有机化合物分子中最常见元素的电负性数值如下:

C: 2.5	H: 2.1	O: 3.5	F: 4.0
Cl: 3.2	Br: 2.9	I: 2.7	S: 2.6

同种元素组成的双原子分子, 由于它们的电负性相同, 其正负电荷重心必然重合, 这样的化学键称为非极性键, 键矩等于零; 不同元素原子间组成的化学键, 由于元素的电负性不同, 化学键的正电重心和负电重心不重合, 使一端带部分正电荷, 记为 $\delta+$, 另一端则带有部分负电荷, 记为 $\delta-$ 。这种正负电荷重心分离的化学键称为极性键, 键矩不等于零(表 1-2)。显然, 键的极性越大, 它异裂形成离子的可能性也就越大。

表 1-2 一些化学键的键矩

化学键 $\delta+ \quad \delta-$	偶极矩/ $(10^{-30} \text{C} \cdot \text{m})$	化学键 $\delta+ \quad \delta-$	偶极矩/ $(10^{-30} \text{C} \cdot \text{m})$
H—C	1.33	H—I	1.27
H—N	4.37	C—N	1.33
H—O	5.10	C—O	2.87
H—S	2.27	C—Cl	5.20
H—Cl	3.44	C—Br	4.94
H—Br	2.60	C—I	4.30

(5) 键的极化度 在外电场作用下, 化学键的电子云分布状态将发生变化, 称为极化, 极化的结果将会产生诱导偶极。诱导偶极矩的大小与外电场强度(F)和键本身的性质有关, 即 $\mu = \alpha F$, 称 α 为键的极化度, 它是度量化学键在外电场作用下极化难易程度的物理量。

不同的键型和组成化学键的原子结构都对化学键的极化度有影响。 π 键由于其电子云分布在核平面的上、下两方, 所以比起 σ 键其受核的束缚力较小, 因此 π 键比 σ 键有更大的极化度。具有 18 电子层结构的原子组成的化学键比短周期元素原子组成的化学键有更大的极化度。

【思考题 1-1】

1. 什么是原子轨道、分子轨道、杂化轨道、成键轨道和反键轨道?
2. 碳原子成键时有几种杂化形式? 它们各与由碳原子形成的化合物的什么结构相对应?
3. 什么叫 σ 键? 什么叫 π 键? 它们是怎样形成的? 它们彼此间有什么异同点?

1.3 有机化合物的分类

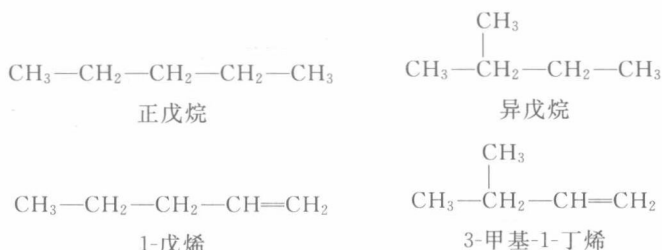
有机化合物数量众多, 结构复杂, 所以需要有机化合物有一个科学的分类方法。现在通用的分类方法有两种, 一种是按碳架的结构分类; 另一种是按官能团分类。具体到某一化合物时, 则需要把两种方法结合起来考虑。

1.3.1 按碳架分类

1.3.1.1 开链化合物

开链化合物碳原子与碳原子连接成各类链状碳架。这类化合物最初发现于脂肪中, 故又称脂肪族化合物。

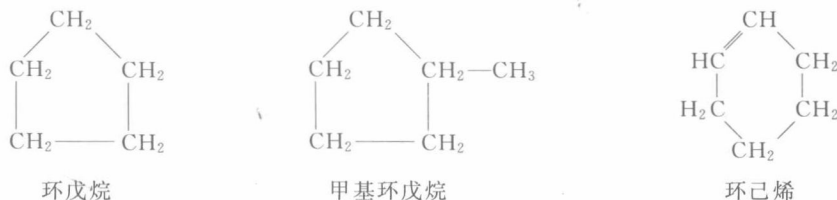
开链化合物又有饱和与不饱和之分, 如果碳原子间都以单键相键合, 称为饱和开链化合物; 如果碳原子间尚存在有重键(双键或三键)则为不饱和开链化合物。例如:



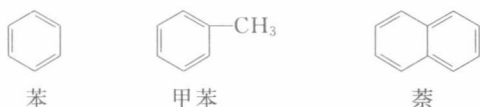
1.3.1.2 碳环化合物

碳环化合物的特点是在结构中含有完全由碳原子组成的环状结构。碳环化合物又可分为两类:

(1) 脂环族化合物 这类化合物的性质与相应的脂肪族化合物相似。例如:



(2) 芳香族化合物 这类化合物的特点是环架具有芳香性, 绝大多数芳香族化合物, 其环架结构都是以苯环为结构基础的, 例如:



1.3.1.3 杂环化合物

在环的结构中, 如果除碳原子外, 还有其他非碳原子(主要是氧、氮、硫原子, 统称为杂

原子)参与环的组成,这种环称为杂环,这类化合物称为杂环化合物。

杂环也可以分为脂杂环和芳杂环。芳杂环的环架具有一定的芳香性,它们是杂环化合物的主要类型,如:



噻吩



呋喃



吡咯



吡啶

1.3.2 按官能团分类

官能团是指代表一类化合物主要结构特征并决定该类化合物主要化学性质的原子或原子团(在有机化学中,常把原子团称为基或基团)。按官能团把有机化合物分类,有利于将有机化合物系统化。

表 1-3 是常见的官能团及化合物的类型。

表 1-3 常见的官能团及化合物的类型

官能团名称	官能团结构	化合物类型	化合物举例
双 键		烯	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
三 键	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	炔	$\text{CH}\equiv\text{CH}$
卤 素	$-\text{X}$	卤代烃	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl}$,
羟 基	$-\text{OH}$	醇 酚	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$
醚 键	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	醚	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$
羰 基		醛 酮	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
羧 基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	羧 酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \end{array}$
氨 基	$-\text{NH}_2$	胺	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
氰 基	$-\text{C}\equiv\text{N}$	腈	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$
硝 基	$-\text{NO}_2$	硝基化合物	
巯 基	$-\text{SH}$	硫 醇 硫 酚	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{SH}$
磺酸基	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺 酸	