



普通高等教育“十一五”国家级规划教材
(高职高专教材)

有机化学

(三年制)

第 二 版

● 张法庆 主编 高鸿宾 主审



化学工业出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

(高职高专教材)

有机化学

(三年制)

第二版

张法庆 主编

高鸿宾 主审



化学工业出版社

· 北京 ·

该书突出职业教育的特点,从培养应用型技术人才的目的出发,贯彻“少而精”的原则,强调内容“必需”和“够用”为度,加强应用性和实践性。

该书内容包括:烃、卤代烃、醇、酚、醚、醛、酮、羧酸及其衍生物、含氮化合物、杂环化合物等的命名、结构、性质和相互转化的基本规律,以及重要有机化合物的工业来源、制备方法和用途等。从知识性、趣味性角度出发,增加了一些阅读材料。为方便学生自学,每章后均有“本章小结”,最后一章为有机化学学习指导。

本书为高职高专化工工艺专业使用教材,也可供高职高专其他专业开设有机化学课选用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/张法庆主编. —2版. —北京:化学工业出版社, 2008.5

普通高等教育“十一五”国家级规划教材.

高职高专教材. 三年制

ISBN 978-7-122-02687-3

I. 有… II. 张… III. 有机化学-高等学校:技术学院-教材 IV. 062

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第061076号

责任编辑:陈有华

文字编辑:刘志茹

责任校对:周梦华

装帧设计:郑小红

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张18½ 字数452千字 2008年7月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686)

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:29.80元

版权所有 违者必究

前 言

本书自第一版出版以来已过六载，随着高等职业教育教学改革的不深化，我们在深入研究国内外近年来的有机化学教材并在多年教学实践的基础上，对《有机化学（三年制）》第一版进行了修订，以供高等职业院校化学化工类各专业继续作为教材使用，也可供专科层次相关专业作为教材或参考书。

这次教材修订的指导思想是：（1）继续贯彻“少而精”的原则，理论以“必需”和“够用”为度，加强实用性，注重基本概念、基本知识的阐述，把知识的传授与启发和培养学生的能力结合起来。（2）教材内容仍按官能团体系，采用脂肪族、芳香族化合物混合编排方式进行修订。（3）重点内容以重要反应为主线，着重分析各类反应的规律性、系统性及其应用。（4）适当提高了练习题与习题的难度，以加强学生思维能力的培养。

第二版的主要变动是：增加了“诱导效应”和“有机酸碱概念”的介绍；删除了使用较少的“衍生物命名法”；将“多官能团化合物的命名”后移到醛酮一章；将“乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯”一章删除，其相关内容经删减后合并到羧酸及其衍生物一章；将最后一章改为“有机化学学习指导”，并增加了“有机化合物的命名”、“有机化合物的鉴别”、“有机化合物的结构推导”三节内容，以便于学生自学。

本书由张法庆主编，苏静修订了第五、六、十一、十二章，朱华静和史文玉参与修订了部分内容，其余部分内容由张法庆修订并负责全书统稿。

本书承蒙天津大学教授高鸿宾先生审阅，提出许多宝贵意见和建议，在此谨向高鸿宾教授表示衷心的感谢。

本教材虽经反复修订，但限于编者水平，缺点和不足在所难免，欢迎批评指正。

编 者
2008 年 3 月

第一版前言

随着高等职业教育的迅猛发展，需要一些与之相适应的教材或教学参考书。本书是根据国家教委审定的高等学校工程专科有机化学基本要求和高等职业院校的特点编写的。本书既可作为高职院校化学化工类各专业的教材，也可作为专科层次相关专业的教材或参考书。

在编写中，从培养技术应用型人才的目的出发，力争做到理论和实际相结合，理论以“必需”和“够用”为度，对复杂的反应机理和推导进行简化处理，力求少而精，加强实用性，注重基本概念、基本知识的阐述，把知识的传授与启发和培养思维能力结合起来，力图把本书编写成为有高等职业教育特色的教材。本书中每章内容包括学习要求、基本知识、练习、习题、本章小结；并结合每章内容选录了反映有机化学及相关学科发展的新知识作为阅读材料；新增加了有机化合物合成方法一章，将有机化合物的制备方法、鉴别、合成和推导结构等方面的内容分别进行了归纳总结，这对读者总结复习所学内容、培养自学能力、提高分析问题和解决问题的能力是有帮助的。

本书分为十七章，按照官能团体系，采用脂肪族和芳香族混编而成。考虑到许多学校设有专门的仪器分析课程，本书未编入波谱学的有关内容。

本书由张法庆（天津职业大学）主编，并编写了第一至第六章和十一、十二、十三、十四和十七章；李振华（辽宁石化职业技术学院）编写第七至第十章；文晖（兰州石化职业技术学院）编写第十五和十六章。

本书承蒙天津大学高鸿宾教授审阅，提出许多宝贵意见和建议，并在修改后又作了复审，在此谨向高鸿宾教授表示衷心的感谢。

天津职业大学刘云生、孙晓梅同志为本书的编写提供了大量的资料，一并表示感谢。

限于编者水平，衷心希望使用本书的各校师生和读者，发现书中的不妥之处，请批评指正，在此我们预先致以最诚挚的谢意。

编 者

2001 年 12 月

目 录

第一章 绪论	1	五、溶解度	19
第一节 有机化学与有机化合物	1	第五节 烷烃的化学性质	19
第二节 有机化合物的特点	2	一、取代反应	20
一、结构上的特点	2	二、氧化反应	21
二、性质上的特点	3	三、异构化反应	22
第三节 有机化合物的共价键	3	四、热裂反应	22
一、共价键的属性	3	第六节 烷烃的来源与用途	23
二、共价键的断裂和有机反应的类型	6	阅读材料 大气污染的罪魁祸首——汽车 尾气	24
第四节 有机酸碱的概念	6	本章小结	24
一、质子酸碱理论	6	习题	25
二、电子酸碱理论	7	第三章 烯烃和二烯烃	27
第五节 有机化合物的分类	7	第一节 烯 烃	27
一、按碳骨架分类	7	一、烯烃的通式和异构现象	27
二、按官能团分类	8	二、烯烃的结构	28
第六节 学习有机化学的方法	8	三、烯烃的命名	29
阅读材料 21 世纪的有机化学	9	四、烯烃的物理性质	32
习题	10	五、烯烃的化学性质	33
第二章 烷烃	12	六、烯烃的来源与制法	40
第一节 烷烃的通式、同系列和构造 异构	12	七、重要的烯烃	41
一、烷烃的通式和同系列	12	第二节 二烯烃	42
二、烷烃的构造异构	12	一、二烯烃的分类	42
三、伯、仲、叔、季碳原子和伯、仲、 叔氢原子	13	二、共轭二烯烃的结构与共轭效应	42
第二节 烷烃的结构	14	三、共轭二烯烃的化学性质	44
一、碳原子的 sp^3 杂化	14	四、1,3-丁二烯的制法	48
二、 σ 键的形成及其特性	15	阅读材料 高分子材料——塑料、橡胶和 合成纤维	48
第三节 烷烃的命名	15	本章小结	50
一、普通命名法	16	习题	51
二、烷基的命名	16	第四章 炔烃	53
三、系统命名法	17	第一节 炔烃的通式与同分异构	53
第四节 烷烃的物理性质	18	第二节 炔烃的结构	53
一、物态	18	第三节 炔烃的命名	54
二、熔点	18	第四节 炔烃的物理性质	55
三、沸点	19	第五节 炔烃的化学性质	55
四、相对密度	19	一、加成反应	55

二、氧化反应	58
三、炔氢的反应——金属炔化物的 生成	58
四、聚合反应	59
第六节 炔烃的制法与用途	59
一、乙炔的制法和用途	59
二、其他炔烃的制备	60
阅读材料 绿色化学	61
本章小结	62
习题	63
第五章 脂环烃	65
第一节 脂环烃的分类和构造异构	65
第二节 脂环烃的命名	66
第三节 环烷烃的结构与稳定性	67
第四节 环烷烃的物理性质	68
第五节 环烷烃的化学性质	68
一、取代反应	68
二、加成反应	69
三、氧化反应	70
第六节 环烯烃的化学性质	70
第七节 环烷烃的来源与制备	71
一、石油馏分异构化法	71
二、苯催化加氢法	71
阅读材料 萜类和甾体化合物	71
本章小结	73
习题	73
第六章 芳香烃	76
第一节 芳烃的分类与命名	76
一、芳烃的分类	76
二、芳烃的命名	77
第二节 苯的结构	78
第三节 单环芳烃的物理性质	79
第四节 单环芳烃的化学性质	80
一、取代反应	80
二、氧化反应	84
三、加成反应	85
第五节 苯环上亲电取代反应的定位规律 (定位效应)	86
一、一元取代苯的定位规律	86
二、定位规律的理论解释	86
三、二元取代苯的定位规律	88
四、定位规律在合成上的应用	89
第六节 稠环芳烃	90

一、萘	90
二、其他稠环芳烃	93
第七节 芳烃的来源	94
一、煤的干馏	94
二、石油的芳构化	94
阅读材料 富勒烯	95
本章小结	96
习题	97
第七章 卤代烃	100
第一节 卤代烃的分类与命名	100
一、卤代烃的分类	100
二、卤代烃的命名	100
第二节 卤代烃的制法	102
一、由烯烃制备	102
二、由芳烃制备	103
三、由醇制备	103
第三节 卤代烃的物理性质	103
第四节 卤代烃的化学性质	104
一、取代反应	104
二、消除反应	106
三、与金属镁作用	107
第五节 亲核取代反应机理	107
一、单分子亲核取代反应机理 (S _N 1)	107
二、双分子亲核取代反应的机理 (S _N 2)	108
第六节 卤代烯烃与卤代芳烃	109
一、卤代烯烃与卤代芳烃的分类	109
二、卤代烯烃或卤代芳烃中卤原子的 活泼性	109
第七节 重要的卤代烃	111
一、三氯甲烷	111
二、四氯化碳	111
三、氯苯	112
四、氯乙烯	112
五、氯化苄	113
六、二氟二氯甲烷	113
七、四氟乙烯	114
阅读材料 “室内隐形杀手”从哪来	114
本章小结	115
习题	115
第八章 醇酚醚	119
第一节 醇	119

一、醇的分类、构造异构和命名	119	二、乙醛	163
二、醇的制备	121	三、苯甲醛	163
三、醇的物理性质	123	四、丙酮	164
四、醇的化学性质	124	五、环己酮	164
五、重要的醇	128	阅读材料 我国著名化学家黄鸣龙	165
第二节 酚	130	本章小结	166
一、酚的分类、结构与命名	130	习题	167
二、酚的制法	130	第十章 羧酸及其衍生物	170
三、酚的物理性质	131	第一节 羧酸	170
四、酚的化学性质	131	一、羧酸的分类与命名	170
五、重要的酚	135	二、羧酸的制备	172
第三节 醚	136	三、羧酸的结构	173
一、醚的分类和命名	136	四、羧酸的物理性质	173
二、醚的制法	137	五、羧酸的化学性质	174
三、醚的物理性质	138	六、重要的羧酸	179
四、醚的化学性质	138	第二节 羧酸衍生物	181
五、环醚	139	一、羧酸衍生物的分类和命名	181
第四节 硫醇和硫醚	141	二、羧酸衍生物的物理性质	183
一、硫醇	141	三、羧酸衍生物的化学性质	184
二、硫醚	142	四、乙酰乙酸乙酯在有机合成中的 应用	187
阅读材料 有机电合成	143	五、丙二酸二乙酯在合成中的应用	190
本章小结	143	六、重要的羧酸衍生物	192
习题	146	阅读材料 合成纤维——人类的奇迹	194
第九章 醛和酮	149	本章小结	196
第一节 醛、酮的分类和命名	149	习题	198
一、醛、酮的分类	149	第十一章 含氮化合物	200
二、醛、酮的命名	149	第一节 硝基化合物	200
第二节 多官能团化合物的命名	150	一、硝基化合物的分类与命名	200
第三节 醛、酮的制备	151	二、硝基化合物的物理性质	201
一、醇的氧化或脱氧	151	三、硝基化合物的化学性质	201
二、炔烃的水合	151	第二节 胺	203
三、芳烃的酰基化	151	一、胺的分类与命名	203
四、烯烃的氧化	152	二、胺的制备	205
五、烯烃的醛基化	152	三、胺的物理性质	206
第四节 醛、酮的物理性质	152	四、胺的化学性质	207
第五节 醛、酮的化学性质	153	第三节 重氮化合物和偶氮化合物	211
一、羰基的亲核加成反应	153	一、重氮盐的命名	211
二、 α -氢原子的反应	156	二、重氮盐的制备	211
三、氧化反应	159	三、重氮盐的性质及应用	212
四、还原反应	160	第四节 腈	214
五、歧化反应	161	一、腈的命名	214
第六节 重要的醛、酮	162	二、腈的性质	214
一、甲醛	162		

三、腈的制法	215	二、低聚糖	242
四、重要的腈——丙烯腈	215	三、多糖	243
阅读材料 几丁聚糖	216	第二节 单糖	243
本章小结	216	一、单糖的结构	243
习题	218	二、单糖的化学性质	247
第十二章 杂环化合物	220	第三节 二糖	249
第一节 杂环化合物的分类和命名	220	一、还原性二糖	249
一、杂环化合物的分类	220	二、非还原性二糖	250
二、杂环化合物的命名	221	第四节 多糖	250
第二节 五元杂环化合物	222	一、淀粉	250
一、五元杂环化合物的结构	222	二、纤维素	251
二、五元杂环化合物的性质	222	阅读材料 碳水化合物与食物	252
第三节 糠醛	224	本章小结	252
第四节 六元杂环化合物	225	习题	253
一、吡啶	225	第十五章 氨基酸和蛋白质	255
二、喹啉	227	第一节 氨基酸	255
阅读材料 硝苯吡啶的临床新用途	228	一、氨基酸的分类	255
本章小结	229	二、氨基酸的命名	255
习题	230	三、氨基酸的性质	257
第十三章 对映异构	232	第二节 肽	259
第一节 偏振光与旋光性	232	第三节 蛋白质	259
一、偏振光	232	阅读材料 生物酶	260
二、比旋光度	233	本章小结	261
第二节 分子的手性和对映异构	234	习题	261
一、分子的手性和对映异构	234	第十六章 有机化学学习指导	263
二、对称因素	234	第一节 有机化合物的命名	263
第三节 含一个手性碳原子化合物的对映异构	235	一、基的命名	263
一、对映异构体的构型表示法	235	二、有机化合物的命名	264
二、手性碳原子的构型标记法	236	第二节 有机化合物的鉴别	266
第四节 含两个手性碳原子化合物的对映异构	237	一、不饱和烃的鉴别	266
一、含两个不同手性碳原子的化合物	237	二、端部炔烃的鉴别	267
二、含两个相同手性碳原子的化合物	238	三、脂环烃的鉴别	267
阅读材料 手性药物	239	四、卤代烃的鉴别	267
本章小结	240	五、醇的鉴别	267
习题	240	六、酚的鉴别	268
第十四章 碳水化合物	242	七、醚的鉴别	268
第一节 碳水化合物的分类	242	八、醛、酮的鉴别	268
一、单糖	242	九、羧酸的鉴别	269
		十、胺的鉴别	270
		第三节 有机化合物的制备方法	270
		一、烷烃的制备	270
		二、烯烃的制备	271
		三、炔烃的制备	271

四、卤代烃的制备	271
五、醇的制备	272
六、酚的制备	273
七、醚的制备	273
八、醛的制备	273
九、酮的制备	273
十、羧酸的制备	274
十一、胺的制备	274

第四节 增长和缩短碳链的方法	275
一、增长碳链的方法	275
二、缩短碳链的方法	276
第五节 关于基团的占位、保护和 导向	276
第六节 有机化合物的结构推导	279
参考文献	283

第一章 绪论

学习目标

1. 了解有机化合物和有机化学的涵义，掌握有机化合物的特性；
2. 理解有机化合物的特点，弄清与无机化合物的主要区别；
3. 掌握共价键理论的要害；
4. 掌握有机化合物的分类原则，能够识别常见的官能团。

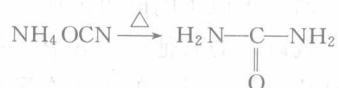
第一节 有机化学与有机化合物

有机化学 (organic chemistry) 是化学的一个重要分支，是研究有机化合物的组成、结构、性质、合成及应用的一门科学。

有机化学作为一门科学是在 19 世纪中叶形成的。当化学作为一门学科刚刚问世的时候，人们把矿石、金属、食盐和水等物质称为无机物，而把来源于动植物有机体的物质，如酒精、醋、蔗糖、油脂、尿素、柠檬酸、吗啡等称为有机物。有机 (organic) 一词来源于有机体 (organism)，即“有生命的物质”，以区别于矿物质等无机物。

法国化学家拉瓦锡 (A. Lavoisier) 首先将从动植物体内来源的化合物定义为“有机化合物”。1806 年，瑞典化学大师贝采利乌斯 (J. Berzelius) 把有机化合物和有机化学定义为“从有生命的动植物体内得到的化合物为有机化合物，研究这些化合物的化学称为有机化学”，并认为在动植物体内的生命力影响下才能形成有机化合物，在实验室内是无法合成有机化合物的。”

1828 年，德国化学家乌勒 (F. Wöhler) 在蒸馏由无机物氰酸和氨水制成的氰酸铵水溶液时，得到了当时被公认为是有机物的尿素：



接着，1845 年德国化学家柯尔柏 (H. Kolber) 合成了醋酸，1854 年法国化学家贝特洛 (M. Berthelot) 合成了油脂等。这些都证明了人工合成有机物是完全可能的。从而彻底否定了“生命力”学说，开创了有机化合物合成的新时代。随后，成千上万种有机化合物陆续被合成出来。但历史上遗留下来的“有机化学”和“有机物”这些名词仍沿用下来，不过它的涵义已经发生了变化。

什么是有机化合物呢？

有机化合物都含有碳，绝大多数有机物还含有氢，有时还含有氧、氮、硫及卤素等元素。因此把“碳氢化合物”定义为有机化合物，而把含碳氢以外的其他元素的化合物定义为“碳氢化合物的衍生物”。也可以把有机化合物定义为“含碳化合物”，而有机化学是研究含碳化合物的化学。

有些简单的含碳化合物,如二氧化碳、碳酸、碳酸盐等,由于它们的结构和性质与一般无机物相似,习惯上将它们放在无机化合物中。

至今,有机化学已发展成包括有机天然物化学、量子有机化学和有机合成化学等成熟的分支学科。同时有机化学与数学、物理学和生物学等相互渗透和交叉,孕育并形成着新的学科,如金属有机化学、物理有机化学、有机催化化学、生物有机化学和计算化学等。以有机化学为基础建立起来的庞大的有机化学工业为我们提供了高品质的各种化工原料,性能优良的合成材料、涂料、染料、农药、医药以及食品添加剂等,对科技进步、美化环境与提高健康水平等起着重要的作用。有机化学的研究还推动着生命科学的发展,一些具有重要生理活性的物质已被合成出来,例如叶绿素、胰岛素等;对核酸的研究正在分子水平上探讨生命遗传的奥秘。蓬勃发展的有机化学工业确实给人类带来了繁荣,但由此而带来的“三废”(废水、废气、废渣)也构成了对环境的污染和对人体健康的危害。有机化学需要对这一重要课题给以足够的重视和研究,努力实现绿色化学,从而保护生态环境。有机化学课程是许多相应学科的基础,学好这门课程是十分重要的。

第二节 有机化合物的特点

一、结构上的特点

1. 数目庞大

有机化合物除少量存在于自然界外,绝大多数是人工合成的。据中国化学会 2002 年报道:“截止到 1999 年 12 月 31 日,已知的化合物数量已达 2340 多万种,其中 90% 是有机化合物”,而且仍以每年三十万种左右的速度递增。而无机化合物虽然由多达 100 多种元素组成,但总数远不能和有机化合物相比,两者差距十分悬殊。

2. 结构复杂,种类繁多

如何以少数几种元素就组成了如此众多的有机化合物呢?这和它们的结构有密切的关系。

有机化合物是以碳原子为骨架的化合物。碳原子位于元素周期表的第二周期第四主族,碳原子的最外层有四个电子,正好处于金属元素和非金属元素之间。碳在元素周期表中的特殊位置,决定了它既不易得到也不易失去电子,而是通过共用电子对形成共价键化合物。碳原子之间结合力很强,而碳原子间的连接方式又是多种多样的。它们之间既可以连接成链状(包括支链),又可以连接成环状。两个碳原子间既可形成一个共价键,也可形成两个或三个共价键。而当分子中再含有除碳、氢以外的其他原子如氧、氮、硫、卤素、磷和金属时,情况就更复杂了。即使同样连接成链状,各原子间的连接次序也可能不一样。例如,分子式同为 C_2H_6O , 就可以是乙醇和甲醚两种结构不同,因而性质也不同的化合物。



乙醇

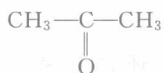


甲醚

分子式同为 C_3H_6O , 就可以是丙醛、丙酮和丙烯醇三种结构不同,因而性质也不同的化合物。



丙醛



丙酮



丙烯醇

这种分子式相同而结构不同的现象,称为同分异构现象,这些化合物互称为同分异构体。有机化合物含有的碳原子数和原子种类越多,它的同分异构体也就越多。例如,分子式

为 C_9H_{20} 的同分异构体可达 35 个, 而分子式为 $C_{10}H_{22}$ 的同分异构体可达 75 个。正因为同分异构现象的存在, 使有机化合物的数量大增。

无机化合物多数只由几个原子所组成, 而有机化合物则复杂得多。如维生素 B_{12} 的分子式为 $C_{63}H_{90}CoN_{14}O_{14}P$; 20 世纪 80 年代从海洋生物中得到的一个沙海葵毒素 (Palytoxin) 的分子式为 $C_{129}H_{221}N_3O_{53}$, 即便知道了这 400 多个原子之间是以怎样的次序相结合, 但仅仅由于原子在空间取向的不同就有可能形成 2×10^{21} 种立体异构体。这个数目几乎接近阿伏加德罗常数, 而其中只有一个才是该化合物的真正结构。

二、性质上的特点

与无机化合物比较起来, 有机化合物一般具有以下特点。

1. 大多数都容易燃烧

由于有机化合物含有碳、氢等可燃元素, 故绝大部分的有机化合物都可以燃烧。有些有机化合物挥发性很大, 闪点低, 在处理有机化合物时要注意安全。同时, 这个特点也可以较简单地区别有机化合物和无机化合物, 因为大多数无机化合物一般都不易燃烧, 而大多数有机化合物可以最终烧尽且不留或仅留有很少的残余物。

2. 大多数熔点、沸点较低

无机化合物的结晶是以离子为结构单位排列而成的, 分子间的排列靠的是强极性的静电引力。只有在极高的温度下, 才能克服这种强有力的静电引力。因此, 无机物的熔点一般很高。而有机化合物组成的单位是分子, 其聚集状态主要取决于分子间力, 它比无机物离子间或原子间的作用力要弱得多, 这就使固态有机物熔化或液态有机物汽化所需要的能量较低, 所以熔点、沸点较低。

熔点数值是有机化合物非常重要的物理常数, 纯净的有机物有固定的熔点和很窄的熔点范围 (或熔距), 但也有少数有机化合物到达某一温度时会分解或碳化而没有固定的熔点。某些有机化合物则有一段处于液态和固态之间的液晶相。

3. 一般难溶于水而易溶于有机溶剂

化合物的溶解性通常遵循“相似相溶”规律, 水是极性分子, 对于强极性的无机物, 水是很好的溶剂。而有机物多是弱极性或非极性分子, 不溶或难溶于水, 而易溶于有机溶剂。当然, 极性较大的有机物, 如乙醇、乙酸等则易溶于水, 甚至可以任何比例与水互溶。

4. 反应速率慢且副反应多

由于有机化合物中的共价键, 在反应时不像无机物分子中的离子键那样容易离解, 因此反应速率比较慢, 完成反应常常需要几个到几十个小时。为了加速反应, 需要加热、搅拌、加催化剂等手段以促进反应的进行。有些反应易受水和氧气的影响, 需在无水无氧的条件下进行。反应时, 有机分子中的各个部位均会受到影响, 这使得有机反应常常不是局限在一个特定部位, 从而导致产物的多样化, 副反应多, 产率较低。随着人们对分子结构和反应过程的深入了解, 现在已经发现了一些产物专一、产率可达 95% 甚至 100% 的有机反应, 但毕竟还不多见。提高反应产率、遏制不需要的副反应仍是有机化学家们一直在努力的目标。

第三节 有机化合物的共价键

一、共价键的属性

1. 键长

形成共价键的两个原子核之间的距离称为键长 (键距)。不同的共价键有不同的键长,

即使是同一类型的共价键,在不同化合物分子中受其他部分的影响,键长也是不同的。常见共价键的平均键长见表 1-1。

表 1-1 常见共价键的平均键长

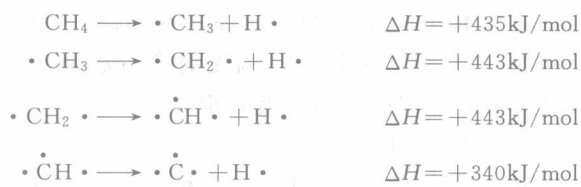
键 型	键长/nm	键 型	键长/nm
C—C	0.154	C—F	0.142
C—H	0.110	C—Cl	0.178
C—N	0.147	C—Br	0.191
C—O	0.143	C—I	0.213
N—H	0.103	O—H	0.097

2. 键角

共价键有方向性,任何一个两价以上的原子,在与其他原子所形成的两个共价键之间都有一个夹角,这个夹角称为键角。例如,甲烷分子中的 H—C—H 键间的夹角都是 109.5° 。

3. 键能

原子结合为分子时,键的形成有能量放出。反之,键断裂时必须吸收能量。双原子分子共价键的形成所放出的能量或共价键的断裂所吸收的能量均称为键的离解能,又称键能。但应注意,对于多原子分子来说,分子内包含有多个共价键,每个共价键断裂所需的能量是不同的,因而键能不等于键的离解能。键的离解能是指断裂分子中某一个键所需的能量,而键能是指多原子分子中几个同类型键的离解能的平均值。如甲烷分子中有四个 C—H 键,离解能分别为:



所以,甲烷分子中的 C—H 的键能为:

$$(435 + 443 + 443 + 340)/4 = 415\text{kJ/mol}$$

常见共价键的键能列于表 1-2。

表 1-2 常见共价键的键能

键 型	键能/(kJ/mol)	键 型	键能/(kJ/mol)	键 型	键能/(kJ/mol)
C—C	347	C—N	305	O—H	464
C=C	611	C—F	485	N—H	389
C≡C	837	C—Cl	339	H—H	435
C—H	415	C—Br	285	S—H	377
C—O	360	C—I	218	C—S	272

4. 键的极性和诱导效应

(1) 键的极性 两个相同原子形成的共价键,例如 H—H、Cl—Cl,成键电子云对称地分布于两个成键的原子之间,这种正负电荷重心相互重合的共价键没有极性,这种共价键称为非极性共价键。两个电负性不同的原子形成的共价键,由于成键的两个原子对价电子的吸引力不同,成键电子云不是对称地分布于两个原子周围,而是偏向电负性较大的一方,这种共价键称为极性共价键。可以用箭头来表示这种极性键,也可以用 δ^+ 或 δ^- 来表示构成极性

共价键的原子的带电情况。 δ^+ 表示带有部分正电荷， δ^- 表示带有部分负电荷。例如：

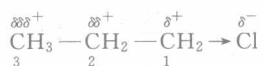


元素吸引电子的能力，叫做元素的电负性。电负性值大的原子其吸引电子的能力强。电负性值相差越大，共价键的极性也越大。表 1-3 列出了有机化合物中常见元素的电负性。

表 1-3 有机化合物中常见元素的电负性

H	C	N	O	S	F	Cl	Br	I
2.1	2.5	3.0	3.5	2.5	4.0	3.0	2.8	2.6

(2) 诱导效应 在双原子分子中，由于成键原子电负性的不同，两个原子间的电子云分布是不平均的，它们形成的是极性键。在多原子分子中，这种极性不仅存在于两个相互结合的原子之间，而且还影响着不直接结合的部分，能沿着分子链传递，引起邻近价键电荷的偏移。例如：



氯丙烷中由于氯原子的电负性大于碳原子，使得 C—Cl 键的共用电子对不能均匀分布，而是向氯原子偏移，用 $\rightarrow$ 表示电子偏移的方向，于是氯原子带有部分负电荷，以 δ^- 表示；C₁带有部分正电荷，以 δ^+ 表示。C₁又通过静电作用使得 C₂—C₃键的共用电子对向 C₁偏移，这样 C₂也带有部分正电荷($\delta\delta^+$)，C₃带有更小的正电荷($\delta\delta\delta^+$)。

这种因某一原子或基团的极性而引起电子沿着分子链向某一方向移动的效应，称为诱导效应(inductive effect)，常用 I 表示。以 $-I$ 表示吸电子诱导效应，即一个原子或原子团与碳原子成键后电子云偏离碳原子，反之就是 $+I$ 效应，即供电子诱导效应。例如：



诱导效应的传递随着链的增长而迅速减弱或消失，超过三个原子以后，影响就极弱了，可忽略不计。

对同族元素来说，相对原子质量越大其电负性越小，因此吸电子能力愈弱，故 $-I$ 效应随相对原子质量增大而减小。例如：



对同周期元素来说，由于元素 C、N、O、F 的电负性依次增加，所以这些原子或基团的 $-I$ 效应逐渐增大。例如：



对不同杂化状态的碳原子来说，s 成分多，吸电子能力强。例如：



具有 $+I$ 效应的基团主要是烷基，其相对强度如下：



烷基只有与不饱和碳相连时才呈 $+I$ 效应，并且烷基间的 $+I$ 效应差别比较小，烷基的诱导效应的方向决定于烷基与什么样原子或原子团相连，即当与电负性比烷基强的原子或原子团相连时，则为供电子的诱导效应。

诱导效应又可分为静态诱导效应和动态诱导效应两种。静态诱导效应指未反应时分子本身存在的诱导效应，它与键的极性密切相关，始终存在于分子中，不会引起化学反应。动态

诱导效应指分子的反应中心如果受到极性试剂的进攻,则键的电子云分布将受试剂电场的影响而发生变化的效应,只有在进行化学反应的瞬间才表现出来,可引起化学变化。

二、共价键的断裂和有机反应的类型

化学反应是旧键的断裂和新键的形成过程,有机化合物多为共价键化合物,其反应不同于无机物的离子反应。共价键的断裂有均裂和异裂两种形式。

1. 均裂

一个共价键断裂时,组成该键的两个原子各保留一个电子。



按这种方式断裂产生的带单电子的原子(原子团)叫做自由基,这种反应为自由基反应。

2. 异裂

一个共价键断裂时,组成该键的一对电子完全转移到一个原子上。



异裂产生的是离子,这种反应为离子型反应。它不同于无机化合物的离子反应,这种反应是通过共价键的异裂形成一个离子型的中间体来完成的。

第四节 有机酸碱的概念

酸碱理论对解释有机化学反应机理、结构与性质之间的关系等方面都有重要的用途。为此,在无机化学已学内容的基础上再做一些简单叙述。

酸碱理论最早是由阿伦尼乌斯(S. Arrhenius)提出的,在水中能电离出质子的为酸,能电离出氢氧负离子的为碱。

在水中产生质子的有机化合物有羧酸、磺酸、酚类化合物等,能产生氢氧负离子的主要是胺类化合物。如:



其他化合物,如各种烃、卤代烃、醇、醚、醛酮和酰胺等都是中性化合物。

阿伦尼乌斯电离理论以后又有两个关于酸碱的理论为化学家所广泛应用。

一、质子酸碱理论

勃朗斯德(J. N. Bronsted)提出,能放出质子的物质称为酸,能与质子结合的物质称为碱,有机化学中的酸和碱一般指勃朗斯德所定义的酸和碱。

酸放出质子后产生的酸根,即形成该酸的共轭碱。同样,碱与质子结合后形成的质子化物,即为该碱的共轭酸。如:



从质子论可以看出,一个化合物是酸还是碱实际上是相对而言的,视反应对象不同而不

同。例如，甲醇在浓酸中接受质子，属于碱；但它与强碱作用放出质子，又属于酸了。许多含氧、氯、硫等的有机化合物都像水一样可以作为碱接受质子。

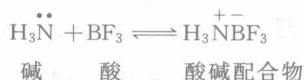


根据质子论的定义，酸的强度就是它给出质子倾向的大小，碱的强度就是它接受质子倾向的大小。因此，一个酸越强，它的共轭碱越弱，不同强度的酸碱之间可以发生反应。酸碱反应是酸中的质子转移给碱，反应方向是质子从弱碱转移到强碱。

按此理论，除无机酸外，含 O—H、S—H、N—H、C—H 的有机化合物都可以看作是酸，它们在适当碱的存在下都可给出质子。除负离子可作碱外，具有未共用电子对的中性分子亦可作为碱。

二、电子酸碱理论

路易斯 (Lewis) 是从化学键理论出发考虑的酸碱理论的。它以接受或放出电子对作为判别标准：酸是电子的接受体，而碱是电子的给予体，所以路易斯酸碱理论亦称酸碱的电子论。酸碱反应实际上是酸从碱接受一对电子，形成配合物。或者路易斯酸是亲电试剂，而路易斯碱是亲核试剂。



路易斯酸具有下列几种类型：可以接受电子的分子，如 BF_3 、 AlCl_3 、 ZnCl_2 、 SnCl_4 和 FeCl_3 ；金属离子，如 Li^+ 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} ；正离子，如 R^+ 、 Br^+ 、 H^+ 。

路易斯碱具有下列几种类型：具有未共用电子对的化合物，如 RNH_2 、 ROH 、 ROR 、 RCHO 、 $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 等；负离子，如 R^- 、 X^- ；一些富电子的双键如烯烃、芳烃等。

路易斯酸碱理论把更多的物质用酸碱概念联系起来了。由于大部分反应，尤其是极性反应都可以看作是电子供体和电子受体的结合，所以有机反应也都可纳入酸碱反应来加以研究讨论。

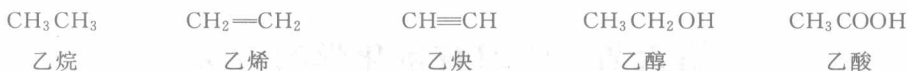
第五节 有机化合物的分类

由于有机化合物数目庞大，为了研究和学习的方便，把有机化合物按照结构分成若干类。一般的分类方法有以下两种。

一、按碳骨架分类

1. 开链化合物

这类化合物中的碳链两端不相连，是打开的，碳链可长可短，碳碳之间的键可以是单键或双键、三键等不饱和键。由于它们最早是从脂肪中发现的，故又称为脂肪族化合物。例如：



2. 脂环族化合物

这类环状化合物的结构和性质与脂肪族化合物有相似之处，故称为脂环族化合物。例如：