

普通高等教育“十一五”规划教材

Organic Chemistry

有机化学

姚映钦 主编



化学工业出版社

普通高等教育“十一五”规划教材

有机化学

姚映钦 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是为了适应新时期学科发展和人才培养的需要编写的。按官能团分类,采用脂肪族和芳香族混编体系,以基本知识、基本理论和基本反应为基础,突出结构与性质的关系,将各类有代表性的有机物的结构特征、反应规律和反应机理紧密地结合起来讨论。对成熟的电子理论、空间效应、共振论作了相应的介绍。在内容上进行了整合,把烷烃、环烷烃合并为饱和烃一章;烯烃、二烯烃和炔烃合并为不饱和烃一章;加强了光谱分析的内容,除专章集中介绍紫外光谱、红外光谱和核磁共振谱外,各章还具体介绍了各类化合物的光谱性质,引进了绿色化学的概念和成功实例,在有关章节中增加了一些与各类专业有关的化学知识。各章后面附有习题,书末附有习题参考答案。

本书可作为高等院校化工、材料、生物、环境、制药、农林、畜牧和医学等类专业有机化学课程教材使用,亦可供自学考试者和相关工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/姚映钦主编. —北京:化学工业出版社,
2008.7
普通高等教育“十一五”规划教材
ISBN 978-7-122-03115-0

I. 有… II. 姚… III. 有机化学-高等学校-教材
IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 085336 号

责任编辑:宋林青
责任校对:王素芹

文字编辑:冯国庆
装帧设计:史利平

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:化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张31 字数835千字 2008年9月北京第1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:48.00 元

版权所有 违者必究

前 言

主编 姚映钦

编者 (按执笔章节先后为序)

姚映钦 (武汉理工大学, 第 1~3 章)

强 敏 (武汉科技大学, 第 4、14 章)

尹传奇 (武汉工程大学, 第 5 章)

刘 军 (武汉理工大学, 第 6、9 章)

王典芬 (武汉理工大学, 第 7 章)

庞金兴 (武汉理工大学, 第 8、18 章)

王兴明 (西南科技大学, 第 10、13 章)

康 明 (西南科技大学, 第 11、15 章)

周忠强 (中南民族大学, 第 12、16 章)

黄 涛 (中南民族大学, 第 12、16 章)

袁 华 (武汉工程大学, 第 17 章)

书 名

2005 年 1 月 1 日

前 言

为了适应新时期学科发展和人才培养的需要,我们吸取了国内外优秀教材的经验,对原有的教材和讲义进行了认真的整理、删改、充实和提高编成了此书。因此,它既是前人经验的总结,当代学者智慧的结晶,也是我们多年从事有机化学教学改革成果。本书可作为高等院校化工、材料、生物、制药、环境、农林、畜牧和医学等专业的有机化学教材。

1. 全书18章大致分为两部分,前面部分按官能团分类,采用脂肪族和芳香族混编体系进行编排;后面部分按专题组成专章。

2. 以基本知识、基本理论和基本反应为基础,保持学科的系统性、逻辑性和完整性。突出结构与性质的关系,从结构的角度阐述各类有机化合物的理化性质,将各类有代表性的有机物的结构特征、反应规律和反应机理紧密地结合起来讨论,对成熟的电子理论、空间效应和共振论作了相应的介绍。

3. 与时俱进,除旧布新,加强了光谱分析内容。除在第7章集中介绍紫外光谱、红外光谱和核磁共振谱外,在以后的各章也具体介绍了各类化合物的光谱性质。同时还引入了绿色化学概念和成功实例,介绍一些科学发展的新成就,使读者了解有机化学的发展趋势。

4. 针对不同专业的需要和教学要求,加强与相关学科的交融和渗透,在有关章节增加了一些相关的化学知识,以期起到学以致用,拓展知识面的作用。

5. 为了有利于自学和巩固所掌握的知识内容,书末附有习题参考答案。

参加本书编写的有武汉理工大学姚映钦(主编)、王典芬、庞金兴、刘军;武汉科技大学强敏;武汉工程大学尹传奇、袁华;中南民族大学周忠强、黄涛;西南科技大学王兴明、康明。具体分工为:姚映钦(1~3章);强敏(4、14章);尹传奇(5章);刘军(6、9章);王典芬(7章);庞金兴(8、18章);王兴明(10、13章);康明(11、15章);周忠强、黄涛(12、16章);袁华(17章)。最后由姚映钦统一整理定稿。

本书由武汉大学吴萱阶教授审阅,提出了许多宝贵的修改意见,在此致以衷心的感谢。武汉大学徐汉生教授、武汉理工大学雷家珩教授、武汉理工大学化学系有机教研室的全体老师给予的热情支持和帮助,化学工业出版社的编辑为本书的出版做了大量的工作,在此一并致以真诚的谢意。

由于编者的水平和经验所限,书中难免有不足之处,恳请读者批评指正。

编者

2008年3月于武汉

目 录

第1章 绪论	1	2.4 烷烃和环烷烃的来源和制法	33
1.1 有机化学的研究对象	1	2.4.1 烷烃和环烷烃的天然来源	33
1.2 有机化合物的特点	1	2.4.2 烷烃的制法	34
1.2.1 结构上的特点	1	2.4.3 环烷烃的制法	34
1.2.2 性质上的特点	2	2.5 烷烃和环烷烃的物理性质	35
1.3 有机化合物中碳的价态和共价键的性质	2	2.5.1 烷烃的物理性质	35
1.3.1 有机化合物中碳的价态	2	2.5.2 环烷烃的物理性质	37
1.3.2 有机化合物中共价键的性质	4	2.6 烷烃和环烷烃的化学性质	37
1.4 有机化合物的构造式、反应的基本类型和反应方程式	7	2.6.1 卤代反应及自由基反应机理	37
1.4.1 有机化合物的构造式	7	2.6.2 氧化反应	41
1.4.2 有机反应的基本类型	8	2.6.3 裂化和氢化	43
1.4.3 有机反应方程式	10	2.6.4 异构化反应	43
1.5 有机活性中间体	10	2.6.5 小环的加成反应	44
1.5.1 自由基	10	2.7 几种常用的烷烃	45
1.5.2 碳正离子	11	2.7.1 石油醚	45
1.5.3 碳负离子	11	2.7.2 石蜡	45
1.6 活化能与过渡状态	12	2.7.3 凡士林	45
1.7 有机化学中的酸碱理论	12	2.7.4 液化石油气	45
1.7.1 阿伦尼乌斯酸碱理论	12	小知识 石油炼制与石油化工	46
1.7.2 布朗斯特质子理论	12	习题	46
1.7.3 路易斯电子对理论	13	第3章 不饱和烃	49
1.8 有机化合物的来源和分类	14	3.1 不饱和烃的定义和分类	49
1.8.1 有机化合物的来源	14	3.2 不饱和烃的结构	49
1.8.2 有机化合物的分类	14	3.2.1 烯烃的结构	49
1.9 有机化学的展望	15	3.2.2 炔烃的结构	50
习题	16	3.2.3 碳原子的 sp^3 、 sp^2 和 sp 三种杂化状态的比较	51
第2章 饱和脂肪烃	19	3.3 不饱和烃的命名	51
2.1 烷烃、环烷烃的概念和命名	19	3.3.1 衍生物命名法	52
2.1.1 烷烃和环烷烃的概念	19	3.3.2 系统命名法	52
2.1.2 烷烃的命名	19	3.4 不饱和烃的同分异构现象	53
2.1.3 环烷烃的命名	22	3.4.1 烯烃的同分异构现象	53
2.2 烷烃和环烷烃的结构	23	3.4.2 二烯烃和多烯烃的同分异构现象	55
2.2.1 烷烃的结构	23	3.4.3 环烯烃的同分异构现象	56
2.2.2 环烷烃的结构	24	3.4.4 炔烃的同分异构现象	57
2.3 烷烃和环烷烃的同分异构现象	25	3.5 不饱和烃的来源和制法	57
2.3.1 烷烃的同分异构现象	25	3.5.1 烯烃的来源和制法	57
2.3.2 环烷烃的同分异构现象	27	3.5.2 共轭二烯烃的制法	58
2.3.3 构象与理化性质的关系	31	3.5.3 炔烃的制法	58
		3.6 不饱和烃的物理性质	58

3.7 不饱和烃的化学性质	59	4.9.5 致癌烃	119
3.7.1 加成反应	60	4.10 非苯芳烃	119
3.7.2 氧化反应	73	4.10.1 休克尔规则	119
3.7.3 聚合反应	75	4.10.2 非苯芳烃	120
3.7.4 烯烃 α -氢原子的反应	77	小知识 I 离子交换树脂	121
3.7.5 炔烃的酸性	79	小知识 II 稠环芳烃树脂和有机磁性材料	123
3.8 烯烃是重要的工业原料	81	习题	123
3.9 乙炔的制法和用途	82	第 5 章 对映异构	127
3.10 共轭二烯烃	83	5.1 偏振光的产生和应用	127
3.10.1 二烯烃的分类	83	5.1.1 偏振光的产生	127
3.10.2 共轭二烯烃的结构	83	5.1.2 旋光度和比旋光度	127
3.10.3 共轭体系和共轭效应	84	5.2 有机化合物的手性和对称因素	128
3.10.4 共轭二烯烃的化学性质	87	5.2.1 手性	128
习题	91	5.2.2 对称因素	129
第 4 章 芳烃	95	5.3 含有手性碳原子的对映异构体	130
4.1 芳烃的分类、构造异构和命名	95	5.3.1 含有一个手性碳原子的对映异构体	130
4.1.1 单环芳烃	95	5.3.2 构型的表示和标记法	130
4.1.2 多环芳烃	96	5.3.3 含有两个手性碳原子的对映体	133
4.2 苯分子的结构	97	5.3.4 含有多个手性碳原子的分子	134
4.2.1 价键理论	98	5.4 碳环化合物的立体异构	135
4.2.2 分子轨道理论	98	5.5 不含手性碳原子的对映异构体	135
4.2.3 共振论简介	99	5.5.1 丙二烯型的旋光异构	135
4.3 芳烃的来源及制法	100	5.5.2 联芳烃类的对映异构	135
4.3.1 煤的干馏	100	5.6 含有其他手性原子化合物的对映异构体	136
4.3.2 从石油裂解产品分离	100	5.7 对映体的生物活性	136
4.3.3 石油的芳构化	101	5.8 手性有机化合物的制法	137
4.4 单环芳烃的物理性质	101	5.8.1 外消旋体的拆分	137
4.5 单环芳烃的化学性质	101	5.8.2 不对称合成	138
4.5.1 取代反应	102	习题	139
4.5.2 加成反应	105	第 6 章 卤代烃	141
4.5.3 氧化反应	106	6.1 卤代烃的分类和命名	141
4.6 苯环上亲电取代反应机理	106	6.1.1 卤代烃的分类	141
4.7 苯环上亲电取代反应的定位规律	108	6.1.2 卤代烃的命名	141
4.7.1 两类定位基	108	6.2 卤代烃的制法	143
4.7.2 定位规律的解释	109	6.2.1 烃类的卤化	143
4.7.3 定位规律的应用	112	6.2.2 由醇制备	143
4.8 重要的单环芳烃	113	6.3 卤代烃的物理性质	143
4.8.1 苯	113	6.4 卤代烃的化学性质	144
4.8.2 甲苯	113	6.4.1 亲核取代反应	144
4.8.3 二甲苯	113	6.4.2 消除反应	145
4.8.4 苯乙烯	113	6.4.3 与金属的反应	146
4.9 多环芳烃	114	6.5 亲核取代反应机理	147
4.9.1 联苯	114	6.5.1 双分子亲核取代反应	147
4.9.2 萘	114	6.5.2 单分子亲核取代反应	147
4.9.3 蒽	118		
4.9.4 菲	118		

6.5.3 影响亲核取代反应的因素	148
6.6 消除反应机理	150
6.6.1 双分子消除反应	150
6.6.2 单分子消除反应	151
6.6.3 消除反应和亲核取代反应的竞争	151
6.7 卤代烯烃和卤代芳烃	152
6.7.1 乙烯型卤代烯烃	152
6.7.2 烯丙型卤代烯烃	153
6.7.3 卤代芳烃芳环上的亲核取代反应	154
6.8 重要的卤代烃	155
习题	155
第7章 光谱分析在有机化学中的应用	159
7.1 光谱分析概述	159
7.1.1 光谱形成的基本原理	159
7.1.2 光谱分析的分类	159
7.1.3 能量约束原理与选律	160
7.1.4 分子吸收光谱定性和定量分析的原理	160
7.2 紫外光谱 (UV)	161
7.2.1 紫外光谱的形成	161
7.2.2 紫外光谱对有机化合物分子结构的表征	161
7.2.3 各类有机化合物的紫外光谱	162
7.2.4 紫外光谱在有机化合物分子结构分析中的应用	163
7.3 红外光谱 (IR)	164
7.3.1 红外光谱的形成	164
7.3.2 原子的振动模式	165
7.3.3 振动频率与红外活性	165
7.3.4 拉曼活性与红外活性	166
7.3.5 多原子分子的振动自由度	167
7.3.6 红外吸收谱带	168
7.3.7 各类有机化合物的特征红外光谱	173
7.3.8 红外光谱对有机化合物分子结构的表征及在分子结构分析中的应用	173
7.4 核磁共振谱 (NMR)	176
7.4.1 核磁共振原理	176
7.4.2 逆磁效应与化学位移	177
7.4.3 ^1H -NMR 核磁共振谱的形成	178
7.4.4 自旋偶合与谱线裂分	178
7.4.5 影响 ^1H -NMR 谱化学位移的因素	179
7.4.6 ^1H -NMR 谱对有机分子结构的表征和在分子结构分析中的应用	181
7.4.7 ^1H -NMR 谱在有机化合物分子结构综合分析中的重要作用	182
7.4.8 ^{13}C -NMR 谱和电子顺磁共振谱 (EPR)	185
习题	186
第8章 醇、酚、醚	188
8.1 醇	188
8.1.1 醇的结构和分类	188
8.1.2 醇的构造异构和命名	189
8.1.3 醇的制法	189
8.1.4 醇的物理性质	191
8.1.5 醇的光谱性质	192
8.1.6 醇的化学性质	193
8.1.7 二元醇	198
8.1.8 重要的醇	200
8.1.9 硫醇	202
8.2 酚	202
8.2.1 酚的结构、分类和命名	202
8.2.2 酚的制法	204
8.2.3 酚的物理性质	205
8.2.4 酚的光谱性质	205
8.2.5 酚的化学性质	206
8.2.6 重要的酚	210
8.3 醚	211
8.3.1 醚的构造、分类和命名	211
8.3.2 醚的制法	212
8.3.3 醚的物理性质	213
8.3.4 醚的光谱性质	214
8.3.5 醚的化学性质	214
8.3.6 重要的醚	216
8.4 冠醚	218
8.4.1 冠醚的命名	218
8.4.2 冠醚的合成和性质	218
8.5 硫醚	219
8.5.1 硫醚的结构和命名	219
8.5.2 硫醚的性质	219
8.5.3 硫醚的制法	220
8.5.4 芥子气	220
小知识 涂料	220
习题	221
第9章 醛、酮、醌	225
9.1 醛和酮的结构、分类和命名	225
9.1.1 醛、酮的结构	225

9.1.2	醛、酮的分类	225
9.1.3	醛、酮的命名	226
9.2	醛和酮的制法	227
9.2.1	炔烃的水合	227
9.2.2	羰基合成	227
9.2.3	芳烃的傅瑞德尔-克拉夫茨酰基化反应	227
9.2.4	醇的氧化和脱氢	227
9.3	醛和酮的物理性质	228
9.4	醛和酮的光谱性质	229
9.4.1	醛的光谱性质	229
9.4.2	酮的光谱性质	230
9.5	醛和酮的化学性质	231
9.5.1	亲核加成反应	231
9.5.2	与氨衍生物的反应	235
9.5.3	α -氢原子的活泼性	236
9.5.4	氧化反应	239
9.5.5	羰基的还原	239
9.5.6	康尼扎罗反应	241
9.5.7	柏琴反应	242
9.5.8	迈克尔加成	242
9.6	重要的醛和酮	243
9.7	醌的结构	243
9.8	醌的化学性质	244
9.8.1	加成反应	244
9.8.2	狄尔斯-阿尔德反应	244
9.8.3	氧化还原平衡	245
9.8.4	磺化反应	245
9.8.5	自由基捕捉剂	246
小	知识 混凝土减水剂	246
习	题	248
第 10 章	羧酸及其衍生物	252
10.1	羧酸	252
10.1.1	羧酸的构造、分类和命名	252
10.1.2	羧酸的制法	253
10.1.3	羧酸的物理性质	254
10.1.4	羧酸的光谱性质	255
10.1.5	羧酸的化学性质	257
10.1.6	重要的羧酸	260
10.2	羧酸衍生物	262
10.2.1	羧酸衍生物的构造和命名	262
10.2.2	羧酸衍生物的制法	263
10.2.3	羧酸衍生物的物理性质	265
10.2.4	羧酸衍生物的光谱性质	266
10.2.5	羧酸衍生物的化学性质	267
10.2.6	蜡和油脂	272

10.2.7	碳酸衍生物	274
小	知识 有机阻燃材料	276
习	题	277
第 11 章	双官能团羧酸及其衍生物	280
11.1	羟基酸	280
11.1.1	羟基酸的分类和命名	280
11.1.2	羟基酸的制法	281
11.1.3	羟基酸的物理性质	282
11.1.4	羟基酸的化学性质	282
11.1.5	重要的羟基酸	284
11.2	羧基酸	285
11.2.1	羧基酸的分类和命名	285
11.2.2	重要的羧基酸	285
11.3	乙酰乙酸乙酯	288
11.3.1	乙酰乙酸乙酯的性质	288
11.3.2	乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用	288
11.4	丙二酸二乙酯	289
11.5	其他活泼亚甲基化合物	290
11.5.1	克内费纳格缩合反应	290
11.5.2	迈克尔加成反应	291
小	知识 二元羧酸酯的高聚物材料	291
习	题	293
第 12 章	含氮化合物	295
12.1	硝基化合物	295
12.1.1	硝基化合物的构造、分类和命名	295
12.1.2	硝基化合物的制法	295
12.1.3	硝基化合物的物理性质	296
12.1.4	硝基化合物的光谱性质	296
12.1.5	硝基化合物的化学性质	298
12.2	胺	299
12.2.1	胺的分类和命名	299
12.2.2	胺的结构	301
12.2.3	胺的制法	302
12.2.4	胺的物理性质	303
12.2.5	胺的光谱性质	304
12.2.6	胺的化学性质	305
12.2.7	季铵盐和季铵碱	310
12.3	重氮化合物和偶氮化合物	311
12.3.1	芳香族伯胺的重氮化反应	312
12.3.2	重氮盐的化学性质	312
12.3.3	偶氮化合物	315
12.3.4	碳烯	316
12.4	腈	317
12.4.1	腈的构造和命名	317

12.4.2	腈的性质	317	15.1.1	氨基酸的构造、分类和命名	360
12.4.3	丙烯腈	318	15.1.2	氨基酸的构型	362
12.5	重要的含氮化合物	318	15.1.3	氨基酸的制法	362
12.5.1	乙二胺	318	15.1.4	氨基酸的性质	363
12.5.2	己二胺	319	15.1.5	重要的氨基酸	365
12.5.3	苯胺	319	15.2	多肽	366
小知 识 I	表面活性剂和相转移催化剂	319	15.2.1	多肽的分类和命名	366
小知 识 II	黏合剂	320	15.2.2	多肽结构的测定	367
习 题		321	15.2.3	多肽的合成	369
第 13 章	杂环化合物	324	15.3	蛋白质	370
13.1	杂环化合物的分类和命名	324	15.3.1	蛋白质的分子组成及其分类	370
13.1.1	音译命名法	324	15.3.2	蛋白质的结构	371
13.1.2	系统命名法	325	15.3.3	蛋白质的性质	372
13.2	五元杂环化合物	325	15.3.4	蛋白质的功能	373
13.2.1	呋喃、噻吩和吡咯的结构	326	15.4	核酸	374
13.2.2	呋喃、噻吩和吡咯的性质	327	15.4.1	核酸的组成和结构	374
13.2.3	糠醛的制法与应用	329	15.4.2	DNA 的结构及其功能	375
13.3	六元杂环化合物	331	15.4.3	RNA 的结构及其功能	376
13.3.1	吡啶	331	习 题		377
13.3.2	喹啉	333	第 16 章	元素有机化合物	378
13.4	生物碱	335	16.1	元素有机化合物的含义、分类和命名	378
13.4.1	生物碱的概念	335	16.1.1	元素有机化合物的含义和分类	378
13.4.2	生物碱的性质	336	16.1.2	元素有机化合物的命名	378
13.4.3	重要的生物碱	336	16.2	有机硅化合物	379
小知 识	有机发光材料	337	16.2.1	硅的成键特征	379
习 题		339	16.2.2	有机硅化合物的基本类型及反应	380
第 14 章	碳水化合物	341	16.2.3	有机硅烷偶联剂	383
14.1	单糖	341	16.3	有机磷化合物	385
14.1.1	葡萄糖的结构	342	16.3.1	有机磷化合物的制法	385
14.1.2	果糖的结构	346	16.3.2	有机磷化合物的性质	386
14.1.3	单糖的化学性质	347	16.3.3	有机磷的生化作用	388
14.1.4	重要的单糖及其衍生物	350	16.4	有机硫化合物	389
14.2	低聚糖	351	16.4.1	有机硫化合物的分类	389
14.2.1	蔗糖	351	16.4.2	有机硫化合物的制备	390
14.2.2	麦芽糖	352	16.4.3	有机硫化合物的性质	391
14.2.3	纤维二糖	352	16.5	有机钛化合物	394
14.2.4	乳糖	353	16.5.1	有机钛化合物的分类	394
14.3	多糖	353	16.5.2	原钛酸酯的制法和性质	395
14.3.1	淀粉	353	16.5.3	钛酸酯偶联剂	395
14.3.2	纤维素	355	习 题		398
14.3.3	糖原	356	第 17 章	有机合成	400
小知 识 I	环糊精	357	17.1	有机合成的意义	400
小知 识 II	超分子化学	357	17.2	有机合成设计	400
习 题		358	17.2.1	有机合成设计基础	400
第 15 章	氨基酸、蛋白质和核酸	360			
15.1	氨基酸	360			

17.2.2	基本碳骨架的建立	403	18.5	高分子化合物的结构与性能的关系 ...	421
17.2.3	导向基的使用	405	18.5.1	两种基本结构及其性能特点	421
17.2.4	保护基的使用	407	18.5.2	高分子化合物的聚集状态	421
17.2.5	反应选择性的利用	407	18.6	高分子化合物的合成反应	422
17.2.6	立体化学的控制	408	18.6.1	加聚反应	422
17.2.7	运用逆合成法的有机合成设计	408	18.6.2	缩聚反应	424
	示例	409	18.7	高聚物的化学反应	424
17.3	绿色化学和有机合成	410	18.7.1	聚合度不变的反应	425
17.3.1	基本概念	410	18.7.2	聚合度增大的反应	425
17.3.2	绿色有机合成设计	412	18.7.3	聚合度减小的反应	426
习题		416	18.8	功能高分子材料	427
第 18 章 高分子化合物		418	18.8.1	吸附树脂	427
18.1	高分子的基本概念	418	18.8.2	螯合树脂	428
18.2	高分子化合物的分类	418	18.8.3	离子交换纤维	428
18.3	高分子化合物的命名	419	18.8.4	高分子催化剂	428
18.4	高分子化合物的特性	420	18.8.5	导电高分子材料	429
18.4.1	相对分子质量大、具有多分散性	420	18.8.6	纳米高分子复合材料	429
18.4.2	复杂的分子链型	421	习题		429
18.4.3	高分子链的柔顺性与良好的机械强度	421	习题参考答案		431
18.4.4	良好的绝缘性能	421	附录 中英文对照词汇		477
			参考文献		485

第1章 绪论

1.1 有机化学的研究对象

有机化学是化学学科的一个重要分支，它的研究对象是有机化合物（简称有机物）。人类使用有机物已有漫长的历史，但是直到18世纪末才从动、植物中取得一系列较纯的有机物，进行较为系统的研究，并且人工合成出了一系列的有机物。通过近200年的努力，有机化学的发展取得了辉煌的成就。迄今已知有机物约1800多万种，人们把从生物体中得到的有机物与人工合成的有机物统称为有机物。

什么叫有机物呢？化学家在研究了大量的有机物之后，发现这些化合物在组成上有一个共同特点，它们都含有碳，多数含有氢，还有一些有机物含有氧、氮、硫、磷、卤素和金属等。所以化学家把有机物定义为碳化合物或碳氢化合物及其衍生物。所谓衍生物是一种化合物分子中的原子或原子团，直接或间接被其他原子或原子团所取代而衍生出来的产物。

因此，有机化学是研究碳化合物的化学，也可以说是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。

众所周知，无机物如碳酸、氢氰酸等都含有碳和氢，它们的盐也都含有碳，因此难于把有机物和无机物截然分开。

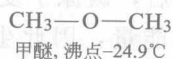
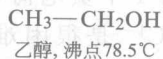
1.2 有机化合物的特点

与典型的无机化合物相比，有机化合物在结构上和性质上都有明显的特点。

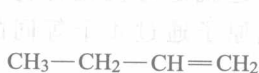
1.2.1 结构上的特点

有机化合物结构上有两大特点：一是以共价键相结合；二是同分异构现象普遍存在。

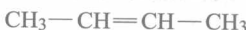
有机化合物中以共享电子对成键的碳原子，它既可以和其他元素相结合，而且碳原子之间也很容易互相结合成或长或短的碳链；碳原子之间可以以单键、双键或叁键相连接，也可以连接成直链或环状。人们还发现许多具有相同分子式的有机物，它们的性质却有很大的差异，深入研究才知道是因为它们分子结构不同，这种同分异构现象在有机化合物中是普遍存在的。例如，分子式 C_2H_6O 可以代表乙醇和甲醚。它们互为同分异构体。



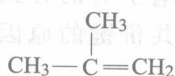
又如， C_4H_8 可以代表下列五种不同的化合物，它们也互为同分异构体。



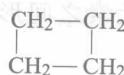
1-丁烯



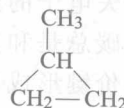
2-丁烯



2-甲基丙烯



环丁烷



甲基环丙烷

显然，一个有机化合物的碳原子数和原子种类愈多，同分异构体数目也愈多，例如，分子式为 $C_{15}H_{32}$ 的化合物，同分异构体数多达4347个。可见，同分异构现象的存在是有机化合物结构复杂、种类繁多的主要原因。

1.2.2 性质上的特点

与无机化合物相比,有机化合物在性质上具有如下明显的特点。

1.2.2.1 熔点较低,热稳定性差,容易燃烧

有机化合物在室温下常为气体、液体或低熔点的固体。一般固体有机物的熔点不超过 400°C ,而无机化合物的熔点一般都较高。有机物一般对热不稳定,有的在常温下稳定,高温下却会发生分解。

有机化合物都含有碳,大多数含有氢,所以容易燃烧,有不少有机物在空气中会逐渐氧化或变质;而无机物一般不易燃烧,在空气中都是稳定的。

1.2.2.2 难溶于水,易溶于有机溶剂

水是一种极性很强、介电常数很大的液体,根据“相似相溶”原理,水对极性强的物质是很好的溶剂。有机化合物一般极性较小或是非极性的,所以有机化合物大多难溶于水,而易溶于非极性或极性小的有机溶剂如苯、乙醚、丙酮、氯仿等。

1.2.2.3 反应速率较慢,副反应较多

有机化合物的反应速率较慢,往往需要几个小时、甚至几十个小时才能完成。为了加快反应,通常需要加热或加催化剂,有时还需加压。而无机物的反应往往是迅速、瞬间完成的。

此外,有机化合物分子是由多个原子结合而成的复杂分子,当它和一种试剂发生反应时,分子的各部分可能都受到影响,而不只局限于某一个特定部位。因此除主反应外,常伴随有不同的副反应,得到的产物往往是混合物,必须进行分离提纯才能得到纯净的产物。

必须指出的是,上述有机化合物的共同性质是指大多数有机化合物而言,不是绝对的。个别有机物如四氯化碳不但不易燃烧,而且曾经用来灭火;当有机化合物分子中含有能够与水形成氢键的羟基、羧基、氨基和磺酸基时,也能溶于水,例如酒精和糖都易溶于水;三硝基甲苯、苦味酸也能以爆炸的速度进行反应。

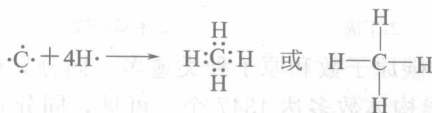
1.3 有机化合物中碳的价态和共价键的性质

1.3.1 有机化合物中碳的价态

在有机化合物中碳起着骨架的作用,下面简要介绍价键理论和分子轨道理论对碳的价态的描述。

1.3.1.1 价键理论

处于周期表中第ⅣA族的碳元素有4个价电子,需要得到4个电子才能形成稳定的八隅体。但是在得到第1个电子后,碳原子变成带1个负电荷,若想获得第2个电子,就会受到电荷的排斥而需要较大的能量,因此生成 C^{4-} 是很困难的;反之,失去外层4个电子形成 C^{4+} 同样也很困难,因为每个离去的电子必须克服碳正离子的引力。因此不通过得失电子的途径,而通过共享电子对的方式形成共价键较为有利,这就是有机化合物中的碳总是和其他元素之间形成共价键的原因。例如碳原子和4个氢原子通过4个等同的共价键形成甲烷。



碳原子在基态时核外电子排布是 $1s^2 2s^2 2p^2$,有2个未配对的p电子,似乎只能形成2价,

这与有机物中碳通常显 4 价不符。为了使碳原子的电子结构与它显示的价态相一致，因而引进激发态的概念，碳的一个 2s 电子激发到 2p 轨道上，从而使激发态的碳原子有 4 个未成对电子，显示出 4 价。但是由于其价电子的状态不同（1 个 2s 电子，3 个 2p 电子），所生成的键也应有区别，而实验证明碳的 4 价是等同的。为了解释这一矛盾，鲍林（L. Pauling）提出了原子轨道杂化理论，即 s 轨道和 p 轨道“混杂”形成新的杂化轨道。如图 1-1 所示。

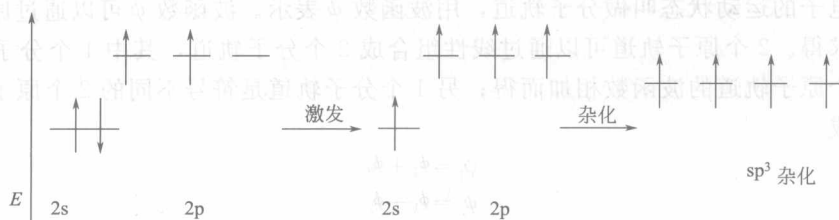


图 1-1 碳原子 2s 电子的激发和 sp^3 杂化

在反应过程中，碳原子可以不同的杂化方式形成三种杂化轨道。

① sp^3 杂化 1 个 2s 轨道和 3 个 2p 轨道形成 4 个 sp^3 杂化轨道；每个杂化轨道相当于 $\frac{1}{4}s$ 成分和 $\frac{3}{4}p$ 成分；这些杂化轨道分别指向正四面体的 4 个顶点，轨道之间的夹角为 $109^\circ 28'$ ，如图 1-2 所示。

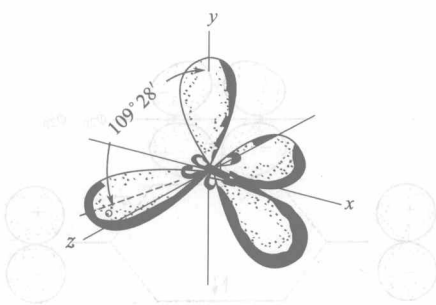


图 1-2 碳原子的 sp^3 杂化轨道

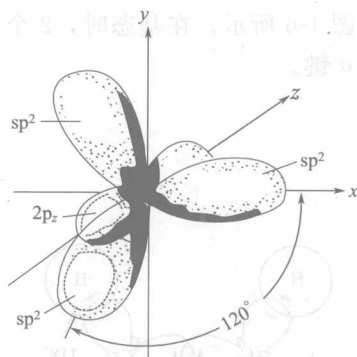


图 1-3 碳原子的 sp^2 杂化轨道

② sp^2 杂化 1 个 2s 轨道和 2 个 2p 轨道杂化形成 3 个 sp^2 杂化轨道；每个杂化轨道相当于 $\frac{1}{3}s$ 成分和 $\frac{2}{3}p$ 成分；这些轨道全部分布在一个平面上，轨道之间的夹角为 120° ，未杂化的 2p 轨道垂直于 sp^2 杂化轨道平面，如图 1-3 所示。

③ sp 杂化 1 个 2s 轨道和 1 个 2p 轨道杂化形成 2 个 sp 杂化轨道；每个杂化轨道相当于 $\frac{1}{2}s$ 成分和 $\frac{1}{2}p$ 成分；它们分别处于从原子核出发的一条直线的相反方向上，轨道之间的夹角为 180° ，两个未杂化的 2p 轨道分别处于相互垂直的平面上，如图 1-4 所示。

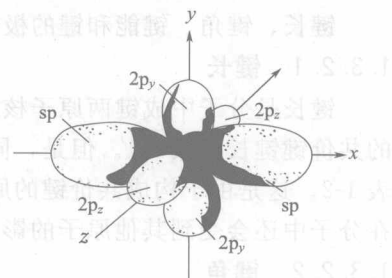


图 1-4 碳原子的 sp 杂化轨道

现代价键理论包含原子轨道重叠、轨道杂化以及电负性等概念，能解释共价键的方向性和饱和性问题，对于现代化学的发展作出了重要贡献。有机化合物中各种类型的共价

键将在以后的有关章节中分别讨论。

1.3.1.2 分子轨道理论

按照分子轨道理论，原子形成分子后，电子不再属于原子轨道，而是在一定的分子轨道中运动；价电子不再定域在个别原子之内，而是在整个分子中运动，并可以按原子中电子分布的原则（能量最低原理、泡利原理和洪特规则）来处理分子中的电子分布状态。

分子中电子的运动状态叫做分子轨道，用波函数 ψ 表示。波函数 ψ 可以通过原子轨道 ϕ 线性组合近似求得。2 个原子轨道可以通过线性组合成 2 个分子轨道，其中 1 个分子轨道是由符号相同的 2 个原子轨道的波函数相加而得；另 1 个分子轨道是符号不同的 2 个原子轨道的波函数相减而形成。

$$\psi_1 = \phi_1 + \phi_2$$

$$\psi_2 = \phi_1 - \phi_2$$

ψ_1 中 2 个原子核之间的波函数增大，电子云密度也增大，能量较原来 2 个原子轨道的能量低，称为成键轨道。 ψ_2 中 2 个原子核之间的波函数减少，电子云密度也减少，能量比原来 2 个原子轨道的能量高，称作反键轨道。因此，电子填入分子轨道时首先填入成键轨道，1 个分子轨道中可以填入 2 个自旋方向相反的电子。例如乙烯分子中，所有原子都共平面，2 个碳原子以 sp^2 杂化轨道相互重叠，并以 sp^2 杂化轨道分别与 4 个氢原子的 1s 轨道相重叠，生成 5 个 σ 键：1 个 C—C 键和 4 个 C—H 键，如图 1-5 所示。

在 2 个碳原子上各剩下 1 个 2p 轨道，它们组合成 2 个分子轨道：成键轨道 π 和反键轨道 π^* 。成键轨道的电子云分布在 XY 平面的上下，反键轨道的电子云在 2 个原子核之间有 1 个节面，如图 1-6 所示。在基态时，2 个电子都在成键轨道上，这样生成的键叫做 π 键。 π 键的键能小于 σ 键。

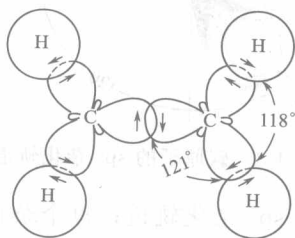


图 1-5 乙烯分子中的 σ 键

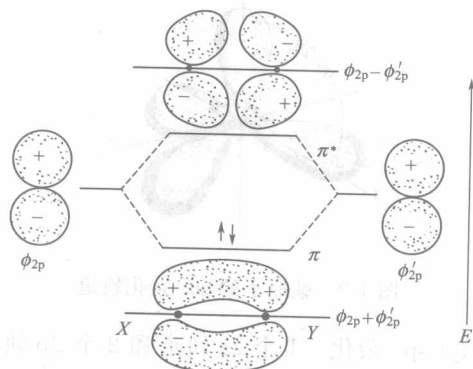


图 1-6 乙烯分子中的 π 键能级

1.3.2 有机化合物中共价键的性质

键长、键角、键能和键的极性是表征共价键性质的物理量。

1.3.2.1 键长

键长是分子中成键两原子核之间的距离，键长单位为 nm (10^{-7}cm)。有机化合物中常见的共价键键长见表 1-1。但是，同一类型的共价键的键长在不同的化合物中也会稍有差别，见表 1-2。这是由于构成共价键的原子可采用不同的原子轨道或杂化轨道成键，而且成键的原子在分子中还会受到其他原子的影响。

1.3.2.2 键角

键角是指分子中两个共价键之间的夹角，例如：

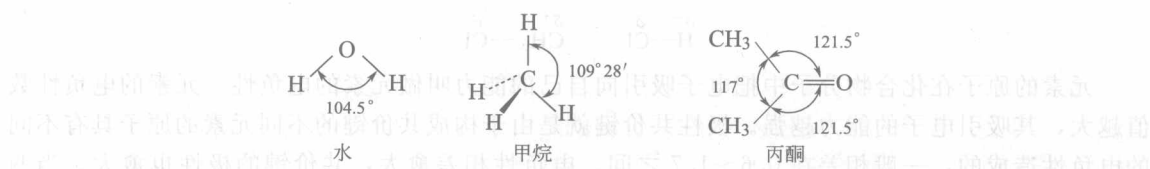


表 1-1 有机化合物中常见的共价键的键长与键能

共价键	键长/nm	键能/(kJ/mol)	共价键	键长/nm	键能/(kJ/mol)
C—H	0.109	415.3	C—O	0.143	359.8
C—F	0.141	485.3	C=O	0.122	736.4(醛)
C—Cl	0.177	338.9	C—S	0.182	748.9(酮)
C—Br	0.191	284.5	C—N	0.147	272.0
C—I	0.213	213.4	C=N	0.130	304.6
C—C	0.154	347.3	C≡N	0.116	615
C=C	0.134	610.9	O—H	0.096	889.5
C≡C	0.120	836.8	N—N	0.103	462.8
					390.8

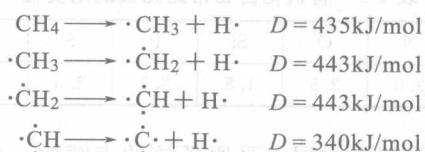
表 1-2 不同化合物中的 C—C 键长 (箭头所指)

键类型	化 合 物	键长/nm	键类型	化 合 物	键长/nm
sp ³ -sp ³	H ₃ C $\downarrow$ CH ₃	0.154	sp ³ -sp	H ₃ C $\downarrow$ C≡CH	0.146
sp ³ -sp ²	H ₃ C $\downarrow$ CH=CH ₂	0.150	sp ² -sp	H ₂ C=CH $\downarrow$ C≡CH	0.143
sp ² -sp ²	H ₂ C=CH $\downarrow$ CH=CH ₂	0.148	sp-sp	HC≡C $\downarrow$ C≡CH	0.138

甲烷分子中 $\angle$ HCH 的键角为 $109^{\circ}28'$ ，但在其他烷烃的分子中，由于碳原子所连接的原子或原子团的相互影响，键角也稍有变化。如丙烷分子中的 $\angle$ CCC 的键角不是 $109^{\circ}28'$ ，而是 112° 。

1.3.2.3 键能

在形成共价键的过程中体系所释放出的能量，或共价键断裂过程中体系所吸收的能量称为键能，单位为 kJ/mol，有机化合物中常见的共价键键能参见表 1-1。对双原子分子来说，键能也就是键的离解能。但是，多原子分子的键能与键的离解能并不完全一致。例如甲烷分子中离解第 1 个~第 4 个 C—H 键的离解能分别如下。



这四个 C—H 键的平均键能为 415kJ/mol。一般来说，有机物的键能愈小，键就愈活泼而容易断裂；反之，键能愈大键就愈稳定。

1.3.2.4 键的极性和诱导效应

(1) 键的极性

当成键的两个原子相同时，其电子云对称分布于两个原子之间，这种键叫做非极性共价键。例如氢分子中的 H—H 键，乙烷分子中的 C—C 键。当成键的两个原子不同时，电子云则靠近其中电负性较强的原子，使它带部分负电荷 (用 δ^- 表示)，而电负性较弱的原子则带部分正电荷 (用 δ^+ 表示)，这种键叫做极性共价键。例如：



元素的原子在化合物分子中把电子吸引向自己的能力叫做元素的电负性。元素的电负性数值越大，其吸引电子的能力越强。极性共价键就是由于构成共价键的不同元素的原子具有不同的电负性造成的，一般相差在 0.6~1.7 之间。电负性相差愈大，共价键的极性也愈大。当两种元素的电负性相差很大（1.7 以上）时，便以带正、负电荷的形式，通过静电引力而形成离子键。

共价键的极性大小主要取决于成键两原子电负性值之差，与外界条件无关，是本身的属性。共价键的极性由电偶极矩 μ 来度量，电偶极矩是正、负电荷中心的距离 d （单位为米，m）和正、负电荷中心之一所带电荷 q （单位为库仑，C）的乘积。

$$\mu = qd$$

电偶极矩的单位为库仑·米（C·m）。电偶极矩越大，键的极性也越大。电偶极矩是一个矢量，具有方向性，通常规定其方向由正到负，用箭头（ $\rightarrow$ ）表示，写在键的旁边。在双原子分子中，键的电偶极矩就是分子的电偶极矩；但对于多原子分子，分子的电偶极矩是由各共价键的电偶极矩的矢量和决定的。也就是说，多原子分子的极性不只决定于键的极性，也决定于各键在空间分布的方向，决定于分子的形状。例如四氯化碳分子中，C—Cl 键是极性键，但由于分子呈正四面体，4 个 C—Cl 键对称地分布于碳原子周围，各键的极性正好抵消，故四氯化碳是非极性分子， $\mu=0$ 。在氯甲烷分子中，由于 C—Cl 键的极性没有被抵消，所以氯甲烷是极性分子， $\mu=6.20 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ ，如图 1-7 所示。

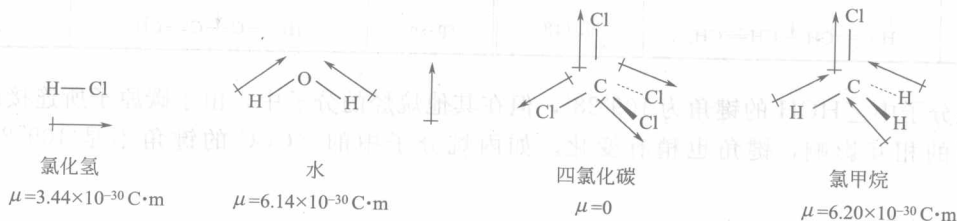


图 1-7 某些分子的电偶极矩

键的极性影响化学反应活性，分子的极性还影响化合物的熔点、沸点和溶解度等性质。表 1-3 列出了一些元素的电负性。

表 1-3 有机化合物常见元素的电负性

元素	H	C	N	O	Si	P	S	F	Cl	Br	I
电负性	2.2	2.5	3.0	3.5	1.8	2.2	2.5	4.0	3.0	2.9	2.6

对于杂化轨道，由于 s 电子层在内层，受原子核的束缚比 p 轨道大，所以在杂化轨道中 s 成分越多，轨道的电负性越大。 sp 、 sp^2 和 sp^3 杂化轨道中 s 成分分别占 50%、33% 和 25%，因此，杂化轨道的电负性大小具有以下结果：

$$s > sp > sp^2 > sp^3 > p$$

(2) 诱导效应

在研究有机化合物结构和性质时，考虑原子间的相互影响是十分重要的。当具有不同电负性的原子间成键时，分子中的电子云将朝着电负性较大的原子偏移（用“ $\rightarrow$ ”表示），这种作用不仅影响其直接相连的共价键的极性，而且还沿着分子链传递，影响到非直接相连的部分。由于这种电子云的移动是微小的，因此所产生的部分电荷用 δ^+ 或 δ^- 表示，更小的正电荷