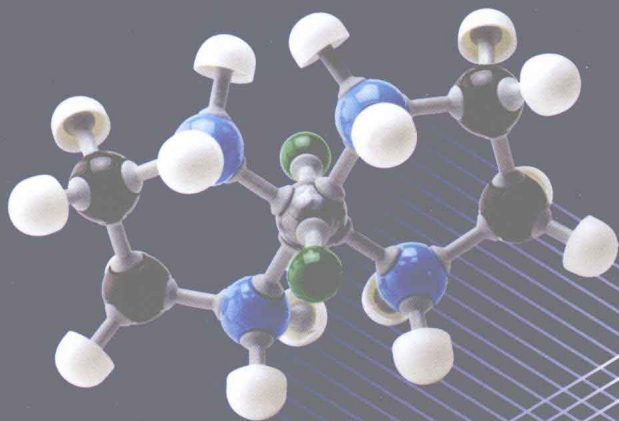


中等职业学校规划教材

有机化学

第二版

黎春南 编



化学工业出版社

中等职业学校规划教材

有 机 化 学

第 二 版

黎春南 编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书为适应中等职业教育改革及素质教育的需要,在第一版教材的基础上进行了修订。

本书依据中等职业教育这一层次的特点,突出实用性和实践性的原则,理论基础贯彻必需、够用为度的原则,牢牢抓住教材的基本知识、基本理论和基本技能这条主线,删去了原书中偏深、偏难和陈旧的内容,适当增加了一些有代表性、启发性强的例题。

本书按官能团体系,将脂肪族和芳香族化合物混合编写。内容包括绪论,饱和烃(烷烃),不饱和烃(烯烃、二烯烃和炔烃),脂环烃,芳香烃、卤代烃,醇、酚、醚,醛和酮,羧酸及其衍生物,含氮化合物,杂环化合物,碳水化合物和蛋白质,合成高分子化合物共十三章。本书结构清晰,基本上由烃→烃的衍生物→烃的取代物、杂环化合物及选学内容组成。内容少而精,简明扼要。编排由易到难,循序渐进。每章前有学习要求,章后有小结及习题。此外,还选编了一些富有趣味性、知识性的阅读资料。

本书为中等职业学校化工工艺专业和工业分析与检验专业的教材,也可作为中等职业学校其他相关专业的教材或参考书,还可供相关专业技术人员学习和参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/黎春南编.—2版.—北京:化学工业出版社,
2009.1

中等职业学校规划教材
ISBN 978-7-122-03856-2

I. 有… II. 黎… III. 有机化学-专业学校-教材
IV. O62

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第158448号

责任编辑:陈有华
责任校对:陈静

文字编辑:曾景岩
装帧设计:张辉

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)

印刷:北京市振南印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张16½ 字数409千字 2009年1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:27.00元

版权所有 违者必究

前 言

本书第一版自 2001 年出版以来,已历七载,多次重印,受到广大师生和读者的欢迎和好评,在此对广大师生和读者表示感谢!

鉴于教学改革在深化,近年来有机化学学科不断取得新的成果,知识需要更新,紧扣时代脉搏,为适应中等职业教育改革及素质教育的需要,有必要对第一版教材进行修订。

这次修订的指导思想是:(1)教材要依据中等职业教育这一层次的特点,要突出实用性和实践性的原则;教材要贯彻“实用为主,够用为度,应用为本”的特色。(2)牢牢抓住教材的基本知识、基本理论和基本技能这条主线,删去陈旧和重复的内容,补充了能源、环保、生命科学等热点问题,密切关注生产和生活以及实验等内容。(3)注意教学内容的启发性和循序渐进,注意学生思维能力的培养。(4)仍按第一版以官能团体系,将脂肪族和芳香族化合物混合编写的方法,突出结构和性质的依赖关系。

与第一版相比,第二版的变动主要有:(1)把原来的烯烃、炔烃和二烯烃两章合并为不饱和烃一章,且改为烯烃、二烯烃和炔烃,顺序编写。(2)删去了分子结构的杂化理论、有机反应历程、亲电、亲核等概念,对诱导效应、共轭效应只简单述及。(3)删去了各类有机物的制备方法。(4)删去了原教材中偏深、偏难的内容,如有机合成问题和一些习题。(5)各章适当增加了一些有代表性、启发性强的例题,并进行解析,对章后稍难的习题增加了解题提示,还补充了有机合成解题方法——倒推法,以提高读者的解题能力。

本书内容包括绪论,饱和烃(烷烃),不饱和烃(烯烃、二烯烃和炔烃),脂环烃,芳香烃,卤代烃,醇、酚、醚,醛和酮,羧酸及其衍生物,含氮化合物,杂环化合物,碳水化合物和蛋白质,合成高分子化合物共十三章。本书结构清晰,基本上由烃→烃的衍生物→烃的取代物、杂环化合物及选学内容组成。内容少而精,简明扼要。编排由易到难,循序渐进。每章章前有学习要求,章后有本章小结及习题。此外,根据课本内容还选编了与生活实际、能源、环境保护和健康等有关,富有趣味性、知识性的阅读资料,以增加学生的学习兴趣。

其中,第一至十一章为各专业必学内容,第十二、十三章及带“*”号的章节为选学内容。上述内容和演示实验,各校可根据具体情况自行取舍。

本书为中等职业学校化工工艺专业和工业分析与检验专业的教材,也可作为中等职业学校其他相关专业的教材或参考书,还可供相关专业技术人员学习和参考。

限于编者的水平,教材中难免有不妥之处,恳请各校师生及广大读者批评指正。

编 者

2008 年 8 月

第一版前言

为配合当前中等职业学校教育改革的需要,根据中等职业教材要突出实用性和实践性的原则,相关的理论基础要贯彻必须、够用为度的原则,参照1996年全国化工中等专业学校教学指导委员会制定的有机化学教学大纲,删去分子结构的杂化理论、有机反应历程、衍生命名法及其他一些偏深和实用性不强内容等要求编写而成。

本书按官能团体系,将脂肪族和芳香族化合物混合编写。教材力求做到少而精和简明扼要,使学生能在较少学时内对有机化学基本知识仍有个较全面的了解。

本书突出了中等职业教育这一层次的特点,重视了学生知识的衔接问题。在选材上,注意了由浅入深,循序渐进,以基本知识和基本反应为主,突出结构与性质的关系;增加了各章小结和章后的选择题、填空题、思考题等题型(凡是标有“*”号的为选做),并对难度较大的习题给予解题“提示”,从而提高学生分析问题和解决问题的能力。教材中还增加了重要有机物性质的演示实验,加强直观性教学。此外,结合教材内容,还选编了有关能源、环境保护和健康的阅读材料,以增加学生的学习兴趣,关注当前社会热点问题。

全书共十四章,其中第一章至第十二章为各专业必学内容,第十三、十四章及带“*”号的内容为选学内容。上述内容和演示实验,均由各校根据具体情况自行取舍。

本书在编写过程中,吉林化工学校初玉霞,武汉化工学校秦芝敏、曾鹰、卢冰熙、曹翠兰等老师对本书的编写提出了许多宝贵意见和帮助。本书成稿后,由安徽化工学校邓苏鲁老师审阅,并提出了许多宝贵意见。在此一并表示由衷的谢意。

本书可作为三年制中等职业学校化工工艺类及化工分析等专业有机化学教材,也可供中职其他专业开设有机化学课选用,以及供职工培训及其他相关人员参考使用。

限于编者的水平,教材中难免有不妥之处,恳请各校老师和读者予以指正。

编 者

2001年10月

目 录

第一章 绪论 1

第一节 有机化合物和有机化学 1

第二节 有机化合物的特性 2

第三节 有机化合物的结构 3

一、有机化合物的结构 3

二、共价键的形成及属性 4

第四节 有机化合物的分类 7

一、按碳架分类 7

二、按官能团分类 8

【阅读资料】有机化学和有机化合物的重
要性 9

本章小结 9

习题 10

第二章 饱和烃——烷烃 11

第一节 烷烃的结构 11

一、甲烷的结构——正四面体结构 11

二、其他烷烃的结构 12

第二节 烷烃的通式、同系列和同分异构 现象 13

一、烷烃的通式和同系列 13

二、烷烃的同分异构现象 13

三、碳原子和氢原子的类型 15

第三节 烷烃的命名 15

一、普通命名法 15

二、系统命名法 16

第四节 烷烃的物理性质 19

第五节 烷烃的化学性质 20

一、氧化反应 21

二、卤代反应 21

三、裂化反应 23

四、异构化反应 23

【阅读资料】汽油的辛烷值 23

第六节 烷烃的天然来源及重要的烷烃 24

一、烷烃的天然来源 24

二、重要的烷烃——甲烷 25

【阅读资料】天然气与“可燃冰” 25

【阅读资料】天然气的综合利用 26

本章小结 26

习题 27

第三章 不饱和烃——烯烃、二烯烃和炔烃 ... 29

第一节 烯烃 29

一、烯烃的结构 29

二、烯烃的通式和同分异构现象 30

三、烯烃的命名 31

四、烯烃的物理性质 31

五、烯烃的化学性质 32

六、重要的烯烃 38

习题 40

第二节 二烯烃 42

一、二烯烃的通式、分类和命名 42

二、共轭二烯烃的结构和性质 43

三、天然橡胶和异戊二烯 45

第三节 炔烃 46

一、炔烃的结构 46

二、炔烃的通式、构造异构和命名 47

三、炔烃的物理性质 47

四、炔烃的化学性质 48

五、重要的炔烃——乙炔 52

习题 53

本章小结 55

第四章 脂环烃 58

第一节 脂环烃的分类和命名 58

一、脂环烃的分类 58

二、单环脂环烃的命名 58

第二节 环烷烃的同分异构现象 59

第三节 环烷烃的性质 59

一、环烷烃的物理性质 59

二、环烷烃的化学性质 59

第四节 重要的环烷烃 61

【阅读资料】气态烃 (C_2H_2) 燃烧前后体积变
化规律 62

本章小结 62

习题	63	二、一卤代烯烃和一卤代芳烃的性质	97
第五章 芳烃	65	第五节 重要的卤代烃	99
第一节 苯的结构	65	一、三氯甲烷	99
一、苯的凯库勒构造式	65	二、四氯化碳	99
二、苯分子结构的近代概念	66	三、氯乙烯	100
第二节 单环芳烃及其衍生物的命名	67	四、二氟二氯甲烷	101
一、单环芳烃的构造异构和命名	67	五、四氟乙烯	101
二、单环芳烃衍生物的命名	68	六、氯苯	101
第三节 单环芳烃的性质	69	七、氯化苄	102
一、单环芳烃的物理性质	69	【阅读资料】氟氯烃与环境保护	102
二、单环芳烃的化学性质	70	本章小结	103
【阅读资料】烷基苯的鉴别	76	习题	104
第四节 苯环上取代反应的定位规律	77	第七章 醇、酚、醚	107
一、取代基定位规律	77	第一节 醇	107
二、取代定位规律的应用	78	一、醇的结构、分类、构造异构和命名	107
第五节 重要的单环芳烃	80	二、醇的物理性质	109
一、苯	80	三、醇的化学性质	111
二、甲苯	80	四、重要的醇	116
三、苯乙烯	80	第二节 酚	118
第六节 萘	81	一、酚的结构、分类和命名	118
一、萘的结构	81	二、酚的物理性质	119
二、萘衍生物的命名	81	三、酚的化学性质	120
三、萘的物理性质	82	四、重要的酚	124
四、萘的化学性质	82	第三节 醚	126
第七节 芳烃的工业来源	83	一、醚的结构、分类和命名	126
一、由炼焦副产物回收芳烃	84	二、醚的物理性质	126
二、石油的芳构化	84	三、醚的化学性质	127
【阅读资料】致癌烃	85	四、重要的醚	128
本章小结	86	本章小结	130
习题	86	习题	131
第六章 卤代烃	90	第八章 醛和酮	134
第一节 卤代烃的分类、构造异构和命名	90	第一节 醛、酮的结构、分类、构造异构和命名	134
一、卤代烃的分类	90	一、醛、酮的结构	134
二、卤代烃的构造异构现象	91	二、醛、酮的分类	135
三、卤代烃的命名	91	三、醛、酮的构造异构现象	135
第二节 卤代烃的物理性质	92	四、醛、酮的命名	135
第三节 卤代烃的化学性质	93	第二节 醛、酮的物理性质	136
一、取代反应	93	第三节 醛、酮的化学性质	138
二、消除反应	95	一、羰基的加成反应	138
三、与镁反应	96	二、 α -氢原子的反应	143
第四节 一卤代烯烃与一卤代芳烃	97	三、氧化反应及醛、酮的鉴别	145
一、一卤代烯烃和一卤代芳烃的分类	97		

四、还原反应	146	第三节 重氮和偶氮化合物	201
* 五、康尼查罗反应	147	一、重氮和偶氮化合物的结构和命名	201
第四节 重要的醛、酮	147	二、芳香族重氮盐的制备——重氮化反应	201
一、甲醛	147	三、芳香族重氮盐的性质及其在合成上的应用	202
二、乙醛	149	四、偶氮化合物和偶氮染料	205
三、苯甲醛	149	第四节 腈	206
四、丙酮	150	一、腈的结构和命名	206
五、环己酮	150	二、腈的物理性质	207
* 第五节 有机合成解题方法——“倒推法”	151	三、腈的化学性质	207
【阅读资料】室内装修防污染	153	四、重要的腈	208
本章小结	154	【阅读资料】多官能团化合物的命名	208
习题	155	本章小结	210
第九章 羧酸及其衍生物	158	习题	212
第一节 羧酸	158	第十一章 杂环化合物	216
一、羧酸的结构和分类	158	第一节 杂环化合物的分类和命名	216
二、羧酸的命名	159	一、杂环化合物的分类	216
三、羧酸的物理性质	160	二、杂环化合物的命名	217
四、羧酸的化学性质	160	第二节 五元杂环化合物	217
五、重要的羧酸	165	一、五元杂环化合物的结构	217
第二节 羧酸衍生物	168	二、五元杂环化合物的性质	218
一、羧酸衍生物的结构和命名	168	三、重要的五元杂环衍生物	220
二、羧酸衍生物的物理性质	170	第三节 六元杂环化合物	221
三、羧酸衍生物的化学性质	171	一、吡啶	221
四、重要的羧酸衍生物	174	二、重要的吡啶衍生物	223
五、碳酰胺——尿素	176	第四节 重要的稠杂环化合物——喹啉	223
* 第三节 油脂和表面活性剂	178	【阅读资料】生物碱	225
一、油脂	178	本章小结	226
二、表面活性剂	180	习题	226
本章小结	182	* 第十二章 碳水化合物和蛋白质	228
习题	184	第一节 碳水化合物	228
第十章 含氮化合物	187	一、碳水化合物的含义和分类	228
第一节 硝基化合物	187	二、单糖	228
一、硝基化合物的结构、分类和命名	187	三、二糖	231
二、芳香族硝基化合物的物理性质	188	四、多糖	231
三、芳香族硝基化合物的化学性质	188	第二节 蛋白质	233
四、重要的硝基化合物	190	一、蛋白质的组成和分类	233
第二节 胺	191	二、蛋白质的性质	233
一、胺的结构、分类和命名	191	三、蛋白质的用途	236
二、胺的物理性质	193	四、酶	236
三、胺的化学性质	194	本章小结	237
四、重要的胺	200		

习题	238	第五节 重要的合成高分子材料	245
*第十三章 合成高分子化合物	240	一、塑料	245
第一节 高分子化合物的基本概念	240	二、合成纤维	246
第二节 高分子化合物的分类和命名	241	三、合成橡胶	248
一、高分子化合物的分类	241	四、离子交换树脂	248
二、高分子化合物的命名	242	五、合成高分子材料的发展趋势	251
第三节 高分子化合物的结构和特性	242	【阅读资料】常见高分子材料的简易鉴	
一、高分子化合物的结构	242	别法	253
二、高分子化合物的特性	242	本章小结	254
第四节 高分子化合物的合成	243	习题	254
一、加聚反应	243	参考文献	256
二、缩聚反应	244		

第一章 绪 论

学习目标

1. 了解有机化合物和有机化学的含义。
2. 熟悉有机化合物的特性。
3. 熟悉有机化合物结构的基本内容；了解共价键的形成及属性。
4. 了解有机化合物的分类原则，能初步识别常见的官能团。

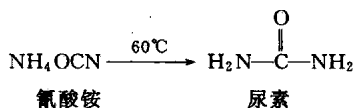
第一节 有机化合物和有机化学

有机化学是一门什么样的学科呢？有机化学是化学学科的一个重要分支，是研究有机化合物的化学。

有机化合物简称有机物，它广泛存在于自然界，例如，人们吃的食物、穿的衣服，以及日常生活用品，大多数是有机化合物。可见，有机化合物与人类的生活密切相关。

人类对有机化合物的认识是随着生产实践的发展和科学技术的进步不断清晰和深入的。在 19 世纪初期，人们把自然界中的所有物质按其来源分为无机物和有机物两大类。无机物是指来源于无生命的矿产物的物质，而有机物则是指从有生命的动、植物中获得的物质，是指“有生机之物”。当时认为有机物只能从有“生命力”的动、植物体中制造出来，而不能人工合成。这种错误观点束缚了人们用人工方法合成有机物的努力，因而也阻碍了有机化学的发展。

随着人们的生产实践和科学研究的不断发展，1828 年，德国化学家魏勒（F. Wöhler）在实验室内蒸发氰酸铵（一种无机物）溶液得到了尿素（一种有机物）。



这是人类在实验室内第一次由无机物制得有机物。在此后的二三十年间，人们由简单的无机物又合成了醋酸、油脂、糖类等结构复杂的有机物。随着科学的发展，人们又成功地合成了许多药物、染料、炸药，以及合成纤维、合成橡胶、合成树脂（塑料）等三大合成材料。今天，人们不但能够合成自然界里已有的有机物，而且能合成自然界里原来没有的、性能优良的有机物，开创了有机合成的新时代。

现在绝大多数的有机物已不是从天然的有机体内取得，但由于历史和习惯的原因，“有机”这个名词却一直沿用至今。既然有机化合物不一定来源于动、植物体，那么有机化合物的现代含义是什么呢？

人们通过对有机物的元素分析，发现有机物均含有碳，大多数有机物还含有氢，有的还含有氧、氮、卤素、硫和磷等元素。因此，有人提出“有机化合物就是含碳的化合物，有机化学就是研究碳化合物的化学”。但一氧化碳、二氧化碳及碳酸盐等少数物质，虽然分子中

也含有碳元素，但它们的组成和性质跟无机物相似，仍然把它们作为无机物研究。由此也可以看出，有机化合物和无机化合物之间并没有绝对的界限。

从结构上看，也可以把碳氢化合物看做是有机化合物的母体，其他的有机化合物，看做是这个母体中的氢原子被其他原子或基团取代而衍生得到的化合物。因此，可以认为：有机化合物就是含碳化合物（一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐等少数简单的含碳化合物除外）或碳氢化合物及其衍生物的总称。而有机化学就是研究含碳化合物或碳氢化合物及其衍生物的化学，是研究有机化合物的来源、制备、结构、性质、用途和有关理论的一门学科。

第二节 有机化合物的特性

如前所述，有机化合物是含碳化合物，而碳元素位于周期表的第二周期、第ⅣA族（电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^2$ ），这个特殊位置决定了它既不易得到电子，也不易失去电子而成为离子，而是以共价键与其他元素的原子相结合。碳元素的结构特点决定了有机化合物与无机化合物的性质存在着明显的差异。一般说来，有机化合物具有下列特性。

1. 容易燃烧

由于有机物大都含有碳、氢两种元素，因此大多数有机物（例如，汽油、酒精、油脂等）都能燃烧，或受热分解炭化变黑。而大多数典型无机物（例如，食盐、碳酸钙等）都不能燃烧。因此，可以通过灼烧试验，初步区别有机物和无机物。

2. 熔点、沸点较低

在室温下，有机化合物一般为气体、液体或低熔点的固体，固体有机物的熔点超过 300°C 的很少，一般低于 400°C ，沸点也较低。例如，乙酸的熔点为 16.6°C ，沸点为 118°C 。大多数有机物受热至 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 时即逐渐分解。而无机物大多为固体，其熔点及沸点一般较高。例如，氯化钠的熔点为 801°C ，沸点为 1413°C 。

有机物熔点及沸点较低的原因是由于有机物一般是分子晶体，分子间的晶体排列是靠微弱的范德华力来维系的，晶格易被破坏。而大多数无机化合物是离子晶体，它的晶体排列是靠阴、阳离子间的静电引力来连接的，这种引力较强，要破坏这种引力，需要较多的能量。所以，有机物的熔点比无机物的熔点低。同理，液体有机物分子间也是靠微弱的范德华力维系的，要破坏这种力所需能量较小，所以沸点也较低。

多数纯的有机化合物都有固定的熔点和沸点，这是鉴别有机物及其纯度的重要物理常数。若有杂质，固体有机物的熔点一般会降低。因此，通过测定有机物的熔点及沸点，可鉴别有机物及其纯度。此外，根据液体有机物的沸点，通过蒸馏可分离与提纯液体有机物。

3. 难溶于水，易溶于有机溶剂

大多数有机物，例如油脂、油漆、柴油都不溶于水，却易溶于汽油、乙醚等有机溶剂。这是因为有机物分子中的化学键多数为共价键，一般极性较弱，或者完全没有极性，而水是一种极性较强的溶剂，遵循着“相似相溶”（即结构或极性相似的物质可以相溶）的经验规律，所以多数有机物难溶于水，而易溶于非极性或极性较弱的有机溶剂。而无机物大多是离子化合物，因而易溶于水这一极性溶剂中。

4. 反应速率较慢

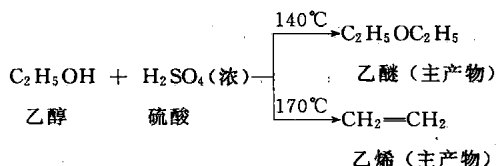
无机物的反应大多是离子反应。它们是通过离子间的静电引力相互作用而完成的，因此

反应极为迅速。例如氯离子 (Cl^-) 与银离子 (Ag^+) 反应, 在常温下即可瞬时完成。而有机的反应, 一般是分子反应, 全靠分子间的有效碰撞才能完成, 所以反应速率较慢, 往往需要几小时甚至更长的时间才能完成。例如, 氯乙烷与硝酸银的乙醇溶液混合, 在常温下不发生反应, 只有在加热条件下才生成氯化银白色沉淀。

为了加速有机反应, 往往采取加热、搅拌以及使用催化剂等措施来加速反应。

5. 常伴有副反应

有机物的分子结构比较复杂, 分子组成的各部分都有可能发生不同程度的反应, 因而反应产物复杂, 产率也较低, 很少达到 100%。例如, 乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 与浓硫酸, 若控制在 140°C 左右反应, 除主要生成乙醚 (主产物) 外, 还有少量乙烯 (副产物) 生成; 若控制在 170°C 左右反应, 除主要生成乙烯 (主产物) 外, 还有少量乙醚 (副产物) 生成。所以有机化学反应式中, 反应物与主产物之间通常用箭头 “ $\longrightarrow$ ” 表示。



为提高主反应的产率, 必须严格控制反应温度、压力、催化剂等反应条件。尽管如此, 反应产物也往往是混合物, 常通过重结晶、升华、蒸馏、离子交换等操作方法进一步分离和提纯产物。

必须指出, 上述有机物的特性是相对的, 不是绝对的。有的有机物 (例如四氯化碳等) 不但不能燃烧, 而且可用作灭火剂; 有的有机物 (例如乙醇、乙酸、糖等) 易溶于水; 有的有机物在一定条件下反应也很迅速 (例如 2,4,6-三硝基甲苯, 俗称 TNT, 它是一种炸药)。

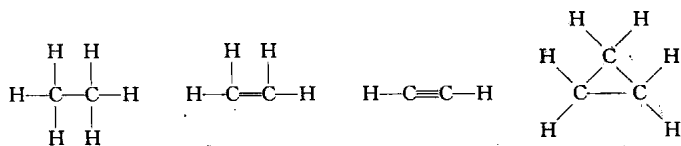
第三节 有机化合物的结构

如前所述, 有机化合物就是碳氢化合物及其衍生物, 有机化合物分子中的原子是杂乱无章地堆积, 还是按一定的结构相互连接的呢? 科学家们进行了长期研究, 提出了较完整的、定性的有机结构理论, 其要点如下。

一、有机化合物的结构

1. 碳原子为四价, 并可自相连接成链 (或成环)

有机化合物分子中, 碳原子都是四价的。碳原子可以碳碳单键 ($\text{C}-\text{C}$)、碳碳双键 ($\text{C}=\text{C}$) 或碳碳三键 ($\text{C}\equiv\text{C}$) 相互连接成碳链或碳环。这一结论, 是有机化学结构理论的基础。例如:



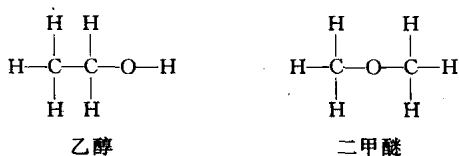
在上述有机化合物中, 碳原子都是四价的。

2. 分子的化学结构与性质的关系

结构理论指出, 有机物分子中的各原子, 是按照一定的排列顺序相互连接的。分子中原

子的排列顺序和连接方式,称为化学构造^①。有机物的性质不仅决定于其分子组成(分子式),而且决定于其化学构造。表示有机化合物化学构造的式子称为构造式。

例如,分子式为 C_2H_6O 的化合物,分子中的原子可以有两种不同的排列方式,即有两种不同的化学构造,有下列两种不同的构造式:

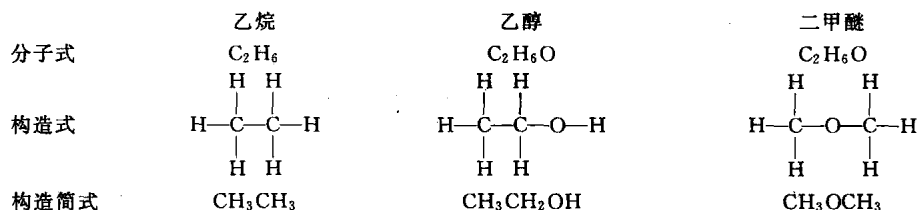


乙醇和二甲醚的分子组成虽相同,但构造式不同,因而它们是两种性质完全不同的化合物。乙醇在常温下是一种液体(沸点为 78.3°C),可溶于水,还可与金属钠反应而放出氢气。而二甲醚在常温下为气体(沸点为 -23°C),不溶于水,也不与金属钠反应。

上述乙醇和二甲醚的化学结构不同,因而表现出不同的性质,可见,物质的性质由其分子组成与化学结构决定;反之,根据化合物的性质也可以推断化合物的结构。这就是物质的化学结构与其性质的辩证关系。

在有机化学中,人们把这种具有相同的分子式,不同的构造式的现象称作同分异构现象,这些化合物互称同分异构体。同分异构体中,如果它们结构的不同是由于分子中各原子间相互排列的顺序和连接方式不同,即构造不同而引起的称作构造异构体,也常笼统地称为结构异构体。上述的乙醇和二甲醚互为构造异构体,这种现象称作构造异构现象。

由于有机化合物同分异构现象普遍存在,因此,不能用分子式表示某一种有机物,而必须用构造式或构造简式来表示。每种化合物,都只有一种合理的构造式。例如:



从上面三个例子可以看出:分子式仅表示了物质的分子组成,即表示了组成分子的原子种类和数目,而不表示原子间如何连接;构造式不仅表示了物质的分子组成,而且表示了各原子间的排列顺序;构造简式既可表示物质的分子组成,也可较好地反映出各原子间的排列顺序。我们在熟练掌握构造式和构造简式的书写方法以后,往往把物质的构造式写成构造简式。

综上所述,有机物从结构上看,碳原子相互连接能力特别强,且可以碳碳单键、碳碳双键、碳碳三键,相互连接成碳链或碳环,再加上同分异构现象普遍存在,是造成有机物种类繁多的根本原因。

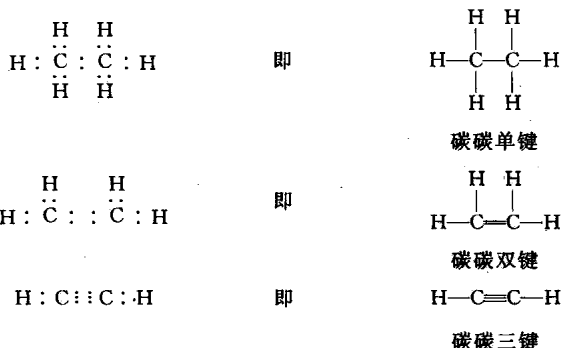
二、共价键的形成及属性

1. 共价键形成的本质

共价键的形成,可以看做是电子配对或原子轨道重叠的结果。由两个原子各提供一

① 化学构造也可笼统地称为化学结构,“构造”和“结构”两词可以并用。但严格地说,化学结构的概念更广,它包括构造、构型和构象。

个电子, 进行“电子配对”而形成的共价键, 叫做单键, 用一条短直线“—”表示。如果两个原子各有两个或三个未成键的电子相互配对, 形成的共价键, 分别称为双键或三键。例如:



上述电子配对法能较好地阐述共价键与离子键的区别, 但没有揭示共价键的真正本质, 无法解释有机物结构中的许多问题, 如有机物中碳碳单键、碳碳双键和碳碳三键的差别以及分子的立体形象等。应当用近代的原子轨道(实际就是电子轨道)理论揭示共价键形成的本质。

价键理论认为, 共价键的形成是原子轨道重叠或者说电子云交盖的结果, 也就是两个自旋相反的未成对电子能够配对成键。当这两个原子相互接近时, 其原子轨道相互重叠, 使这两个原子间电子云密度增加, 增大了对成键两原子核的吸引力, 减少了排斥力, 降低了体系的能量, 则形成了稳定的共价键, 这就是共价键形成的本质。

2. 共价键的属性

键长、键能、键角以及键的极性, 都是由共价键表现出来的性质。这些表征化学键性质的物理量, 统称作共价键的属性, 或称作共价键的键参数。它们对讨论有机物的性质有着重要意义。

(1) 键长 形成共价键的两原子间存在着一定的吸引力和排斥力, 当两力平衡时, 两原子核之间的距离称为键长。但应注意, 即使是同一类型的共价键, 在不同的化合物中, 其键长也可能稍有不同, 因为构成共价键的两原子在分子中不是孤立的, 而是受整个分子结构影响的。

一般地说, 共价键的键长越短, 就表示键越强, 结合越牢固。一些常见共价键的键长和键能参看表 1-1。

表 1-1 一些常见共价键的键长和键能

键	键长/nm ^①	键能/(kJ/mol)	键	键长/nm ^①	键能/(kJ/mol)
C—H	0.109	415.3	C—N	0.147	304.6
C—C	0.154	345.6	C—Cl	0.176	338.9
C=C	0.134	610	C—Br	0.194	284.5
C≡C	0.120	835.1	C—I	0.214	217.6
C—O	0.143	357.7	N—H	0.103	390.8
C=O(酮)	0.122	748.9	O—H	0.097	462.8

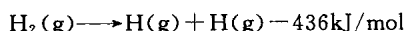
① 1nm(纳米)=10⁻⁹m, 即十亿分之一米。

(2) 键能 双原子分子中, 当两个 1mol 气态原子结合成 1mol 气态分子时所放出的能

量, 称为键能。例如:



1 mol 气态的双原子分子离解为气态原子时所吸收的能量, 称为离解能。例如:

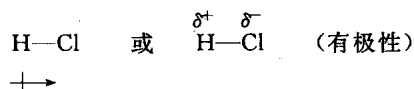


对于双原子分子来说, 其键能等于其离解能。但对于多原子分子来说, 其键能是指同一类型共价键的平均离解能, 因此, 其键能与键的离解能是不同的。例如甲烷 (CH_4) 分子中 4 个 C—H 键的离解能并不完全相同, 而其离解能的总和为 1661.2 kJ/mol, 其平均离解能即 C—H 键的键能为 $1661.2 \text{ kJ/mol} \div 4 = 415.3 \text{ kJ/mol}$ 。

一般地说, 键能愈大, 表示键的强度愈大, 该键断裂时所需能量也愈多, 因此键也愈牢固。一些共价键的键能参看表 1-1。

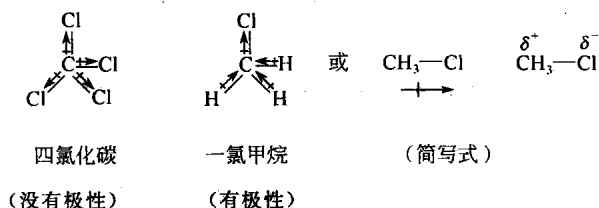
(3) 键角 一个两价或两价以上的原子在与其他原子形成共价键时, 两个共价键间的夹角称键角。例如, 甲烷分子中四个 C—H 共价键间的夹角均为 $109^\circ 28'$ 。

(4) 键的极性 键的极性是共价键的一个很重要的性质。当成键的两原子相同时, 其电子云对称分布在这两原子间, 正、负电荷中心重合在一起, 这种键没有极性, 例如氢分子中的 H—H 键、氯分子中的 Cl—Cl 键等。当成键的原子不同时, 电子云则靠近其中电负性较强的原子, 使它带微量负电荷, 用符号 δ^- 表示。而电负性较弱的原子则带微量正电荷, 用 δ^+ 表示。这种键由于正、负电荷中心不重合, 所以有极性。例如:



箭头 +→ 指向电负性较大的原子一端。形成共价键的两原子间, 其元素的电负性差值愈大, 键的极性就愈强。

双原子分子的极性与其共价键的极性相同; 而多原子分子的极性, 取决于其分子结构的对称性, 如果分子结构对称, 键的极性相互抵消, 则整个分子没有极性, 例如 CCl_4 、 CH_4 , 如果分子结构不对称, 则整个分子有极性, 例如 CH_3Cl 、 CHCl_3 。



分子的极性与物质的物理性质 (熔点、沸点、溶解度等) 和化学性质, 有着极其密切的关系。

共价键在外电场影响下, 电子云密度暂时偏向一方, 当外电场消失, 电子云又恢复原状, 因而键的极性也消失, 这种现象, 称为键的极化。显然, 键的极性和极化不同, 键的极性决定于两个成键原子的电负性, 是键本身固有的性质, 是永久极性。而键的极化是受外电场影响下产生的极性, 是一种暂时现象, 外电场消失, 键的极性也就消失。共价键极化的难易程度常用极化度 (即可极化性) 表示。它显著地影响着有机化合物的化学性质, 可用来比较结构相似的有机物的反应活泼性。

第四节 有机化合物的分类

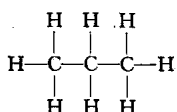
有机化合物种类繁多，现在已知的有机物有一千万种以上（而无机物不足一百万种），而且每年还不断发现或合成出许多新的有机物。为了便于系统学习和研究，必须把它们进行分类。通常有下列两种分类方法。

一、按碳架分类

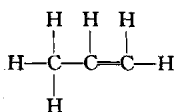
根据有机物的碳架不同，一般可分为三大类。

1. 开链化合物

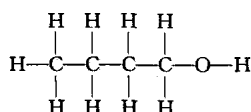
这类化合物的结构特征，是碳原子相互连接成链状而无环状结构。例如：



丙烷



丙烯



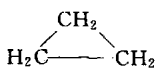
1-丁醇

这类化合物的主要来源是石油和自然界的动、植物。由于这类开链化合物最初是从脂肪中获得的，因此又叫脂肪族化合物。

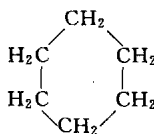
2. 碳环化合物

这类化合物的结构特征是含有完全由碳原子组成的碳环。这类化合物又可再分为两类。

(1) 脂环族化合物 它是一类与脂肪族化合物性质相似的碳环化合物，在结构上可把它们看成是由链状化合物关环而成的。例如：

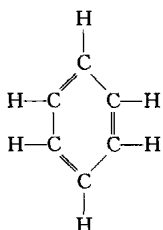


环丙烷

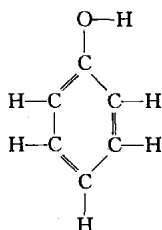


环己烷

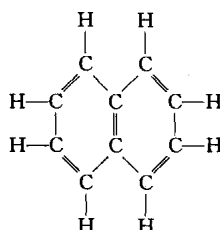
(2) 芳香族化合物 它是一类由 6 个碳原子组成的具有特殊苯环结构的化合物。例如：



苯



苯酚

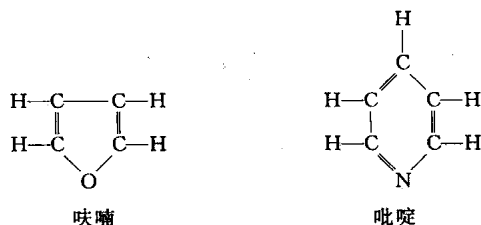


萘

由于这类化合物最初是从香树脂或其他具有芳香气味的有机物中发现的，所以把它们叫做芳香族化合物。

3. 杂环化合物

这类化合物的结构特征是含有碳原子和其他非碳原子（如 O、N、S 等）共同组成的碳环结构。由于非碳原子又称“杂”原子，所以这类化合物称为杂环化合物。例如：



上述分类方法，虽然在一定程度上反映了各类有机物碳架的结构特征，但并不能反映其化学性质特征，因而也不能反映出其结构的真正本质。

二、按官能团分类

官能团是指决定有机化合物分子主要化学性质的原子或原子团。原子团在有机化学中统称基团。有机化合物的反应，主要发生在官能团上。具有相同官能团的化合物，其性质相似。例如，含有羧基（ $-\text{COOH}$ ）官能团的，称为羧酸，这类化合物都具有羧酸的性质；又如具有氨基（ $-\text{NH}_2$ ）官能团的，称为胺，这类化合物都具有碱性。但要注意各类有机物的碳架结构也会影响官能团的性质。显然，按官能团分类，是更系统、更快捷研究有机化合物的方法。常见有机物的官能团及其名称见表 1-2。本书就是按官能团体系，把脂肪族化合物与芳香族化合物混合编排研究的。

表 1-2 常见有机物的官能团及其名称

有机物类别	官能团结构	官能团名称	实 例
烯烃	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	碳碳双键	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 乙烯
炔烃	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	碳碳三键	$\text{HC}\equiv\text{CH}$ 乙炔
卤代烃	$-\text{X}$	卤原子	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 氯乙烷
醇	$-\text{OH}$	醇羟基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 乙醇
酚	$-\text{OH}$	酚羟基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 苯酚
醚	$-\text{O}-$	醚键	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ 乙醚
醛	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	醛基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{H} \end{array}$ 乙醛
酮	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	羰基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$ 丙酮
羧酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	羧基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{OH} \end{array}$ 乙酸
硝基化合物	$-\text{NO}_2$	硝基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 硝基苯
胺	$-\text{NH}_2$	氨基	CH_3NH_2 甲胺
腈	$-\text{CN}$	氰基	CH_3CN 乙腈
重氮化合物	$-\text{N}=\text{N}^+-\text{X}^-$	重氮基	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{NCl}$ 氯化重氮苯
偶氮化合物	$-\text{N}=\text{N}-$	偶氮基	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ 偶氮苯
磺酸	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺酸基	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3\text{H}$ 苯磺酸