



HUAXUE

有机化学

- 主编 马祥志
 - 中南工业大学出版社
-

有机化学

主编 马祥志

江苏工业学院图书馆
藏书章

中南工业大学出版社

一九八八年七月 长沙

内 容 提 要

本书是参照卫生、轻工、冶金、粮食、教育等系统的高等专科学校和职工大学的有机化学教学大纲结合编写人员数十年的教学经验和体会编写的。对传统有机化学教材在内容编排和一些问题的解释等方面，有新的探讨。全书包括有机化学概论、烃、烃的衍生物、专论等四大部分，共20章。配套的《有机化学实验》包括有机化学实验的一般知识、基本操作及21个有机化合物的制备和性质实验。

这套教材立足专科，重视基础知识、基础理论和基本技能，适用于理、工、农、医高等专科学校和职工大学；也可供其它学校有关专业选用。

有 机 化 学

主 编 马祥志

责任编辑 刘道德

*

中南工业大学出版社出版发行
湖南师范大学印刷厂印装
湖南省新华书店经销

*

开本：787×109 21/16 印张：20.375 字数：521千字

1988年7月第1版

1988年7月第1次印刷

印数：0001—5000

*

ISBN 7—81020—157—3/O·022

定价：3.40元

前 言

本书是参照卫生、轻工、冶金、粮食、教育等系统的高等专科学校的有机化学教学大纲结合编写人员数十年的教学经验和体会编写的。对传统教材在内容编排和一些问题的解释等方面有新的探讨。为了适应科学发展的需要，本书使用我国最新公布的法定计量单位。

根据专科学校的教学要求和特点，本书以基础知识、基础理论和基本技能为主线，贯彻少而精的原则，按照官能团体系讲授各类化合物的结构、性质和合成方法，对复杂的反应机理和数学推导进行简化处理，力求重点突出、文字简练。

为了使理论教学与实验教学紧密配合，编有配套《有机化学实验》，按总学时125规划，理论课约90学时，实验课35学时，各校在使用时，可根据具体情况，自行取舍。

本书由马祥志（湖南省卫生职工医学院）主编，刘理中（湖南师范大学）、魏奉群（辽宁省卫生职工医学院）主审。

参加本书编写工作的有（按所编章次顺序排列）：马祥志（编第一、二、十四章），湖南电视大学向金城（编第三章），湖南医药学校袁贵珍（编第四章），湘潭教师进修学院李宗华（编第五章），山西轻工业学校李奠础（编第六章），长沙有色金属专科学校乐俊时（编第七章），湖南教育学院杨靖鸣（编第八章），湘潭机电专科学校吴海龙（编第九章），湖南粮食学校李金海（编第十章），河北教育学院张守述和全秀之（编第十一章），怀化卫校杨宏健（编第十二章），长沙职业技术师范专科学校卢成芬（编第十三章），江苏省卫生系统职工医科大学陈福怡（编第十五章），山西省职工医学院李光熹（编第十六章），辽宁省卫生职工医学院魏奉群（编第十七章），长沙工业学校戴连康（编第十八章），湖南第二轻工业学校徐秀瑾（编第十九章），山西轻工业学校王常青（编第二十章），最后由刘理中审定。

编写多系统横向联系教材，这是个尝试，加之编者水平有限，缺点错误在所难免，敬请各院校师生指正。

编者

一九八八年四月

目 录

第一章 绪论..... 1	二、系统命名法20
第一节 有机化合物和有机化学... 1	第三节 烷烃的结构.....21
一、有机化合物 和有机 化学..... 1	一、甲烷的正四面体模型.....21
二、有机化合物的特性..... 1	二、碳原子的 sp^3 杂化22
三、有机化合物的分类..... 2	三、 σ 键的形成.....23
四、研究有机化合物的一般步骤 和 方法..... 4	第四节 烷烃的构象.....24
五、有机化合物结构的表示法 4	一、 σ 键的旋转和乙烷的构象.....24
第二节 有机化合物结构理论..... 5	二、能量转化和稳定性.....25
一、有机化合物分子中的 化学键... 5	三、丁烷的构象25
二、共价键理论 6	第五节 烷烃的性质.....27
三、共价键的参数 7	一、物理性质27
第三节 有机化合物分子中的电子 效应..... 9	二、化学性质28
一、诱导效应 9	第六节 甲烷.....31
二、共轭效应10	一、存在与制法31
三、超共轭效应10	二、性质和用途32
习 题.....11	习 题.....32
第二章 有机化学反应.....12	第四章 烯烃.....35
第一节 有机反应活性中间体.....12	第一节 烯烃的结构和命名.....35
第二节 有机化学反应类型.....12	一、烯烃的结构35
一、共价键的断裂方式.....12	二、烯烃的异构现象36
二、离子型反应13	三、烯烃的命名 方法37
三、游离基反应13	第二节 烯烃的性质.....39
第三节 有机化合物的氧化还原反 应.....14	一、烯烃的物 理性质39
一、氧化数14	二、烯烃的化 学性质40
二、有机化合物的氧化还 原 反应方 程式的配平15	第三节 烯烃的亲电加成反应历程44
习 题.....16	一、亲电加成反应历程.....44
第三章 烷烃.....18	二、马尔科夫尼科夫规则45
第一节 烷烃 同系列和同分异构 现象.....18	三、过氧化物 效应46
一、烷烃的通式和同系列18	第四节 乙烯和丙烯.....48
二、烷烃的异构现象19	一、乙烯.....48
第二节 烷烃的命名.....20	二、丙烯.....48
一、习惯命名法20	习 题.....48
	第五章 炔烃和二烯烃.....50
	第一节 炔烃的结构和命名.....50
	一、炔烃的结构50
	二、炔烃的异构现象和命名51

第二节 炔烃的性质	51	一、苯	92
一、物理性质	51	二、甲苯	92
二、化学性质	52	三、二甲苯	92
第三节 乙炔	56	四、苯乙烯	92
一、乙炔的生产	56	第六节 多环芳烃和非苯芳烃	93
二、乙炔的主要用途	56	一、多环芳烃	93
第四节 二烯烃	57	二、贺克尔规则和非苯芳烃	99
一、二烯烃的分类和命名	57	习 题	100
二、共轭二烯烃的结构	57	第八章 卤代烃	105
三、1, 3-丁二烯的性质	58	第一节 卤代烃的分类、命名及同分异构	105
习 题	60	一、卤代烃的分类	105
第六章 脂环烃	62	二、卤代烃的命名	105
第一节 脂环烃的分类和命名	62	三、卤代烃的同分异构	106
第二节 脂环烃的主要性质	64	第二节 卤代烃的性质	107
一、物理性质	64	一、卤代烃的物理性质	107
二、化学性质	64	二、卤代烃的化学性质	108
第三节 环的稳定性	66	第三节 亲核取代反应和消除反应历程	111
第四节 脂环烃的立体化学	68	一、饱和碳原子上的亲核取代反应	111
一、环烷烃的顺反异构	68	二、影响亲核取代反应的因素	112
二、环烷烃的构象	68	三、消除反应历程	115
习 题	70	第四节 一卤代烃的制法和重要的卤代烃	117
第七章 芳香烃	72	一、一卤代烃的制法	117
第一节 苯的结构	73	二、重要的卤代烃	119
一、克库勒构造式	73	习 题	120
二、苯分子结构的现代观点	73	第九章 醇 酚 醚	122
第二节 苯的同系物的异构现象和命名	75	第一节 醇	122
第三节 单环芳烃的性质	76	一、醇的结构、分类和命名	122
一、物理性质	76	二、醇的物理性质	123
二、化学性质	76	三、醇的化学性质	124
第四节 苯环上亲电取代反应历程	83	四、醇的制法	127
一、正离子的形成	83	五、重要的醇	127
二、苯环上亲电取代历程	83	第二节 酚	128
第五节 苯环上亲电取代反应的定位规律	84	一、酚的结构、命名和分类	128
一、两类定位基及一元取代物的定位规律	84	二、酚的物理性质	129
二、苯的二元取代物的定位规律	86	三、酚的化学性质	129
三、定位规律的理论解释	87	四、重要的酚	132
四、定位规律的应用	90	第三节 醚	134
第五节 重要的单环芳烃	92	一、醚的结构和命名	134
		二、醚的性质	134

三、醚的制备	135	一、甲酸	168
四、重要的醚	136	二、乙酸	169
习 题	136	三、苯甲酸	169
第十章 醛 酮 醌	138	第四节 羧酸衍生物	169
第一节 醛和酮的结构、分类及命名	138	一、分类和命名	170
一、醛和酮的结构	138	二、羧酸衍生物的结构	171
二、醛和酮的分类	138	三、羧酸衍生物的水解、氨解、醇解	172
三、醛和酮的命名	139	习 题	174
第二节 醛和酮的性质	140	第十二章 取代酸	177
一、物理性质	140	第一节 羧基酸	177
二、醛和酮的化学性质	141	一、羧基酸的命名	177
第三节 亲核加成反应历程	147	二、性质	177
一、亲核加成反应历程	147	三、几种重要的羧基酸	179
二、加成-消除反应历程	149	第二节 羰基酸	180
第四节 醛和酮的制法	149	一、结构和命名	180
一、烃类的氧化	149	二、重要的羰基酸	180
二、醇类氧化和去氢	150	习 题	185
三、傅-克酰基化反应	150	第十三章 旋光异构	187
四、炔烃水化	151	第一节 物质的旋光性	187
五、羰基合成	151	一、偏振光和旋光活性	188
第五节 重要的醛、酮	151	二、旋光仪和比旋光度	188
一、甲醛	151	第二节 旋光性与分子结构的关系	189
二、乙醛	152	一、分子的手征性与旋光性	189
三、苯甲醛	153	二、对称因素	190
四、丙酮	153	第三节 含一个手性碳原子的化合物	191
五、乙烯酮	153	一、对映体及其性质	191
第六节 醌	155	二、构型表示法	192
一、醌的命名	155	三、构型的命名方法	194
二、醌的结构和性质	155	第四节 含两个手性碳原子的化合物	197
三、醌的用途	157	一、含两个不相同手性碳原子的化合物	197
习 题	157	二、含两个相同手性碳原子的化合物	198
第十一章 羧酸及其衍生物	160	第五节 外消旋化和外消旋体的拆分	199
第一节 羧酸的结构、分类和命名	160	一、外消旋化与瓦尔登转化	199
一、羧酸的分类和命名	160	二、外消旋体的拆分	201
二、羧酸的结构	161	三、手性合成	203
第二节 羧酸的性质和制法	162		
一、羧酸的物理性质	162		
二、羧酸的化学性质	163		
三、羧酸的制法	167		
第三节 重要的羧酸	168		

习 题	204
第十四章 含氮有机化合物	206
第一节 硝基化合物	206
一、硝基化合物的结构和命名	206
二、硝基化合物的物理性质	207
三、硝基化合物的化学性质	207
四、重要的硝基化合物	208
第二节 胺	208
一、胺的分类和命名	208
二、胺的制法	210
三、胺的化学性质	211
四、几种重要的胺	213
第三节 酰胺	214
一、酰胺的化学性质	214
二、重要的酰胺及其衍生物	215
第四节 重氮化合物与偶氮化合物	217
一、重氮化反应	217
二、重氮盐的性质	218
三、偶氮化合物	218
习 题	220
第十五章 杂环化合物	221
第一节 杂环化合物的分类和命名	221
第二节 五员杂环化合物	223
一、五员杂环化合物的结构	223
二、性质	223
三、重要的五员杂环化合物	224
第三节 六员杂环化合物	225
一、吡啶	226
二、嘧啶	228
第四节 稠杂环化合物	228
一、喹啉	228
二、嘌呤	230
三、吡咯	230
第五节 生物碱	231
一、烟碱	231
二、麻黄碱	231
三、小檗碱	232
习 题	232
第十六章 糖类化合物	233
第一节 单糖	233
一、单糖的链式结构和构型	234

二、单糖的环状半缩醛结构	235
三、单糖的性质	240
四、重要的单糖	244
第二节 二糖	245
一、二糖的结构和性质	245
二、重要的二糖	245
第三节 多糖	247
一、淀粉	247
二、糖元	249
三、纤维素	249
习 题	250
第十七章 氨基酸 蛋白质和核酸	253
第一节 蛋白质的组成	253
一、蛋白质的元素组成	253
二、蛋白质的分子组成	253
第二节 氨基酸	253
一、氨基酸的结构、分类及命名	253
二、氨基酸的性质	255
第三节 多肽和蛋白质	256
一、肽的命名	257
二、蛋白质的一级结构	257
第四节 蛋白质的空间结构	257
第五节 蛋白质的性质	260
一、蛋白质的等电点	260
二、蛋白质的颜色反应和氧化还原反应	261
三、变性作用	261
四、生物催化剂——酶	262
第六节 蛋白质的分类	262
一、单纯蛋白质	263
二、结合蛋白质	263
第七节 核酸	263
一、核酸的化学结构	263
二、核酸的空间结构	265
习 题	266
第十八章 脂类 萜类及甾族化合物	267
第一节 油脂	267
一、油脂的组成和结构	267
二、油脂的性质	268
三、肥皂和合成洗涤剂	269
第二节 类脂	271
一、磷脂	271

二、糖脂	272
三、蜡	273
第三节 萜类	274
一、单萜类化合物	274
二、倍半萜类化合物	275
三、其它萜类化合物	276
第四节 甾族化合物	276
一、甾醇类	277
二、胆甾酸	277
三、甾体激素	278
四、强心苷	279
习 题	279

第十九章 合成高分子化合物 280

第一节 高分子化合物的基本概念	280
一、高分子化合物的涵义	208
二、高分子化合物的特点	281
三、高分子化合物的分类和命名	281
第二节 高分子化合物的性质	282
一、高分子化合物的物理性质	283
二、高分子化合物的化学性质	283
第三节 高分子化合物的合成方法	283
一、加聚反应	283
二、缩聚反应	286
第四节 塑料	288
一、聚乙烯	289
二、酚醛塑料	290
三、离子交换树脂	290
第五节 合成纤维	292
一、聚酰胺纤维	292
二、聚酯纤维	294
三、聚丙烯腈纤维	294
第六节 合成橡胶	295
一、丁苯橡胶	295

三、顺丁橡胶	925
三、异戊二烯橡胶	296
四、氯丁橡胶	296
五、丁腈橡胶	296

第七节 高分子化合物在医学上的应用	297
一、几种常见的医用高分子材料	297
二、医学上几种常用的高分子试剂	298
习 题	300

第二十章 有机化学中波谱学基本知识

第一节 分子光谱概述	301
第二节 紫外光谱	202
一、电子的跃迁	302
二、紫外光谱表示法	303
三、化合物的结构与紫外光谱的关系	304
第三节 红外光谱	306
一、红外光谱的表示法	306
二、分子振动与红外光谱	306
三、有机化合物的红外光谱	307
第四节 核磁共振谱	308
一、核磁共振的基本原理	308
二、化学位移	309
三、共振峰面积	311
四、自旋偶合与裂分	311
第五节 质谱	313
一、质谱的一般原理	313
二、质谱仪	313
三、质谱图	313
四、母离子峰及其同位素峰	314
习 题	315

参考书目 封三

第一章 绪 论

化学是研究物质本性及其变化规律的科学。根据研究内容的不同，又分为无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、生物化学等等，它们各自独立，又相互关联，相互渗透。

第一节 有机化合物和有机化学

一、有机化合物和有机化学

两百多年前，当化学作为一门科学刚刚问世的时候，人们对物质的认识是十分肤浅的。把由矿物界得到的矿石、金属、盐类及自然界的水和空气的各种组分，称为无机物；而把从生物体中获得的物质及生物的排泄物称为有机物。认为有机物是“有生命机能的物质”，只能在“生命力”作用下生成，是神秘的物质。随着科学的发展，科学家在实验室里由无机化合物氰酸铵水溶液加热蒸发得到了有机化合物尿素，后来又用一些简单的无机化合物合成了醋酸、糖和油脂等许多有机化合物。“生命力”学说才彻底被否定。

经对有机化合物的广泛研究证明，有机化合物组成中都含有碳元素，绝大多数还含有氢元素，有的还含有氧、氮、卤素、硫、磷等元素。根据有机化合物的组成，对有机化合物的定义当今有两种提法：一种是有机化合物是碳化合物，另一种提法是有机化合物是碳氢化合物及其衍生物，这两种提法都被化学界采用，但以后一种提法更确切。

研究有机化合物的化学称为有机化学，即研究碳氢化合物及其衍生物的化学称为有机化学。

二、有机化合物的特性

碳元素位于周期表第二周期第四主族，碳原子最外层有四个电子，正好处于金属与非金属之间，它作为有机化合物的主体元素，给有机化合物的结构和性质带来了很多特殊性。与无机化合物比较，有机化合物具有以下特性：

1. 有机化合物结构复杂、种类繁多。碳原子之间相互结合力很强，结合的方式很多，碳原子与碳原子之间，既可结合连成链状，也可结合连成环状；两个碳原子既可形成一个共价键，也可形成两个或三个共价键。因此，对于有机化合物，虽然其分子组成相同，但结构却可以不同，性质各异。如分子式为 C_6H_{14} 的，就可形成五种不同的化合物。含碳原子愈多，代表的有机化合物的数目也愈多。而无机化合物往往是分子式与其分子结构是一一对应的。另外，无机化合物的分子，一般由两个或几个原子组成，结构较简单，而有机化合物可由几个、几十甚至成千上万个原子组成一个分子，对于某一有机化合物，又必须有特定的结构。因此参与形成有机化合物的元素种类比形成无机化合物的元素少得多，但有机化合物的数目却比无机化合物多得多。目前，发现的无机物只有五万多种，而有机化合物已超过850万种。

2. 有机化合物大都容易燃烧，这与有机化合物含有碳和氢元素有关。有机化合物燃烧时分解，可根据生成物的组成和数量来进行元素定性及定量分析。而无机化合物一般是难燃的。

3. 有机化合物的熔点一般较低。因有机化合物是靠范德华力结合而成的分子晶体，破坏有机化合物的晶格所需的能量较少。而无机化合物分子中的化学键多为离子键，形成靠离子间的静电引力结合的离子晶体，要破坏离子晶体的晶格，所需的能量较高。因此，有机化合物的熔点较低。

4. 有机化合物一般难溶于水而易溶于有机溶剂。因有机化合物分子中的化学键多为共价键，键的极性小或无极性，根据相似互溶的原则，有机化合物难溶于极性溶剂水中，而易溶于极性小或非极性的有机溶剂。

5. 有机化合物一般是非电解质，溶解或熔化状态下不导电。因有机化合物多是以共价键形成的分子，且极性很弱或无极性；难于离解成离子，因此有机化合物一般是非电解质。

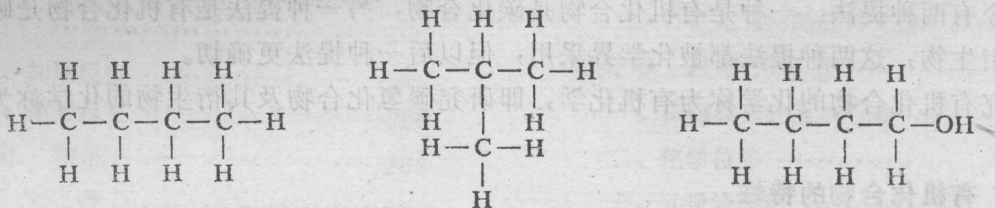
6. 有机化合物的反应速度慢，反应复杂，常伴有副反应发生。因有机化合物分子中的共价键，在进行反应时不象无机化合物分子中的离子键那样容易离解成离子，因此反应速度比无机化合物慢，一般有机化学反应都需加热或加催化剂来加速。反应时，结构复杂的有机化合物的反应又不一定只发生在某一个部位，因此，有机化合物的反应复杂，常有副反应发生，反应产物多为复杂的混合物。

三、有机化合物的分类

有机化合物数目繁多，但结构相似的化合物其性质也相似，为了便于系统研究，必须将有机化合物根据结构特征进行分类。常用的分类方法有两种，一是根据分子中碳原子的连接方式（碳链）分类，二是按决定分子主要化学性质的官能团来分类。

（一）按碳链分类

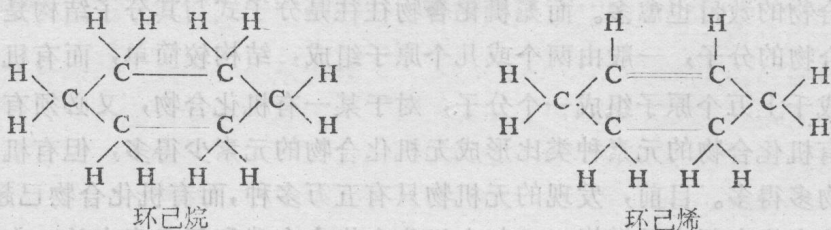
1. 开链化合物。这类化合物中的碳原子相互连接成链状（包括含有支链的），例如：



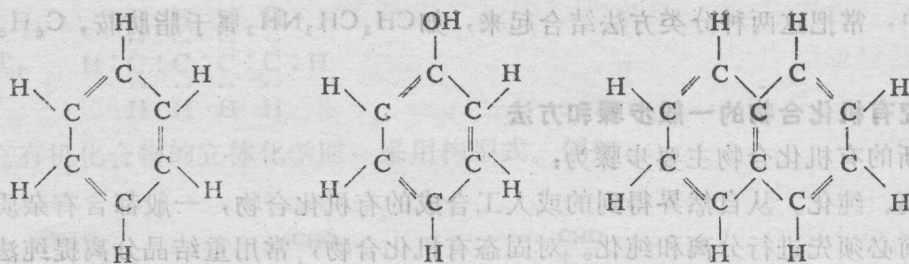
由于脂肪中含有这类开链结构所以常称脂肪族化合物。

2. 碳环化合物。这类化合物的分子中含有完全由碳原子组成的环。根据碳环的结构特点，又可分为两类：

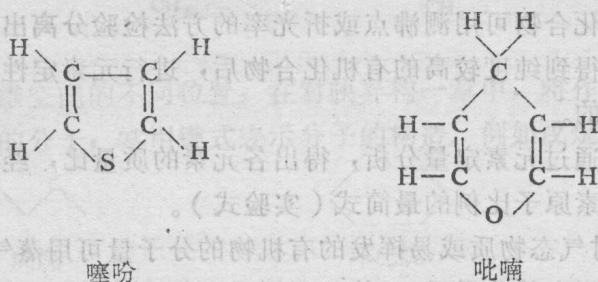
（1）脂环族化合物。这类化合物可看作是由开链化合物闭合而成，其性质与相应的脂肪族化合物相似。例如



（2）芳香族化合物。这类化合物的分子中都含有一个或几个苯环，性质与脂环族化合物有较大的区别。如



3. 杂环化合物。这类化合物的分子中含有由碳原子和其它原子所组成的环。例如：



(二)按官能团分类

官能团是指有机化合物分子中比较活泼而容易发生化学反应的原子或原子团，它对化合物的性质起决定性的作用，含有相同官能团的化合物，其化学性质相似。因此把含有相同官能团的化合物分为一类，对研究比较方便。下表列出了一些常见的官能团。

按官能团分类的一些常见类别

类 别	官 能 团	实 例
烷烃	无	CH_3CH_3 乙烷
烯烃	>C=C< 碳碳双键	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 乙烯
炔烃	$-\text{C}\equiv\text{C}-$ 碳碳叁键	$\text{CH}\equiv\text{CH}$ 乙炔
卤代烃	$-\text{X}$ 卤素原子	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 溴乙烷
醇	$-\text{OH}$ 羟基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 乙醇
酚	$-\text{OH}$ 羟基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 苯酚
醚	$-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 醚键	CH_3OCH_3 甲醚
醛	$-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ 醛基	$\text{CH}_3-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ 乙醛
酮	$-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix}$ 酮基	$\text{CH}_3\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix}-\text{CH}_3$ 丙酮
羧酸	$-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ 羧基	$\text{CH}_3\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ 乙酸
胺	$-\text{NH}_2$ 氨基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ 乙胺
硝基化合物	$-\text{NO}_2$ 硝基	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$ 硝基苯
磺酸	$-\text{SO}_3\text{H}$ 磺酸基	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3\text{H}$ 苯磺酸
硫醇	$-\text{SH}$ 巯基	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{SH}$ 乙硫醇
硫酚	$-\text{SH}$ 巯基	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{SH}$ 硫酚

在教学中，常把这两种分类方法结合起来，如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ 属于脂肪胺， $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 属于芳胺。

四、研究有机化合物的一般步骤和方法

研究一新的有机化合物主要步骤为：

1. 分离、纯化。从自然界得到的或人工合成的有机化合物，一般都含有杂质，在进行化学分析之前必须先进行分离和纯化。对固态有机化合物，常用重结晶分离提纯法；液态有机化合物，常用蒸馏分离提纯法，有的还可用离子交换法或其它方法分离。

因纯有机化合物有固定的熔点、沸点、比重、折光率等物理常数，所以对固体有机化合物可用测熔点、液体有机化合物可用测沸点或折光率的方法检验分离出的有机化合物的纯度。

2. 元素定性分析。得到纯度较高的有机化合物后，进行元素定性分析，确定这种有机化合物是由哪些元素组成的。

3. 元素定量分析。通过元素定量分析，得出各元素的质量比，经过计算就可得出该有机化合物的分子中各种元素原子比例的最简式（实验式）。

4. 分子量的测定。对气态物质或易挥发的有机物的分子量可用蒸气密度法测定，若是固体物质可用凝固点下降法测定其分子量，目前已可用质谱仪准确地测定有机化合物的分子量。

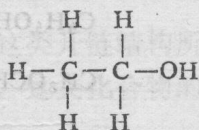
5. 确定分子式。将分子量除以实验式的式量，得出一个简单的正整数，再将此正整数乘以各元素原子的最简比例数，则得出该有机化合物的分子式。

6. 测定结构式。测定有机物的结构是最困难的一步，需要通过降解、合成或衍生物制备等化学方法或用X射线分析、电子衍射、紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱等现代物理方法测定。

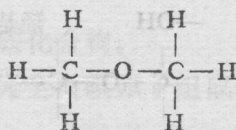
测定有机化合物的分子结构是非常复杂而艰巨的工作，往往需要化学方法和物理方法结合起来进行。

五、有机化合物结构的表示法

无机化合物常以分子式表示，如 H_2SO_4 表示硫酸， NaHCO_3 表示碳酸氢钠；有机化合物不能用分子式表示，如 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ，既是乙醇的分子式，也是甲醚的分子式。因为乙醇和甲醚的分子组成是相同的，而它们的分子构造不同：



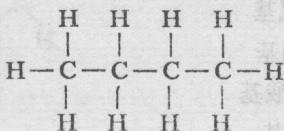
乙醇



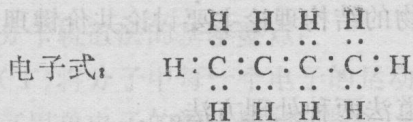
甲醚

分子结构是指分子中各原子相互结合关系、结合方式以及原子在空间排布的状况，它包括分子的构造、构型和构象，构造是分子中原子成键的顺序和键性。分子结构不同，是不同的物质。因此，必须用构造式来表示有机化合物。

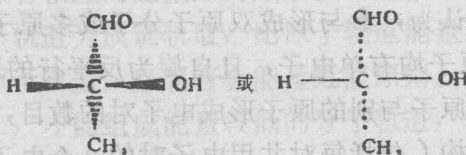
表示有机化合物结构的方法常用构造式，有时用构造简式或电子式。例如丁烷构造式：



构造简式： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$

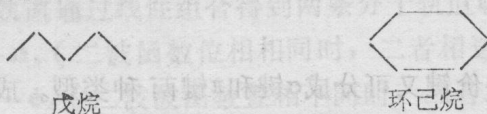


在研究有机化合物的立体化学时，采用构型式。例如



不同的符号表示在三维空间的不同位置，在对映异构一章中，将作详细论述。

对一些比较复杂的分子，常用键式表示分子的构造。例如戊烷和环己烷的键式如下：

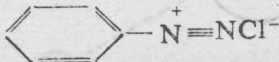
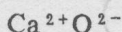
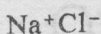


第二节 有机化合物结构理论

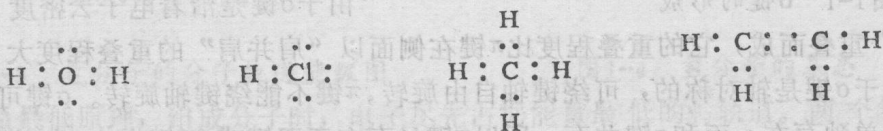
一、有机化合物分子中的化学键

有机化合物分子中的化学键与无机化合物分子中的化学键的种类是相同的，常见的化学键有离子键和共价键两大类。

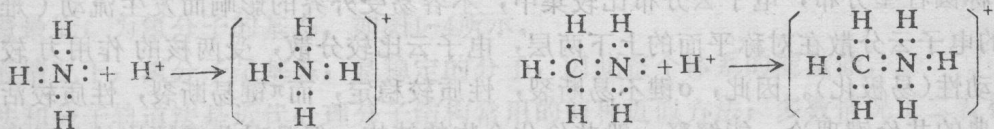
1. 离子键。形成分子的原子通过电子的转移形成阴阳离子，阴阳离子间靠静电引力而形成的化学键称为离子键。如氯化钠、氧化钙等无机化合物和醋酸钠、氯化重氮苯等有机化合物分子中都有离子键。即：



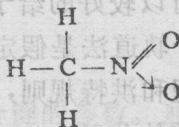
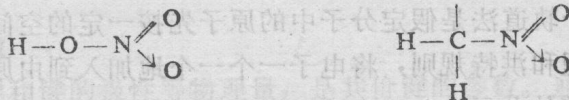
2. 共价键。两种元素的原子通过形成共用电子对而相互结合形成的化学键称为共价键。如水、氯化氢等无机化合物和甲烷、乙烯等有机化合物分子中，全是以共价键相结合的。即



若共用电子对是成键两原子的某一方提供的，这样形成的共价键称为配位键。例如



分子中的共价键，常用一条短横线“—”表示，配位键常用短箭头“→”表示。例如



无机化合物分子，多以离子键相结合；有机化合物分子，主要是以共价键相结合，这是

有机物与无机物性质不同的主要原因。因此，有机化合物的结构理论主要讨论共价键理论。

二、共价键理论

关于共价键形成，根据量子力学有价键法和分子轨道法两种处理方法。

1. 价键法

(1) 价键法的基本要点

价键法（即电子配对法）认为，参与形成双原子分子或多原子分子的原子，在结合前含有未成对的电子；若A、B两原子均有单电子，且自旋为反平行的话，则可组成同属于A、B二原子的“共用电子对”。一原子与别的原子形成电子对的数目，是使该原子的最外层电子总数达得2或8的饱和稳定结构（包括每对共用电子对的2个电子）。且每个单电子只能与另一原子的一个单电子一次配对，形成一个共价键。两个配对的电子的电子云重叠程度愈大，形成的共价键愈牢固。价键法强调：共用电子对属于成键的两原子所有，与同一分子中的其它原子关系不大。

(2) σ 键和 π 键

由于电子云的重叠方式不同，共价键又可分为 σ 键和 π 键两种类型。成键两原子沿着键轴（即两核间的连线部分）以“头碰头”的方式电子云相互重叠，重叠部分以键轴为轴呈圆柱形对称分布，在两核间电子云密度最大，这样的共价键称为 σ 键。如图1-1所示。

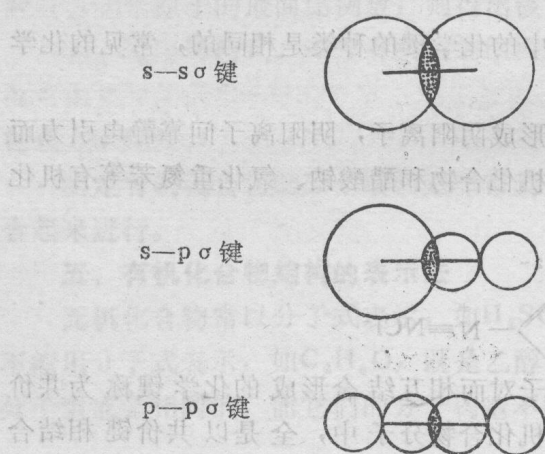


图1-1 σ 键的形成

若由两个互相平行的P轨道从侧面以“肩并肩”方式相互重叠，其重叠部分不呈圆柱型对称分布，而具有一个对称面，并通过键轴垂直地分布着，这样的共价键称为 π 键。 π 键键的电子云重叠包括键轴上下的两部分。如图1-2所示。

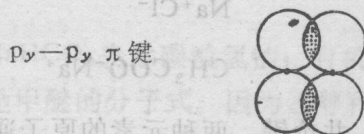


图1-2 π 键的形成

由于 σ 键是沿着电子云密度最大的方向以“头碰头”重叠而成，它的重叠程度比 π 键在侧面以“肩并肩”的重叠程度大，所以 σ 键比 π 键牢固。由于 σ 键是轴对称的，可绕键轴自由旋转， π 键不能绕键轴旋转。 σ 键可单独存在， π 键一般不能单独存在，而和 σ 键共存，所以 π 键只存在于双键或叁键之中。由于 σ 键电子云是以轴对称圆柱型分布，电子云分布比较集中，不容易受外界的影响而发生流动（难极化）；而 π 键的电子云分散在对称平面的上下两层，电子云比较分散，受两核的作用力较小，有较大的流动性（易极化）。因此， σ 键不易断裂，性质较稳定，而 π 键易断裂，性质较活泼。

经典的共价键理论，能解释一般共价化合物的结构，但是对共轭结构的分子的解释就无能为力，而分子轨道理论可以较好的给予解释。

2. 分子轨道法。分子轨道法是假定分子中的原子先按一定的空间位置排列起来，再根据能量最低原理、保里原理和洪特规则，将电子一个一个地加入到由原子核和已加入的电子的自洽电场中，最后组成整体分子。

分子轨道法的基本要点:

(1) 将分子中每一个电子的运动, 看作是在核和其他电子的平均势场中运动, 它的运动状态可用单电子的波函数 ψ 来描述, ψ 即为分子轨道;

(2) 分子轨道 ψ , 可近似采用原子轨道的线性组合 (即LCAO) 得到;

(3) 每一分子轨道, 都有相应的能量, 与原子轨道能量相当的分子轨道为非键轨道, 比原来原子轨道能量低的分子轨道为成键轨道, 比原子轨道能量高的分子轨道为反键轨道;

(4) 组成分子轨道的原子轨道, 必须符合能量近似原则、电子云最大重叠原则和对称性原则 (即对称性必须相同), 才能组成能量较低的分子轨道, 才能有效地组成稳定的分子。

分子轨道法强调, 电子属于整个分子所有。

下面用分子轨道法来解释氢分子的结构。

设组成氢分子的两个氢原子分别为 a 和 b , 各有一个电子, 其原子轨道分别为 $\phi_a(1s)$ 和 $\phi_b(1s)$, 两条原子轨道通过线性组合得到两条分子轨道 ψ_I 和 ψ_{II} 。

$$\begin{cases} \psi_I = \phi_a + \phi_b & (\text{二波函数位相相同时, 二者相迭加}) \\ \psi_{II} = \phi_a - \phi_b & (\text{二波波函数置相不同时, 二者相抵销}) \end{cases}$$

分子轨道 ψ_I 和 ψ_{II} 都具有一定的能量 E_I 和 E_2 , 根据薛定谔方程用变分法近似求解得出:

$$\begin{cases} E_I = E_a + \beta \\ E_2 = E_a - \beta' \end{cases}$$

上式中对于氢分子来说 $E_a = E_b$, β 和 β' 均为负值, 且 $|\beta| < |\beta'|$ 。

$E_I < E_a$, 即分子轨道 ψ_I 的能量低于原来原子轨道的能量, 为成键轨道。 $E_2 < E_a$, 即分子轨道 ψ_{II} 的能量高于原来的原子轨道的能量, 为反键轨道。如图1-3所示

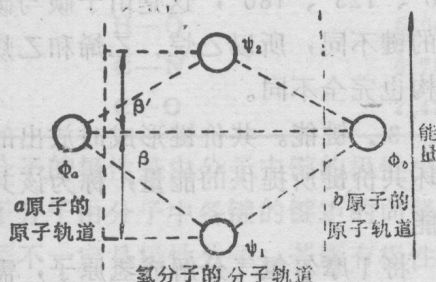


图1-3 氢分子的分子轨道能级图

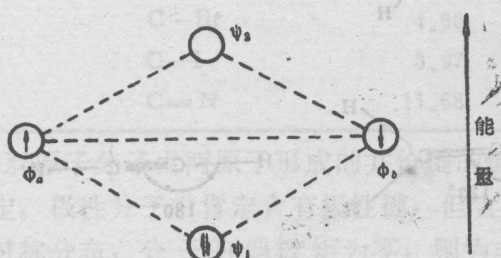


图1-4 氢分子的基态

根据能量最低原理, 组成分子时, 电子尽先占据能量最低的 ψ_I 轨道。两个氢原子共有两个电子, 若其自旋为反平行的话, 根据保里原理, 两个电子可同时占据一条 ψ_I 轨道, 此时体系能量最低, 为氢分子的基态。如图1-4所示。

在一般情况下, 氢分子呈基态, 是稳定的分子, 因此整个体系的能量低。

价键法和分子轨道法是近代处理分子结构常用的两种近似方法; 多数情况下二者相互吻合, 有时它们相互补充, 各有其利弊。因分子轨道法比较复杂, 一般常用价键法来描述有机化合物的分子结构。

三、共价键的参数

键长、键角、键能和键的极性等物理量, 是共价键的参数。通过这些物理量的测定, 可了解有机分子中共价键的某些性质。例如知道键长, 可判断共价键的类型和键的牢固性。通

过键角的数据，可了解到有机物分子的空间构型。求得键能，可从能量关系上得知化学键的强度，也可用于进行化学反应的能量变化的计算。键的极性大小，是决定键的极性和整个分子的极性的因素，它可帮助研究有机反应机理和有机物的某些性质。可见，共价键参数都是共价键所表现出来的性质，对研究有机物的分子结构和性质是十分重要的。

1. 键长。键长是指成键的两原子核间的距离。键长取决于电子云的重叠程度，重叠程度越大，键长愈短。

表1-1 一些共价键的键长 (pm)

键	键长	键	键长
C—H	107	C=O	122
C—Cl	176	C≡N	129
C—Br	194	C≡N	116
C—I	214	O—N	96
C—C	154	N—H	109
C=C	135	C—N	147
C≡C	120	C—O	143

C—C、C=C、C≡C因结合方式不同，键长也不相同。重键（双键、叁键）的生成，使两核间的电子云重叠程度加大，则键长缩短。

2. 键角。键角是指从同一个原子发出的两个共价键键轴之夹角。例如

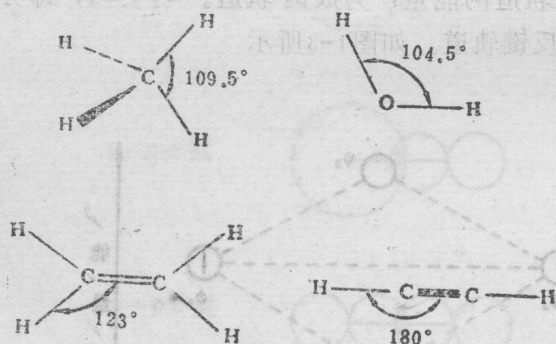


图1-5 一些共价键的夹角

键角是决定有机物分子的空间结构和某些物质的重要因素。在乙烷、乙烯和乙炔分子中，由H—C—C所形成的键角分别为110°、123°、180°，这是由于碳与碳之间形成的键不同，所以乙烷、乙烯和乙炔的空间结构也完全不同。

3. 键能。共价键形成时放出的能量或破坏共价键所提供的能量，称为该共价键的键能。

将1摩尔氢气分解成氢原子，需要提供435千焦的能量，即H—H键的键能为435千焦/摩。双原子分子的键能就是它的离解键能，但对多原子的分子，键能和离解能是不同的。例如甲烷分子中有四个C—H键，离解第一个C—H键和离解一个C—H键后再离解第二个C—H键或第三个、第四个C—H键的离解能是不相同的。在这种情况下甲烷的键能只能表示四个C—H键键能的平均值，即多原子分子中共价键的键能是指同一类的共价键的平均离解能。常见的共价键的键能见表1-2。

键能是表示共价键牢固程度的一种物理量，一般说来，键能越大，表示该键越牢固，越难断裂，该键也就越稳定。

4. 键的极性。当两个相同原子成键时，电子云在两个原子间对称分布，这样的键是无极性的，称为非极性共价键，如H—H键、C—C键等。但在两个不同原子成键时，由于成键原子的电负性不同，吸引电子的能力就不同，电子云靠近电负性较大的原子，使其带部分负电荷，一般用“δ-”表示，则另一端带部分正电荷，用“δ+”表示。这样的键具有极性，