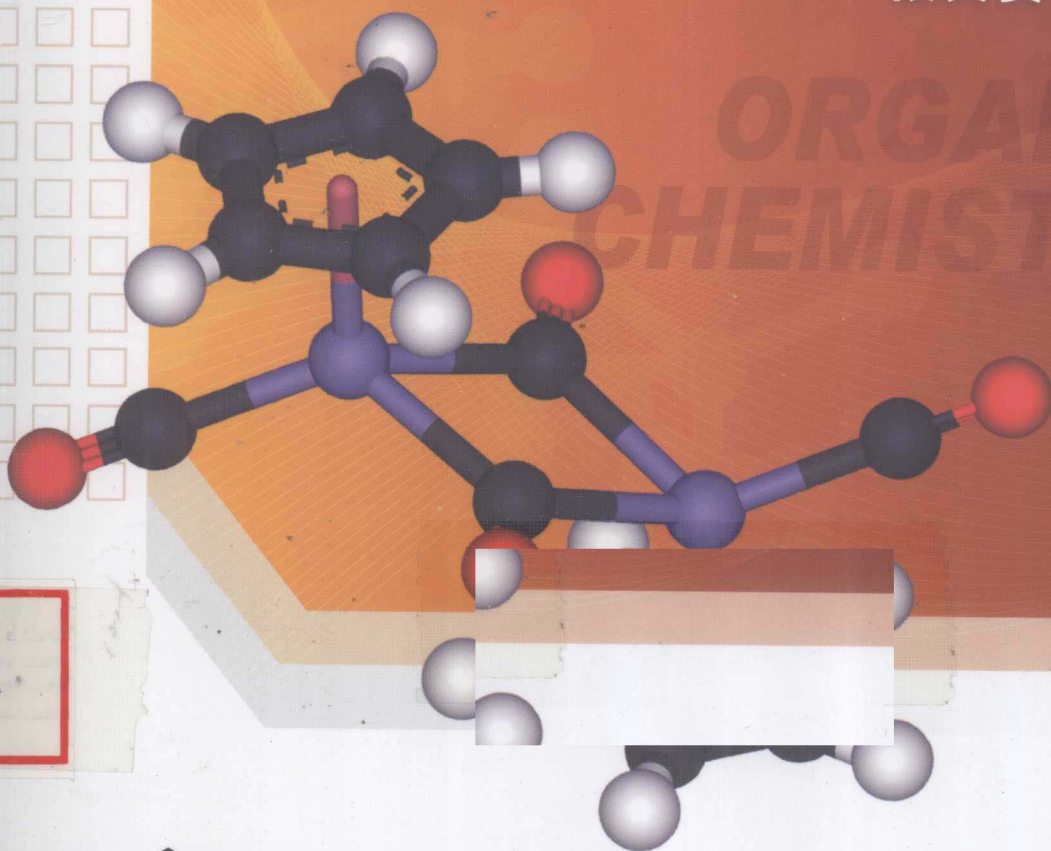


高等学校教材

有机化学

段文贵 主编



化学工业出版社

062-43
D935

高等学校教材

有机化学

段文贵 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书针对工科和农科类学生学习有机化学课程的需要,研究和吸纳国内外经典教材的优点,并结合编者多年来积累的教学经验和取得的教改成果编写而成。

全书共分18章。第1至第15章是本书的重点。第1章介绍了学习有机化学所必需的基础理论知识。第2至第6章以及第8至第17章按官能团分类化合物并由浅向深推进,包括各类有机化合物的命名、结构、性质和制备等知识模块,并附有丰富的习题。第7章介绍了立体化学的相关知识。第18章对有机化合物的结构分析(波谱分析)做了简介,供使用者参阅。本书具有实用、简明和新颖的特点。

本书可作为化工、环境、轻工、生物、农学、林学、制药、动物科学和临床医学等学科专业的基础课教材,也可供有关高等院校师生和相关技术人员阅读、参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/段文贵主编. —北京:化学工业出版社,
2010.5
高等学校教材
ISBN 978-7-122-08166-7

I. 有… II. 段… III. 有机化学 IV. O62

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第059864号

责任编辑:杜进祥 宋林青
责任校对:陈 静

文字编辑:陈 雨
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:北京市兴顺印刷厂
787mm×1092mm 1/16 印张19 3/4 字数577千字 2010年7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:39.00元

版权所有 违者必究

前 言

有机化学 (organic chemistry) 是化学的一个重要组成部分, 它是研究有机化合物的来源、组成、结构、制备、性质、功能、应用以及相关理论和方法学的科学。有机化合物与人类的日常生活密切相关。因而有机化学是许多学科的重要基础, 有机化学课程是化学、化工、环境、轻工、生物、农学、林学、制药、动物科学、临床医学等学科专业的一门重要基础课程。在长期的有机化学教学实践中, 我们感到完全有必要编写一本工科和农科类学生通用的有机化学教材, 以更新知识、与时俱进, 为教学交流、融会贯通, 进一步提高有机化学课程的教学质量和水平。广西大学有机化学课程组教师在长期的教学过程中积累了丰富的教学经验, 也在课程建设和教学改革方面取得了一定的成果。本书针对工科和农科类学生学习有机化学课程的需要, 研究和吸纳国内外经典教材的优点, 并结合编者多年来积累的教学经验和取得的教改成果编写而成, 是集体智慧的结晶, 也是广西高校省级有机化学精品课程建设成果的一部分。

本书具有实用、简明和新颖等特色, 如在第1章绪论中介绍了有机化学中的电子效应 (包括诱导效应和共轭效应), 为相关化合物结构、机理和性质的学习打下基础; 介绍了三聚氰胺、苏丹红等著名化合物和事件; 注重用反应机理串联和归纳有机反应; 提供了丰富的练习题, 其中有些习题是近年高校的考研试题。在内容体系构架上按官能团分类化合物并由浅向深推进, 包括各类有机化合物的命名、结构、性质和制备等知识模块, 还附加了有机化合物的结构分析 (波谱分析) 内容, 供自学之用。

本书适用于化工、环境、轻工、生物、农学、林学、制药、动物科学和临床医学等专业, 约需50~70 理论教学学时。

本书由广西大学有机化学课程组教师集体编写完成。编写分工为: 段文贵 (第1章, 第15章), 蒋林斌 (第7章, 第9章), 林桂汕 (第8章, 第10章), 岑波 (第11章, 第12章), 陈海燕 (第16章, 第17章), 张淑琼 (第6章), 黄冠 (第3章), 周敏 (第13章), 韦万兴 (第18章), 王坚毅 (第15章), 何熙璞 (第4章), 周红 (第14章), 郭勇安 (第5章), 袁霞 (第2章)。全书由博士生导师段文贵教授负责组织和统稿。

由于编者水平有限, 书中疏漏和不妥之处在所难免, 恳望专家和读者批评指正。

编者

2010年1月

目 录

第1章 绪论	1	2.6.2 一般烷烃的卤代反应机理	23
1.1 有机化合物和有机化学	1	2.7 烷烃的天然来源	24
1.2 有机化合物的特点	2	习题	24
1.2.1 有机化合物结构上的特点	2	第3章 烯烃	26
1.2.2 有机化合物性质上的特点	2	3.1 烯烃的定义、分类	26
1.3 有机化合物中的共价键	3	3.2 烯烃的结构	26
1.3.1 价键理论	3	3.3 烯烃的异构及命名	27
1.3.2 分子轨道理论	5	3.3.1 烯烃的异构	27
1.3.3 共价键的性质	5	3.3.2 烯烃的命名	27
1.3.4 共价键的断裂	6	3.3.3 烯烃的顺反异构及标记	28
1.4 有机化学中的酸碱概念	7	3.3.4 顺反异构的标记	28
1.4.1 布朗斯特酸碱概念	7	3.4 烯烃的来源和制法	30
1.4.2 路易斯酸碱概念	7	3.4.1 烯烃的工业来源和制法	30
1.5 有机化合物的分类	8	3.4.2 烯烃的实验室制法	30
1.5.1 按碳架分类	8	3.5 烯烃的物理性质	30
1.5.2 按官能团分类	8	3.6 烯烃的化学性质	30
1.6 有机化学中的电子效应	9	3.6.1 加成反应	31
1.6.1 诱导效应	9	3.6.2 氧化反应	36
1.6.2 共轭效应	10	3.6.3 α 氢原子的反应	38
第2章 烷烃	12	3.6.4 聚合反应	38
2.1 烷烃的通式、同系列和同分异构	12	3.7 重要的烯烃	39
2.1.1 烷烃的通式和同系列	12	习题	39
2.1.2 烷烃的同分异构现象	12	第4章 炔烃、二烯烃	41
2.2 烷烃的命名	13	4.1 炔烃	41
2.2.1 烷基的名称	13	4.1.1 炔烃	41
2.2.2 普通命名法	13	4.1.2 炔烃的结构	41
2.2.3 衍生物命名法	14	4.1.3 炔烃的异构和命名	41
2.2.4 系统命名法	14	4.1.4 炔烃的物理性质	43
2.3 烷烃的结构	15	4.1.5 炔烃的化学性质	43
2.3.1 烷烃的结构	15	4.1.6 重要的炔烃——乙炔	46
2.3.2 烷烃的构象	16	4.2 二烯烃	46
2.4 烷烃的物理性质	17	4.2.1 二烯烃的定义、分类、异构及命名	46
2.5 烷烃的化学性质	19	4.2.2 共轭二烯烃的结构	47
2.5.1 氧化反应	19	4.2.3 共轭二烯烃的化学性质	48
2.5.2 异构化反应	19	4.2.4 天然橡胶和合成橡胶	50
2.5.3 裂化反应和裂解反应	19	习题	51
2.5.4 取代反应	20	第5章 脂环烃	53
2.6 烷烃氯代反应机理	21	5.1 脂环烃的定义和命名	53
2.6.1 甲烷氯代反应机理及能量变化	21		

5.2 环烷烃的结构	54	7.3.1 对映体	97
5.2.1 环丙烷的结构	56	7.3.2 构型的表示法	97
5.2.2 环丁烷的结构	56	7.3.3 构型的确定及标记	98
5.2.3 环戊烷的结构	56	7.4 含有两个手性碳原子化合物的旋光	
5.2.4 环己烷的结构	57	异构	101
5.3 脂环烃的性质	59	7.4.1 含有两个不相同手性碳原子化合物的	
5.3.1 环烷烃的反应	59	旋光异构	101
5.3.2 环烯烃和环二烯烃的反应	60	7.4.2 含有两个相同手性碳原子化合物的旋	
5.4 萜类和甾族化合物	61	光异构	101
5.4.1 萜类	61	7.5 外消旋体的拆分	102
5.4.2 甾族化合物	63	7.6 手性合成	103
习题	65	7.7 其他立体异构现象	104
第6章 芳香烃	68	7.7.1 环状化合物的立体异构	104
6.1 芳香烃的定义及分类	68	7.7.2 不含手性碳原子化合物的对映	
6.2 苯的结构	69	异构	105
6.2.1 凯库勒结构式	69	7.7.3 含有其他手性原子化合物的对映	
6.2.2 苯分子结构的近代观点	69	异构	105
6.2.3 苯的共振结构式	71	习题	106
6.3 单环芳烃的构造异构和命名	72	第8章 卤代烃	107
6.4 单环芳烃的来源和制法	74	8.1 卤代烃的定义、分类	107
6.4.1 煤的干馏	74	8.2 卤代烷	107
6.4.2 石油的芳构化	74	8.2.1 卤代烷的命名	107
6.5 单环芳烃的物理性质	75	8.2.2 卤代烷的制法	108
6.6 单环芳烃的化学性质	75	8.2.3 卤代烷的物理性质	109
6.6.1 取代反应	75	8.2.4 卤代烷的结构和化学性质	109
6.6.2 加成反应	79	8.2.5 卤代烷的亲核取代及消除反应机理及	
6.6.3 芳烃侧链的氧化及取代反应	80	影响因素	113
6.7 苯环上亲电取代反应的定位规律	81	8.3 卤代烯烃和卤代芳烃	122
6.7.1 定位规律	81	8.3.1 卤代烯烃	122
6.7.2 定位规律的解释	82	8.3.2 卤代芳烃	124
6.7.3 苯的二元取代产物的定位规律	85	8.4 多卤代烃	125
6.7.4 定位规律的应用	85	8.4.1 三氯甲烷	125
6.8 多环芳烃和稠环芳烃	86	8.4.2 四氯化碳	126
6.8.1 联苯及其衍生物	86	8.4.3 氟代烃	126
6.8.2 稠环芳烃	86	习题	126
6.9 非苯芳烃	90	第9章 醇、酚、醚	130
习题	92	9.1 醇	130
第7章 立体化学	94	9.1.1 醇的定义、分类、异构和命名	130
7.1 物质的旋光性和比旋光度	94	9.1.2 醇的结构	132
7.1.1 偏振光	94	9.1.3 醇的制法	132
7.1.2 旋光性	94	9.1.4 醇的物理性质	135
7.1.3 旋光度和比旋光度	95	9.1.5 醇的化学性质	136
7.2 物质的旋光性与其分子结构的关系	95	9.1.6 重要的醇	140
7.2.1 手性、手性原子和手性分子	96	9.1.7 硫醇	142
7.2.2 分子对称性与旋光性的关系	96	9.2 酚	143
7.3 含有一个手性碳原子的化合物的对映		9.2.1 酚的定义、构造、分类和命名	143
异构	97	9.2.2 酚的制法	144

9.2.3 酚的物理性质	145	12.1.2 羧酸衍生物的命名	197
9.2.4 酚的化学性质	147	12.2 羧酸衍生物的物理性质	198
9.2.5 重要的酚	151	12.3 羧酸衍生物的化学性质	198
9.3 醚	152	12.3.1 羧酸衍生物的水解、醇解和 氨解	199
9.3.1 醚的定义、分类、异构和命名	152	12.3.2 羧酸衍生物的还原反应	200
9.3.2 醚的制法	153	12.3.3 羧酸衍生物与格氏试剂的反应	201
9.3.3 醚的物理性质	154	12.3.4 酰胺脱水、脱氨、脱羧反应和邻 苯二甲酰亚胺的酸性	202
9.3.4 醚的化学性质	155	12.3.5 酯缩合反应	202
9.3.5 重要的醚	155	12.4 β -二羰基化合物	203
习题	158	12.4.1 酮-烯醇互变异构和烯醇负离子的 稳定性	203
第10章 醛、酮、醌	161	12.4.2 乙酰乙酸乙酯在有机合成中的 应用	204
10.1 醛、酮	161	12.4.3 丙二酸二乙酯在有机合成中的 应用	206
10.1.1 醛、酮的分类和命名	161	12.4.4 迈克尔(Michael)反应	207
10.1.2 醛、酮的制法	162	12.4.5 油脂和蜡	208
10.1.3 醛、酮的物理性质	165	习题	209
10.1.4 醛、酮的结构	166	第13章 胺和硝基化合物	212
10.1.5 醛、酮的化学性质	166	13.1 胺	212
10.1.6 重要的醛和酮	175	13.1.1 胺的定义、分类和命名	212
10.2 醌	176	13.1.2 胺的制法	213
10.2.1 醌的结构和命名	177	13.1.3 胺的结构	215
10.2.2 醌的化学性质	177	13.1.4 胺的物理性质	215
习题	178	13.1.5 胺的化学性质	216
第11章 羧酸	181	13.1.6 季铵盐和季铵碱	221
11.1 羧酸的分类、命名和结构	181	13.2 硝基化合物	222
11.1.1 羧酸的分类	181	13.2.1 硝基化合物的定义、分类和 命名	222
11.1.2 羧酸的命名	181	13.2.2 硝基化合物的结构	222
11.1.3 羧酸的结构	181	13.2.3 硝基化合物的制法	223
11.2 羧酸的来源和制备	182	13.2.4 硝基化合物的物理性质	223
11.2.1 用氧化法制备	182	13.2.5 硝基化合物的化学性质	224
11.2.2 用卤仿反应制备	182	习题	226
11.2.3 用格氏试剂制备	182	第14章 重氮、偶氮及腈类化合物	229
11.2.4 用水解法制备	183	14.1 重氮化合物及偶氮化合物	229
11.3 羧酸的物理性质	183	14.1.1 重氮盐的结构及其制备	229
11.4 羧酸的化学性质	184	14.1.2 芳基重氮盐的性质及其在有机合 成上的应用	230
11.4.1 酸性	185	14.1.3 偶氮化合物和偶氮染料	234
11.4.2 羧基上羟基的反应	186	14.1.4 重氮甲烷和碳烯	234
11.4.3 脱羧反应	188	14.2 腈类化合物	236
11.4.4 α -H的卤代反应	189	14.2.1 腈的制法	236
11.4.5 还原反应	189	14.2.2 腈的性质	237
11.5 一些重要的羧酸	189	14.2.3 异腈的制法	237
11.6 羟基酸	190	14.2.4 异腈的性质	237
11.6.1 羟基酸的定义、分类和命名	190	习题	238
11.6.2 羟基酸制法	190		
11.6.3 羟基酸的性质	191		
11.6.4 一些重要的羟基酸	193		
习题	193		
第12章 羧酸衍生物	197		
12.1 羧酸衍生物的结构和命名	197		
12.1.1 羧酸衍生物的结构	197		

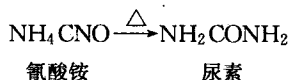
第 15 章 杂环化合物	239	17.2.2 多肽的合成	272
15.1 杂环化合物的分类和命名	239	17.3 蛋白质	273
15.2 杂环化合物的结构和芳香性	240	17.3.1 蛋白质的分类和功能	273
15.3 五元杂环化合物	241	17.3.2 蛋白质的性质	273
15.3.1 呋喃	241	17.3.3 蛋白质的结构	274
15.3.2 糠醛	242	17.4 核酸	278
15.3.3 噻吩	243	17.4.1 核苷酸和核苷	278
15.3.4 吡咯	244	17.4.2 核酸的结构及理化性质	280
15.3.5 吡啶	245	17.4.3 核酸的功能	281
15.3.6 噻唑、吡唑及其衍生物	245	习题	281
15.4 六元杂环化合物	246	第 18 章 有机化合物结构分析简介	282
15.4.1 吡啶	246	18.1 波谱法概述	282
15.4.2 三聚氰胺	248	18.2 紫外光谱法	283
15.4.3 喹啉和异喹啉	248	18.2.1 电子跃迁和紫外吸收光谱 的产生	283
15.5 嘧啶、嘌呤及其衍生物	249	18.2.2 紫外吸收与分子结构	284
习题	250	18.2.3 影响 UV 吸收光谱的主要因素 ...	284
第 16 章 碳水化合物	252	18.2.4 紫外光谱的应用	285
16.1 碳水化合物的定义与分类	252	18.3 红外光谱	285
16.2 单糖	252	18.3.1 红外光区的划分	285
16.2.1 单糖的开链结构及分类	253	18.3.2 红外光谱法的特点	286
16.2.2 单糖的构型	253	18.3.3 IR 的形成及产生红外吸收的 条件	286
16.2.3 单糖的环状结构和变旋现象	254	18.3.4 红外光谱图的峰数、峰位置与峰 强度	289
16.2.4 吡喃糖的构象	257	18.3.5 基团频率和特征吸收峰	289
16.3 单糖的化学性质	257	18.3.6 影响峰位变化的因素	291
16.3.1 氧化反应	257	18.3.7 红外光谱的应用	292
16.3.2 还原反应	258	18.4 核磁共振谱	292
16.3.3 成脎反应	259	18.4.1 核自旋运动与 NMR 现象	292
16.3.4 成醚和成酯反应	259	18.4.2 化学位移	293
16.3.5 碳链的增长和缩短	260	18.4.3 偶合与裂分	295
16.4 二糖	261	18.4.4 ^{13}C 核磁共振谱	298
16.4.1 还原性二糖	261	18.4.5 二维核磁共振	298
16.4.2 非还原性二糖	262	18.5 质谱	299
16.5 多糖	262	18.5.1 质谱原理	299
16.5.1 均多糖	262	18.5.2 质谱中的离子类型	300
16.5.2 杂多糖	265	18.5.3 分子离子开裂及其原理	302
习题	265	18.5.4 质谱的应用	303
第 17 章 氨基酸、蛋白质、核酸	267	18.6 波谱学应用——化合物结构解析 步骤	303
17.1 氨基酸	267	参考文献	305
17.1.1 氨基酸的结构、分类和命名	267		
17.1.2 氨基酸的性质	269		
17.1.3 氨基酸的制备	270		
17.2 多肽	271		
17.2.1 多肽的测定	271		

第 1 章 绪 论

1.1 有机化合物和有机化学

有机化学 (organic chemistry) 是化学的一个重要组成部分, 它是研究有机化合物的来源、组成、结构、制备、性质、功能、应用以及相关理论和方法学的科学。有机化合物 (organic compound) 的主要特征是都含碳元素, 即都是碳的化合物, 因而有机化学就是研究碳化合物的化学。

人们对有机化合物的认识逐渐由浅入深, 由表及里, 把它变成一门重要的科学。事实上, 人们在生产和生活中早已使用着各种有机化合物, 最初从动植物中提取和加工得到各种有用的物质, 如糖、酒、醋、染料、香料和药物等。18 世纪末已得到了许多纯的化合物, 如酒石酸、柠檬酸、尿酸和乳酸等。这些化合物与从矿物中得到的化合物相比, 在性质上有很大差异, 如对热比较不稳定, 加热后即行分解等。19 世纪初, 人们曾认为这些来自动植物的化合物是在生物体“生命力”的作用下生成的, 即所谓的“生命力学说”。为了区别这两类不同来源的化合物, 把它们分别称为有机化合物和无机化合物。从此有了有机化合物和有机化学这两个术语。1806 年, 当时的化学权威瑞典化学家 J. Berzelius 首先使用了“有机化学”这个名字。显然, “有机”之原意是指“有生机之物”或“有生命之物”。1828 年, 德国年轻化学家魏勒 (F. Wöhler) 在加热蒸发无机化合物氰酸铵的水溶液时得到有机化合物尿素:



此后, 化学家们以简单的无机化合物为原料, 成功合成了更多的有机化合物, 从此打破了只能从有机体得到有机化合物的禁锢, 宣告了“生命力学说”的破产, 促进了有机化学的发展。

随着测定物质组成方法的建立和发展, 发现所有有机化合物都含有碳, 都是碳的化合物。尽管“有机化学”和“有机化合物”这两个名词仍在使用, 但其含义已发生了改变。有机化合物就是碳化合物, 但少数碳的氧化物 (如二氧化碳、碳酸盐等) 和氰化物 (如氢氰酸、硫氰酸等) 仍归属无机化合物范畴。有机化学就是碳化合物的化学。此外, 由于绝大多数有机化合物都含有氢, 因而从结构上看, 所有的有机化合物都可以看作是碳氢化合物及其衍生物, 即有机化学就是碳氢化合物及其衍生物的化学。

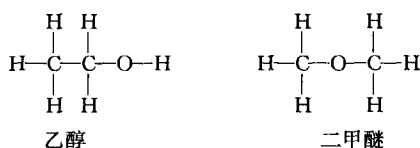
有机化合物和有机化学与人类的日常生活密切相关。人类赖以生存的三大物质基础——脂肪、蛋白质和碳水化合物都是有机化合物, 而这些化合物在体内通过有机反应转化为人体所需要的营养; 煤、石油和天然气——人类赖以生存的能量是有机化合物; 绝大多数西药是通过各种途径合成的有机化合物; 我国有丰富的中草药资源, 长期以来用以治疗各种疾病, 有机化学工作者通过有效的技术手段, 研究其有效成分, 以达到更有效的利用或合成的目的; 农业上使用的肥料、植物生长调节剂、除草剂、杀虫剂、昆虫信息激素等, 其中大量是合成的有机化合物。现今, 世界上每年合成的近百万个新化合物中有约 70% 以上是有机化合物, 其中许多已应用于材料、能源、医疗、农业、工业、国防、食品、环境、生命科学与生物技术等领域。20 世纪有机化学的迅猛发展, 产生了许多新的交叉学科, 如有机合成化学、天然有机化学、物理有机化学、金属有机化学、生物有机化学、药物化学等。

1.2 有机化合物的特点

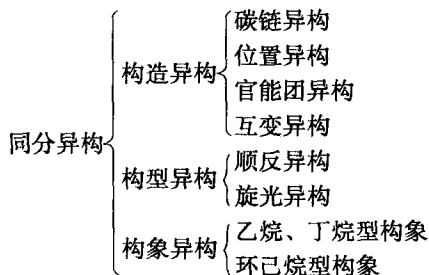
绝大多数有机化合物只是由碳、氢、氧、氮、卤素、硫和磷等少数元素组成，而且一个有机化合物分子中只含有其中少数元素。但是，有机化合物的数量却极其庞大，目前已知的有机化合物已达几千万种，远远超过周期表中其他一百多种元素形成的无机化合物的总和，且每年又有数以万计的新的有机化合物出现。有机化合物不仅数量庞大，而且在结构和性能方面与一般无机化合物不同，所以完全有必要把有机化学单独作为一门学科来研究。

1.2.1 有机化合物结构上的特点

有机化合物数量如此之庞大，首先是因为碳原子相互结合的能力很强。碳原子可以相互结合成具有不同碳原子数目的链或环。一个有机分子中的碳原子数目少则一两个，多则可以成千上万。此外，即使是碳原子数目相同的分子，由于碳原子间的连接方式可以多种多样，因而又可以组成结构不同的许多化合物。分子式相同而结构相异因而其性质也各异的化合物，称为同分异构体 (isomer)，这种现象叫做同分异构现象 (isomerism)。例如，分子式 C_2H_6O 可以代表乙醇和二甲醚两种结构不同因而性质也不同的有机化合物，它们互为同分异构体。



同分异构现象在有机化合物中普遍存在。显然，一个有机分子中的碳原子数和原子种类越多，原子间排列方式也越多，其同分异构体数量也会越多。因此，同分异构现象的存在是有机化合物数目如此庞大的主要原因。同分异构现象包括构造异构 (constitutional isomerism)、构型异构 (configurational isomerism) 和构象异构 (conformational isomerism) 等，概括如下：



1.2.2 有机化合物性质上的特点

与无机化合物相比较，有机化合物一般有以下特点：

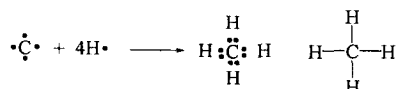
- (1) 易燃 大多数有机化合物可以燃烧，有些有机化合物像沼气、汽油、蜡烛等易于燃烧。
- (2) 对热不稳定 一般有机化合物热稳定性较差，易受热分解，许多有机化合物在加热到 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 时就逐渐分解。
- (3) 熔点、沸点低，易挥发 许多有机化合物在常温下为气体或液体。常温下为固体的有机化合物，其熔点也很少超过 300°C 。因为有机化合物多以共价键结合，它的结构单元往往是分子，其分子间的作用力较弱。
- (4) 难溶于水 一般有机化合物的极性较弱或没有极性，而水是强极性物质，根据“相似相溶”原理，一般有机物难溶或不溶于水，而易溶于某些有机溶剂（如苯、丙酮、石油醚等）。
- (5) 反应速率慢 有机化合物的反应，多数不是离子型反应，而是分子间的反应，靠分子间的有效碰撞，经历旧共价键断裂和新共价键形成的过程来完成，所以有机反应一般比较缓慢。为加速反应，往往需要加热、加催化剂或光照等手段来增加分子动能、降低活化能或改变反应历程。

(6) 反应生成产物复杂 有机分子大多是由多个原子通过共价键构成, 结构复杂, 常常可以在几个部位同时发生化学反应, 得到多种产物。所以, 有机反应一般比较复杂, 除了主反应外, 常伴有副反应。因此, 有机反应产物常为比较复杂的混合物, 需要分离纯化。

1.3 有机化合物中的共价键

碳是组成有机化合物的基本元素之一, 它处于元素周期表ⅣA的首位。碳的核外有四个电子(核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^2$), 在与其他元素成键时, 它既不易失去电子, 也不易得到电子, 所以有机物分子中的化学键主要是共价键, 以共价键结合是有机物分子基本的、共同的结构特点。

原子成键时, 各出一个电子配对而形成共用电子对, 这样生成的化学键叫做共价键 (covalent bond)。例如, 碳原子和氢原子形成 4 个共价键, 生成甲烷。



由一对共用电子来表示一个共价键的结构式, 叫做路易斯 (Lewis) 结构式。用一根短线代表一个共价键的结构式叫做凯库勒 (Kekule) 结构式。

为了解释共价键是如何形成的 (即共价键的本质), 化学家提出了两种理论: 价键理论 (valence bond theory) 和分子轨道理论 (molecular orbital theory)。两种理论各有优缺点, 因此, 人们趋向于用两种理论解决不同的具体问题。

1.3.1 价键理论

20 世纪 30 年代, 著名化学家 L. Pauling 和物理学家 J. C. Slater 将量子力学的原理与化学的直观经验相结合, 创立了价键理论。

价键理论认为, 共价键的形成是由于成键原子的原子轨道 (即电子云) 相互重叠或交盖的结果。或者说共价键的形成是两个原子的未成对而又自旋相反的电子偶合配对的结果。因此, 价键理论又称为电子配对理论 (electron pair theory)。两个原子轨道中自旋相反的两个电子在轨道区域内运动, 为两个原子所共有, 此时两个原子核相互吸引, 体系能量降低。由于配对后的电子对只能存在于两个原子轨道的重叠区, 故成键电子具有定域性。

共价键有两个特点: 一是饱和性, 配对后的电子不能再同时与其他单电子配对, 也就是说一个单电子只能参与一个化学键的形成; 二是方向性, 两个原子轨道在相互重叠时总是选择能够形成最大程度重叠区域的方向进行重叠, 只有这样才能形成最稳定的共价键。见图 1-1。

价键理论能很好地解释共价键的本质、成键规则、成键能力等, 但不能解释空间构型问题。例如, 碳原子的价电子层只有两个未成对的单电子 ($2p_x^1$ 、 $2p_y^1$), 那么甲烷分子应为 CH_2 , 而实际上甲烷分子为 CH_4 , 且为四面体构型 (tetrahedron configuration)。为了解释分子空间构型的问题,

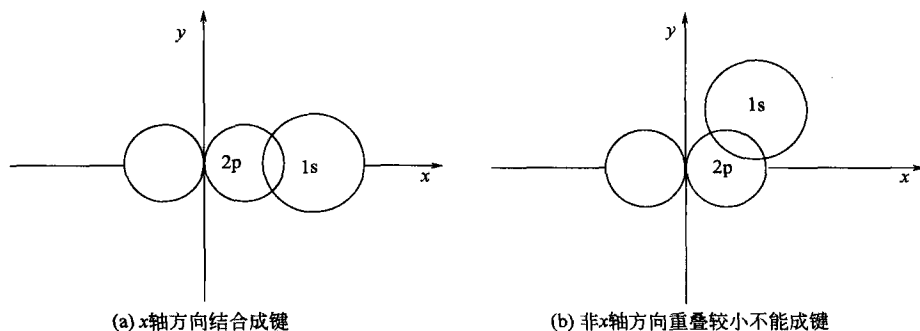


图 1-1 共价键的方向性

1931 年 L. Pauling 在价键理论的基础上提出了原子轨道杂化理论, 简称杂化理论。

杂化理论认为, 在原子的电子层中, 几个不同类型能量相近的原子轨道在需要的时候可以通过相互混合和重组, 形成数目相等且各自完全相同的原子轨道。不同原子轨道相互混合和重组的过程称为轨道杂化 (hybridization), 新形成的原子轨道称为杂化轨道 (hybrid orbital)。

可用杂化理论解释最简单的碳氢化合物甲烷 (CH_4) 的形成及其空间构型。碳原子在基态的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, 其外层有 4 个电子, 其中两个电子位于 $2s$ 轨道且已成对, 另两个电子则分别处于不同的 p 轨道 ($2p_x$ 和 $2p_y$), 如图 1-2 所示。碳原子的 $2s$ 轨道和 $2p$ 轨道能量相近, 可以发生轨道杂化。杂化之前, 原子首先吸收能量, 导致 $2s$ 轨道上的一个电子被激发并跃迁至没有电子排布的 $2p_z$ 空轨道, 得到电子构型为 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 的激发态。然后, 激发态的一个 $2s$ 轨道与 3 个 $2p$ 轨道 ($2p_x, 2p_y, 2p_z$) 进行轨道的“混合与杂化”, 形成 4 个具有相同能量的简并杂化轨道, 用 sp^3 表示, 见图 1-2。

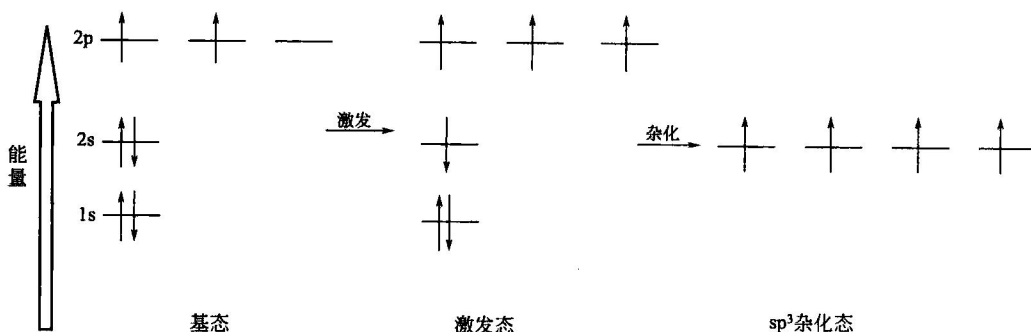


图 1-2 碳原子 $2s$ 电子的激发和 sp^3 杂化

杂化后形成的每一个 sp^3 杂化轨道的形状为一瓣大、一瓣小, 如图 1-3 所示。要使这四个简并的杂化轨道在三维空间中彼此距离最远, 从而排斥力最小, 只有采用四面体的形状, 碳在四面体的中心, 四个杂化轨道伸向四面体的四个顶点, 轨道与轨道之间的夹角为 $109^\circ 28'$ (图 1-4)。

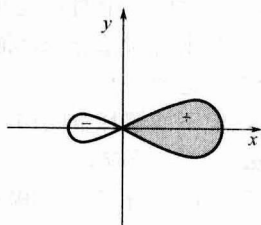


图 1-3 sp^3 杂化轨道的图形

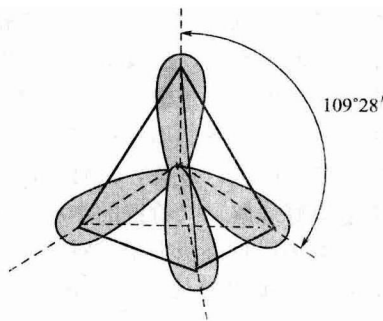


图 1-4 碳原子的四个 sp^3 杂化轨道

这种杂化轨道的成键能力更强, 即使激发时需要补偿部分能量, 仍然可以使体系释放出能量而趋于稳定。当 4 个氢原子与 sp^3 杂化的碳成键时, 每个氢原子沿着一个 sp^3 轨道的对称轴, 用 $1s$ 轨道与碳原子的 sp^3 轨道较大的一瓣进行头对头的轨道重叠, 形成四个 sp^3-s 型 C—H 共价键。这样, 甲烷分子的 4 个氢原子就分别处在以碳原子为中心的四面体的 4 个顶角, 任何两个 C—H 键之间的夹角都是 $109^\circ 28'$, 即甲烷分子为正四面体空间构型。此外, 从能量上看, 碳与氢形成含有四个 C—H 共价键的 CH_4 比形成只含两个 C—H 共价键的 CH_2 要有利得多。

除了 sp^3 杂化外, 还有 sp^2 和 sp 杂化。 sp^2 杂化是由一个 s 轨道和两个 p 轨道参加的杂化, 三个 sp^2 杂化轨道在三维空间的空间形状为平面三角形, 轨道与轨道之间的夹角为 120° , 未参加杂化

的 p 轨道垂直于 sp^2 杂化轨道平面。sp 杂化轨道是由一个 s 轨道和一个 p 轨道参加杂化形成的，sp 杂化轨道的空间形状为直线型，未参加杂化的两个 p 轨道彼此垂直且都垂直于 sp 杂化轨道对称轴。

1.3.2 分子轨道理论

20 世纪 20~30 年代，R. S. Mulliken 等创立了分子轨道理论，并用于阐明分子中共价键的本质和电子结构，解决了许多价键理论所不能解决的问题。

按照分子轨道理论，当原子组成分子时，形成共价键的电子运动于整个分子区域。分子轨道 (molecular orbital) 是描述整个分子中电子运动的状态函数，用 ψ 表示。分子轨道由原子轨道 (atomic orbital, 用 ϕ 表示) 线性组合而成，多少个原子轨道线性组合出多少个分子轨道。如果两原子轨道波函数的符号相同 (即波的位相相同) 相互叠加，得到的分子轨道能量比原子轨道能量低，称为成键轨道 (bonding orbital)，用 ψ 表示；如果两原子轨道符号相反 (即波的位相相反)，犹如波峰和波谷相遇相互减弱一样，中间出现节点，节点上电子出现的概率为零，得到的分子轨道比原子轨道能量高，称为反键轨道 (antibonding orbital)，用 ψ^* 表示。例如，两个氢原子的 1s 轨道线性组合成两个分子轨道，如图 1-5 所示。

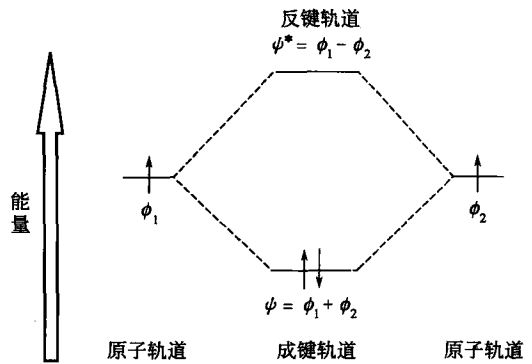


图 1-5 两个氢原子轨道组成两个氢分子轨道

分子轨道理论认为，电子在分子轨道中的填充也遵循能量最低原理、Pauli 不相容原理和 Hund 规则。当两个氢原子形成氢分子时，两个电子均进入成键轨道，体系能量降低，即形成了共价键。

与价键理论不同，分子轨道理论认为成键电子不是“定域”在成键轨道中，而是在整个分子内运动，即是“离域 (delocalized)”的。这也是价键理论与分子轨道理论最根本的区别。分子轨道理论在描述共轭结构时具有比价键理论更明显的优势。

1.3.3 共价键的性质

共价键的性质可用键长、键角、键能和键的极性等物理量来表征，这些物理量也叫做共价键的参数。

(1) 键长 共价键的形成使两个原子有了稳定的结合，形成共价键的两个原子的原子核之间保持一定的距离，这个距离称为键长 (bond length) 或键距。不同的共价键具有不同的键长，见表 1-1。应该注意的是，即使是同一类型的共价键，在不同分子中时其键长也可能稍有不同，因为共价键会受到整个分子结构的影响。此外，键长越短，表示键越强、越牢固。

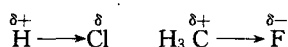
表 1-1 一些共价键的键长

共价键	键长/nm	共价键	键长/nm
C—H	0.110	H—N	0.134
C—C	0.154	C—N	0.147
C=C	0.134	C=N	0.128
C≡C	0.120	C≡N	0.116
C=C(苯)	0.140	C—F	0.141
H—O	0.096	C—Cl	0.177
C—O	0.143	C—Br	0.191
C=O	0.122	C—I	0.212

(2) 键角 共价键有方向性，故任何一个二价以上的原子，与其他原子所形成的两个共价键之间都有一个夹角，这个夹角就叫做键角 (bond angle)。例如，甲烷分子 H—C—H 键之间的夹角为 $109^\circ 28'$ 。键长和键角决定着分子的立体形状。

(3) 键能 共价键形成时,有能量释出而使体系的能量降低;反之,共价键断裂则必须从外界吸收能量。气态原子 A 和气态原子 B 结合成 A—B 分子(气态)所放出的能量,也就是气态分子 A—B 离解成 A 和 B 两个原子(气态)时所需要吸收的能量,这个能量叫做键能(bond energy)。一个共价键离解所需的能量也叫做离解能。应该注意的是,对于多原子分子来说,即使是一个分子中同一类型的共价键,这些键的离解能也是不同的。因此,离解能指的是离解特定共价键的键能,而键能则泛指多原子分子中几个同类型键的离解能的平均值。显然,键能越大,表示两个原子结合越牢固,键越稳定。

(4) 键的极性与分子的偶极矩 相同的原子形成共价键时(如 H—H、Cl—Cl),成键电子云对称分布于两原子之间,正、负电荷中心重叠,这样的共价键没有极性,称为非极性共价键(non-polar covalent bond)。不同的原子形成共价键时,由于元素的电负性(吸引电子的能力)不同,使得成键电子云不是对称分布于两原子之间,而是偏向于某原子,从而使这个原子带有部分负电,而另一个原子带部分正电,正、负电荷中心不重叠,这种由于电子云的不完全对称而呈现极性的共价键称为极性共价键(polar covalent bond)。可用 $\delta+$ 和 $\delta-$ 来表示构成极性共价键的原子的带电情况。例如:



一个元素吸引电子的能力,叫做这个元素的电负性(electronegativity)。表 1-2 给出了一些常见元素的电负性的 Pauling 值。电负性数值大的原子具有较强的吸引电子的能力。极性共价键就是构成共价键的两个原子具有不同电负性的结果,两者的电负性的差值越大,共价键的极性也越大。

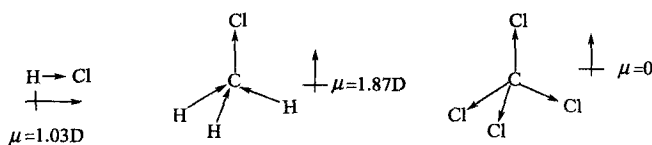
表 1-2 一些常见元素的电负性

元素	H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I
电负性(Pauling 值)	2.1	2.5	3.0	3.5	4.0	1.8	2.1	2.5	3.0	2.8	2.5

极性共价键中的正、负电荷中心不重叠,构成一个偶极。正电中心或负电中心的电荷 q 与两个电荷中心之间的距离 d 的乘积叫做偶极矩(dipole moment),用 μ 表示,单位为 D (Debye):

$$\mu = qd$$

偶极矩 μ 是一个向量,有方向性,用 $\rightarrow$ 表示其方向,箭头指向负电中心。偶极矩的大小表示一个键或一个分子的极性。在双原子分子中,键的极性就是分子的极性,键的偶极矩就是分子的偶极矩;而在多原子分子中,分子的偶极矩是分子中各个键的偶极矩的向量和,例如:

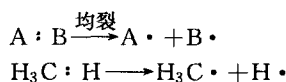


键的极性决定于组成这个键的元素的电负性,而分子的极性与分子中各个键的偶极矩有关。

1.3.4 共价键的断裂

有机化合物发生化学反应时必然涉及到旧的共价键的断裂和新的共价键的生成。共价键的断裂可以有两种方式。

(1) 均裂 共价键断裂时,成键的一对电子平均分给成键的两个原子或基团,产生了带有未成对电子的原子或基团,称为自由基或游离基(free radical)。这种断裂方式称为共价键的均裂(homolytic cleavage)。例如:

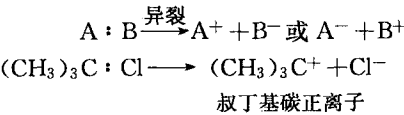


甲基自由基 氢原子或氢自由基

自由基是有机反应的活性中间体(active intermediate)之一。把反应过程中涉及共价键均裂产

生自由基的反应称为自由基反应 (free radical reaction)。

(2) 异裂 共价键断裂时, 成键电子对完全转移到其中的一个原子或基团上, 产生了正离子和负离子, 这种断裂方式称为共价键的异裂 (heterolytic cleavage)。如果成键原子是碳, 带正电的离子称为碳正离子 (carbocation), 而带负电的离子称为碳负离子 (carboanion)。例如:



碳正离子和碳负离子也是有机反应的活性中间体。把反应过程中涉及共价键异裂产生离子的反应称为离子型反应 (ionic reaction)。

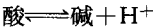
除了上述的自由基反应和离子型反应外, 还有一种反应既无共价键的均裂, 也无共价键的异裂, 即不生成任何活性中间体, 其旧键的断裂和新键的生成同步完成, 且经过环状过渡态, 称为协同反应 (concerted reaction) 或周环反应 (pericyclic reaction)。

1.4 有机化学中的酸碱概念

1.4.1 布朗斯特酸碱概念

在有机化学中, 酸碱一般是指布朗斯特 (J. N. Bronsted) 所定义的酸碱, 即凡是能给出质子的分子或离子叫做酸, 凡能与质子结合的分子或离子叫做碱 (见表 1-3), 该理论又称为酸碱质子理论。

根据布朗斯特酸碱定义, 酸给出质子后余下的部分就是碱, 反过来, 碱接受了质子就成为酸, 这种对应关系称为共轭关系 (conjugation relationship)。



式中右边的碱是左边酸的共轭碱 (conjugated base); 左边的酸又是右边碱的共轭酸 (conjugated acid)。彼此联系起来就称为酸碱对。显然, 酸中有碱, 碱中有酸, 彼此相互依存, 并可相互转化。酸越强, 其共轭碱就越弱; 酸越弱, 其共轭碱就越强。例如, HCl 为酸, 给出质子后余下的 Cl^- 为酸 HCl 的共轭碱; 反之, 碱 Cl^- 与质子结合后成为其共轭酸 HCl。HCl 在水中完全可以给出质子 (给予 H_2O), 所以 HCl 作为一个酸, 它是个强酸; H_2O 作为一个碱, 在此是个强碱, 其碱性比 Cl^- 强得多, 所以 Cl^- 是个弱碱。

表 1-3 一些布朗斯特酸碱

酸		碱		酸		碱
HCl	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	Cl^-
H_2SO_4	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	HSO_4^-
HSO_4^-	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	SO_4^{2-}
CH_3COOH	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	CH_3COO^-
HCl	+	NH_3	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+	Cl^-
H_3O^+	+	OH^-	$\rightleftharpoons$	H_2O	+	H_2O

1.4.2 路易斯酸碱概念

有机化学中也常用路易斯 (G. N. Lewis) 所提出的酸碱概念, 即凡是能给出电子对的分子或离子都叫做碱, 凡是能接受电子对的分子或离子都叫做酸。按此定义, 路易斯碱就是布朗斯特碱。例如 NH_3 , 可接受质子, 所以是布朗斯特碱; 而它在和 H^+ 结合时, 是其氮原子给予一对电子与 H^+ 成键, 所以它又是路易斯碱。路易斯酸和布朗斯特酸则有些不同。例如, 按照布朗斯特定义, HCl 和 H_2SO_4 都是酸, 但按路易斯定义, 它们本身不是酸, 它们所给出的质子才是酸。反之, 有些化合物按布朗斯特定义不是酸, 而按路易斯定义却是酸。例如, 在有机化学中常见的试剂 BF_3 和 AlCl_3 , 由于具有未填充的空价层轨道, 都是路易斯酸, 见表 1-4。

表 1-4 几个常见的路易斯酸和路易斯碱

路易斯酸	路易斯碱	路易斯酸	路易斯碱
H^+	$:\text{Cl}^- \longrightarrow$	$\text{F} \begin{array}{c} \text{F} \\ \vdots \\ \text{B} \\ \vdots \\ \text{F} \end{array}$	$:\text{NH}_3 \longrightarrow$
	HCl		$\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$
H^+	$:\text{OH}_2 \longrightarrow$	$\text{Cl} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \vdots \\ \text{Al} \\ \vdots \\ \text{Cl} \end{array}$	$:\text{Cl}^- \longrightarrow$
	H_3O^+		$\text{Cl}_3\text{Al}-\text{Cl}^-$ (即 AlCl_4^-)

布朗斯特酸碱理论(质子论)是狭义的酸碱理论,路易斯酸碱理论(电子论)是广义的酸碱理论,二者各有优缺点。但在一般的有机化学资料中,一般泛称的酸碱都是布朗斯特酸碱。当需要涉及路易斯酸碱概念时,都会专门指出它们是路易斯酸碱。

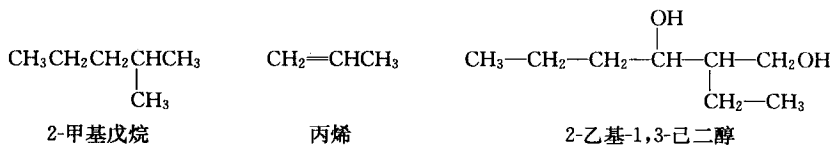
1.5 有机化合物的分类

有机化合物数目庞大,并且有机化合物的结构与其性质之间有着密切的关系。对有机化合物进行科学的分类对于学习和研究有机化学是十分必要的。通常有机化合物可以按碳原子的连接方式(碳架, carbon skeleton)和官能团(functional group)的不同加以分类。

1.5.1 按碳架分类

按碳架的不同,有机化合物可以分为三大类。

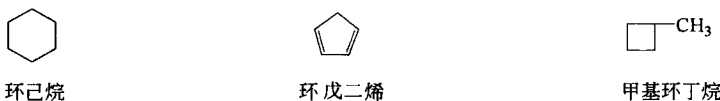
(1) 开链化合物(chain compound) 分子中的碳原子连接成链状。例如:



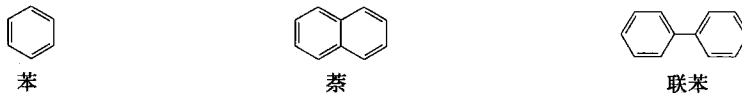
脂肪中存在这类化合物,故开链化合物又称为脂肪族化合物(aliphatic compound)。

(2) 碳环化合物(carbocyclic compound) 分子中的碳原子连接成环状。根据分子结构特点,又可分成两类:

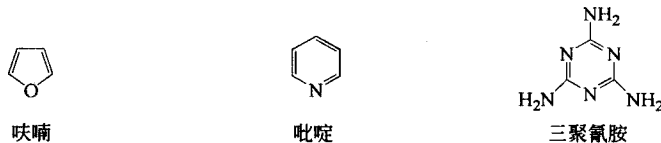
① 脂环族化合物(alicyclic compound) 这类化合物可以看作是由开链化合物连接闭合成环而得,其性质与脂肪族化合物相似。例如:



② 芳香族化合物(aromatic compound) 这类化合物具有由碳原子连接而成的特殊环状结构,它们具有一些特定的性质。



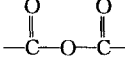
(3) 杂环化合物(heterocyclic compound) 这类化合物也具有环状结构,但这种环是由碳原子和其他原子(如 O、S、N 等,称为杂原子)共同组成的。



1.5.2 按官能团分类

把有机化合物分子中能够决定化合物主要性质、反映化合物主要特征的原子或基团叫做官能团

表 1-5 一些常见的官能团

化合物类型	官能团结构及名称		实例	
烯烃		碳碳双键	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	乙烯
炔烃	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	碳碳三键	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	乙炔
卤代烃	$-\text{X}$	卤素	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	氯乙烷
醇	$-\text{OH}$	羟基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	乙醇
醚	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	醚基	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$	乙醚
醛		醛基	CH_3CHO	乙醛
酮		羰基	CH_3COCH_3	丙酮
羧酸		羧基	CH_3COOH	乙酸
酰卤		酰卤基	CH_3COCl	乙酰氯
酸酐		酸酐基	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	乙酸酐
酯		酯基	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	乙酸乙酯
酰胺		酰胺基	CH_3CONH_2	乙酰胺
腈	$-\text{C}\equiv\text{N}$	氰基	CH_3CN	乙腈
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
偶氮化合物	$-\text{N}=\text{N}-$	偶氮基	$\text{H}_5\text{C}_6-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	偶氮苯
硫醇	$-\text{SH}$	巯基	CH_3SH	甲硫醇
磺酸	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺酸基	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	对甲苯磺酸

(functional group)。例如, 1-氯丁烷 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) 的官能团是氯原子 (Cl), 乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) 的官能团是羟基 (OH)。由于含有相同官能团的化合物性质相似, 因而按官能团分类有机化合物有助于系统地掌握各类化合物的性质。表 1-5 列出了一些常见的官能团。

1.6 有机化学中的电子效应

1.6.1 诱导效应

在多原子分子中, 由于相互结合着的原子的电负性不同, 一个键产生的极性将影响到分子中的其他部分, 使分子的电子云密度分布发生一定程度的改变, 具体表现为分子中电子的转移, 而这种