

● 职工高等工业专科学校教材

有机化学

张 黯 编

高等教育出版社

080
41
职工高等工业专科学校

有机化学

张 黯 编

高等教育出版社

本书是按照 1983 年 11 月审订的职工高等工业专科学校《有机化学教学大纲(草案)》(80 学时, 讲课约 55 学时)编写的。全书共分十五章, 主要讲述有机化合物官能团的基本反应, 同时也介绍了有机化合物的分子结构、诱导效应、共轭效应和立体效应, 以及几类有机反应的反应历程。此外, 还讲述了有机化合物分子的构型和构象。前十二章中都附有习题。

本书可用作职工高等工业专科学校化工类各专业的教材, 也可供普通高等工业学校有关专业参考使用。

职工高等工业专科学校

有机化学

张 黯 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷三厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 16.75 字数 383,000

1985 年 5 月第 1 版 1985 年 6 月第 1 次印刷

印数 00,001—46,300

书号 13010·01058 定价 2.80 元

前 言

1983年11月教育部在无锡召开的职工高等工业专科学校教学大纲审订会议上, 审订了化工类各专业试用的《有机化学教学大纲(草案)》(80学时, 讲课约55学时)。在会上, 编者受教育部委托, 按照这份《有机化学教学大纲》编写教材, 供职工高等工业专科学校化工类各专业试用。

《有机化学教学大纲》是按照官能团体系, 把脂肪族化合物和芳香族化合物合在一起编写的; 而本书从第七章到第十一章则是在一章内把它们分开讲述的, 脂肪族化合物在前, 芳香族化合物在后。编者认为这样可能便于初学者学习。

本书第二章到第十二章中均附有习题, 可供参考选用。

本书中关于有机化合物的分子结构、反应历程和立体化学(构型和构象)等方面的内容是取自编者的《立体化学和有机反应历程概要》一书。

本书承蒙天津大学恽魁宏教授审阅, 提出许多宝贵意见, 谨致谢意。

限于编者水平, 本书一定还存在着错误和不妥之处, 敬希读者予以批评指正。

编 者

1984年8月于北京化工学院

目 录

第一章 绪论	1
§1-1 有机化合物和有机化学	1
§1-2 有机化学工业原料的来源	1
1. 天然气和石油	1
2. 煤	3
3. 农副产品	4
§1-3 有机化合物的分类	4
1. 脂肪族化合物	4
2. 脂环族化合物	4
3. 芳香族化合物	4
4. 杂环化合物	4
§1-4 共价键的性质	5
1. 键长	5
2. 键角	5
3. 键能	5
4. 键离解能	6
5. 元素的电负性和键的极性	6
第二章 烷烃	8
§2-1 烷烃的通式和构造异构	8
§2-2 烷烃的命名法	9
1. 伯、仲、叔、季碳原子和伯、仲、叔氢原子	9
2. 烷基	9
3. 烷烃的命名法	10
(1) 习惯命名法	10
(2) 衍生命名法	10
(3) 系统命名法	10
§2-3 甲烷(CH_4)分子的正四面体结构 —— sp^3 杂化轨道	12
§2-4 烷烃的构象	14
1. 乙烷的构象	14
*2. 正丁烷的构象	17
§2-5 烷烃的来源	18
§2-6 烷烃的物理性质	18

§2-7 烷烃的化学性质	20
1. 氯代	20
2. 氧化	22
3. 裂化、裂解和脱氢	22
第三章 烯烃	26
§3-1 烯烃的命名法	26
§3-2 烯烃的顺反异构	27
1. 顺反异构	27
2. 顺反异构体的命名法——顺/反命名法和 Z/E 命名法	28
(1) 顺/反命名法	28
(2) Z/E 命名法	29
§3-3 乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)分子的平面形结 构—— sp^2 杂化轨道	30
§3-4 烯烃的制法	33
1. 从炼厂气、裂解气中分离	33
2. 醇脱水	34
§3-5 烯烃的物理性质	35
§3-6 烯烃的化学性质	35
1. 加成	35
(1) 催化加氢	35
(2) 加氯或溴	35
(3) 加卤化氢	36
(4) 加硫酸	37
(5) 加水	38
(6) 加次氯酸	38
2. 聚合	38
3. 氧化	39
4. α -氢原子的取代	39
§3-7 有机反应的类型和试剂的类型	40
§3-8 $\text{C}=\text{C}$ 双键亲电加成反应历程	42
1. 反应历程	42
2. 活性	44
3. 定位	44

§3-9 几个重要的烯烃·····	45	(2) 键长·····	58
1. 乙烯·····	45	4. 推电子共轭效应和吸电子共轭效应·····	58
2. 丙烯·····	45	§4-7 共轭二烯烃的化学性质·····	60
3. 丁烯·····	45	1. 加成·····	60
§3-10 聚乙烯和聚丙烯·····	45	(1) 催化加氢·····	60
1. 聚乙烯·····	45	(2) 加氯或溴·····	60
2. 聚丙烯·····	46	(3) 加氯化氢或溴化氢·····	60
第四章 炔烃和二烯烃·····	48	2. 聚合·····	60
炔烃·····	48	3. 狄尔斯-阿尔德反应·····	60
§4-1 炔烃的命名法·····	48	§4-8 天然橡胶与合成橡胶·····	61
§4-2 乙炔($\text{CH}\equiv\text{CH}$)分子的直线形结 构—— sp 杂化轨道·····	48	1. 天然橡胶·····	61
§4-3 乙炔的制法·····	50	2. 合成橡胶·····	62
1. 以电石为原料·····	50	(1) 顺丁橡胶·····	62
2. 以天然气为原料·····	50	(2) 异戊橡胶·····	62
§4-4 乙炔的性质和用途·····	51	(3) 2-氯-1,3-丁二烯与氯丁橡胶·····	62
1. 加成·····	51	(4) 丁基橡胶·····	63
(1) 催化加氢·····	51	第五章 脂环烃·····	64
(2) 加氯或溴·····	51	§5-1 脂环烃的分类和命名法·····	64
(3) 加氯化氢·····	52	§5-2 环烷烃的性质·····	65
(4) 加水·····	52	§5-3 拜尔的张力理论——环的大小和 环的稳定性·····	66
(5) 加醇·····	52	§5-4 环己烷的构象·····	68
(6) 加醋酸·····	52	1. 环己烷的椅式构象和船式构象·····	68
2. 聚合·····	52	2. 椅式环己烷分子中的 α 键和 e 键·····	69
3. 氧化·····	53	3. 一元取代环己烷的构象·····	70
4. 金属衍生物的生成·····	53	第六章 芳烃·····	72
二烯烃·····	54	§6-1 单环芳烃的命名法·····	72
§4-5 二烯烃的分类和命名法·····	54	§6-2 苯分子的结构·····	74
1. 累积双键二烯烃·····	54	§6-3 芳烃的来源·····	75
2. 共轭双键二烯烃·····	54	1. 从焦炉气和煤焦油中分离·····	75
3. 隔离双键二烯烃·····	54	2. 从石油裂解产品中分离·····	75
§4-6 1,3-丁二烯分子的结构和共轭效 应·····	55	3. 芳构化·····	75
1. 1,3-丁二烯分子的结构·····	55	§6-4 单环芳烃的物理性质·····	76
2. 共轭 π 键的类型·····	56	§6-5 单环芳烃的化学性质·····	76
(1) 正常共轭 π 键·····	56	1. 取代·····	77
(2) 多电子共轭 π 键·····	56	(1) 氯代或溴代·····	77
(3) 缺电子共轭 π 键·····	56	(2) 硝化·····	78
(4) 超共轭·····	56	(3) 磺化·····	79
3. 共轭效应·····	57	(4) 付列德尔-克拉夫茨反应·····	79
(1) 共轭能·····	57	2. 氧化·····	81
		3. 加成·····	81

§6-6 苯环上亲电取代的定位规律·····82	1. S_N 反应历程—— S_{N1} 和 S_{N2} ·····99
1. 定位规律·····82	(1) S_{N2} 历程·····99
2. 定位规律的 解释——取代基的电子效应·····85	(2) S_{N1} 历程·····101
§6-7 几个重要的单环芳烃·····87	2. 卤烷的结构与 S_N 反应活性·····102
1. 苯·····87	§7-6 几个重要的卤代脂肪烃·····104
2. 甲苯·····87	1. 氯甲烷·····104
3. 二甲苯·····87	2. 二氯甲烷·····104
4. 苯乙烯、聚苯乙烯和丁苯橡胶·····87	3. 三氯甲烷·····104
§6-8 离子交换树脂·····88	4. 四氯化碳·····104
1. 阳离子交换树脂·····88	5. 1, 2-二氯乙烷·····104
2. 阴离子交换树脂·····89	6. 氯乙烯·····104
§6-9 萘及其衍生物·····90	7. 3-氯丙烯·····105
1. 萘分子的结构·····90	8. 聚氯乙烯·····106
2. 萘的衍生物的命名法·····91	9. 二氟二氯甲烷·····106
3. 萘的物理性质·····91	10. 四氯乙烯·····107
4. 萘的化学性质及其衍生物·····91	11. 聚四氟乙烯·····107
(1) 取代·····91	卤代芳烃·····108
(2) 加成·····92	§7-7 卤代芳烃的命名法·····108
(3) 氧化·····92	§7-8 卤代芳烃的制法·····109
第七章 卤代烃·····94	1. 卤素连在苯环上·····109
卤代脂肪烃·····94	(1) 直接氯代或溴代·····109
§7-1 卤烷的命名法·····94	(2) 从芳胺制备·····109
1. 习惯命名法·····94	2. 卤素连在侧链上·····109
2. 系统命名法·····94	(1) 直接氯代·····109
§7-2 卤烷的制法·····95	(2) 苯环上的氯甲基化·····109
1. 烷烃直接氯代·····95	§7-9 卤代芳烃的物理性质·····110
2. 烯烃与氯或溴、氯化氢或溴化氢加成·····95	§7-10 卤代芳烃的化学性质·····110
3. 从醇制备·····95	1. 碳卤键的反应——亲核取代·····110
§7-3 卤烷的物理性质·····96	2. 与金属镁反应·····111
§7-4 卤烷的化学性质·····97	3. 环上取代·····111
1. 取代·····97	第八章 醇醚酚·····113
(1) 水解·····97	醇·····113
(2) 醇解·····97	§8-1 饱和一元醇的命名法·····113
(3) 氰解·····97	1. 习惯命名法·····113
(4) 氨解·····97	2. 衍生命命名法·····113
(5) 与硝酸银反应·····97	3. 系统命名法·····113
2. 消除·····98	§8-2 饱和一元醇的制法·····114
3. 与金属镁反应——格利亚试剂的生成·····98	1. 烯烃水合·····114
§7-5 饱和碳原子上的亲核取代反应历程·····99	2. 醛、酮、酸、酯的还原·····114
	3. 从格利亚试剂制备·····115
	§8-3 饱和一元醇的物理性质·····116

§8-4 饱和一元醇的化学性质	119
1. 酸碱性	119
2. 卤代烃的生成	120
3. 脱水	120
4. 生成羧酸酯	121
5. 氧化与脱氢	121
§8-5 几个重要的醇	122
1. 甲醇	122
2. 乙醇	122
3. 异丙醇	123
4. 正丁醇	123
5. 烯丙醇	123
6. 乙二醇	123
7. 丙三醇	123
8. 季戊四醇	123
§8-6 无机酸酯	123
醚	124
§8-7 醚的命名法	124
§8-8 醚的制法	125
1. 醇脱水	125
2. 威廉森合成	125
§8-9 醚的物理性质和化学性质	126
1. 物理性质	126
2. 化学性质	126
(1) 钅盐的生成	126
(2) 醚键的断裂	127
§8-10 几个重要的醚	127
1. 乙醚	127
2. 环氧乙烷	128
(1) 与水反应	128
(2) 与醇反应	129
(3) 与氨反应	129
(4) 与格利亚试剂反应	130
3. 四氢呋喃	130
§8-11 硫醇和硫醚	130
1. 硫醇	130
2. 硫醚	131
酚	132
§8-12 酚的命名法	132
§8-13 苯酚的制法	133
1. 从异丙苯制备	133

2. 氯苯水解	133
3. 苯磺酸钠碱熔	133
§8-14 酚的物理性质	134
§8-15 酚的化学性质	134
1. 酚羟基的反应	134
(1) 弱酸性	134
(2) 与氯化铁的显色反应	135
(3) 醚和酯的生成	135
2. 芳环上的反应	136
(1) 亲电取代	136
(2) 催化加氢	136
§8-16 几个重要的酚和芳醇	137
1. 苯酚	137
2. 对苯二酚	137
3. 双酚 A	137
4. 苯甲醇	138
§8-17 酚醛树脂	138
§8-18 环氧树脂	139
第九章 醛和酮	141
脂肪醛和脂肪酮	141
§9-1 醛和酮的命名法	141
1. 习惯命名法	141
2. 系统命名法	141
§9-2 醛和酮的制法	142
1. 烯烃的醛化	142
2. 醇的氧化或催化脱氢	143
§9-3 醛和酮的物理性质	144
§9-4 醛和酮的化学性质	145
1. 加成	145
(1) 加氟化氢	145
(2) 加亚硫酸氢钠	146
(3) 加醇	147
(4) 加格利亚试剂	147
2. 与氨的衍生物缩合	147
3. 氧化	148
4. 还原	148
5. 康尼扎罗反应	148
6. α -氢原子的反应	149
(1) 羟醛缩合	149
(2) 卤代和卤仿反应	150
§9-5 几个重要的醛和酮	151

1. 甲醛	151	3. 乙二酸	169
(1) 与水加成	152	4. 己二酸	170
(2) 聚合	152	脂肪族羧酸衍生物	170
(3) 与氨反应	152	§ 10-7 酰氯	170
2. 乙醛	153	1. 酰氯的制法	170
3. 丙酮	154	2. 酰氯的性质	171
芳醛和芳酮	155	§ 10-8 酸酐	171
§ 9-6 芳醛和芳酮的制法	155	§ 10-9 酯	172
1. 环上甲酰化	155	1. 酯的制法	172
2. 付列德尔-克拉夫茨酰基化	156	(1) 羧酸与醇直接酯化	172
§ 9-7 芳醛和芳酮的性质	157	(2) 酰氯或酐与醇反应	173
1. 加成	157	2. 酯的物理性质	173
2. 与氨的衍生物缩合	157	3. 酯的化学性质	173
3. 氧化	157	(1) 水解	173
4. 还原	158	(2) 醇解——酯交换	173
5. 康尼扎罗反应	158	(3) 氨解	173
6. 缩合	158	(4) 还原	173
7. 环上取代	159	(5) 与格利亚试剂反应	173
§ 9-8 苯甲醛和苯乙酮	159	§ 10-10 α -甲基丙烯酸甲酯和聚 α -甲基 丙烯酸甲酯	174
1. 苯甲醛	159	1. α -甲基丙烯酸甲酯	174
2. 苯乙酮	160	(1) 以丙酮、氢氰酸和甲醇为原料合成	175
2. 苯乙酮	160	(2) 聚 α -甲基丙烯酸甲酯的解聚	175
2. 苯乙酮	160	2. 聚 α -甲基丙烯酸甲酯	175
第十章 羧酸及其衍生物	161	§ 10-11 乙酸乙烯酯和聚乙酸乙烯酯	175
脂肪族羧酸	161	1. 乙酸乙烯酯	175
§ 10-1 羧酸的命名法	161	(1) 以乙炔为原料	176
§ 10-2 羧酸的制法	161	(2) 以乙烯为原料	176
1. 伯醇或醛的氧化	161	2. 聚乙酸乙烯酯	176
2. 腈的水解	162	§ 10-12 蜡和油脂	176
3. 从格利亚试剂制备	162	1. 蜡	177
§ 10-3 羧酸的物理性质	163	2. 油脂	177
§ 10-4 羧酸的化学性质	165	§ 10-13 表面活性剂	178
1. 弱酸性	165	1. 烷基苯磺酸钠	178
2. 生成羧酸衍生物	165	2. 表面活性剂	178
3. 还原	166	§ 10-14 酰胺	179
4. 脱羧	166	1. 酰胺的制法	179
5. 氯代或溴代	166	(1) 羧酸铵的热解	179
§ 10-5 取代酸的酸性强度——诱导效 应	167	(2) 酰氯、酐或酯与氨反应	179
§ 10-6 几个重要的脂肪族羧酸	168	(3) 腈的水解	179
1. 甲酸	168	2. 酰胺的物理性质	179
2. 乙酸	169		

3. 酰胺的化学性质	179	§ 11-8 脂肪胺的化学性质	199
(1) 酸碱性	179	1. 弱碱性	199
(2) 水解	180	2. 烷基化	199
(3) 脱水	180	3. 酰化	201
(4) 霍夫曼酰胺降级反应	180	4. 磺酰化	201
§ 10-15 聚酰胺	181	5. 与亚硝酸反应	201
1. 耐纶-66	181	§ 11-9 几个重要的二胺	201
2. 耐纶-6	181	1. 乙二胺	202
芳香族羧酸及其衍生物	184	2. 己二胺	202
§ 10-16 芳酸	184	§ 11-10 季铵盐和季铵碱	202
§ 10-17 几个重要的芳酸及其衍生物	185	芳胺	204
1. 苯甲酸及其衍生物	185	§ 11-11 芳胺的命名法	204
2. 水杨酸及其衍生物	186	§ 11-12 芳胺的制法	205
3. 邻苯二甲酸及其衍生物	186	1. 芳香族硝基化合物的还原	205
4. 对苯二甲酸及其衍生物	188	2. 邻、对硝基氯苯的氨解	205
碳酸衍生物	189	§ 11-13 芳胺的物理性质	205
§ 10-18 碳酰氯和碳酰胺	190	§ 11-14 芳胺的化学性质	206
1. 碳酰氯	190	1. 弱碱性	206
2. 碳酰胺	190	2. 烷基化	206
第十一章 含氮化合物	192	3. 酰化	207
硝基化合物	192	4. 磺酰化	207
§ 11-1 芳香族硝基化合物的制法	192	5. 与亚硝酸反应	208
§ 11-2 芳香族硝基化合物的物理性质	193	6. 氧化	208
§ 11-3 芳香族硝基化合物的化学性质	193	7. 环上取代	208
1. 还原	193	(1) 卤代	209
2. 环上取代	194	(2) 硝化	209
3. 硝基对于邻位和对位取代基的影响	194	(3) 磺化	209
§ 11-4 硝基苯和2,4,6-三硝基甲苯	195	芳香族重氮和偶氮化合物	210
1. 硝基苯	195	§ 11-15 重氮盐的制备和反应	210
2. 2,4,6-三硝基甲苯	195	1. 重氮盐的制备——重氮化反应	210
脂肪胺	195	2. 重氮盐的反应及其在合成上的应用	211
§ 11-5 脂肪胺的命名法	196	(1) 失去氮的反应	211
§ 11-6 脂肪胺的制法	197	(i) 重氮基被卤素取代	211
1. 卤烷与氨反应	197	(ii) 重氮基被氰基取代	211
2. 腈或酰胺的还原	197	(iii) 重氮基被羟基取代	211
3. 霍夫曼酰胺降级反应	198	(iv) 重氮基被氢原子取代	212
§ 11-7 脂肪胺的物理性质	198	(2) 保留氮的反应	212
		(i) 苯肼的生成	212
		(ii) 偶合反应	212
		腈和异腈	214
		§ 11-16 腈的制法和性质	214

1. 腈的制法	214	§ 14-2 单糖	242
2. 腈的物理性质	214	1. 葡萄糖的结构	243
3. 腈的化学性质	215	(1) 开链式结构	243
§ 11-17 丙烯腈及其高聚物	215	(2) 氧环式结构	243
第十二章 对映异构	217	(3) 构象	245
§ 12-1 物质的旋光性和比旋光度	217	2. 果糖的结构	245
1. 偏光和偏光振动平面	217	3. 单糖的化学性质	246
2. 旋光物质和不旋光物质	217	(1) 氧化	246
3. 比旋光度	218	(2) 还原	247
§ 12-2 分子的手性和旋光性	219	(3) 脎的生成	247
1. 乳酸的旋光现象和碳原子四面体结构	219	(4) 苷的生成	247
2. 手性和旋光性	221	4. 核糖、葡萄糖和果糖	248
§ 12-3 含有一个手性碳原子的开链化合 物的对映异构	223	(1) 核糖	248
1. 乳酸和甘油醛的对映异构	223	(2) 葡萄糖	248
2. 对映体和外消旋体的性质	223	(3) 果糖	248
3. 构型的表示方法——模型、透视式和费歇尔 平面投影式	224	§ 14-3 二糖	248
4. 相对构型和绝对构型	228	1. 蔗糖	251
5. 构型的命名法——D/L命名法和R/S命名 法	229	2. 麦芽糖	251
(1) D/L命名法	229	3. 纤维二糖	251
(2) R/S命名法	229	§ 14-4 多糖	251
§ 12-4 含有两个手性碳原子的开链化合 物的对映异构	231	1. 淀粉	251
1. 两个不相同的手性碳原子	231	2. 纤维素	252
2. 两个相同的手性碳原子	233	(1) 硝酸纤维素酯	253
*§ 12-5 异构体的分类	234	(2) 醋酸纤维素酯	253
第十三章 杂环化合物	238	(2) 纤维素黄原酸酯	253
§ 13-1 杂环化合物的分类和命名法	238	*第十五章 氨基酸和蛋白质	254
§ 13-2 呋喃和糠醛	239	§ 15-1 氨基酸的命名法	254
1. 呋喃	239	§ 15-2 氨基酸的性质	254
2. α -呋喃甲醛(糠醛)	239	1. 物理性质	254
§ 13-3 噻吩	240	2. 两性和等电点	254
§ 13-4 吡啶和喹啉	240	3. 羧基和氨基的反应	255
1. 吡啶	240	§ 15-3 多肽	255
2. 喹啉	241	§ 15-4 蛋白质的组成和性质	256
*第十四章 碳水化合物	242	1. 蛋白质的组成	256
§ 14-1 分类	242	2. 蛋白质的性质	256
		(1) 渗析	256
		(2) 盐析	257
		(3) 两性 和等电点	257
		(4) 变性	257

第一章 绪 论

§ 1-1 有机化合物和有机化学

在化学上通常把化合物分为两大类:一类是不含碳的化合物,例如水(H_2O)、氨(NH_3)、硫酸(H_2SO_4)等,叫做无机化合物;另一类是含碳的化合物,例如甲烷(CH_4)、乙烯(C_2H_4)、乙炔(C_2H_2)、苯(C_6H_6)等,叫做有机化合物。有机化合物就是含碳的化合物^①。研究有机化合物的化学叫做有机化学。生产有机化合物的工业叫做有机化学工业。

在有机化合物和无机化合物之间并没有一个不可逾越的界限。不过,一般说来,它们在性质上还是有着较明显的差异的。例如,有机化合物常常容易燃烧,而无机化合物则难以燃烧;有机化合物熔点较低,一般不超过 400°C ,而无机化合物一般熔点较高,常常难以熔化;有机化合物常常难溶于水,易溶于有机溶剂,而无机化合物则常常相反;等等。显然这只是一般情况,而所谓“例外”是不少的。有机化合物四氯化碳不但不燃烧,反而能够灭火,是个灭火剂;酒精和丙酮在水中甚至是无限溶解;等等。

§ 1-2 有机化学工业原料的来源

发展工业不能搞无米之炊。发展有机化学工业必须特别注意发展有机化学原料工业。乙烯、丙烯、1,3-丁二烯、乙炔、苯、甲苯、二甲苯和萘是有机化学工业基础原料。有机化学工业原料的主要来源是:(1)天然气和石油,(2)煤,(3)农副产品。其中最重要的是石油。

1. 天然气和石油 天然气的组成因产地不同而变化很大。天然气分为干气(干性天然气)和湿气(湿性天然气)两类。干气的成分主要是甲烷;湿气除主要成分甲烷外,还含有乙烷、丙烷、丁烷等。天然气中除上述烷烃外,还含有一些其它气体,例如硫化氢、氮、氦等。常温时干气加压不能液化,湿气加压则可部分液化。天然气的主要用途是:(1)作为气体燃料;(2)天然气中的甲烷是生产氨、乙炔和炭黑等的原料;(3)湿气中的乙烷、丙烷、丁烷等是生产乙烯、丙烯等的原料。我国有丰富的天然气气田。

石油主要是烃类的混合物。从地下开采出来的石油一般是深褐色液体,叫做原油。原油的组成与质量因油田不同而有显著的差异。有些地区的原油含有大量的烷烃,甚至几乎全部是烷烃;有些地区的原油含有较多的环烷烃;有些地区的原油则含有较多的芳烃。此外,在原油中还含有少量的含氧、含硫、含氮的化合物。

^① 历史上,最初是把来源于矿物的化合物叫做无机化合物;来源于动植物的化合物叫做有机化合物。由于这个历史原因,象一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO_2)、碳酸钠(Na_2CO_3)等这些来源于矿物的化合物,虽然含有碳,但是并不叫做有机化合物,而是叫做无机化合物。

在炼油厂里,把原油加工成各种石油产品(汽油、煤油、柴油等)的过程叫做石油炼制或炼油。炼油时,首先是按照一定的温度范围,把石油分馏成几个馏分。这些馏分作为石油产品,或者进一步加工。分馏所取的温度范围是根据石油中各组分的沸点以及对于某个馏分的需要量来决定的。温度范围只有一个基本的划分,并没有一个严格的规定。表 1-1 列出分馏石油时大致的一个温度范围和各馏分的大致组成。

表 1-1 石油(主要成分是烷烃的石油)各馏分的大致组成

名 称	主 要 成 分	沸点范围或凝固点
石油气	C_1-C_4 烷烃	常温常压下是气体
汽油	C_5-C_{12} 烷烃	40—200°C
煤油	$C_{12}-C_{16}$ 烷烃	200—270°C
柴油		
轻柴油	$C_{10}-C_{18}$ 烷烃	270—340°C
重柴油	$C_{16}-C_{20}$ 烷烃	
重油		
润滑油		
石蜡		凝固点在50°C以上
渣油		
地蜡		固 体
沥青		固 体

炼油厂炼油温度各车间不同,有些炼油厂最高温度不超过~500°C。炼油厂各车间在炼油时,除了生产出各种石油产品外,同时还产生大量气体。炼油厂各车间炼油时产生的气体混在一起总称为石油炼厂气或炼厂气。炼厂气的成分是:

- (1) 氢;
- (2) C_1-C_4 烷烃——甲烷、乙烷、丙烷和丁烷;
- (3) C_2-C_4 烯烃——乙烯、丙烯和丁烯;
- (4) 除上述气体外,还含有少量其它气体,例如硫化氢、二氧化碳、氧、氮等。

由于原油产地、组成不同,炼油厂炼油的工艺条件不同,炼厂气的组成也就各不相同。表1-2 列出的是炼厂气组成的一个实例。

表 1-2 炼厂气组成的一个实例(氢和烃以外的气体已经除去)

气 体	体 积 %	气 体	体 积 %
氢	12.5	丙 烷	6.2
甲 烷	44.8	丙 烯	1.8
乙 烷	22.6	≥ C_4 的烷烃和烯烃	2.4
乙 烯	9.5		

炼厂气的主要用途是:(1)作为气体燃料;(2)分离出其中的氢和甲烷作为合成氨的原料;(3)分离出其中的乙烯、丙烯、丁烯等烯烃作为有机化学工业原料,其中乙烯和丙烯是有机化学工业基础原料。

石油的任何一个馏分高温裂解时(800°C以上)都生成大量的气体(裂解气)和一定量的液体产物。裂解气中含有氢、 C_1-C_4 烷烃、 C_2-C_4 烯烃,以及1,3-丁二烯等。从裂解气中可以分离出来有机化学工业基础原料乙烯、丙烯和1,3-丁二烯。液体产物中含有 $\geq C_5$ 的脂肪烃、脂环烃以及苯、甲苯、二甲苯等芳烃。从液体产物中可以分离出来有机化学工业基础原料苯、甲苯和二甲苯。

将石油 C_6-C_8 馏分进行铂重整(§ 6-3, 3, 第 75 页), 则可得到苯、甲苯、乙苯和二甲苯等芳烃。作为苯、甲苯、乙苯和二甲苯的来源,石油的重要性早已超过了煤。

我国石油资源分布较广,原油年产量已超过1亿吨。

2. 煤 将煤放在炼焦炉内隔绝空气加热到 950—1050°C, 煤即分解生成固体、液体和气体产物。这个过程叫做煤的干馏。

煤经过干馏生成的固体产物是焦炭。焦炭最重要的用途是用在钢铁工业上。在有机化学工业中,焦炭是生产电石乙炔的原料。

煤干馏时生成的液体产物是氨水和黑色粘稠状的煤焦油。煤焦油中含有苯、甲苯、二甲苯、萘、蒽、菲等芳烃,以及芳香族含氧化合物(例如苯酚等酚类化合物)、含氮的杂环化合物(例如吡啶、喹啉等)、含硫的杂环化合物(例如噻吩等),等等。煤焦油分馏时,常分为以下各馏分:

(1) 轻油 170°C 以前的馏分,主要含有苯、甲苯、二甲苯等。轻油量不多,约占煤焦油的 0.4—0.8%。

(2) 酚油 170—210°C 馏分,主要含有酚、甲酚、二甲酚以及 1,2,4,5-四甲苯和萘等。酚油约占煤焦油的 1.0—2.5%。

(3) 萘油 210—230°C 馏分,主要含有萘以及少量的酚类等。萘油约占煤焦油的 10—13%。

(4) 洗油 230—300°C 馏分,主要含有萘、蒽、芴、联苯以及少量的酚类等。洗油约占煤焦油的 4.5—6.5%。

(5) 蒽油 300—360°C 馏分,主要含有蒽、菲、蒄以及少量的酚类等。蒽油约占煤焦油的 20—27%。

(6) 沥青 沥青也叫柏油,是分馏煤焦油的最后残留物。沥青约占煤焦油的 54—56%。

从(1)—(5)各馏分中,可以分离出苯、甲苯、二甲苯、萘、蒽、菲等芳烃,以及一些其它有机化合物。煤焦油是芳烃的一个来源。

分馏煤焦油最后的残留物是沥青。沥青的重要用途是铺路,以及作为防腐、防水材料等。

煤干馏时生成的气体产物是焦炉气。焦炉气中也含有芳烃,其中主要是苯、甲苯和二甲苯。在炼焦厂是采用吸收的方法从焦炉气中回收这些芳烃。回收芳烃以后的焦炉气,主要成分是氢和甲烷。此外,还有少量的乙烯、一氧化碳、二氧化碳、氮和氧等。表 1-3 列出的是焦炉气组成的一个实例

从焦炉气中回收得到的苯、甲苯、二甲苯是有机化学工业基础原料。

表 1-3 焦炉气组成的一个实例(芳烃已被吸收)

气 体	体 积 %	气 体	体 积 %
氢	57.4	二氧化碳	1.4
甲 烷	28.5	氮	4.2
乙 烯	2.9	氧	0.5
一氧化碳	5.1		

焦炉气的主要用途是：(1)作为气体燃料；(2)分离出氢和甲烷,作为合成氨的原料；(3)分离出乙烯,作为有机化学工业基础原料。

用来干馏的煤由于产地、组成不同,以及干馏时工艺条件不同,生成的焦炭的质量、煤焦油和焦炉气的组成也各不相同。上面讲述的只是一般情况。

我国煤炭资源非常丰富,年产量已超过 7 亿吨。

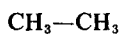
3. 农副产品 许多农副产品也是有机化学工业的原料。例如,玉米芯、谷糠是生产糠醛的原料,蓖麻油是生产耐纶-1010 的原料,等等。

我国农副产品丰富、多样。综合利用农副产品,因地制宜地发展有机化学工业是不可忽视的。

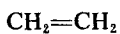
§ 1-3 有机化合物的分类

根据分子构造,通常把有机化合物分为四大类:

1. 脂肪族化合物 这类化合物的共同特点是,它们的分子的链都是张开的。脂肪族化合物也叫做开链化合物。乙烷、乙烯、乙醇等是脂肪族化合物。



乙 烷



乙 烯



乙 醇

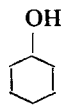
2. 脂环族化合物 这类化合物的共同特点是,在它们的分子中具有由碳原子连接而成的环状构造(苯环构造除外)。环己烷、环己烯、环己醇等是脂环族化合物。



环己烷



环己烯

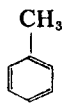


环己醇

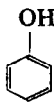
3. 芳香族化合物 这类化合物的共同特点是,在它们的分子中具有苯环构造。苯、甲苯、苯酚等是芳香族化合物。



苯

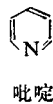
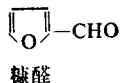


甲苯



苯酚

4. 杂环化合物 这类化合物的共同特点是,在它们的分子中也具有环状构造,但是,在环上除碳原子外,还有其它原子(例如氧、硫、氮等)存在。糠醛、噻吩、吡啶等是杂环化合物。



§ 1-4 共价键的性质

1. 键长 由共价键连接起来的两个原子的核间距离叫做共价键的键长。例如，实验测得，氢分子中的两个氢原子的核间距离是 $0.74 \text{ \AA}$ ， $\text{H}-\text{H}$ 键的键长就是 $0.74 \text{ \AA}$ 。X 射线衍射法、电子衍射法、光谱法等物理方法能够相当精确地测定共价键的键长。

实验测定表明，在烷烃分子中， $\text{C}-\text{C}$ 单键的键长基本上是个常数—— $1.54 \text{ \AA}$ ；在烯烃和炔烃分子中， $\text{C}=\text{C}$ 双键和 $\text{C}\equiv\text{C}$ 叁键的键长也基本上是个常数，分别是 $1.34 \text{ \AA}$ 和 $1.20 \text{ \AA}$ 。由此看出， $\text{C}=\text{C}$ 双键的键长比 $\text{C}-\text{C}$ 单键的短， $\text{C}\equiv\text{C}$ 叁键的键长比 $\text{C}=\text{C}$ 双键的短。这是因为 $\text{C}-\text{C}$ 单键只是一个共价键 (σ 键)，而 $\text{C}=\text{C}$ 双键则是两个共价键 (σ 键和 π 键，§ 3-3, 第 30 页)，与 $\text{C}-\text{C}$ 单键相比，由 $\text{C}=\text{C}$ 双键连接起来的两个 C 原子显然是结合得较强，被拉得较紧，所以距离较近，键长较短； $\text{C}\equiv\text{C}$ 叁键 (σ 键、 π 键和 π 键，§ 4-2, 第 48 页) 的键长比 $\text{C}=\text{C}$ 双键的短，原因是相同的。

2. 键角 由于共价键有方向性，所以出现了键角。今以水分子为例说明键角的涵义。 H_2O 分子有两个 $\text{O}-\text{H}$ 键。这两个 $\text{O}-\text{H}$ 键键轴之间的夹角叫做 H_2O 分子的键角，或 H_2O 分子中两个 $\text{O}-\text{H}$ 键的键角。实验测得 H_2O 分子的键角是 104.5° (图 1-1)。显然，双原子分子没有键角。在 ≥ 3 原子分子中就有键角。



图 1-1 水分子的键角

在有机化合物分子中，碳原子与其它原子所形成的键角大致有以下几种情况：C 原子以四个单键分别与四个原子相连接时，键角接近 109.5° ；C 原子以一个双键和二個单键分别与三个原子相连接时，键角接近 120° ；C 原子以一个叁键和一个单键或二個双键分别与二個原子相连接时，键角是 180° 。

3. 键能 双原子分子的键能就是 1 mol 双原子分子(气态)离解为原子(气态)时所吸收的能量。例如，实验测得， 25°C ，1 mol H_2 分子(气态)离解为 H 原子(气态)时所吸收的能量是 104 kcal， $\text{H}-\text{H}$ 键的键能就是 104 kcal/mol (25°C)。反过来，H 原子(气态)互相结合生成 1 mol H_2 分子(气态)时所放出的能量也是 104 kcal。

1 mol 多原子分子(气态)完全离解为原子(气态)时所吸收的能量等于多原子分子中所有共价键的键能的总和。例如，实验测得：



CH_4 分子中只有四个 $\text{C}-\text{H}$ 键，所以 $\text{C}-\text{H}$ 键的键能是 $397/4 \approx 99 \text{ kcal/mol}$ 。 CH_3-CH_3 分子中有一个 $\text{C}-\text{C}$ 单键和六个 $\text{C}-\text{H}$ 键，1 mol CH_3-CH_3 (气态) 完全离解为 C 原子(气态)和 H 原子(气态)时所吸收的能量就是一个 $\text{C}-\text{C}$ 单键和六个 $\text{C}-\text{H}$ 键的键能的总和，等等。

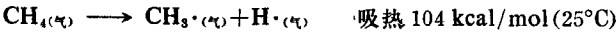
从键能的定义可以看出，多原子分子的键能是一个平均值，所以也叫做平均键能。表 1-4 给

出一些共价键的键能。

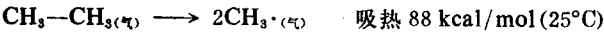
表 1-4 一些共价键的键能(气态, 25°C)

共 价 键	键 能/kcal·mol ⁻¹	共 价 键	键 能/kcal·mol ⁻¹
C—H	99	C—O	86
C—Cl	81	C—C	83
C—Br	68	C=C	146
C—I	52	C≡C	200
C—N	73		

4. 键离解能 键离解能的涵义与键能不同。键离解能指的是分子中某一个给定的共价键断裂生成原子或自由基^②时所吸收的能量。例如, 实验测得, 25°C, 1 mol CH₄(气态)离解生成 CH₃·自由基(气态)和 H·原子时所吸收的能量是 104 kcal, 即



H₃C—H 键的离解能就是 104 kcal/mol(25°C)。又如:



H₃C—CH₃ 键的离解能就是 88 kcal/mol(25°C)。显然, 双原子分子的键离解能就是键能, 而多原子分子的键离解能则与键能不同。下面给出几个键离解能(kcal/mol, 25°C):

CH ₃ —H	104	CH ₂ =CHCH ₂ —H	87
CH ₃ CH ₂ —H	98	 —CH ₂ —H	85
(CH ₃) ₂ CH—H	95	CH ₂ =CH—H	108
(CH ₃) ₃ C—H	91	 —H	112

5. 元素的电负性和键的极性^③ 分子中原子吸引电子的能力是不同的, 有的大些, 有的小些。元素的电负性表示分子中原子吸引电子能力的大小。电负性大的吸引电子的能力大; 电负性小的吸引电子的能力小。下面给出有机化合物中常见的几个元素的电负性:

H	C	N	O	F	Mg	Cl
2.1	2.5	3.0	3.5	4.0	1.2	3.0

从元素的电负性可以看出, 金属的电负性较小, 而非金属的电负性较大。元素的非金属性越强, 元素的电负性也越大。

在氯化氢(H—Cl)分子中, Cl 原子的电负性比 H 原子大, 吸引 Cl 原子和 H 原子之间的共有电子对的能力比 H 原子大, 从而使 Cl 原子上带有部分负电荷(以 δ⁻ 表示), H 原子上带有部分正电荷(以 δ⁺ 表示), 如下式所示:



② 自由基——带有一个或几个未配对电子的原子或基团叫做自由基或游离基。例如, 氢原子 H·、氯原子 $\cdot\ddot{\text{Cl}}\cdot$ 、氧化氮分子·NO 等都带有一个未配对电子, 都是自由基。

③ 关于元素的电负性, 参看大连工学院无机化学教研室编《无机化学》(上册), 第 2 版, 1982 年, 271—273 页; 关于极性分子和非极性分子, 310—312 页。以后引用该书时, 简称《无机化学》。