



高等学校
工科电子类

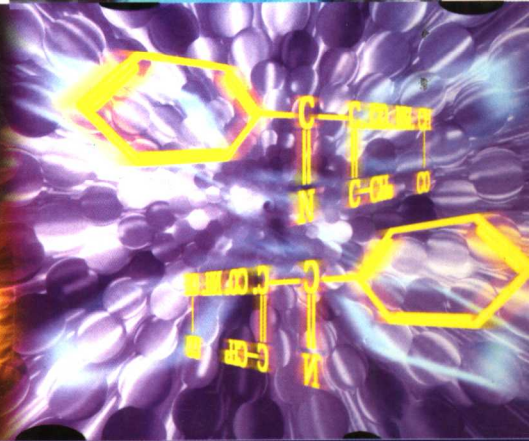
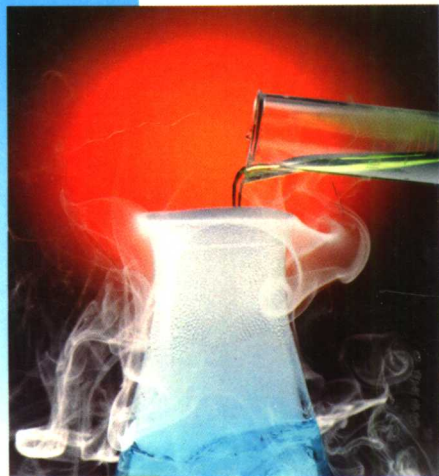
九五规划教材

YOU JI DIAN ZI WU LI XUE JI CHU

蒋亚东 主编

有机电子材料 化学基础

蒋亚东 唐先忠 编著



电子科技大学出版社

TN04

12

有机电子材料化学基础

蒋亚东

唐先忠

王恩信

编著

主审

电子科技大学出版社

内 容 简 介

本书较为系统地介绍了在电子材料与元器件专业领域,从事有机电子材料研究、开发和进行相关元器件设计、制造所需的基础化学知识。本书共分七章,内容包括:有机化学基本概念(第一章)、有机化合物各论(第二、三章)、高分子化学基本概念(第四章)、高分子反应基本原理(第五、六章)和高分子的结构与性能的关系(第七章)。

本书可供电子材料与元器件、半导体、材料学等专业作为专业基础课教材,也可作为相关学科领域的大学生、研究生、教师及工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机电子材料化学基础/蒋亚东,唐先忠编著. —成都:电子科技大学出版社,2001.7
ISBN 7-81065-772-0

I. 有... I. ①蒋...②唐... II. 有机材料;电子材料-化学-基本知识 IV. TN04

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 053260 号

有机电子材料化学基础

蒋亚东 唐先忠 编著

出 版:电子科技大学出版社 (成都建设北路二段四号,邮编:610054)
责任编辑:曾 艺
发 行:新华书店
印 刷:四川广播电视大学印刷厂
开 本:787×1092 1/16 印张 14.25 字数 347 千字
版 次:2001 年 7 月第 1 版
印 次:2001 年 7 月第 1 次印刷
书 号:ISBN 7-81065-772-0/TQ·2
印 数:1—1000 册
定 价:19.00 元

前 言

本书为全国电子信息类专业规划教材,由“电子材料与器件”教学指导委员会审定并推荐出版。

有机电子材料是现代电子材料与元器件学科中新发展起来的重要分支,它与功能金属、电子陶瓷等无机非金属材料及复合材料一起正开辟着现代新型电子材料与功能器件的新领域。随着电子科学技术自 70 年代以来的迅速发展,有机电子材料不仅适应半导体集成电路与硅片微电子技术的发展,而且相应现代功能金属、电子陶瓷开发出了一系列超越绝缘与介电的新型功能器件应用领域,如敏感、压电、热释电、铁电、驻极体、光电、磁电等特殊功能材料。尤其近年在探索合成导电聚合物基础上,正在研制高分子半导体、超导体材料,以及光学非线性材料、生物功能聚合物与人工智能材料,促进了现代电子材料科学由分子基电子学向分子电子学化。这正是有机电子材料在现代电子科学技术中的重要性。

一切材料科学与工程的关键都在于三个方面:材料的生成、材料的结构与性能关系、材料的应用;即材料化学、物理及应用。作为电子材料与元器件专业的科学研究与工程技术人员,学习与了解有机电子材料科学的基础理论与专业知识,将为探索与开拓新型有机电子材料与功能器件奠定良好的专业基础。这里,有机电子材料的首要基础,是有机电子材料化学基础,它包含有机低分子化学基础与高分子聚合物化学基础两大部分。有机聚合物化学基础要点,不仅在于有机低分子物的生成与反应、结构与性能;高分子聚合物的合成、成型加工、结构特征及其特性与应用的相互关系;而且还在于进一步为电工与电子系统正确有效选用、改性处理与进行人工分子设计提供途径。

最近 20 年来,有机电子材料的发展异常迅速,新型结构与功能聚合物的种类繁多,同时现代高分子化学与物理学的研究进展快,内容十分丰富。本课程作为《电子聚合物及器件》专业课的先行专业基础课程开出,主要包括有机化合物化学基础、高分子聚合物化学基础和分子聚合物物理基础等三部分内容。参考学时数为 60 学时。

本书由电子科技大学蒋亚东、唐先忠编写,蒋亚东主编,电子科技大学李言荣教授和王恩信教授分别为责任编委和主审。全书共计七章,其中第一、二、四、五章由蒋亚东编写,第三、六、七章由唐先忠编写,最后由蒋亚东教授统一定稿。

电子科技大学李言荣教授、恽正中教授、杨大本教授在本书的编写过程中给予了很大的关心和支持,电子科技大学王恩信教授在审阅本书时,提出了许多宝贵的意见。本书出版过程中还得到了电子科技大学出版社的大力支持和帮助,在此谨向他们表示衷心地感谢。

编写本书时还参考了许多相关的书籍和论文,得到了许多启发和教益,在此谨向本书所引用和参考过的书和论文的 authors 表示深切的谢意。

由于作者水平有限,缺点和错误在所难免,恳请读者不吝提出。

编 者

2001 年 5 月

目 录

第一章 有机化学概要	(1)
§ 1-1 有机化合物与有机化学	(1)
一、有机化合物及其特点	(1)
二、有机化合物的分类	(2)
§ 1-2 有机化合物的结构	(3)
一、有机化合物分子中的化学键	(3)
二、共价键的断裂	(5)
三、有机化合物分子中的电子效应	(5)
四、有机化合物的同分异构	(6)
第二章 烃	(8)
§ 2-1 烷烃	(8)
一、烷烃的结构与命名	(8)
二、烷烃的性质	(14)
1. 物理性质	(14)
2. 化学性质	(15)
三、烷烃的来源、制法与用途	(17)
§ 2-2 烯烃	(18)
一、烯烃的结构与命名	(18)
二、烯烃的性质	(20)
1. 物理性质	(20)
2. 化学性质	(20)
三、烯烃的来源与制法	(24)
1. 由醇制烯烃	(24)
2. 由卤代烷制烯烃	(25)
四、二烯烃	(25)

1. 二烯烃的分类与命名	(25)
2. 共轭二烯烃的结构	(26)
3. 共轭二烯烃的性质	(28)
§ 2-3 炔烃	(29)
一、炔烃的结构与命名	(30)
二、炔烃的性质	(31)
1. 物理性质	(31)
2. 化学性质	(31)
三、炔烃的制法	(34)
§ 2-4 脂环烃	(35)
一、脂环烃的分类与命名	(35)
二、脂环烃的性质	(37)
三、脂环烃的结构	(39)
1. 张力学说和环丙烷的结构	(39)
2. 环丁烷和环戊烷的构象	(40)
3. 环己烷的构象	(41)
四、脂环烃的制法	(43)
§ 2-5 芳烃	(44)
一、芳烃的结构与命名	(45)
二、苯及其同系物的物理性质	(47)
三、单环芳烃的化学性质	(48)
1. 取代反应	(48)
2. 氧化反应	(52)
3. 加成反应	(52)
4. 苯环的破裂	(52)
四、苯环上取代反应的定位规律	(53)
1. 定位规律	(53)
2. 定位规律的应用	(55)
3. 定位规律的解释	(56)
五、稠环芳烃	(60)
第三章 烃的衍生物	(65)
§ 3-1 卤代烃	(65)
一、卤代烃的分类、命名与同分异构现象	(65)
二、卤代烃的性质	(67)

1. 一卤代烷的物理性质	(67)
2. 一卤代烷的化学性质	(68)
3. 一卤代烯烃和一卤代芳烃	(72)
4. 多卤化物的工业用途	(75)
5. 有机氟化物的特性	(75)
三、卤代烃的制法	(76)
1. 由烃制备	(77)
2. 由醇制备	(78)
3. 卤化物的互换	(79)
§ 3-2 醇、酚、醚	(79)
一、醇	(80)
1. 醇的结构、分类与命名	(80)
2. 醇的物理性质	(80)
3. 醇的化学性质	(82)
4. 醇的制备	(90)
二、酚	(92)
1. 酚的结构与命名	(92)
2. 酚的物理性质	(93)
3. 酚的化学性质	(93)
三、醚	(97)
1. 醚的结构及命名	(97)
2. 醚的物理性质	(98)
3. 醚的化学性质	(99)
4. 醚的制备	(100)
§ 3-3 醛和酮	(101)
一、醛和酮的分类、同分异构与命名	(102)
二、醛和酮的性质	(102)
1. 物理性质	(102)
2. 化学性质	(103)
三、醛和酮的制法	(112)
1. 氧化或脱氢法	(112)
2. 羧酸及其衍生物还原法	(113)
3. 偕二卤代物水解法	(114)
4. Friedel—Crafts 酰化法	(114)
5. 芳环甲酰化法	(115)

§ 3-4 羧酸及其衍生物	(115)
一、羧酸的命名和物理性质	(116)
二、羧酸的化学性质	(118)
1. 酸性	(118)
2. 羧基中的羟基的取代反应	(118)
3. 羧基中羰基的反应	(119)
三、羧酸的制法	(119)
四、羧酸衍生物的命名和物理性质	(120)
1. 羧酸衍生物的命名	(120)
2. 羧酸衍生物的物理性质	(121)
五、羧酸衍生物的化学性质	(121)
1. 水解	(121)
2. 醇解	(122)
3. 氨解	(123)
4. 酸解	(123)
5. 与 Grignard 试剂的反应	(123)
6. 还原	(124)
六、羧酸衍生物的制法	(125)
1. 酰氯的制法	(125)
2. 酸酐的制法	(125)
3. 羧酸酯的制法	(126)
4. 酰胺的制法	(126)
5. 腈的制法	(127)
§ 3-5 含氮化合物	(127)
一、硝基化合物	(127)
1. 硝基化合物的命名和结构	(127)
2. 硝基化合物的物理性质	(128)
3. 脂肪族硝基化合物的化学性质	(128)
4. 芳香族硝基化合物的化学性质	(129)
5. 硝基化合物的制备	(130)
二、胺	(132)
1. 胺的分类与命名	(132)
2. 胺的物理性质	(132)
3. 胺的化学性质	(132)
4. 胺的制法	(138)

第四章 高分子化学概要	(141)
§ 4-1 基本概念	(141)
一、高分子化合物及其特点	(141)
二、高分子化合物的命名	(142)
三、高分子化合物的分类	(143)
§ 4-2 高分子的形成反应	(144)
一、形成高分子的必要条件	(144)
二、聚合反应的类型	(144)
§ 4-3 高分子的分子量及其多分散性	(147)
第五章 逐步增长聚合反应	(151)
§ 5-1 逐步增长聚合反应的特点与分类	(151)
一、逐步增长聚合反应的特点	(151)
二、逐步增长聚合反应的分类	(151)
§ 5-2 缩聚反应	(153)
一、缩聚反应的特点	(153)
二、缩聚反应的分类	(153)
三、单体结构与缩聚反应	(157)
§ 5-3 线型缩聚反应	(158)
一、线型缩聚反应机理	(158)
二、线型缩聚反应动力学	(165)
三、线型缩聚产物的分子量及分子量的控制	(168)
§ 5-4 体型缩聚反应	(173)
一、体型缩聚反应的特点	(173)
二、凝胶化、凝胶点的预测	(173)
§ 5-5 缩聚反应的实施方法	(176)
一、熔融缩聚	(176)
二、溶液缩聚	(176)
三、界面缩聚	(176)
四、固相缩聚	(177)
第六章 链式增长聚合反应	(178)
§ 6-1 链式增长聚合反应的单体	(178)
一、链式增长聚合反应的单体类型	(178)

二、单体聚合的热力学判据	(178)
三、单体聚合的可能性	(179)
四、单体结构与聚合反应的类型	(180)
§ 6-2 自由基聚合反应	(181)
一、自由基及其产生方法	(181)
二、自由基聚合反应的机理	(185)
三、自由基聚合反应的阻聚与缓聚	(188)
§ 6-3 阴离子聚合反应	(189)
一、阴离子聚合反应的引发剂	(190)
二、阴离子聚合反应的机理	(191)
§ 6-4 阳离子聚合反应	(193)
一、阳离子聚合反应的引发剂	(194)
二、阳离子聚合反应的机理	(194)
§ 6-5 链式增长聚合的方法	(196)
一、溶剂和体系	(196)
二、引发剂的选择	(196)
三、聚合方法	(197)
第七章 高分子的结构与性能	(200)
§ 7-1 高分子链的柔性与热运动	(200)
§ 7-2 高聚物的物理状态	(201)
一、线型非晶相高聚物的物理状态	(201)
二、结晶性高聚物的物理状态	(202)
§ 7-3 高聚物的热转变	(203)
一、高聚物的玻璃化转变与玻璃化温度	(203)
二、结晶高聚物的熔融与熔点	(206)
三、高聚物的粘流温度	(207)
§ 7-4 高聚物的结晶和取向	(208)
一、高聚物的结晶	(208)
二、高聚物的取向	(211)
§ 7-5 高聚物的电性能	(213)
一、高聚物的介电常数和介电损耗	(213)
二、高聚物的电阻率与击穿强度	(214)
三、高聚物的静电现象	(215)
主要参考书目	(217)

第一章 有机化学概要

§ 1-1 有机化合物与有机化学

一、有机化合物及其特点

19 世纪初,人们从动植物体内得到许多物质,如柠檬中的柠檬酸、败乳中的乳酸等等。当时人们认为,这些化合物是由动植物体内存在的神秘的生命力所创造的,因此将其称为有机化合物,简称有机物,具有“有生机之物”的含义。然而,1828 年武勒(F·Wohler)在实验室浓缩氰酸铵水溶液时合成出了尿素。这一事实表明,没有生命力也能合成出有机物,有机物与无机物之间并没有绝对的界限。随着对有机物研究的不断深入,人们逐渐认识到,有机物在组成上比较简单,大都含有碳、氢二种元素,此外还可能含有氧、氮、硫、磷等。因此更准确地讲,有机物应该是碳氢化合物及其衍生物。而有机物这个名称,则因习惯一直沿用了下来。研究有机物的组成、结构、性质、合成及应用的科学就称为有机化学。

有机物的组成元素虽然很少,其数目却非常多,已发现和已合成的有机物有近千万种。而由碳原子以外的一百多种元素所形成的无机化合物,其总数还不到有机物的十分之一。造成这一结果的原因主要有两个。一是碳原子间可以彼此相互结合,形成各种长短不同的直链、支链和环状结构;二是碳原子位于周期表第二周期第四主族,具有四个价电子,既能以负四价与氢原子等结合,又能以正四价与氧、氮、硫、磷原子等结合。

有机物数目繁多,但具有许多共同的特点。与典型的无机物比较起来,主要有以下几方面的特性。

有机物一般都可以燃烧,碳氢化合物还可烧尽,而大多数无机化合物则不易燃烧。过去人们常利用这一点来区别有机物与无机物。

有机物热稳定性较差,受热较易分解,通常以气体、液体或低熔点固体形式存在,熔点较低,大多在 400℃ 以下。

有机物大多难溶于水,而易溶于非极性或极性较小的有机溶剂。

有机物的反应速度一般较慢,通常要通过加热、加压、加催化剂等方法来加速反应的进行。

有机物的反应较复杂,副反应多。因此反应产物大多需要较复杂的分离提纯,且产率较低。

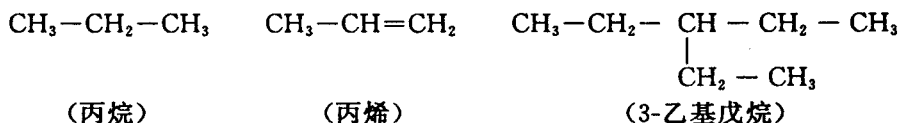
必须指出,上述特性是对大多数有机物而言的,而不是绝对的。例如,四氯化碳不仅不能

燃烧,反而被用作灭火剂;许多硝基化合物能发生爆炸性的快速反应,常用作炸药。又如蔗糖、酒精、醋酸等虽是有机物,却极易溶于水。因此,在认识有机物的共性时,还应了解它们的个性。

二、有机化合物的分类

有机物数目庞大,为了便于研究和学习,常对其进行分类。有机物的分类主要有两种方法。一种是按照形成有机分子结构骨架的碳原子的结合方式来分,可以分成如下三大类:

(1)链状化合物 化合物分子中,碳原子相互结合成链状,包括直链和支链。例如:

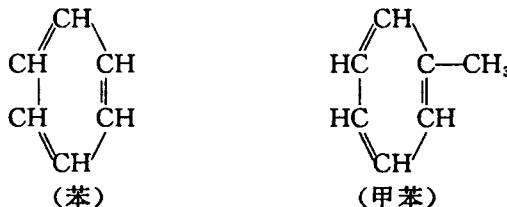


(2)碳环化合物 化合物分子中,碳原子相互连接成环状。它们又可以分为三类:

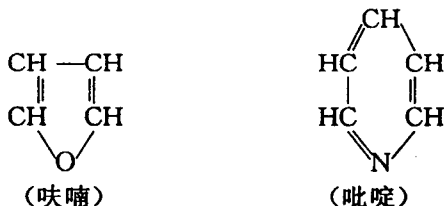
①脂环化合物 由碳原子组成环,其化学性质与链状化合物相似。例如:



②芳香族化合物 由碳原子组成环,其化学性质具有特殊的稳定性,大多具有苯环或类似苯环的结构。例如:

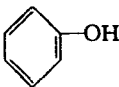


(3)杂环化合物 由碳原子和其它元素的原子(如 O、S、N 等)共同组成环状结构的化合物。例如:



按上述方法分类,主要是体现结构上的相似性,一般不易体现出同类物质在性质上的特点。因为有机物的化学性质往往是由一些特别能起化学反应的原子或原子团所决定的。这些原子或原子团常称为官能团,含相同官能团的化合物能发生相似的化学反应,表现出相似的化学性质。因此,人们又常根据官能团来进行分类,把具有相同官能团的物质分为同一类。表 1-1 列出了按官能团分类的部分有机化合物类型。

表 1-1 有机化合物的官能团类型

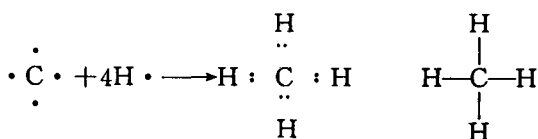
官能团	官能团名称	化合物类型及实例
$C=C$	双键	烯烃 $CH_2=CH_2$ (乙烯)
$C\equiv C$	三键	炔烃 $CH\equiv CH$ (乙炔)
$-X$	卤素	卤代烃 CH_3CH_2Cl (氯乙烷)
$-OH$	羟基	醇 CH_3CH_2OH (乙醇)
		酚  (苯酚)
$C-O-C$	醚键	醚 $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ (乙醚)
$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-H \end{array}$	醛基	醛 $CH_3-\begin{array}{c} O \\ \\ C \end{array}-H$ (乙醛)
$\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \end{array}$	羰基	酮 $CH_3-\begin{array}{c} O \\ \\ C \end{array}-CH_3$ (丙酮)
$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-OH \end{array}$	羧基	羧酸 $CH_3-\begin{array}{c} O \\ \\ C \end{array}-OH$ (乙酸)
$-NO_2$	硝基	硝基化合物 CH_3-NO_2 (硝基甲烷)
$-NH_2$	胺基	胺 $CH_3-CH_2-NH_2$ (乙胺)
$-SO_3H$	磺酸基	磺酸 CH_3-SO_3H (甲基磺酸)

§ 1-2 有机化合物的结构

一、有机化合物分子中的化学键

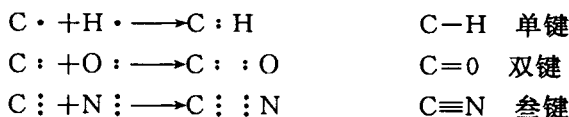
有机化合物虽然种类和数目很多,但分子中原子间的作用方式即化学键类型却比较单一,几乎都是共价键。有机物的性质决定于有机物的结构,要了解有机物的结构,就必须首先了解有机物分子中普遍存在的共价键。

碳原子处于周期表中第ⅣA族的首位,它的原子核对外层四个价电子有一定的控制能力。当它与其它原子形成化合物时,它既不容易得到电子,也不容易失去电子,它总是和其它原子各提供一个电子而形成两个原子共有的电子对。这一对共用电子使碳原子和其它原子相互结合起来,这种通过共用电子对把两个原子结合在一起的化学键就称为共价键。例如碳原子可以和四个氢原子形成四个共价键而生成甲烷。



按照量子化学的观点,一个未成对电子一经与另一个未成对电子配对,就不能再与其它未成对电子配对,这就是所谓共价键的饱和性。两个电子的配对也就是两个电子的原子轨道的重叠。重叠程度越大,形成的共价键就越牢固。

由一对共用电子形成的共价键叫单键,常用一条短直线表示。如果两个原子各有二个或三个未成对电子,那么就可以形成二个或三个共用电子对,构成共价双键或共价叁键。



有机化合物分子中的化学键主要就是共价单键,共价双键和共价叁键这三种类型。

不同的原子所形成的共价键的强弱以及两个原子核间的距离是不同的,分别用键能和键长来表示。一般来说,两个原子间所形成的共价键越强,则键能越大、键长越短。但即使是同一类型的键(如 C—O 单键),在不同的化合物分子中,其键能和键长也可能稍有不同,这是因为构成共价键的原子在分子中不是孤立存在的,而是相互影响的。也正因如此,各物质才表现出不同的性质。表 1-2 列出了一些有机化合物分子中常见的共价键的键能和键长数

表 1-2 有机物分子中常见共价键的键能和键长

键	键能(KJ · mol ⁻¹)	键长(nm)	键	键能(KJ · mlo ⁻¹)	键长(nm)
C—H	415	0.109	C—O	357.7	0.143
C—C—	345.6	0.154	C=O	740	0.122
C=C	610	0.134	C—Cl	338.9	0.176
C≡C	835.1	0.120	C—Br	284.5	0.194
C—N	2304.6	0.147	C—F	485.3	0.141
C=N	615	0.130	C—I	217.6	0.214
C≡N	889.6	0.115	O—H	462.8	0.097

据。在描述一个共价键时,除用到键能和键长以外,还常用到键角。键能、键长和键角常统称为共价键的键参数。实际上,键角不是对某一个共价键来说的,键角是某两个共价键间的夹角,主要由成键原子的杂化方式来决定。例如,若 C 原子的杂化方式为 SP³ 杂化,那么键角应为 109°28';若为 SP² 杂化,那么键角应为 120°。在实际分子中,与 C 原子成键的其他原子的大小不尽相同,加上周围环境的影响,实际键角会稍有变化。例如,甲烷分子中的 ∠HCH 为 109°28',而丙烷分子中的 ∠C—CH₂—C 就不是 109°28',而是 112°,如图 1-1 所示。这就是由于丙烷分子中 CH₃ 原子团的体积比 H 原子的体积更大的原因所造成的。键角对于描述有机分子的空间构型是非常有用的。

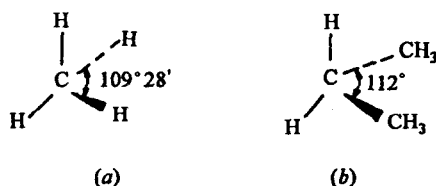
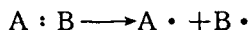


图 1-1 甲烷(a)与丙烷(b)分子中的部分键角

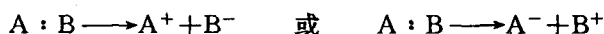
二、共价键的断裂

有机化合物发生化学反应时,总是伴随着一部分共价键的断裂和共价键的形成。共价键的断裂可以有二种方式,一种方式是成键的一对电子分给两个原子或原子团。如:



这种断裂方式称为均裂,均裂生成的带单电子的原子或原子团称为游离基或自由基,通常用 $R \cdot$ 表示。如 $CH_3 \cdot$ 叫甲基游离基。有游离基参与的反应称为游离基反应。

另一种断裂方式是异裂,如:



异裂生成了正离子和负离子,这种经过异裂生成离子的反应以及离子参与的反应称为离子型反应。有机化合物经由离子型反应生成的有机离子有碳正离子或碳负离子,常用 R^+ 表示碳正离子,用 R^- 表示碳负离子。如 CH_3^+ 叫甲基碳正离子, CH_3^- 叫甲基碳负离子。

离子型反应根据反应试剂的类型不同,又可分为亲电反应和亲核反应。

在反应过程中接受电子的试剂称为亲电试剂,例如金属离子、氢离子大都是亲电试剂。由于它们缺乏电子,容易进攻反应物上带部分负电荷的位置,由这类亲电试剂进攻而发生的反应称为亲电反应。

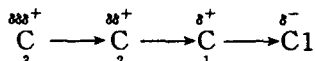
反之,有些试剂如氢氧根负离子能供给电子,容易进攻反应物中带部分正电荷的位置,这种试剂称为亲核试剂,由亲核试剂进攻而发生的反应叫做亲核反应。

当然,亲电试剂与亲核试剂是相对的。

三、有机化合物分子中的电子效应

有机化合物的化学性质,与其组成、结构有着密切的关系。在结构方面,影响有机物性质的因素有很多,其中一个很重要的因素就是电子效应,包括诱导效应、共轭效应和超共轭效应等。这里我们首先介绍诱导效应,共轭效应和超共轭效应以后在有关章节讨论。

由两个相同的原子构成共价键时,电子云均匀地分布在两个原子核之间。当由不同的两个原子构成共价键时,由于电负性的差异,成键电子将向电负性较大的原子一端偏移。因此,在这种分子中,电负性较大的原子便具有微负电荷(或称部分负电荷);而电负性较小的原子则具有微正电荷(或称部分正电荷)。进而还将影响到整个分子的电子云密度分布和分子的性质。这种效应就称为诱导效应。例如,在以下结构的分子中



由于 C1 原子的电负性较 C 原子大,因此 C—C1 键的成键电子将偏向 C1 原子,使其带部分负电荷常用 δ^- 来表示,箭头所指方向为电子的偏移方向。由于 C—C1 键的成键电子偏离 C

原子,使得1位C原子带部分正电荷,常用 δ^+ 来表示。带部分正电荷的 C_1 原子又将使得2位C与1位C之间的成键电子向 C_1 偏移,但这种偏移的程度要小一些,所以 C_2 原子也将带一定的正电荷,比 C_1 原子所带的正电荷要小一些,常用 $\delta\delta^+$ 来表示。同样的道理,这种影响将依次传递下去,3位C原子将具有更小的正电荷。一般来讲,这种影响随着距离的增大而迅速下降,以至消失。经过三个原子影响就极弱了,超过五个原子就基本上没有影响了。

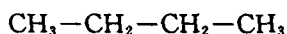
由此可见,诱导效应是由于原子的电负性不同所引起的,通过静电作用沿分子链传递,并影响到整个分子,是一种永久性电子效应,没有外界电场时也存在。由于原子的电负性不同,所以不同的原子或原子团将显示出不同的诱导效应。卤素($-X$)、硝基($-\text{NO}_2$)、氰基($-\text{CN}$)等原子或原子团主要表现为吸电子的诱导效应;烷基与不饱和键($\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 等)相连时主要表现为给电子的诱导效应。

四、有机化合物的同分异构

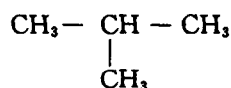
有机化合物数目庞大,其中一个很重要的原因就是有机物的同分异构。凡分子式相同,而原子间相互连接的方式和次序不同,或原子在空间的排列不同的化合物叫做同分异构体。这种现象称为同分异构现象。通常可分为构造异构和立体异构两大类。

1. 构造异构

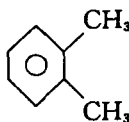
分子中原子间相互连接的方式和顺序叫做构造。凡分子式相同而构造不同的化合物叫做构造异构体。例如分子式为 C_4H_{10} 的正丁烷和异丁烷,前者是四个碳原子互相结合成一条链状碳干,没有支链(或叫侧键);后者除了三个碳原子结合成一条链状碳干外,还有一个碳原子构成的支链。这是由于碳干不同产生的构造异构体。分子式同为 C_8H_{10} 的三种二甲苯则是由于取代基在环上的相对位置不同产生的构造异构体。分子式相同的醇和醚以及分子式相同的醛和酮则是由于官能团不同(或者说是原子间的连接方式和顺序不同)的构造异构体。例如,乙醇和甲醚是构造异构体,丙醛和丙酮也是构造异构体。



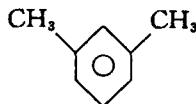
(正丁烷)



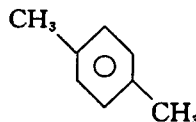
(异丁烷)



(邻二甲苯)



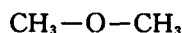
(间二甲苯)



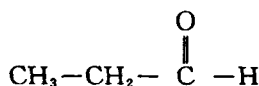
(对二甲苯)



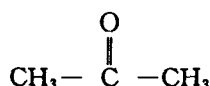
(乙醇)



(甲醚)



(丙醛)

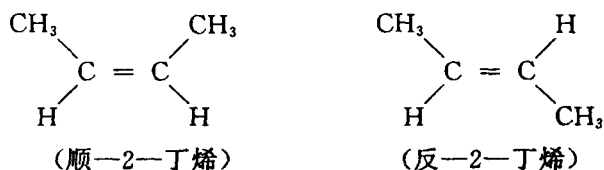


(丙酮)

2. 立体异构

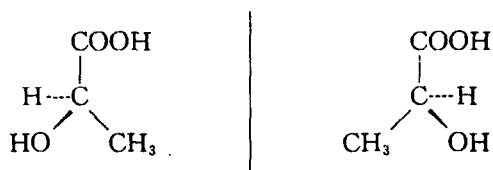
凡分子式相同,分子的构造也相同,而分子中原子在空间的排列状况不同的化合物称为立体异构体。其中主要有顺反异构、对映异构和构像异构等。

2—丁烯分子中,原子在空间的排列可以有以下两种不同的方式:



一种是双键碳上的两个甲基或两个H原子在同侧,称为顺式;另一种是双键碳上的两个甲基或两个H原子在异侧,称为反式。这两种排列方式代表了两种不同的化合物,属于顺反异构体。它们的性质也略有差异。某些取代的环状化合物也有类似现象。

若两个物质分子的分子式、构造式均相同,而原子的空间排列方式互成实物与镜像的关系,那么这两个分子就称为对映异构体(或旋光异构体)。例如乳酸就有如下两种排列方式:



这二种排列方式始终不可能完全重叠,因此并不是完全相同的同一种物质。实际上这就是一对对映异构体。其一般的物理、化学性质都相同,只是光学活性即旋光性不同,其中一个(如肌肉中分解出的乳酸)可使平面偏振光向右旋转称为右旋乳酸;另一个(如乳糖经发酵而得的乳酸)则使平面偏振光向左旋转,称为左旋乳酸。

有机化合物的同分异构现象非常普遍,异构体之间在性质上一般都有差别。有的差别比较小,例如对映异构体之间,一般的物理化学性质都相同;有的差别比较大,例如顺丁烯二酸和反丁烯二酸在性质上的差别就很大,如表 1-3 所示。

表 1-3 二种丁烯二酸的性质

性 质	$\begin{array}{c} \text{HOOC} \quad \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$ (顺—丁烯二酸)	$\begin{array}{c} \text{HOOC} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{COOH} \end{array}$ (反—丁烯二酸)
熔点(℃)	130	289
比重(g·cm ⁻³)	1.590	1.625
水中的溶解度(25℃,g/100g)	78.8	0.63
分子内脱水生成酸酐	容易	不能