

有机化学

大 专

理 科

教 材

Youji Huaxue

● 河南大学出版社

有机化学

河南师范大学
安阳师范专科学校
许昌师范专科学校

河南大学出版社

一九八七年·开封

学 外 时 育

学 大 南 河 南

学 科 专 业 理 学 类

学 科 专 业 理 学 类

有 机 化 学

责任编辑 马尚文

*

河 南 大 学 出 版 社 出 版

河 南 省 新 华 书 店 发 行

山 东 东 明 印 刷 厂 印 刷

*

787×1092毫米 1/16 印张：29.06 字数：671千字

1986年12月第1版 1986年12月第1次印刷

印数：1——4500

统一书号：13435·004 定价：5.00元

编 者 的 话

本教材系受河南省教育委员会委托，原则上按原教育部1982年11月在四川开会审议的师专《有机化学教学大纲》编写的。

本教材力求在内容和分量上体现师专这个层次，即内容不能太多，分量也不能太重。但又考虑到有机化学是师专化学专业的一门重要基础课，应当较系统地介绍有机化学的基本知识和基础理论，适当地介绍一些新成就。因此，我们在编写教材时，努力做到使所讲的知识具有典型性、代表性和广泛性，所介绍的理论也具有成熟性和广泛性。

本书可作为二年制或三年制师专有机化学教材。也可以作为教育学院、教师进修学院、函授教育以及各类业余大学、职工大学的教材或参考书，还可以作为中学化学教师及其他化学工作者的参考书。用作师专教材时，第十五章元素有机化合物，第十七章蒽类、甾族化合物及第二十一章有机化合物的波谱知识可以不讲。第七章对映异构，第十八章碳水化合物，第十九章氨基酸、蛋白质、酶和核酸可以适当少讲。

参加本书编写工作的有河南师范大学蔡崑（一、二、三、四章），董熙辂（十七、十八、十九章）、王玉炉（八、九、十五、十六章）、张深松（五、六、七、二十一章）、安阳师专徐景稚（十、十一、十二章）、许昌师专吕黄钟（十三、十四、二十章）等。

书稿经南京大学化学系教授胡宏纹及宁夏大学化学系系主任王千杰审阅，并提出不少修改意见，经修改后，由蔡崑教授最后统一校阅定稿。

由于编者水平不高，书中会有不少错误和不妥之处，敬请读者提出意见和批评。

编者 1986年12月

杨

杨浩

目

录

第一章 绪论	1
一、有机化合物和有机化学.....	1
1. 有机化合物、有机化学及其发展简史.....	1
2. 有机化合物的一般特性.....	3
3. 有机化学的重要作用.....	3
二、共价键.....	4
1. 价键法.....	4
2. 分子轨道法.....	5
3. 共价键的属性.....	7
4. 共价键的断裂.....	10
三、有机化合物的分类.....	10
1. 开链化合物.....	10
2. 碳环化合物.....	10
3. 杂环化合物.....	11
习 题.....	12
第二章 烷烃	14
一、烷烃的同系列及同分异构现象.....	14
1. 烷烃的通式及同系列.....	14
2. 烷烃的同分异构现象.....	15
二、烷烃的命名.....	17
1. 普通命名法.....	17
2. 系统命名法.....	18
三、烷烃的分子结构.....	20
1. Sp^3 杂化和烷烃的立体结构.....	20
2. 烷烃的构象.....	22
四、烷烃的性质.....	24
1. 物理性质.....	24
2. 化学性质.....	26
五、游离基取代反应历程.....	29
1. 卤代反应的历程.....	29
2. 过渡状态、能量曲线和活化能.....	30
3. 游离基的稳定性及卤代反应的取向.....	31
六、烷烃的代表物——甲烷.....	33
1. 甲烷的来源和制法.....	33
2. 甲烷的性质和用途.....	33

习 题.....	34
第三章 单烯烃	36
一、烯烃的结构.....	36
1. Sp^2 杂化和 π 键.....	36
2. 烯烃的同分异构.....	38
二、烯烃的命名.....	38
三、烯烃的性质.....	41
1. 烯烃的物理性质.....	41
2. 烯烃的化学性质.....	41
四、加成反应历程.....	47
1. 加成反应的类型.....	47
2. 亲电加成反应历程.....	47
3. Марковников 规律的解 释.....	48
五、诱导效应.....	49
六、烯烃的来源和制备.....	50
1. 从炼厂气和裂解气中分离.....	50
2. 实验室制备烯烃的方法.....	50
七、重要的单烯烃.....	51
1. 乙烯.....	51
2. 丙烯.....	51
八、石油.....	52
1. 石油的一次加工——常减压蒸馏.....	52
2. 石油的二次加工——裂化和重整.....	53
习 题.....	54
第四章 炔烃和二烯烃	56
一、炔烃.....	56
1. 炔烃的结构.....	56
2. 炔烃的异构现象和命名.....	57
3. 炔烃的性质.....	58
4. 炔烃的代表物——乙炔.....	63
二、二烯烃.....	64
1. 二烯烃的分类和命名.....	64
2. 共轭二烯烃的特性.....	65
3. 共轭二烯烃的分子结构与其特性的关系.....	67
4. 重要的二烯烃.....	70

5. 共轭效应和超共轭效应.....	71	2. 对称因素.....	126
习 题.....	74	三、含有手性碳原子化合物的对映异构.....	129
第五章 脂环烃	77	1. 含有一个手性碳原子化合物的对映异构.....	129
一、脂环烃的分类及命名.....	77	2. 相对构型与绝对构型.....	131
二、脂环烃的性质.....	78	3. 构型命名法.....	131
1. 脂环烃的物理性质.....	78	4. 含有两个相同手性碳原子化合物的对映异构.....	134
2. 脂环烃的化学性质.....	78	5. 含有两个不相同手性碳原子化合物的对映异构.....	136
三、环烷烃的结构.....	80	四、环状化合物的立体异构.....	136
四、环烷烃的立体化学	82	五、不含手性碳原子化合物的对映异构.....	137
1. 环烷烃的顺反异构.....	82	1. 丙二烯类化合物.....	137
2. 构象.....	83	2. 取代联苯型化合物.....	137
五、重要的脂环化合物.....	85	六、外消旋体的拆分.....	139
1. 环己烷.....	85	七、立体化学在研究反应历程中的应用.....	139
2. 环戊二烯.....	86	习 题.....	141
习 题.....	87	第八章 卤代烃	145
第六章 芳香烃	88	一、卤代烃的分类、同分异构和命名.....	145
一、单环芳烃.....	88	二、卤代烃的性质.....	146
1. 苯的结构.....	88	1. 物理性质.....	146
2. 苯同系物的异构现象及命名.....	91	2. 化学性质.....	147
3. 芳香烃的物理性质.....	92	三、饱和碳原子上的亲核取代反应历程.....	151
4. 芳香烃的化学性质.....	92	1. 单分子亲核取代反应 (S_N1).....	151
5. 重要的单环芳烃.....	108	2. 双分子亲核取代反应 (S_N2).....	152
二、稠环芳烃.....	109	3. 亲核取代反应的立体化学.....	153
1. 萘.....	109	4. 影响亲核取代反应速度的因素.....	155
2. 蒽和菲.....	110	四、卤代烃的制法.....	157
3. 其它稠环芳烃.....	111	1. 由烯烃制备.....	157
三、联苯和三苯甲烷.....	112	2. 由醇制备.....	157
1. 联苯.....	112	3. 由卤化物的互换制备.....	158
2. 三苯甲烷.....	113	五、重要的卤代烃.....	158
四、芳烃的来源和制备.....	114	1. 重要的卤代烯烃和卤代芳烃.....	158
1. 由炼焦副产品回收芳烃.....	114	2. 三氯甲烷和四氯化碳.....	160
2. 石油的芳构化.....	115		
五、非苯芳烃.....	115		
习 题.....	118		
第七章 对映异构	122		
一、物质的旋光性.....	122		
1. 偏光和旋光性.....	122		
2. 旋光仪和比旋光度.....	123		
二、对映异构和分子结构的关系.....	125		
1. 对映异构.....	125		

六、氟代烃.....	161	4. 苯月蒽.....	227
1. 二氟二氯甲烷.....	161	5. 丙酮.....	227
2. 四氟乙烯.....	162	6. 丁二酮.....	227
习 题.....	162	7. 环己酮.....	228
第九章 醇、酚、醚.....	165	六、不饱和羰基化合物.....	223
一、醇.....	165	1. α , β -不饱和醛酮.....	228
1. 醇的结构、分类、异构和命名.....	165	2. 乙烯酮.....	229
2. 醇的性质.....	168	3. 醌.....	230
3. 消去反应.....	174	习 题.....	232
4. 醇的制法.....	180	第十一章 羧酸.....	235
5. 重要的醇.....	183	一、羧酸的分类和命名.....	236
二、酚.....	185	二、一元羧酸.....	237
1. 结构和命名.....	185	1. 物理性质.....	237
2. 酚的性质.....	186	2. 化学性质.....	237
3. 重要的酚.....	193	3. 一元羧酸的制法.....	242
三、醚.....	195	4. 重要的一元羧酸.....	243
1. 醚的分类、命名和同分异构.....	195	三、二元羧酸.....	244
2. 醚的性质.....	196	1. 物理性质.....	244
3. 醚的制法.....	199	2. 化学性质.....	245
4. 重要的醚.....	200	3. 重要的二元羧酸.....	246
四、硫醇、硫酚和硫醚.....	204	习 题.....	248
1. 硫醇和硫酚.....	204	第十二章 羧酸衍生物.....	251
2. 硫醚.....	206	一、酰卤.....	251
习 题.....	207	1. 命名.....	251
第十章 醛、酮、醌.....	209	2. 物理性质.....	251
一、醛、酮的结构、分类和命名.....	209	3. 化学性质.....	251
二、醛、酮的性质.....	210	4. 重要的酰氯.....	252
1. 物理性质.....	210	二、酸酐.....	252
2. 化学性质.....	211	1. 命名.....	252
三、亲核加成反应历程.....	222	2. 物理性质.....	253
1. 简单的加成反应历程.....	222	3. 化学性质.....	253
2. 复杂的加成反应历程.....	222	4. 重要的酸酐.....	253
3. 影响羰基活性的因素.....	223	三、酯.....	255
四、醛、酮的制法.....	223	1. 命名.....	255
1. 氧化.....	223	2. 物理性质.....	255
2. 同碳二卤代物的水解.....	224	3. 化学性质.....	255
3. Friesel—Crafts酰基化反应.....	224	4. 重要的酯.....	258
4. 羰基化反应.....	225	四、酰胺.....	260
五、重要的醛、酮.....	225	1. 命名.....	260
1. 甲醛.....	225	2. 物理性质.....	260
2. 乙醛.....	226	3. 化学性质.....	260
3. 三氯乙醛.....	227		

4. 重要的酰胺.....	263
五、碳酸衍生物.....	263
六、油脂和蜡.....	265
1. 油脂的存在和组成.....	265
2. 油脂的化学性质.....	266
3. 肥皂的去污原理.....	267
4. 合成洗涤剂.....	268
5. 蜡.....	269
习 题.....	269
第十三章 取代羧酸.....	271
一、卤代酸.....	271
1. 分类和命名.....	271
2. 卤代酸的性质.....	271
3. 制法.....	273
二、羟基酸.....	274
1. 羟基酸的制备.....	274
2. 羟基酸的性质.....	275
3. 重要的羟基酸.....	277
三、羧基酸.....	280
1. 分类和命名.....	280
2. 制法.....	280
3. 乙酰乙酸乙酯的互变异构.....	281
4. 乙酰乙酸乙酯在合成上的应用.....	283
习 题.....	286
第十四章 含氮有机化合物.....	287
一、硝基化合物.....	287
1. 分类、结构和命名.....	287
2. 性质.....	288
3. 重要的硝基化合物.....	291
二、胺.....	292
1. 分类、结构和命名.....	292
2. 胺的制法.....	294
3. 胺的性质.....	297
4. 季铵盐和季铵碱.....	301
5. 重要的胺.....	302
三、腈.....	303
四、重氮和偶氮化合物.....	304
1. 重氮盐的制法.....	305
2. 重氮盐的性质.....	305
3. 重要重氮和偶氮化合物.....	309
五、染料和指示剂.....	311

1. 化合物的颜色和结构的关系.....	311
2. 偶氮染料和指示剂.....	312
习 题.....	315
第十五章 元素有机化合物.....	317
一、元素有机化合物的分类及重要性.....	317
二、有机锂化合物.....	317
1. 结构.....	317
2. 制法.....	318
3. 有机锂试剂的性质和应用.....	318
三、有机铝化合物.....	320
1. 结构.....	320
2. 制法.....	320
3. Ziegler—Natta 催化剂的性质和应用.....	321
四、有机磷化合物.....	321
1. 分类、结构和命名.....	321
2. 磷的制备和主要反应.....	323
3. 有机农药.....	325
4. 有机磷农药.....	325
习 题.....	327
第十六章 杂环化合物.....	329
一、杂环化合物的分类和命名.....	329
1. 音译法.....	329
2. 系统命名法.....	330
二、五员杂环化合物.....	332
1. 呋喃、吡咯、噻吩的结构和芳香性.....	332
2. 呋喃及其衍生物.....	333
3. 噻吩.....	335
4. 吡咯及其衍生物.....	336
5. 噻唑及其衍生物.....	337
三、六员杂环化合物.....	338
1. 吡啶及其衍生物.....	338
2. 嘧啶及其衍生物.....	341
四、稠杂环化合物.....	341
1. 吲哚及其衍生物.....	341
2. 喹啉及其衍生物.....	342
3. 嘌呤及其衍生物.....	343
五、生物碱.....	344
1. 生物碱的性质.....	345
2. 生物碱的提取方法.....	345

习 题	345
第十七章 萜类、甾族化合物	347
一、萜类	347
1. 定义和分类	347
2. 单萜化合物	347
3. 倍半萜	349
4. 其它萜类	350
二、甾族化合物	351
1. 胆甾醇和胆酸	351
2. 麦角甾醇和豆甾醇	352
3. 甾体激素	352
习 题	353
第十八章 碳水化合物	354
一、碳水化合物的定义和分类	354
二、单糖	354
1. 单糖的结构	354
2. 单糖的性质	358
3. 重要的单糖	362
三、双糖	364
1. 双糖的结构和性质	364
2. 重要的双糖	365
四、多糖	366
1. 淀粉	366
2. 纤维素	368
3. 半纤维素	369
4. 右旋糖酐	370
习 题	370
第十九章 氨基酸、蛋白质、酶和核酸	371
一、氨基酸	371
1. 结构、分类和命名	371
2. 制法	373
3. 性质	374
二、多肽	376
1. 肽链中氨基酸排列顺序的确定	376
2. 多肽的化学合成	377
3. 胰岛素	379
三、蛋白质	379
1. 蛋白质的分类及化学组成	379
2. 蛋白质的结构	380
3. 蛋白质的性质	383
四、酶	386

五、核酸	388
1. 核酸的化学组成和结构	388
2. 核酸的生物功能	393
习 题	395
第二十章 合成高分子化合物	397
一、高分子化合物的涵义、分类和重要性	397
二、高分子化合物的合成反应	399
1. 加聚反应	399
2. 缩聚反应	402
三、高分子化合物的结构和性能的关系	403
四、塑料	405
1. 定义、分类和组成	405
2. 几种常见的塑料	406
五、合成纤维	410
1. 聚酰胺纤维	411
2. 聚酯纤维	412
3. 聚丙烯腈纤维	412
4. 聚乙烯醇缩甲醛纤维	413
5. 聚丙烯纤维	414
六、胶橡	414
1. 天然橡胶	414
2. 合成橡胶	416
七、离子交换树脂	419
习 题	421
第二十一章 有机化合物的波谱知识	423
一、分子光谱概述	423
1. 转动光谱	424
2. 振动光谱	424
3. 电子光谱	424
二、紫外光谱	424
1. 紫外光谱图	424
2. 电子跃迁类型	425
3. 紫外光谱应用举例	428
三、红外光谱	429
1. 基本原理	429
2. 影响峰位变化的因素	431
3. 红外光谱解析	433
四、核磁共振谱	438

1. 基本原理.....	438
2. 化学位移.....	441
3. 自旋偶合.....	445
4. 应用举例.....	447
五、质谱简介.....	449
1. 基本原理.....	450
2. 分子在离子室中的变化.....	451
3. 质谱的应用.....	452
习题.....	452

1. 单聚焦质谱仪的工作过程及原理.....	449
2. 分子在离子室中的变化.....	450
3. 质谱的应用.....	451
习题.....	452
1. 基本原理.....	450
2. 分子在离子室中的变化.....	451
3. 质谱的应用.....	452
习题.....	452

第一章 绪 论

一、有机化合物和有机化学

一、有机化合物、有机化学及其发展简史

自有人类以来，人类的生活就一刻也离不开有机化合物（有机物或有机物质）。人类对有机化合物的认识是在漫长的历史过程中逐步加深和提高的。远在有历史记载之前，人类就知道了利用和制造许多有机物质，如酒、醋、糖等。后来人类又逐渐会使用染料、油脂、树脂、草药等。我国是文明古国，在人类利用和制造有机物质方面曾有过重要的贡献。据《尚书》、《史记》等记载，在远古殷商时期我国已盛行饮酒之风，并已有了醋。据《周礼》记载，西周时期就设立了专门管理染色和制醋工作的官吏，叫“染人”和“醢人”，足见当时这些产业已相当发达。在人类文化传播和发展上起着重大作用的纸是我国在西汉时代发明的。到了唐代造纸术才经阿拉伯传入欧洲。在利用草药方面我国也是最早的国家，《神农本草经》是世界上第一部药典。

人类最早利用的有机物质都不是纯的有机化合物。对纯有机化合物的取得和认识是十八世纪后半期的事。如1769年从葡萄汁内取得酒石酸，从柠檬汁中取得柠檬酸，从酸牛奶中制得乳酸等。1773年从尿内得到纯的尿素，1805年从鸦片内制得吗啡等。

最初，有机化合物的取得都是来自动、植物有机体。这些物质与从矿藏所获得的物质有很大的差别。因此，化学家把从动、植物体内得到的物质叫有机物，从矿藏中得到的物质叫无机物。有机物的本意是“有生机之物”。并认为这些有机物只能在生物体内受一种特殊力量——“生活力”的作用下产生出来，不能在实验室里人工制造出来。于是化学家（以J. Berzelius为代表）把化学分为有机化学和无机化学两门。把有机化学单独列为一个学科，有其积极的意义，便于集中研究数目众多的有机化合物，有利于有机化学的发展。但当时有机化学中的“生活力”说却严重地阻碍着有机化学的发展，它使人们放弃了人工合成有机化合物的努力。直到1828年魏勒（F. Wöhler）偶然发现从无机物氰酸铵转变为尿素时，才开始使“生活力”说有所动摇。但“生活力”说的彻底破产是在十九世纪中叶人工合成许多有机化合物以后，如柯尔伯（H. Kolbe）在1845年合成醋酸，随后又合成了其它有机酸，柏赛罗（M. Berthelot）在1854年合成油脂，1862年合成乙炔等。从此以后，化学家认为人工不仅可以从简单物质合成与天然有机物完全相同的物质，而且可以合成生物体内所没有的有机物。这样就促进了有机合成的迅速发展，从十九世纪中叶开始合成了成千上万的医药、染料等有机化合物。从十九世纪中叶到二十世纪四十年代，有机合成的原料主要是煤焦油。从本世纪四十年代开始转向以石油为主要原料的时代，但石油贮藏量有限，预计今后有机合成还有可能转向以煤为主要原料。现在已知的有机化合物数以百万计，绝大多数已不是从动、植物体内取得，而是人工合成的。因此，有机化合物这个词早已失去原来的意义。因有机化合物都

含有碳原子,故人们把有机化合物叫做含碳化合物。但含碳的碳酸、碳酸盐、二硫化碳、一氧化碳等与有机化合物有很大的差别,属于典型的无机物,不能列为有机化合物。又因为有机化合物除含碳外,绝大多数都含有氢,有的还含有氧、氮、卤素、硫、磷以及其它元素等,故又有人提出过“有机化合物是碳氢化合物及其衍生物”的定义。但现在人们公认的仍是前面的定义,而不是后者。其实有机化合物和无机化合物本来就没有严格的界限。科学发展到今天,发现很多非典型的有机化合物和无机化合物,例如被人们列入有机化合物之中的各种元素有机化合物和被列入无机化合物之中的一些含碳络合物,它们都不是典型的有机化合物和无机化合物。

有机化学就是研究有机化合物的科学。具体的内容是:研究有机化合物的性质、结构、结构与性质间的关系、用途、合成方法、有机化合物之间的相互转变、以及在这些事实材料基础上找出的规律及提出的理论。

有机化学开始是研究自然界有机化合物,分析其组成,研究其性质,用于人类的生活需要。随后是改造有机化合物的结构,合成新的有机化合物,在进一步的深度和广度上利用有机化合物。继而研究结构与性能间的关系,根据人们的某种需要,设计并合成具有特定优良性能的有机化合物,以及合成具有生理活性的物质。我国化学家合成的简单蛋白质胰岛素及酵母丙氨酸转移核糖核酸等都是生理活性物质。

伴随着对有机化合物的利用及有机合成的发展,人们对有机化合物结构的认识也逐步在深入和提高。经典的有机结构理论是上世纪下半叶建立起来的。凯库勒(A·Kekule')和库帕(A·S·Couper)早在十九世纪五十年代就提出了有机化合物分子中的碳原子为四价及碳原子之间可以互相联结成碳键的概念。在十九世纪六十年代布特列洛夫(A·M·Бутлеров)对有机化合物的结构提出了较完整的理论,指出了分子中的各个原子是互相影响着的。到了七十年代范霍夫(J·H·Van't Hoff)和勒贝尔(J·A·LeBel)提出了有机分子的立体概念,尤其是Van't Hoff提出了碳原子的正四面体的模型,从而可以解释存在顺、反异构及对映异构等立体异构现象的原因。

到了二十世纪初化学家提出了电子成对的化学键的价键理论,认识到了化学键是由组成分子的原子外层电子之间的变化而形成的。到了本世纪二十年代把量子力学理论用于处理化学键以后,人类对化学键本质有了进一步的认识。因而先后出现了包括诱导效应及共轭效应的电子理论,分子结构的共振理论,包括立体效应、构象分析等立体化学理论,包括过渡状态、 π 络合物等的反应历程的理论,以及分子结构与化学活性间的定量关系理论(其中包括我国化学家创建的“诱导效应指数”及“同系线性规律”等理论)……等等。到了六十年代提出了“分子轨道对称守恒原理”,使有机化学的理论有了新的突破,发展到了一个新的阶段。

有机合成实践的进步与有机化学理论的发展,是相互促进和相辅相成的,维生素 B₁₂及其它一些很复杂的有机化合物的合成和“分子轨道对称守恒原理”的发现就是相互促进的最生动的例证。

近几十年来,由于近代物理及数学向有机化学渗透,电子计算机、激光、X光衍射、波谱技术、色谱技术等在有机化学中的应用,使有机化学的研究水平,在微观结构上日益深入,在结构和性能间的定量关系上日益精确,在分离和提纯技术上日益提高,在合成

上日益走向分子设计和材料设计的程度。

2. 有机化合物的一般特性

前面已谈到有机化合物和无机化合物并没有严格的界线，因此，下面所谈到的所谓有机化合物的特性不是绝对的，只是大多数有机化合物的相对特性。

有机化合物的一般特性是：

(1) 很多有机化合物在组成上比无机化合物复杂得很多。例如维生素 B_{12} ，由 $C_{64}H_{90}N_{14}O_{14}PCo$ 组成，一般无机化合物只是由几个原子组成。

(2) 一般的有机化合物容易燃烧，大多数的无机化合物不易燃烧。我们日常生活中经常遇到的柴草、糖、油脂、棉花、煤油等都是有机物质，都容易燃烧，而食盐、石灰、陶瓷等无机物质就很难燃烧。故人们常用灼烧试验来区分有机化合物和无机化合物。

(3) 有机化合物在常温下，绝大多数为气体、液体或低熔点的固体。固体有机化合物的熔点一般不超过 $400^{\circ}C$ 。很多无机化合物是很难熔化的固体。有机化合物熔点低的原因，是分子间的相互作用仅仅靠微弱的范德瓦(J. D. Vander Waals)引力。由于有机化合物的熔点和沸点较低，容易测定，所以人们常常利用测定有机化合物的熔点或沸点来鉴别有机化合物。大多数无机化合物的晶体是由带正负电荷的正负离子排列而成的，它们之间的作用力很强，所以固体无机化合物的熔点高。

(4) 有机化合物通常不易溶解于水，易溶于有机溶剂，而很多无机化合物却易溶于水。按照“相似相溶”——只有结构和性质相近的化合物才能相互溶解的规律，有机化合物一般极性较小，所以不易溶于极性大的水中，容易溶于极性小而结构相近的有机溶剂中。无机化合物多数由离子组成，可以与极性大的水分子相互作用，发生解离而溶于水。

(5) 有机化合物反应速度比较慢。因为它们不象多数无机化合物是离子间的反应，可以迅速完成。有机反应是分子间的反应，往往需要几小时，有的反应需要几十小时，甚至几十天才能完成。因此有机反应常常采用加热、搅拌、加催化剂等以便加速反应。

(6) 有机反应副反应较多。因为有机化合物分子是由较多的原子组成的复杂分子，故在与试剂发生反应时，分子的各个部位均可能发生反应，即不限定在分子某一特定部位上发生反应，致使反应产物往往是较复杂的混合物。为得到所需要的产物还必须进行一系列的分离和提纯工作。因此，有机反应的主要产物的收率往往是不高的，一般能达到理论收率的60—70%就算不错了。

3. 有机化学的重要作用

有机化学是一门基础科学，其主要任务之一是发现新的有机化学现象和认识新的有机化学规律。如发现新的有机化合物、有机化合物的新性质、新的有机反应等，以及认识新的反应历程，有机化合物结构与性质间新的定量关系等，因此，有机化学是人类认识客观世界的重要武器之一。

有机化学是化学中的一个重要分支。化学的各个分支是相互联系的、相互渗透和相互促进的。无论从事化学中的哪一个领域的工作，都离不开有机化学的基本知识，因此，有机化学是各化学分支的重要基础。

有机化学是有机化学工业的基础。染料、香料、医药、农药、燃料、炸药、高分子

材料、日用化工、石油化工以及基本有机合成等很多有机化学工业都与有机化学有密切的关系。有机化学的发展对于这些工业有促进和指导作用。

有机化学与农业有密切的关系。诸如高效低毒或无毒的杀虫剂和杀菌剂、除草剂、植物生长刺激素、农用高分子材料、动物饲料添加剂等都与有机化学有关。

有机化学与国防建设也有密切的关系。诸如炸药、一般动力燃料、高能燃料、火箭武器、军用特殊材料等也都有赖于有机化学的发展。

有机化学又是生物学和医学的基础。生命过程的每一环节都有有机化合物参加。人工合成的叶绿素、胰岛素、维生素 B_{12} 、前列腺素、酵母丙氨酸转移核糖核酸等重要的生理活性物质，大大地促进了生物学和医学的发展。

有机化学还与人类的衣、食、住、行、用的改善和提高有密切的关系。今后的有机合成将不是盲目地追求合成有机化合物的数量，而是根据人类的需要进行分子设计与合成。

在我国正在加速实现四个现代化的今天，在世界上正在发生新的产业革命的今天，我们学习、研究和掌握有机化学更有其重要意义。

二、共 价 键

物质的化学性质主要决定于分子的性质，分子的性质又由分子的内部结构所决定，并且主要由分子中的化学键来决定，因为任何化学变化不外乎是化学键的断裂和形成。

在有机化合物中常见的化学键有三种：离子键、共价键和配位键，但其中最常见和最重要的是共价键。关于共价键的理论在无机化学中已作了较详细的叙述，为了不重复起见，现只就价键的两种理论——价键法和分子轨道法的主要结论作一简单的介绍。

1. 价键法 (Valence Bond Theory, 简称VB法)

价键法也叫电子配对法，是量子力学处理化学键问题的一种近似方法，它与分子轨道法（另一种近似处理方法）是互相补充的。

价键法是将量子力学对氢分子共价键处理所得结果定性推广到双原子或多原子分子的共价键理论。

其主要内容如下：

(1) 在分子中原子的未成对的自旋方向相反的电子会偶合配对形成共价键。若两原子各有一个未成对且自旋方向相反的电子，可偶合配对形成一个共价单键。如氢原子有一个1s电子与氟原子的一个2p电子形成一个共价键，并组成分子 $H-F$ 。若两原子各有两个或三个未成对电子，在两原子之间就会形成共价双键或共价叁键。如氮原子有三个未成对的2p电子，两个氮原子间可以形成共价叁键，组成分子 $N \equiv N$ 。

A、B两原子，若A有两个未成对的电子，B有一个未成对的电子，则一个A可以与两个B相结合，例如 H_2O 。因此，原子的未成对的电子数就是它的原子价数。

(2) 如果一个原子的未成对电子已经配对，就不能再与其它原子的未成对电子配对了，这就是共价键的饱和性。如只有 $H-F$ 没有 HF_2 。

(3) 电子云重叠愈大, 形成的共价键愈强。因此, 在形成共价键时要尽可能地在电子云密度最大的地方重叠, 这就是共价键的方向性。(图1—1)。

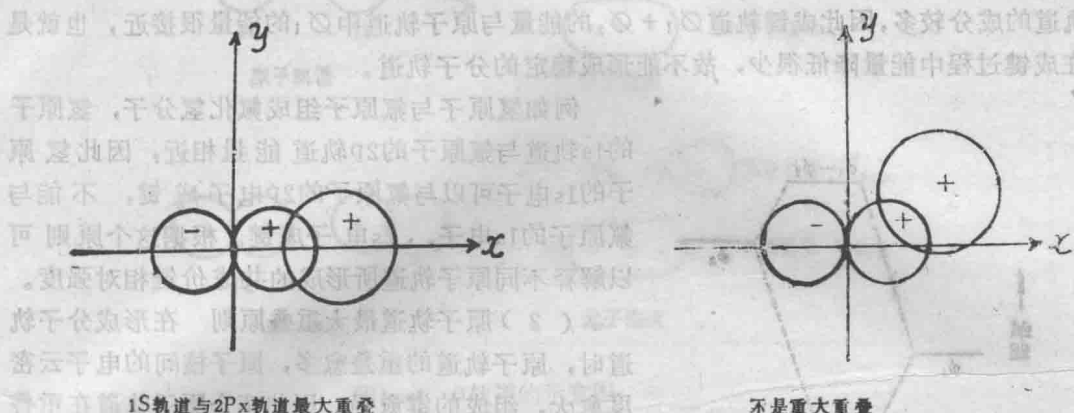


图1—1 氢原子与氟原子形成共价键的示意图

这种沿键轴方向电子云重叠而形成的键叫 σ 键。

(4) 原子中能量相近的几个原子轨道, 在一定条件下, 可以进行杂化, 形成几个能量相等的杂化轨道, 这样可使成键能力增强, 成键后使分子达到稳定状态。

价键法较好地解释了分子的共价键的形成及共价键的饱和性、方向性等。对认识化合物的结构与性能的关系上具有重要作用。这种理论比较直观、明瞭, 容易被化学工作者所接受。但价键法有其局限性, 对有些现象它没法解释。例如在解释氧分子结构时遇到了困难。氧原子有两个未成对的2P电子, 当两个氧原子结合成分子时, 按照VB法应为:



结果电子都配成了对, 应呈现反磁性。但实验证明氧分子却是顺磁性的。这说明氧分子中有未成对的电子, 这是VB法没法解释的。再如对有机共轭分子中单键和双键交错出现的多原子形成的共价键没法表示等。为弥补VB法的不足, 在1932年又发展起来一种计算处理较简单而又考虑分子整体的理论——分子轨道法。

2. 分子轨道法(Molecular orbital Theory, 简称MO法)

分子轨道法是从分子的整体出发去研究分子中的电子运动状态的, 认为形成化学键的电子是在整个分子中运动的。分子轨道法中最广泛应用的是原子轨道线性组合法(Linear Combination of Atomic Orbitals, 简称LCAO法)。按照这种方法有几个原子轨道就可以组成几个分子轨道。但这些分子轨道的能量并不相同。有的分子轨道比未成键时原子轨道能量低, 称为成键轨道。有的分子轨道比未成键时原子轨道能量高, 称为反键轨道。电子首先占据能量最低的轨道(能量最低原理), 按照能量的增高, 依次填上去。并尽可能地分占不同轨道, 且自旋平行(F·Hund规则), 也是每一个轨道只能容纳两个自旋相反的电子(W·Pauli不相容原理)。

MO法认为由原子轨道组成分子轨道时, 必须符合成键三原则:

(1) 能量相近原则 组成分子轨道的原子轨道的能量必须相近，能量差愈小愈好，这样才能有效地成键。这是因为根据量子力学计算，两个能量差相差很大的原子轨道组成分子轨道时，将得到如图1—2的分子轨道能级图。在成键轨道中含能量较低的原子轨道的成分较多，因此成键轨道 $\phi_1 + \phi_2$ 的能量与原子轨道中 ϕ_1 的能量很接近，也就是在成键过程中能量降低很少，故不能形成稳定的分子轨道。

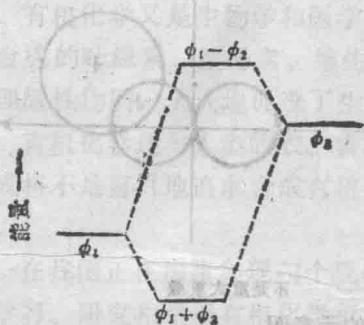


图1—2 两个能量不同原子轨道组成的分子轨道

例如氢原子与氟原子组成氟化氢分子，氢原子的1s轨道与氟原子的2p轨道能量相近，因此氢原子的1s电子可以与氟原子的2p电子成键，不能与氟原子的1s电子、2s电子成键。根据这个原则可以解释不同原子轨道所形成的共价键相对强度。

(2) 原子轨道最大重叠原则 在形成分子轨道时，原子轨道的重叠愈多，原子核间的电子云密度愈大，组成的键愈强。因此两个原子轨道在重叠时必须按照一定的方向。例如一个原子的1s轨道与另一个原子的2p_x轨道，必须在X轴方向进行重叠，才能有最大的重叠，才能成键。在其他方向重叠则不能有效地成键。

(3) 轨道对称原则 原子轨道的符号(波相)必须相同，即轨道对称性相同，才能有效地组成分子轨道而成键。若原子轨道的符号不相同，就不能组成分子轨道而成键。这就是轨道对称原则。如图1—3所示。p_y与p_y轨道重叠，波相相同(对称性相同)，能有效地组成分子轨道形成键，s轨道与p_x轨道虽有部分重叠，但因其中一部分波相相同，一部分波相不同，两部分正好互相抵消，故不能有效地组成分子轨道而成键。

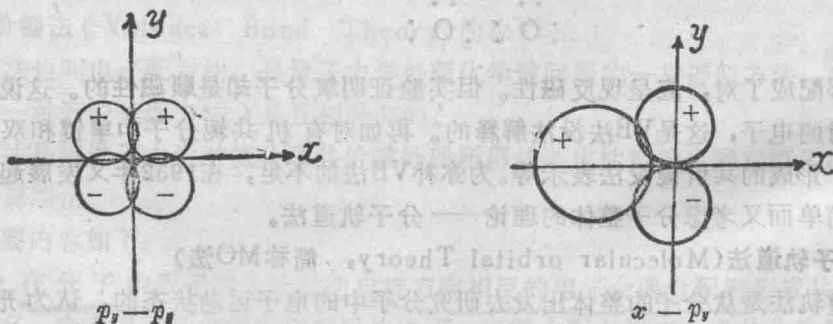


图 1—3

根据分子轨道的对称性可把分子轨道分为 σ 轨道和 π 轨道。如氢原子形成分子时，所形成的成键轨道和反键轨道对于键轴均呈圆柱形对称分布，这种分子轨道称为 σ 轨道，生成的键叫 σ 键。成键轨道用 σ 表示，反键轨道用 σ^* 表示。由 $1s-1s, 2p_x-2p_x$ 形成的 σ 分子轨道，其成键轨道分别用 $\sigma_{1s}, \sigma_{2p_x}$ 表示，其反键轨道用 $\sigma^*_{1s}, \sigma^*_{2p_x}$ 表示。如图1—4。

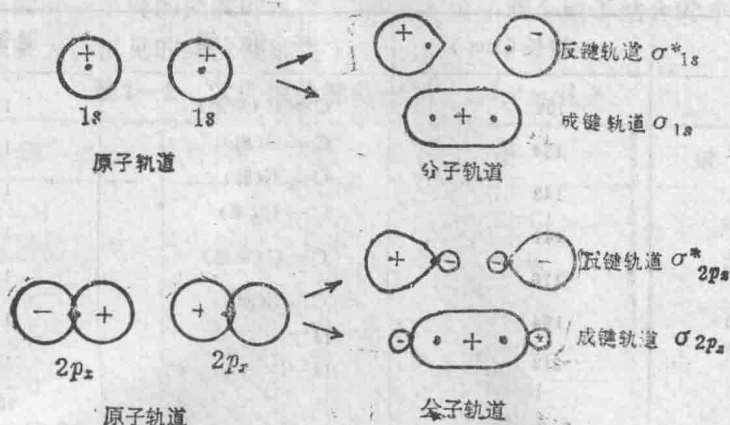


图1—4 σ 轨道的示意图

两个p轨道彼此平行地侧面重叠形成的分子轨道，其对称面是通过键轴的平面。这样的分子轨道称为 π 轨道，形成的键称为 π 键。成键轨道用 π 表示，反键轨道用 π^* 表示。如 $2p_y-2p_y$ ， $2p_z-2p_z$ 所形成的 π 分子轨道，成键轨道用 $\pi 2p_y$ ， $\pi 2p_z$ 表示，反键轨道用 $\pi^* 2p_y$ ， $\pi^* 2p_z$ 表示。如图1—5。

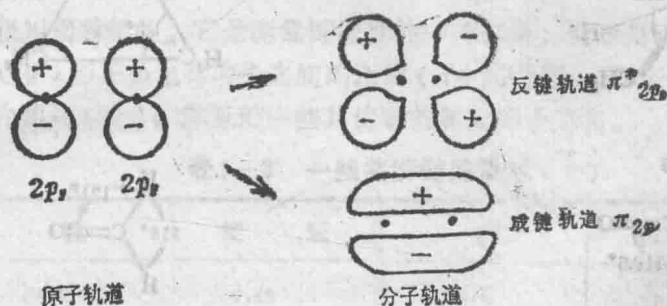


图1—5 π 轨道的示意图

3. 共价键的属性

键长、键角、键能、键矩等是共价键的基本属性。根据这些数据，可以使人们对有机化合物的性质、立体构型以及结构与性质间的关系等有一个基本了解。

(1) 键长

以共价键结合的两原子核间之距离叫做键长。键长的单位为 pm (10^{-12}m)。不同共价键的键长是不相同的，例如 C-H 的键长为 109pm ， C-C 的键长为 154pm 。同是某两原子间的键长，在不同化合物中因受所连的其他原子或基团的影响，键长也有差别。例如在丙烷分子中 C-C 的键长为 154pm 。在环己烷分子中的 C-C 的键长为 153pm ，在 $\text{H}_3\text{C-C}\equiv\text{CH}$ 分子中 C-C 的键长为 145.6pm ，在 $\text{HC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CH}$ 分子中的 C-C 键长为 137.4pm 。常见共价键的键长列于下表：