

高等学校教材

有机化学

(第二版)

徐寿昌 主编

高等教育出版社

高等学校教材

有机化学

(第二版)

徐寿昌 主编

高等教育出版社

(京)112号

内 容 提 要

本书是在第一版的基础上,按照1985年国家教委审订的高等工业学校《有机化学课程教学基本要求(130~140学时)》进行修订的。本书仍采用脂肪族和芳香族混合编写体系。与第一版相比,本书主要变动是:把立体化学提到卤代烃之前; β -二羰基化合物独立成章;正文之后增加有机合成、周环反应、质谱和紫外光谱等选读材料;书后不附习题答案。

本书可供高等工业学校化工类各专业用作教材,也可供其他有关专业师生参考。

高等学校教材
有机化学
(第二版)
徐寿昌 主编

高等教育出版社出版
新华书店总店科技发行所发行
北京印刷一厂印装

开本 787×1092 1/16 印张 34.75 字数 790 000

1983年4月第1版 1983年6月第1次印刷

印数 0001—25 135

ISBN 7-04-004138-3/O·1188

定价 10.65 元

第二版前言

本书第一版出版后,一些院校的教师在使用过程中提出了许多建设性的宝贵意见。鉴于有机化学学科的不断发展和教学改革的深入,不同学校不同专业对本课程的要求也不完全相同,为了适应作为一本工科通用有机化学教材的需要,有必要对本书加以修订。本书第二版的内容仍以基础知识和基本原理为主,力求做到少而精和简明扼要,在此前提下,删除了一些陈旧内容并增补了必要的新材料。

许多教师近年来的教学实践都认为,如果学生能较早地掌握有关立体化学的知识,就可以较深入地讨论后续的教学内容。为此,本书第二版将立体化学提前(由原第十四章提前为第八章)。此外,为了便于师生按教学和《基本要求》的需要取舍教材内容,在本书新增内容中,除 β -二羰基化合物在正文中独立成章外,周环反应、质谱、紫外光谱和有机合成等四个部分分别作为选读材料列于正文之后,这些部分虽然简明扼要,但却比较系统地介绍了有关的基本知识。

本书习题不附答案,如教学上需要参考有关解答,请见华东化工学院出版社出版的《有机化学习题——反应纵横、习题、解答》一书。

参加本书第二版编写的同志,除参加第一版编写的同志外,还有奚关根同志。

本书第二版承朱正华教授在百忙中审阅,并提出了许多宝贵的修正意见,特此致谢。

限于编者水平,错误与不妥之处在所难免,敬希各校教师和读者予以指正。

编 者

1991年6月于华东化工学院

第一版前言

本书系根据1980年审订的高等工业学校有机化学教学大纲(130学时)编写而成。按大纲规定,讲课时数为75学时。为了使学生在较少学时数情况下学好大纲所规定的内容,本书选材以基础知识和基本原理为主,并力求做到少而精和简明扼要。为了适应工科各专业的不同要求和便于因材施教,尚有少量超出大纲要求的内容,以小体字排印,各校教师可以根据具体情况,加以删选。另外,第十八、十九、二十这三章,都属选用部分,讲授时数都不在75学时之内,各校教师可根据各专业的具体要求,斟酌取舍。

本书承天津大学有机化学教研室初审(恽魁宏教授主审),及高等学校工科化学教材编审委员会有机化学编审小组扩大会议复审。在编写及审查过程中得到天津大学、大连工学院、浙江大学、北京化工学院、华南工学院、成都科技大学、华东石油学院、山东化工学院及山东纺织工学院等兄弟学校老师的帮助和指正,特此致谢。

参加本书编写工作的为徐寿昌(主编)、汪巩、李国镇、梁世懿、肖毓祥、甘礼骅、杨悟子、张自求、蒯乃功等同志。此外,在编写过程中,还得到华东化工学院有机化学教研组许多老师的密切协作和配合。由于编写仓卒,且限于水平,错误与不妥之处,在所难免,敬希各校教师在使用过程中,予以指正。

编 者

1981年11月

目 录

第一章 有机化合物的结构和性质 1	2.10 烷烃的天然来源.....38
1.1 有机化合物和有机化学..... 1	习题.....39
1.2 有机化合物的特点..... 1	第三章 烯烃 41
1.2.1 有机化合物结构上的主要特点——同分异构现象..... 2	3.1 烯烃的构造异构和命名.....41
1.2.2 有机化合物性质上的特点..... 2	3.2 烯烃的结构.....42
1.3 有机化合物中的共价键..... 3	3.2.1 乙烯的结构.....42
1.4 有机化合物中共价键的性质..... 6	3.2.2 顺反异构现象.....44
1.5 共价键的断裂——均裂与异裂..... 7	3.3 <i>E-Z</i> 标记法——次序规则.....45
1.6 有机化学中的酸碱概念..... 8	3.4 烯烃的来源和制法.....46
1.6.1 布伦斯特酸碱定义和路易斯酸碱定义..... 8	3.4.1 烯烃的工业来源和制法.....46
1.6.2 酸碱的强弱与酸碱反应.....10	3.4.2 烯烃的实验室制法.....47
1.7 有机化合物的分类.....11	3.5 烯烃的物理性质.....47
1.7.1 按碳链分类.....11	3.6 烯烃的化学性质.....48
1.7.2 按官能团分类.....12	3.6.1 催化加氢.....49
1.8 有机化学的发展及学习有机化学的重要性.....13	3.6.2 亲电加成反应.....50
第二章 烷烃 15	3.6.3 自由基加成——过氧化物效应.....56
2.1 烷烃的通式、同系列和构造异构.....15	3.6.4 硼氢化反应.....58
2.2 烷烃的命名.....19	3.6.5 氧化反应.....59
2.3 烷烃的结构.....21	3.6.6 臭氧化反应.....60
2.3.1 甲烷的结构和 sp^3 杂化轨道.....21	3.6.7 聚合反应.....60
2.3.2 其他烷烃的结构.....22	3.6.8 α 氢原子的反应.....62
2.4 烷烃的构象.....23	3.7 重要的烯烃——乙烯、丙烯和丁烯.....63
2.4.1 乙烷的构象.....23	习题.....63
2.4.2 丁烷的构象.....25	第四章 炔烃 二烯烃 红外光谱 65
2.5 烷烃的物理性质.....26	(一) 炔 烃..... 65
2.6 烷烃的化学性质.....29	4.1 炔烃的异构和命名.....65
2.6.1 氧化反应.....29	4.2 炔烃的结构.....65
2.6.2 异构化反应.....29	4.3 炔烃的物理性质.....67
2.6.3 裂化反应.....29	4.4 炔烃的化学性质.....67
2.6.4 取代反应.....30	4.4.1 叁键碳上氢原子的活泼性(弱酸性).....67
2.7 甲烷氯代反应历程.....32	4.4.2 加成反应.....68
2.8 甲烷氯代反应过程中的能量变化——反应热、活化能和过渡态.....34	4.4.3 氧化反应.....72
2.9 一般烷烃的卤代反应历程.....37	4.4.4 聚合反应.....73
	4.5 重要的炔烃——乙炔.....73
	(二) 二 烯 烃..... 75
	4.6 共轭二烯烃的结构和共轭效应.....75

4.7 超共轭效应.....	78	6.6.1 定位规律.....	133
4.8 共轭二烯烃的性质.....	80	6.6.2 定位规律的解释.....	135
4.8.1 1,2-加成和1,4-加成.....	80	6.6.3 苯的二元取代产物的定位规律.....	139
4.8.2 双烯合成——狄尔斯-阿尔德反应.....	83	习题.....	140
4.8.3 聚合反应.....	84	第七章 多环芳烃和非苯芳烃	143
4.9 天然橡胶和合成橡胶.....	85	7.1 联苯及其衍生物.....	143
(三) 红外光谱.....	86	7.2 稠环芳烃.....	144
4.10 电磁波谱的概念.....	87	7.2.1 萘及其衍生物.....	144
4.11 红外光谱.....	88	7.2.2 蒽及其衍生物.....	150
4.11.1 分子振动、分子结构与红外光谱.....	88	7.2.3 菲.....	152
4.11.2 脂肪族烃的红外光谱.....	91	7.2.4 其他稠环芳烃.....	152
习题.....	94	7.3 非苯芳烃.....	153
第五章 脂环烃	96	习题.....	157
5.1 脂环烃的定义和命名.....	96	第八章 立体化学	159
5.2 脂环烃的性质.....	98	8.1 手性和对映体.....	159
5.2.1 环烷烃的反应.....	99	8.2 旋光性和比旋光度.....	161
5.2.2 环烯烃和环二烯烃的反应.....	100	8.2.1 旋光性.....	161
5.3 环烷烃的环张力和稳定性.....	101	8.2.2 比旋光度.....	162
5.4 环烷烃的结构.....	102	8.3 含有一个手性碳原子的化合物的对映异构.....	163
5.4.1 环丙烷的结构.....	102	8.4 构型的表示法、构型的确定和构型的标记.....	164
5.4.2 环丁烷的结构.....	102	8.4.1 构型的表示法.....	164
5.4.3 环戊烷的结构.....	103	8.4.2 构型的确定.....	165
5.4.4 环己烷的结构.....	103	8.4.3 构型的标记.....	166
5.4.5 十氢化萘的结构.....	106	8.5 含有多个手性碳原子化合物的立体异构.....	169
5.5 醇类和醚族化合物.....	106	8.6 外消旋体的拆分.....	172
5.5.1 醇类.....	106	8.7 手性合成(不对称合成).....	173
5.5.2 醚族化合物.....	107	8.8 环状化合物的立体异构.....	174
习题.....	109	8.9 不含手性碳原子化合物的对映异构.....	175
第六章 单环芳烃	112	8.10 含有其他手性原子化合物的对映异构.....	176
6.1 苯的结构.....	112	习题.....	176
6.1.1 凯库勒结构式.....	112	第九章 卤代烃	179
6.1.2 苯分子结构的近代概念.....	114	9.1 卤代烷.....	179
6.2 单环芳烃的构造异构和命名.....	119	9.1.1 卤代烷的命名.....	179
6.3 单环芳烃的来源和制法.....	120	9.1.2 卤烷的制法.....	180
6.3.1 煤的干馏.....	120	9.1.3 卤烷的物理性质.....	181
6.3.2 石油的芳构化.....	121	9.1.4 卤烷的化学性质.....	183
6.4 单环芳烃的物理性质.....	121	9.2 卤代烯烃.....	196
6.5 单环芳烃的化学性质.....	124	9.2.1 卤代烯烃的分类和命名.....	198
6.5.1 取代反应.....	124	9.2.2 双键位置对卤原子活泼性的影响.....	198
6.5.2 加成反应.....	132	9.3 卤代芳烃.....	203
6.5.3 芳烃侧链反应.....	132		
6.6 苯环上亲电取代反应的定位规律.....	133		

9.3.1 氯苯	203
9.3.2 苯氯甲烷	204
9.4 多卤代烃	206
9.4.1 三氯甲烷	206
9.4.2 四氯化碳	206
9.4.3 多氟代烃	207
习题	208
第十章 醇和醚	213
(一) 醇	213
10.1 醇的结构、分类、异构和命名	213
10.1.1 醇的结构	213
10.1.2 醇的分类	214
10.1.3 醇的异构和命名	214
10.2 醇的制法	216
10.2.1 烯烃水合	216
10.2.2 硼氢化-氧化反应	216
10.2.3 从醛、酮、羧酸及其酯还原	218
10.2.4 从格利雅试剂制备	219
10.2.5 从卤烃水解	220
10.3 醇的物理性质	221
10.4 醇的化学性质	223
10.4.1 与活泼金属的反应	224
10.4.2 卤烃的生成	224
10.4.3 与无机酸的反应	226
10.4.4 脱水反应	227
10.4.5 氧化和脱氢	228
10.5 重要的醇	229
10.5.1 甲醇	229
10.5.2 乙醇	230
10.5.3 乙二醇	230
10.5.4 丙三醇	232
10.5.5 苯甲醇	232
10.6 硫醇	233
10.6.1 硫醇的制法	233
10.6.2 硫醇的性质	233
(二) 醚	234
10.7 醚的构造、分类和命名	234
10.8 醚的制法	236
10.8.1 从醇去水	236
10.8.2 从卤烷与醇金属作用(威廉森合成法)	236
10.9 醚的性质	237
10.9.1 醚的物理性质	237
10.9.2 醚的化学性质	238

10.10 乙醚	239
10.11 环醚	240
10.11.1 环氧乙烷	240
10.11.2 1,4-二氧六环	241
10.12 冠醚	241
10.13 硫醚	243
习题	244
第十一章 酚和醌	248
(一) 酚	248
11.1 酚的构造、分类和命名	248
11.2 酚的制法	249
11.2.1 从异丙苯制备	249
11.2.2 从芳卤衍生物制备	250
11.2.3 从芳磺酸制备	251
11.3 酚的物理性质	251
11.4 酚的化学性质	254
11.4.1 酚羟基的反应	254
11.4.2 芳环上的亲电取代反应	256
11.4.3 与三氯化铁的显色反应	260
11.5 重要的酚	261
11.5.1 苯酚	261
11.5.2 甲苯酚	261
11.5.3 对苯二酚	262
11.5.4 萘酚	262
11.6 环氧树脂	262
11.7 离子交换树脂	264
(二) 醌	265
11.8 苯醌	265
11.9 萘醌	267
11.10 蒽醌	268
习题	269
第十二章 醛和酮 核磁共振谱	272
12.1 醛、酮的结构和命名	272
12.2 醛、酮的制法	274
12.2.1 醇的氧化和脱氢	274
12.2.2 炔烃水合	275
12.2.3 同碳二卤化物水解	275
12.2.4 傅列德尔-克拉夫茨酰基化反应	276
12.2.5 芳烃侧链的氧化	277
12.2.6 羧基合成	277
12.3 醛、酮的物理性质	277
12.4 醛、酮的化学性质	279

12.4.1 加成反应	279	13.10 酰基碳上的亲核取代(加成-消除) 反应	330
12.4.2 α 氢原子的活泼性	285	13.10.1 羧酸衍生物的水解	332
12.4.3 氧化和还原	289	13.10.2 羧酸衍生物的醇解	332
12.5 重要的醛和酮	292	13.10.3 羧酸衍生物的氨解	333
12.5.1 甲醛	292	13.10.4 羧酸衍生物与格利雅试剂的反应	333
12.5.2 乙醛	293	13.11 各类羧酸衍生物及其重要代表物	334
12.5.3 丙酮	294	13.11.1 酰氯	334
12.6 核磁共振谱	294	13.11.2 酸酐	335
习题	299	13.11.3 酯	336
第十三章 羧酸及其衍生物	303	13.11.4 酰胺、酰亚胺、内酰胺	338
(一) 羧酸	303	13.11.5 蜡和油脂	340
13.1 羧酸的结构、分类和命名	303	13.12 碳酸衍生物	342
13.1.1 羧酸的结构	303	13.12.1 碳酸氯	342
13.1.2 羧酸的分类和命名	303	13.12.2 碳酸胺	343
13.2 羧酸的制法	306	13.12.3 硫脲	345
13.2.1 从伯醇或醛制备	306	13.12.4 胍	345
13.2.2 从烃氧化	306	习题	345
13.2.3 由水解制备	308	第十四章 β-二羰基化合物	350
13.2.4 从格利雅试剂制备	308	14.1 β -二羰基化合物的酸性和烯醇负离子的 稳定性	350
13.3 羧酸的物理性质	309	14.2 β -二羰基化合物碳负离子的反应	351
13.4 羧酸的化学性质	311	14.3 丙二酸酯在有机合成上的应用	351
13.4.1 酸性和成盐	311	14.4 克莱森(酯)缩合反应——乙酰乙酸乙酯 的合成	352
13.4.2 卤代酸的酸性、诱导效应	313	14.5 乙酰乙酸乙酯在有机合成上的应用	354
13.4.3 羧酸衍生物的生成	315	14.6 碳负离子和 α, β -不饱和羰基化合物的 共轭加成——迈克尔反应	356
13.4.4 还原为醇的反应	315	习题	357
13.4.5 脱羧反应	316	第十五章 硝基化合物和胺	360
13.5 重要的一元羧酸	317	(一) 硝基化合物	360
13.5.1 甲酸	317	15.1 硝基化合物的分类、结构和命名	360
13.5.2 乙酸	317	15.2 硝基化合物的制法	361
13.5.3 丙烯酸	318	15.3 硝基化合物的物理性质	361
13.6 二元羧酸	318	15.4 硝基化合物的化学性质	363
13.6.1 乙二酸	319	15.4.1 与碱作用	363
13.6.2 己二酸	319	15.4.2 还原	363
13.6.3 苯二甲酸	319	15.4.3 苯环上的取代反应	365
13.7 羟基酸	321	15.4.4 硝基对邻、对位上取代基的影响	365
13.7.1 羟基酸的分类和命名	321	(二) 胺	367
13.7.2 羟基酸的制法	321	15.5 胺的分类、命名和结构	367
13.7.3 羟基酸的物理性质	323	15.6 胺的制法	369
13.7.4 羟基酸的化学性质	323		
13.7.5 重要的羟基酸	325		
(二) 羧酸衍生物	326		
13.8 羧酸衍生物的结构和命名	326		
13.9 羧酸衍生物的物理性质	327		

15.6.1	从硝基化合物还原	369
15.6.2	从氮的烷基化	370
15.6.3	从腈和酰胺还原	371
15.6.4	从醛酮的还原胺化	371
15.6.5	从霍夫曼酰胺降级反应	372
15.6.6	从盖布瑞尔合成法	372
15.7	胺的物理性质	373
15.8	胺的化学性质	375
15.8.1	碱性	375
15.8.2	烷基化	377
15.8.3	酰基化	377
15.8.4	磺酰化	378
15.8.5	与亚硝酸的反应	378
15.8.6	氧化	379
15.8.7	芳环上的取代反应	380
15.8.8	伯胺的异腈反应	381
15.9	季铵盐和季铵碱	381
(三)	腈和异腈	383
15.10	腈	383
15.10.1	腈的制法	384
15.10.2	腈的性质	384
15.11	丙烯腈	385
15.12	异腈	385
15.12.1	异腈的制法	385
15.12.2	异腈的性质	385
15.13	异氰酸酯	386
习题		387
第十六章	重氮化合物和偶氮化合物	391
16.1	重氮化反应	391
16.2	重氮盐的性质及其在合成上的应用	392
16.2.1	放出氮的反应	393
16.2.2	保留氮的反应	396
16.3	偶氮化合物和偶氮染料	399
16.4	重氮甲烷和碳烯	399
16.4.1	重氮甲烷	399
16.4.2	碳烯	401
16.5	叠氮化合物和氮烯	404
16.5.1	叠氮化合物	404
16.5.2	氮烯	405
习题		405
第十七章	杂环化合物	409
17.1	杂环化合物的分类和命名	409
17.2	杂环化合物的结构与芳香性	412

17.3	五元杂环化合物	415
17.3.1	呋喃	415
17.3.2	糠醛	416
17.3.3	噻吩	417
17.3.4	吡咯	418
17.3.5	吡啶	420
17.3.6	靛蓝	421
17.3.7	噻唑、吡唑及其衍生物	422
17.4	六元杂环化合物	423
17.4.1	吡啶	423
17.4.2	喹啉和异喹啉	426
17.5	嘧啶、嘌呤及其衍生物	428
习题		429
第十八章	碳水化合物	431
18.1	概论	431
18.2	单糖的结构	431
18.2.1	单糖的开链结构	432
18.2.2	单糖的构型	433
18.2.3	单糖的环状结构,变旋光现象和糖苷	434
18.2.4	吡喃糖的构象	438
18.3	单糖的反应	439
18.3.1	氧化反应	439
18.3.2	还原反应	440
18.3.3	与苯肼反应	441
18.3.4	生成醚和酯	442
18.3.5	碳链的增长和缩短	443
18.4	二糖	444
18.4.1	蔗糖	444
18.4.2	麦芽糖	445
18.4.3	纤维二糖	445
18.5	多糖	446
18.5.1	淀粉	446
18.5.2	纤维素	447
18.5.3	肝糖	448
习题		449
第十九章	氨基酸 蛋白质 核酸	450
19.1	氨基酸	450
19.1.1	氨基酸的结构、分类和命名	450
19.1.2	氨基酸的性质	452
19.1.3	氨基酸的制备	454
19.2	多肽	454
19.2.1	多肽结构的测定	455
19.2.2	多肽的合成	456

19.3 蛋白质.....	458	选读材料 I 有机合成	487
19.3.1 蛋白质的分类和功能.....	458	I.1 合成步骤设计.....	487
19.3.2 蛋白质的性质.....	459	I.1.1 基本碳骨架的构成.....	488
19.3.3 蛋白质的结构.....	459	I.1.2 在碳骨架合适的位置上引入所需的官能团.....	490
19.4 核酸.....	462	I.1.3 利用反应的选择性、保护基与导向基.....	491
19.4.1 核苷酸和核苷.....	462	I.1.4 立体化学控制.....	494
19.4.2 核酸的结构.....	464	I.2 多步合成举例.....	495
19.4.3 核酸的功能.....	466	选读材料 II 周环反应	499
习题.....	466	II.1 周环反应的特点和分子轨道对称守恒原理.....	499
第二十章 元素有机化合物	468	II.1.1 前沿轨道理论.....	500
20.1 涵义和分类.....	468	II.1.2 顺旋、对旋、对称允许和对称禁阻.....	501
20.2 有机锂化合物.....	468	II.2 电环化反应.....	502
20.2.1 制法.....	468	II.3 环加成反应.....	504
20.2.2 性质.....	469	II.4 σ 键迁移反应.....	506
20.3 有机铝化合物.....	471	选读材料 III 质谱	510
20.3.1 烷基铝的制法.....	471	III.1 质谱和质谱仪.....	510
20.3.2 烷基铝的性质.....	472	III.2 分子离子峰、基础峰、天然丰度、同位素离子峰.....	511
20.4 有机硅化合物.....	473	III.3 分子离子的碎裂.....	512
20.4.1 硅烷、卤硅烷和羟基硅烷.....	473	III.4 质谱的应用.....	514
20.4.2 羟基氯硅烷、硅醇、烷基正硅酸酯.....	474	选读材料 IV 紫外光谱	516
20.4.3 有机硅高聚物.....	475	IV.1 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁 1,3-丁二烯的紫外光谱.....	516
20.5 有机磷化合物.....	477	IV.2 其他不饱和烃和共轭多烯烃的紫外光谱.....	518
20.5.1 制法和性质.....	477	IV.3 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁.....	519
20.5.2 叶立德.....	478	IV.4 芳香族化合物的紫外光谱.....	520
20.5.3 魏悌希反应.....	479	中英名称对照	522
20.5.4 叶立德的酰化反应及羟化反应.....	481	索引	530
20.5.5 有机磷杀虫剂.....	482		
20.6 有机铁化合物——二茂铁.....	483		
20.6.1 二茂铁的制法.....	484		
20.6.2 二茂铁的结构和性质.....	484		
习题.....	485		

第一章 有机化合物的结构和性质

1.1 有机化合物和有机化学

有机化学是化学的一个分支,它是研究有机化合物的化学。有机化合物的主要特征是它们都含有碳原子,即都是碳化合物,因此有机化学就是研究碳化合物的化学。

作为一门单独学科,有机化学奠基于18世纪中叶,但直至19世纪初,许多化学家还对有机化学和有机化合物的涵义有不正确的理解,即认为有机化合物只能在有生命的生物体中制造得到。生物是具有生命力的,因此生命力的存在是制造或合成有机物质的必要条件(生命力学说)。1828年,魏勒(F. Wöhler)首先发现:可以由公认为无机物的氰酸铵(NH_4OCN)在实验室中制得原来只能从人体排泄物尿中取得的有机化合物尿素(NH_2CONH_2)。以后,许多化学家也在实验室用简单的无机物质为原料,成功地合成了许多其他有机化合物。实践是检验真理的唯一标准。在大量的科学事实面前,化学家摒弃了不科学的生命力学说的束缚,加强了有机化合物的人工合成实践,促进了这门学科的发展。19世纪下半叶,有机合成研究工作取得了迅猛的发展,在此基础上,于20世纪初开始建立了以煤焦油为原料,生产合成染料、药物和炸药为主的有机化学工业。20世纪40年代开始的基本有机合成的研究又迅速地发展了以石油为主要原料的有机化学工业,这些有机化学工业,特别是以生产合成纤维、合成橡胶、合成树脂和塑料为主的有机合成材料工业,促进了现代工业和科学技术的迅速发展。

今天,我们已清楚地知道,有机化合物的主要特征是它们都含有碳原子,即都是碳的化合物。从历史上遗留下来的“有机化学”和“有机化合物”这些名词,现在虽仍采用着,可是它的涵义已发生了变化。有机化合物就是碳化合物。有机化学就是碳化合物的化学。

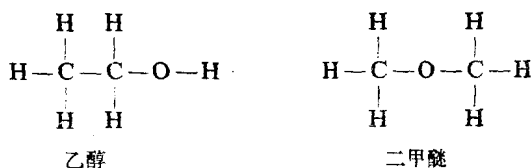
绝大多数的有机化合物也都含有氢。从结构上看,所有的有机化合物都可以看作是碳氢化合物以及从碳氢化合物衍生而得的化合物,因此,有机化学也就是碳氢化合物及其衍生物的化学。这个提法,体现了所有有机化合物在结构上的相互联系,因此成为有机化学的又一定义。

1.2 有机化合物的特点

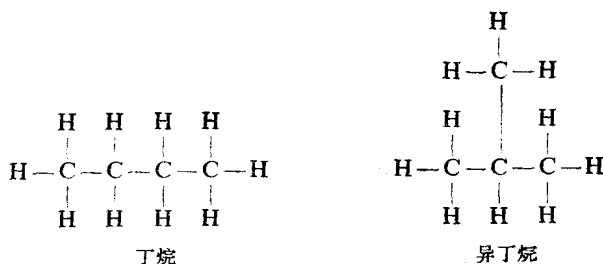
组成有机化合物的元素并不多,绝大多数有机化合物只是由碳、氢、氧、氮、卤素、硫、磷等少数元素组成,而且一个有机化合物分子中只含其中少数元素。但是,有机化合物的数量却非常庞大,已知由合成或分离方法获得,并已确定其结构和性质的有机化合物估计在400万种以上,远远超过无机化合物的总和(所有非碳元素的化合物估计只有几十万种)。且每年又有数以千计的新的有机化合物出现。除了数量特别多之外,有机化合物在结构和性能方面又有与一般无机化合物不同的特点,所以完全有必要把有机化学作为单独一门学科来研究。

1.2.1 有机化合物结构上的主要特点——同分异构现象

有机化合物的数量如此之多首先是因为碳原子相互结合的能力很强。碳原子可以互相结合成不同碳原子数目构成的碳链或碳环。一个有机化合物的分子中碳原子的数量少则仅一、二个，多则可达几千、几万甚至几十万个(有机高分子化合物)。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不同化合物，称为同分异构体，这种现象叫做同分异构现象。同分异构现象在有机化合物中普遍存在。例如分子式 C_2H_6O 就可代表乙醇和二甲醚两种不同结构因而性质也不同的化合物，它们互为同分异构体。



又如 C_4H_{10} 代表丁烷和异丁烷两种不同结构的同分异构体。



显然，一个碳化合物含有的碳原子数和原子种类愈多，分子中原子间的可能排列方式也愈多，它的同分异构体也愈多。例如，分子式为 $C_{10}H_{22}$ 的同分异构体数可达 75 个。从这些例子可以看出同分异构现象的存在是有机化合物所以众多的主要原因，而同分异构现象在无机化学中是并不普遍多见的。上例讨论的丁烷和异丁烷的异构现象，只是分子中各原子间相互结合的顺序不同而引起的，这只是构造(constitution)不同而致的异构现象，又叫做构造异构现象(constitutional isomerism)。除此之外，有机化合物还可由于构型(configuration)和构象(conformation)不同而造成异构现象(参见 3.2.2 和 2.4)。

在有机化学中，化合物的结构(structure)是指分子中原子间的排列次序、原子相互间的立体位置、化学键的结合状态以及分子中电子的分布状态等各项内容在内的总称。这些都将在以后陆续讨论。

1.2.2 有机化合物性质上的特点

与无机化合物，特别是与无机盐类相比较，有机化合物一般有如下的特点：

- (1) 大多数有机化合物都可以燃烧，有些有机化合物如汽油等很容易燃烧。
- (2) 一般有机化合物的热稳定性较差，易受热分解，许多有机化合物在 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 时即逐渐分解。
- (3) 许多有机化合物在常温下是气体、液体。常温下为固体的有机化合物，它们的熔点一般

也很低,超过 300°C 的有机化合物很少,这是因为有机化合物晶体一般是由较弱的分子间引力维持所致。

(4) 一般有机化合物的极性较弱或是完全没有极性,而水是极性很强、介电常数很大的液体,因此一般有机化合物难溶或不溶于水。但一些极性较强的有机化合物,如低级醇、羧酸、磺酸等也易溶于水。不溶于水的有机化合物往往可溶于某些有机溶剂,如苯、乙醚、丙酮、石油醚等。

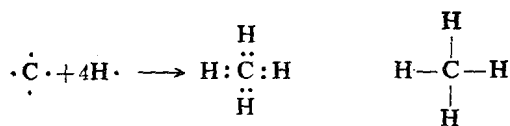
(5) 有机化合物的化学反应,多数不是离子反应,而是分子间的反应。除了某些反应(多数为放热的自由基型反应)的反应速度极快外,大多数有机反应需要一定时间才能完成反应。为了加速反应,往往需要以加热、加催化剂或光照等手段来增加分子动能、降低活化能或改变反应历程来缩短反应时间。

(6) 有机反应往往不是单一的反应,反应物之间同时并进若干不同的反应,可以得到几种产物。一般把在某一特定反应条件下主要进行的一个反应叫做主反应,其他的反应叫做副反应。选择最有利的反应条件以减少副反应来提高主要产品的数量(得率)也是有机化学家的一项重要任务。

1.3 有机化合物中的共价键

有机化合物的性质取决于有机化合物的结构。要说明碳化合物的结构,必须首先讨论碳化合物中普遍存在的共价键。

碳原子处在周期表中第 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。当碳原子和其他元素形成化合物时,它不易获得或失去价电子^①,而总是和其他元素各提供一个电子而形成两个原子共有的电子对,即形成把两个原子结合在一起的化学键,叫做共价键。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。



由一对共用电子的点来表示一个共价键的结构式,叫做路易斯结构式。如果这一对电子的点改用一根短划来代表一个共价键,这样的结构式就叫做凯库勒结构式。共价键的数量代表了这个原子在这个分子中的化合价。

按照量子化学中价键理论的观点,共价键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。共价键的形成使体系的能量降低,形成稳定的结合。一个未成对电子既经配对成键,就不能再与其他未成对电子偶合,所以共价键有饱和性。原子的未成对电子数,一般就是它的化合价数或价键数。两个电子的配合成对也就是两个电子的原子轨道的重叠(或称交盖)。因此也可以简单地理解为重叠部分越大,形成的共价键就越牢固。

^① 碳原子失去一价电子所需的电离能为 61.90 kJ,获得一价电子所释出的电子亲和能为 -6.66 kJ。与同一周期各元素原子相比较,这些数据都处于中间位置。

按照分子轨道理论,当原子组成分子时,形成共价键的电子即运动于整个分子区域。分子中价电子的运动状态,即分子轨道,可以用波函数 ψ 来描述。分子轨道由原子轨道通过线性组合形成。形成的分子轨道数与参与组成的原子轨道数相等。例如,两个原子轨道可以线性组合成两个分子轨道,其中一个分子轨道是由符号相同(也即波相相同)的两个原子轨道的波函数相加而形成;另一个分子轨道则是由符号不同(也即波相不同)的两个原子轨道的波函数相减而形成。

$$\psi_1 = \phi_1 + \phi_2$$

$$\psi_2 = \phi_1 - \phi_2$$

前式表示在分子轨道 ψ_1 中两个原子核之间的波函数增大,电子云密度也增大,这种分子轨道的能量较原来两个原子轨道的能量低,所以叫做成键轨道。后式表示在分子轨道 ψ_2 中两个原子核之间波函数减少,电子云密度也减少,这种分子轨道的能量比原来两个原子轨道的能量反而增加,所以叫做反键轨道。

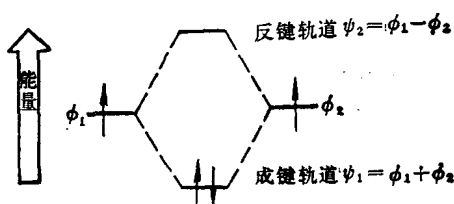
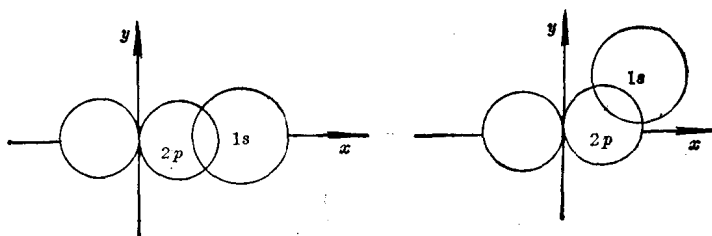


图 1-1 两个氢原子轨道组成两个氢分子轨道

每一个分子轨道只能容纳两个自旋相反的电子。电子总是首先进入能量低的分子轨道,当此轨道已占满后,电子再进入能量较高的轨道。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。

在两个氢原子组成氢分子的反应中,有 435 kJ/mol 能量释出,此能量即为 H—H 键的键能。

某些电子的原子轨道,例如 p 原子轨道,具有方向性。因为原子轨道只有在一定方向,即在电子云密度最大的方向才能得到最大的重叠而成键,所以共价键也有方向性。例如, $1s$ 原子轨道和 $2p_x$ 原子轨道的结合,只有在 x 轴方向处,即 $2p_x$ 原子轨道中电子云密度最大的方向处,与 s 原子轨道重叠最大,这样才可形成成键的分子轨道,也就是可以结合成稳定的共价键。



(a) x 轴方向结合成键 (b) 非 x 轴方向重叠较小不能成键

图 1-2 共价键的方向性

可以用最简单的碳氢化合物甲烷 (CH_4) 为例来说明碳原子形成的碳氢共价键的结构。碳原子在基态的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ 。其外层有四个电子,其中两个电子位在 $2s$ 轨道,且已成对,另两个电子则分别处于不同的 p 轨道中 ($2p_x$ 和 $2p_y$), 如图 1-3 所示。

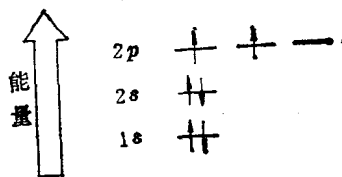


图 1-3 碳原子基态的电子构型

既然碳原子有两个未成对的外层电子,为什么不是与两个氢原子结合成 CH_2 ,而却与四个氢原子结合成 CH_4 呢?这是因为碳原子在与氢原子成键前,它的已成对的 $2s$ 电子中,有一个 s 电子容易被激发至能量较高的 $2p_z$ 空轨道中(只需要 402 kJ/mol 的能量)。这个激发态的电子构型可以表示为 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1$ 。按照鲍林(L. Pauling)提出的杂化理论,原子轨道在成键时可进行杂化而组成能量相近的“杂化轨道”。这种杂化轨道的成键能力更强,即使部分能量需补偿激发的需要,仍然可以使体系释出能量而趋于稳定。因此这里的一个 $2s$ 轨道与三个 $2p$ 轨道($2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$)通过杂化而形成四个杂化轨道(见图 1-4)。

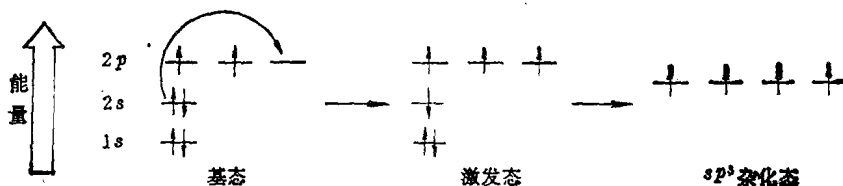
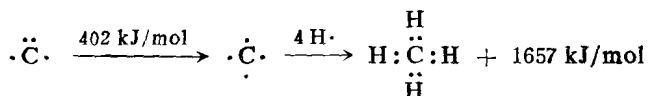


图 1-4 碳原子 $2s$ 电子的激发和 sp^3 杂化

这里形成的新的杂化轨道叫做 sp^3 杂化轨道,它们可以分别和氢原子的 s 原子轨道形成共价键,即四个 sp^3-s 型的 $\text{C}-\text{H}$ 键。在形成一个 $\text{C}-\text{H}$ 键时,释放出 414 kJ/mol 能量。在激发、杂化和成键的全部过程中,除去补偿激发所需的 402 kJ/mol 能量,形成 CH_4 时仍可有约 1255 kJ/mol 的能量释出。这个体系显然要比只形成两个共价键的 CH_2 稳定得多。



这四个 sp^3 杂化轨道的能量是相等的,每一轨道相等于 $\frac{1}{4}s$ 成分和 $\frac{3}{4}p$ 成分。从 sp^3 原子轨道的图形中可以看出大部分电子云偏向在一个方向,如图 1-5 所示。

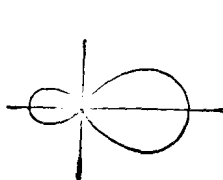


图 1-5 sp^3 杂化轨道的图形

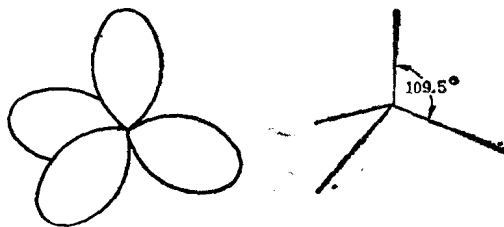


图 1-6 碳原子的四个 sp^3 杂化轨道

碳原子的四个 sp^3 杂化轨道在空间的排列方式是:以碳原子核为中心,四个杂化轨道则对称地分布在其周围,即它们的对称轴分别指向正四面体的四个顶点。因此,这四个杂化轨道都有一定的方向性。杂化轨道之间都保持 109.5° 的角度,所以 sp^3 杂化碳原子具有正四面体模型。图 1-6 示出甲烷碳原子的四个 sp^3 杂化轨道在空间的排布。

1.4 有机化合物中共价键的性质

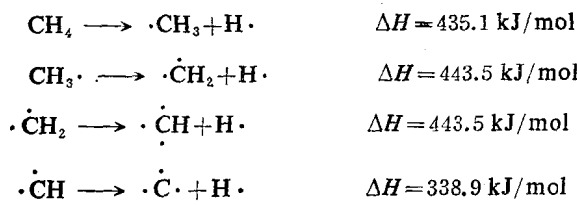
(1) 键长 共价键的形成,使两个原子有了稳定的结合。形成共价键的两个原子的原子核之间,保持一定的距离,这个距离称为键长(键距)。不同的共价键具有不同的键长。表 1-1 示出一些共价键键长的数据,但应注意,即使是同一类型的共价键,在不同化合物的分子中它的键长也可能稍有不同。因为由共价键所连接的两个原子在分子中不是孤立的,它们受到整个分子的相互影响。

表 1-1 常见共价键的平均键长

键 型	键长/nm	键 型	键长/nm
C—C	0.154	C—F	0.142
C—H	0.110	C—Cl	0.178
C—N	0.147	C—Br	0.191
C—O	0.143	C—I	0.213
N—H	0.103	O—H	0.097

(2) 键角 共价键有方向性,因此任何一个两价以上的原子,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。例如,甲烷分子中四个 C—H 共价键之间的键角都是 109.5° 。

(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,共价键断裂时则必须从外界吸收能量。气态时原子 A 和原子 B 结合成 A—B 分子(气态)所放出的能量,也就是 A—B 分子(气态)离解为 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。一个共价键离解所需的能量也叫做离解能。但应注意,对多原子分子来说,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。例如甲烷分子中,离解第一个 C—H 键的离解能($\text{CH}_3\text{—H}$)为 435.1 kJ/mol ,而第二、三、四个 C—H 键的离解能依次为 443.5 , 443.5 和 338.9 kJ/mol 。



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。例如,一般把 C—H 的键能定为 $(435.1 + 443.5 + 443.5 + 338.9)/4 = 415.2 \text{ kJ/mol}$ 。价键的结合强度一般可以由键能数据表示,表 1-2 列出一些常见共价键键能的数据。

(4) 键的极性和元素的电负性——分子的偶极矩 对于两个相同原子形成的共价键来说(例如 H—H , Cl—Cl),可以认为成键电子云是对称分布于两个原子之间的,这样的共价键没有极性。但当两个不同的原子结合成共价键时,由于这两个原子对于价电子的引力不完全一样,这就使分子的一端带电荷多些,而另一端带电荷少些。我们就认为一个原子带一部分负电,而另一