

高等学校教学用书

有机化学

王锡臣 主编



北京科学技术出版社

高等学校教学用书

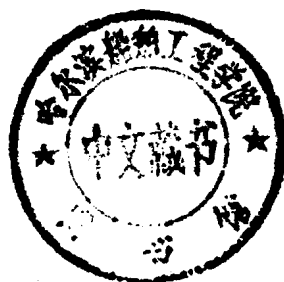
354579

062

W420

有机化学

王锡臣 主编



北京科学技术出版社

(京)新登字207号

高等学校教学用书

有 机 化 学

王锡臣 主编

北京科学技术出版社

(北京西直门南大街16号)

邮政编码 100035

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

一二〇一工厂印刷

787×1092毫米 16开本 22.75印张 568千字

1991年12月第一版 1991年12月第一次印刷

印数1—7200册

ISBN7-5304-0944-1/G·027 定价: 9.30元

0160/3

内 容 简 介

本书是根据1987年国家教育委员会制定的“高等工业学校有机化学课程教学基本要求”编写的,可用作普通高等学校化工、医药、农林和其他有关专业70—90学时的有机化学教材,也可供高等职业学校教学使用。每章均附有习题,书末附有习题参考答案。

为扩大学生的知识面和教材的适用面,便于因材施教和教学参考,书中有一部分内容超出“基本要求”的范围,均用“*”表示,可根据实际需要选用。



序

化学是一门实验科学，而有机化学又与工农业有着密切的联系，具有极大的实用性。不同类型和层次的高等院校教学需要配备相应的有机化学教材，本书就是为了满足工科、医学、农林等院校需要而集体编著的少学时有机化学教材。它很好地体现了把有机化学的理论、实验和应用三者相互结合成一个具有可读性的整体，在这方面是相当成功的。

首先，本书在第2—5章中系统全面地介绍了四种典型的烃类。将脂肪族和芳香族有机化合物，分成先后两个独立的单元加以处理的传统做法，在很大程度上已经被废弃了，其原因在于：过去依赖实验事实来了解有机化学的时代，在30—40年代已经由反应机制系统化的理论体系取而代之。换句话说，有机结构已不只限于单纯地描绘化合物的构造，而是还包含着丰富生动的反应行为的内容。

反应机制涉及有机物的电子结构、立体化学和反应动力学。电子结构的主体是分子轨道理论，它描述了不同键型中价电子和价电子的相互作用，尤其是对不饱和性和芳香性的阐述极能引人入胜。立体化学在50年代有一个飞跃，即构像分析的建立。它以简明的规律规定了活动的有机分子在空间里的实在排布状态，这是对了解反应机制和反应过程所必要的先决条件。反应机制的阐明离不开化学动力学在有机反应中的应用。动力学处理属于物理有机化学范围，在基础有机化学中还不能全面涉及，但接受从而导出的反应机制却不会有困难，因为所有的反应都可以归纳为单个和成对价电子的转移。这就是说，电子结构、立体化学和反应机制三个方面的相互依托构成了近代有机化学的理论框架。本书的前五章包含了所有上述基本内容，整个处理要而不繁，为学习提供了必要的基础。

应当指出，有机化学的实用性在于有机合成。所谓有机合成是通过有机反应，把一个化合物转化成另一化合物；多次反应的组合，成功地实现了从有机基本物料，如石油、煤、动植物产物，合成了难以数计、具有经济和生计价值的有机产物，如药物、农药、香料、表面活性剂、合成橡胶、合成纤维、塑料、燃料、染料、摄影材料等，组成了今天庞大的有机化学工业体系。可以说，有机合成既是有机化学的主体，又是它的目的。

第6—11章讲述了作为有机合成基础的碳碳键形成和官能团转化多种反应，是本书的重点部分，写得很简明扼要，包括了反应形式、反应机制和典型实例。因此读者将不难掌握这些看来是错综复杂的反应及其应用。此外，应当指出，有机实验教学主要是同这个部分配合的，学习的重点是要同试验的内容结合。对于有机反应，除了从理论上掌握它们的形式和机制外，还要注意了解它们所用的溶剂、反应的温度、附加的试剂、水对于反应的影响，分离纯化的方法，以及操作的技巧等实践的内容。

最后的六章从对映异构开始和以红外光谱和核磁共振谱的应用收尾，其间论述了几类重要的天然产物和合成高分子化合物。它们对一般人并不陌生，但对取得了前十一章有机化学基础知识的学者来讲，观感就很不相同了，而是具备了深入的理解。在安排上，对映异构之后紧接着的糖类和氨基酸、蛋白质是先后紧密结合的，而后两章的表面活性剂和合成高分子则又同石油工业有密切的联系，它们是两个基本有机合成的范例。

总的看来，本书以不长的篇幅写成了一本适合普通高等院校70—90学时教学用的有机化学教材，并具有自己的特色。对于初学者和学时有限的课程来说，一本精简扼要的教材不仅是实际的要求，而且比一本页数过多的教材更容易取得良好的学习效果。目前这一层次的有机化学教材在国内还很欠缺，本书的出版是适时的。我很愿意推荐本书，对它的布局和内容提供几点个人看法，如有不当，尚祈指正。

张 滂

1991年2月于北京大学

编 者 的 话

在现有的有机化学教材中，这一层次的教材为数甚少。近几年来随着高等教育事业的迅速发展，这种少学时的教材需求量不断增加，为了教学上的需要，我们编写了这本有机化学。

本书由北京大学张滂教授主审，并写了序，为此表示最衷心感谢。

本书由北京轻工业学院王锡臣主编，参加本书编写工作的有：天津轻工业学院张佩玲，无锡轻工业学院戴维真，郑州轻工业学院侯守君、李淑勉，广西大学蒙耀英、戴小凯，山西医学院田昌荣，贵州工学院张永霞，莱阳农学院杨爱萍、刘成玲。

在本书的筹划、编写过程中，北京师范学院赵永明同志给予我们极大的帮助，并提出了许多有益的意见和建议。在后期的书稿整理工作中，赵玉玲和杨爱萍二同志做了部分工作。在此一并致谢。

限于编者水平和经验不足，错误和不妥之处在所难免，敬请各位教师、同学和读者批评指正。

编 者

1991年2月于北京

目 录

第一章 绪论	(1)	2.4.3 相对密度(比重)	(2)
1.1 有机化学的研究对象——有机化合物	(1)	2.4.4 溶解度	(22)
1.1.1 有机化合物与有机化学	(1)	2.5 烷烃的化学性质	(22)
1.1.2 有机化合物的特性	(1)	2.5.1 卤代反应	(22)
1.1.3 有机化合物的分类	(2)	2.5.2 氧化反应	(24)
1.2 共价键理论和属性	(3)	2.5.3 异构化与裂化	(25)
1.2.1 共价键理论简介	(3)	2.6 重要化合物——甲烷及其应用	(25)
1.2.2 共价键的属性	(4)	2.6.1 天然气	(25)
1.3 共价键的断裂方式与有机化学反应的基本类型	(6)	2.6.2 沼气和沼气发酵	(26)
1.3.1 共价键的均裂与自由基反应	(6)	第三章 不饱和烃——烯烃、炔烃、二烯烃	(29)
1.3.2 共价键的异裂与离子型反应	(6)	(一) 烯烃(单烯烃)	(29)
1.4 有机化学的重要性	(7)	3.1 烯烃的结构—— sp^2 杂化轨道	(29)
1.5 有机化工原料的来源	(7)	3.2 烯烃的异构现象——构造异构和顺反异构	(31)
1.5.1 石油	(7)	3.3 烯烃的命名	(31)
1.5.2 天然气	(8)	3.4 烯烃的物理性质	(33)
1.5.3 煤	(8)	3.5 烯烃的化学性质	(34)
1.5.4 农副产品	(8)	3.5.1 加成反应	(34)
第二章 饱和烃——烷烃	(10)	3.5.2 氧化反应	(39)
2.1 烷烃的通式, 同系列与构造异构	(10)	3.5.3 聚合反应	(40)
2.2 烷烃的命名	(11)	3.5.4 α -H反应	(40)
2.2.1 伯、仲、叔、季碳原子与伯、仲、叔氢原子	(11)	3.6 重要化合物——乙烯和丙烯	(41)
2.2.2 烷基与烷基的命名	(12)	3.6.1 乙烯	(41)
2.2.3 烷烃的命名	(12)	3.6.2 丙烯	(41)
2.3 烷烃的结构	(14)	(二) 炔烃	(42)
2.3.1 甲烷的结构—— sp^3 杂化轨道	(14)	3.7 炔烃的构造异构与命名	(42)
2.3.2 烷烃的构象	(17)	3.8 炔烃的结构—— sp 杂化轨道	(43)
2.4 烷烃的物理性质	(19)	3.9 炔烃的物理性质	(44)
2.4.1 沸点	(20)	3.10 炔烃的化学性质	(45)
2.4.2 熔点	(21)	3.10.1 加成反应	(45)

3.10.2 氧化反应	(46)	5.4.3 加成反应	(80)
3.10.3 聚合反应	(47)	5.5 单环芳烃亲电取代反应的 定位效应	(80)
3.10.4 金属炔化物的生成	(47)	5.6 重要的单环芳烃	(85)
3.11 重要化合物——乙炔 及其应用	(48)	5.6.1 苯	(85)
(三) 二烯烃	(48)	5.6.2 甲苯	(85)
3.12 二烯烃的分类与命名	(49)	5.6.3 二甲苯	(85)
3.13 1,3-丁二烯的结构与 共轭效应	(49)	5.6.4 苯乙烯	(85)
3.14 共轭二烯烃的化学性质	(51)	(二) 多环芳烃	(85)
3.14.1 1,2-加成和1,4-加成 反应	(51)	5.7 多环芳烃的分类与命名	(85)
3.14.2 聚合反应	(52)	5.8 萘	(86)
3.14.3 狄尔斯—阿尔德(Diels- Alder)反应	(53)	*5.9 其它稠环芳烃简介	(91)
第四章 脂环烃	(57)	第六章 卤代烃	(96)
4.1 脂环烃的分类, 异构现象与 命名	(57)	6.1 卤代烃的分类与命名	(96)
4.2 环烷烃的结构	(58)	6.2 卤代烃的制备	(97)
4.2.1 环丙烷的结构	(58)	6.2.1 烃的卤代	(97)
4.2.2 环丁烷和环戊烷的结构	(59)	6.2.2 不饱和烃与卤素或卤化氢 加成	(98)
4.2.3 环己烷及其衍生物的构象	(60)	6.2.3 由醇制备	(98)
4.3 环烷烃的物理性质	(62)	6.3 卤代烃的物理性质	(98)
4.4 环烷烃的化学性质	(62)	6.4 卤代烷烃的化学性质	(99)
4.4.1 加成反应	(62)	6.4.1 亲核取代反应	(100)
4.4.2 取代反应	(63)	6.4.2 消除反应	(102)
4.4.3 氧化反应	(64)	6.4.3 与金属反应	(104)
*4.5 萜类化合物与甾族化合物 简介	(64)	6.5 卤代烯烃与卤代芳烃	(105)
4.5.1 萜类化合物	(64)	6.5.1 卤代烯烃与卤代芳烃的 分类	(105)
4.5.2 甾族化合物	(65)	6.5.2 结构对卤代烯烃与卤代芳烃化学 活性的影响	(105)
第五章 芳香烃	(69)	6.6 重要化合物	(106)
(一) 单环芳烃	(69)	6.6.1 三氯甲烷	(106)
5.1 单环芳烃的构造异构与 命名	(69)	6.6.2 四氯化碳	(106)
5.2 苯的结构	(70)	6.6.3 氯乙烯	(106)
5.3 单环芳烃的物理性质	(72)	6.6.4 二氟二氯甲烷	(107)
5.4 单环芳烃的化学性质	(72)	第七章 醇、酚、醚	(110)
5.4.1 亲电取代反应	(73)	(一) 醇	(110)
5.4.2 α -H反应	(78)	7.1 醇的分类与命名	(110)
		7.2 醇的制备	(111)
		7.2.1 烯烃水合	(111)
		7.2.2 卤代烃水解	(112)
		7.2.3 醛、酮和羧酸酯的还原	(112)

7.2.4 格利雅试剂法	(113)	7.16.2 醚键的断裂	(130)
7.3 醇的结构	(113)	7.16.3 过氧化物的生成	(130)
7.4 醇的物理性质	(114)	7.17 重要化合物	(131)
7.5 醇的化学性质	(115)	7.17.1 乙醚	(131)
7.5.1 与活泼金属反应	(115)	7.17.2 环氧乙烷	(131)
7.5.2 与氢卤酸反应	(115)	7.17.3 四氢呋喃(THF)	(132)
7.5.3 脱水反应	(116)	7.17.4 除草醚	(132)
7.5.4 酯的生成	(116)	7.17.5 冠醚	(132)
7.5.5 氧化脱氢反应	(117)	第八章 醛、酮、醌	(137)
7.6 重要化合物	(117)	8.1 醛、酮的分类与命名	(137)
7.6.1 甲醇	(117)	8.2 醛、酮的制备	(138)
7.6.2 乙醇	(118)	8.2.1 伯醇、仲醇氧化或脱氢	(138)
7.6.3 乙二醇	(118)	8.2.2 炔烃水合法	(139)
7.6.4 丙三醇	(119)	8.2.3 芳烃的酰基化反应	(139)
(二) 酚	(119)	8.2.4 羰基合成	(139)
7.7 酚的分类与命名	(119)	8.3 醛、酮的结构	(140)
7.8 酚的制备	(120)	8.4 醛、酮的物理性质	(140)
7.8.1 芳磺酸盐碱熔法	(120)	8.5 醛、酮的化学性质	(141)
7.8.2 异丙苯法	(121)	8.5.1 亲核加成反应	(141)
7.8.3 芳卤衍生物法	(121)	8.5.2 α -H反应	(144)
7.9 酚的结构	(121)	8.5.3 氧化还原反应	(147)
7.10 酚的物理性质	(121)	8.6 重要化合物	(149)
7.11 酚的化学性质	(122)	8.6.1 甲醛	(149)
7.11.1 酸性	(122)	8.6.2 乙醛	(150)
7.11.2 酚酯的生成	(123)	8.6.3 丙酮	(150)
7.11.3 酚醚的生成	(123)	8.6.4 环己酮	(151)
7.11.4 与三氯化铁的显色反应	(123)	*8.7 醌与天然醌类化合物	(151)
7.11.5 芳环上的取代反应	(124)	8.7.1 醌的通性	(152)
7.12 重要化合物	(126)	8.7.2 天然醌类化合物	(153)
7.12.1 苯酚	(126)	第九章 羧酸与羧酸衍生物	(158)
7.12.2 对苯二酚	(126)	(一) 羧酸	(158)
7.12.3 甲苯酚	(126)	9.1 羧酸的分类与命名	(158)
7.12.4 萘酚	(127)	9.2 羧酸的制备	(159)
(三) 醚	(127)	9.2.1 烃的氧化	(159)
7.13 醚的结构、分类与命名	(127)	9.2.2 伯醇和醛氧化	(159)
7.14 醚的制备	(128)	9.2.3 格利雅试剂法	(159)
7.14.1 醇分子间脱水	(128)	9.2.4 腈的水解	(159)
7.14.2 威廉姆森合成法	(128)	9.3 羧酸的结构	(160)
7.15 醚的物理性质	(128)	9.4 羧酸的物理性质	(160)
7.16 醚的化学性质	(129)	9.5 羧酸的化学性质	(161)
7.16.1 锌盐的生成	(129)	9.5.1 酸性	(161)

9.5.2 羧酸衍生物的生成	(162)	10.8 胺的化学性质	(192)
9.5.3 α -H 卤代反应	(165)	10.8.1 胺的碱性	(192)
9.5.4 还原反应	(165)	10.8.2 烃基化反应	(193)
9.5.5 脱羧反应	(165)	10.8.3 酰基化反应	(194)
9.6 重要化合物	(166)	10.8.4 芳胺的特性	(194)
9.6.1 甲酸	(166)	(三) 重氮和偶氮化合物	(196)
9.6.2 乙酸	(166)	10.9 重氮化反应与重氮盐的 结构	(197)
9.6.3 乙二酸	(167)	10.10 重氮盐的化学性质及其在合 成中的应用	(198)
9.6.4 己二酸	(167)	10.10.1 失去氮的反应	(198)
9.6.5 苯甲酸	(167)	10.10.2 保留氮的反应	(200)
(二) 羧酸衍生物	(168)	(四) 腈	(202)
9.7 羧酸衍生物的命名	(168)	10.11 腈的结构与命名	(202)
9.8 羧酸衍生物的物理性质	(169)	10.12 腈的制备	(202)
9.9 羧酸衍生物的化学性质	(171)	10.13 腈的性质	(203)
9.9.1 亲核取代反应	(171)	* (五) 含磷有机化合物	(204)
9.9.2 与 RMgX 试剂的反应	(173)	10.14 有机磷化合物	(204)
9.9.3 还原反应	(174)	10.15 磷酸酯类化合物	(204)
9.9.4 α -H 的反应	(174)	10.16 有机磷杀虫剂简介	(205)
9.9.5 酰胺的特性	(176)	第十一章 杂环化合物	(210)
9.10 重要化合物	(177)	11.1 杂环化合物的分类和 命名	(210)
9.10.1 尿素	(177)	11.1.1 音译法	(210)
*9.10.2 乙酰乙酸乙酯	(178)	11.1.2 系统命名法	(212)
*9.10.3 丙二酸二乙酯	(181)	11.2 含有一个杂原子的五元杂环 化合物	(212)
第十章 含氮化合物和含磷 化合物	(185)	11.2.1 呋喃、吡咯、噻吩的结构	(213)
(一) 硝基化合物	(185)	11.2.1 呋喃、吡咯、噻吩的 化学性质	(213)
10.1 硝基化合物的分类、命名、 制备与结构	(185)	11.3 含有一个杂原子的 六元杂环化合物	(216)
10.2 硝基化合物的物理性质	(186)	11.3.1 吡啶的结构	(216)
10.3 硝基化合物的化学性质	(187)	11.3.2 吡啶的化学性质	(217)
10.3.1 还原反应	(187)	11.4 稠杂环化合物	(218)
10.3.2 与碱反应	(187)	11.4.1 吲哚	(218)
10.3.3 硝基对苯环的影响	(188)	11.4.2 喹啉	(219)
(二) 胺	(189)	11.5 杂环化合物的重要 衍生物	(220)
10.4 胺的分类与命名	(189)	11.5.1 糠醛	(220)
10.5 胺的制备	(190)		
10.5.1 氮的烃基化	(190)		
10.5.2 含氮化合物的还原	(190)		
10.5.3 霍夫曼酰胺降级反应	(191)		
10.6 胺的结构	(191)		
10.7 胺的物理性质	(191)		

11.5.2 吡咯色素	(221)
第十二章 对映异构	(224)
12.1 对映异构、手性与判断手性的方法	(224)
12.1.1 对映异构	(224)
12.1.2 手性	(225)
12.1.3 如何判别手性分子	(225)
12.2 旋光性与比旋光度	(226)
12.2.1 旋光性	(226)
12.2.2 比旋光度	(226)
12.3 含一个手性碳原子化合物的对映异构现象与构型的表示法	(227)
12.3.1 含一个手性碳原子化合物的对映异构	(227)
12.3.2 构型的表示法	(227)
12.4 构型的确定与标记	(228)
12.4.1 构型的确定——相对构型与绝对构型	(228)
12.4.2 构型的标记	(229)
12.5 含两个手性碳原子化合物的对映异构现象	(230)
12.5.1 含有两个不相同手性碳原子化合物的对映异构现象	(231)
12.5.2 含有两个相同手性碳原子化合物的对映异构现象	(231)
*12.6 外消旋体的拆分	(232)
12.6.1 化学方法	(232)
12.6.2 微生物拆分法	(233)
第十三章 碳水化合物	(235)
13.1 碳水化合物的含义与分类	(235)
13.1.1 单糖	(235)
13.1.2 低聚糖	(235)
13.1.4 多糖	(235)
13.2 单糖	(236)
13.2.1 单糖的对映异构现象	(236)
13.2.2 葡萄糖和果糖的结构	(238)
13.2.3 单糖的性质	(242)
13.2.4 重要的单糖及其衍生物	(245)
13.3 二糖	(247)

13.3.1 还原性二糖——麦芽糖和纤维二糖	(247)
13.3.2 非还原性二糖——蔗糖	(247)
13.4 多糖	(248)
13.4.1 淀粉	(248)
13.4.2 纤维素	(250)
第十四章 氨基酸、蛋白质、核酸	(253)
(一) 氨基酸	(253)
14.1 氨基酸的分类与命名	(253)
14.2 氨基酸的制备	(255)
14.2.1 蛋白质水解	(255)
14.2.2 发酵法	(255)
14.2.3 化学合成法	(255)
14.3 氨基酸的性质	(256)
14.3.1 两性与等电点	(256)
14.3.2 受热后反应	(257)
14.3.3 水合茚三酮反应	(257)
(二) 蛋白质	(258)
14.4 蛋白质的组成与分类	(258)
14.5 蛋白质的结构	(259)
14.6 蛋白质的性质	(261)
14.6.1 蛋白质的两性与等电点	(261)
14.6.2 蛋白质的盐析作用	(261)
14.6.3 蛋白质的变性作用	(262)
14.6.4 蛋白质的颜色反应	(262)
* (三) 核酸	(262)
14.7 核酸的组成	(263)
14.8 核酸的结构	(265)
第十五章 脂类化合物与表面活性剂	(268)
(一) 油脂	(268)
15.1 油脂的组成与结构	(268)
15.2 油脂的性质	(270)
15.2.1 皂化反应与皂化值	(270)
15.2.2 加成反应与碘值	(270)
15.2.3 油脂的酸败与酸值	(270)
15.2.4 油脂的干性	(271)
(二) 蜡	(271)
* (三) 磷脂	(272)

* (四) 表面活性剂	(274)	16.2.2 缩聚反应·····	(285)
15.3 表面活性剂及其结构		16.3 重要的合成高分子	
特点·····	(274)	化合物·····	(286)
15.4 表面活性剂的分类与常		16.3.1 塑料	(286)
见的表面活性剂·····	(274)	16.3.2 合成纤维	(290)
15.4.1 阴离子表面活性剂	(275)	16.3.3 合成橡胶	(292)
15.4.2 阳离子表面活性剂	(275)	16.3.4 离子交换树脂	(293)
15.4.3 两性表面活性剂	(277)	*第十七章 红外光谱与核磁共振谱	
15.4.4 非离子表面活性剂	(277)	简介	(296)
*第十六章 合成高分子化合物	(279)	17.1 电磁波与分子吸收光谱·····	(296)
16.1 高分子化合物的基本		17.2 红外光谱·····	(297)
概念·····	(279)	17.2.1 分子振动与红外光谱	(297)
16.1.1 高分子化合物的组成	(279)	17.2.2 红外光谱的表示法	(298)
16.1.2 高分子化合物的分类	(280)	17.2.3 红外谱图中的特征频率与	
16.1.3 高分子化合物的命名	(281)	指纹区	(299)
16.1.4 高分子化合物的特性	(282)	17.3 核磁共振谱·····	(300)
16.1.5 高分子化合物的用途	(282)	17.3.1 基本原理	(300)
16.2 高分子化合物的合成		17.3.2 化学位移	(301)
方法·····	(283)	17.3.3 自旋偶合与自旋裂分	(303)
16.2.1 加聚反应	(283)	习题参考答案·····	(306)

第一章 绪 论

1.1 有机化学的研究对象——有机化合物

1.1.1 有机化合物与有机化学

在化学上可以把自然界中的物质分为两大类：无机化合物和有机化合物。人类对有机化合物的认识经历了较长的时间。

18世纪末期，人们开始从动植物中提取一系列较纯的有机物质，如1773年由尿中提取出纯尿素。1806年著名化学家贝齐里乌斯(J. Berzelius)首先把从动植物体内分离出来的物质定义为有机化合物。意思是有生机之物。当时人们认为只有动植物才能依靠其神秘的生命力制造出有机化合物，并以此作为区分无机化合物和有机化合物的依据。1828年德国化学家魏勒(F. Wöhler)加热浓缩氰酸铵水溶液，成功地制得了尿素。1845年柯尔伯(H. Kolbe)合成了醋酸。通过多种有机化合物的人工合成，彻底否定了关于有机化合物神秘生命力的学说。

通过对多种有机化合物的分析，人们发现有机化合物均含有碳元素，绝大多数还含有氢元素，不少有机物还含有氧、氮等元素。于是1848年化学家葛美林(L. Gmelin)把有机化合物定义为碳的化合物，这种定义至今仍被沿用，但在习惯上仍把一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐、金属碳化物等列入无机化合物。后来德国化学家肖莱默(C. Schorlemmer)进一步发展了这个观点。从结构上看，可以把碳氢化合物作为母体(碳氢化合物也称为烃)，把含有其它元素的有机化合物看作是烃的衍生物，因此他把有机化合物定义为烃及其衍生物。

有机化学是研究烃及其衍生物的组成、结构、性质、合成及其变化规律的科学。

1.1.2 有机化合物的特性

既然有机化合物只是由碳、氢等较少的几种元素组成，并且有机化合物和无机化合物之间没有绝对的界限，为什么还要把有机化学作为一门独立的学科呢？这主要是因为有机化合物的数目多，用途广，并且通常具有与典型的无机化合物不同的特性。一般有机化合物都具有以下共性：

1. 热稳定性差，易燃烧 和无机物相比，一般有机物的热稳定性都较差，受热后易分解，许多有机化合物加热200—300℃时即逐渐分解。

除少数有机化合物不能燃烧外，大多数有机化合物都容易燃烧，如：汽油、酒精、乙炔、木材等。这与有机化合物中含有碳和氢有关。无机化合物一般不易燃烧。因此，人们常用燃烧的方法判断一个化合物是有机化合物，还是无机化合物。

2. 熔点低 许多有机化合物在常温下是气体或液体，常温下为固体的有机化合物其熔点也都比较低，一般不超过400℃，大都在40—300℃之间。无机化合物的熔点通常较高。这是因为固态有机化合物一般为分子型晶体，分子间的作用力是微弱的范德华力，故熔点低。而固态无机化合物一般为离子型或原子型晶体，是通过较强的离子键或共价键结合的，故熔点较高。

3. 易溶于有机溶剂，难溶于水 有机化合物大多数都难溶于水，而易溶于有机溶剂。这是由于有机化合物多属于极性较弱或非极性化合物，根据“相似相溶”的规则，易溶于极性较小或非极性有机溶剂。水是一种极性很强的液体，是强极性物质的良好溶剂。有机化合物中，只有极性较强或能与水形成氢键的低级醇、羧酸、磺酸等易溶于水。

4. 反应速度慢，副反应多 无机化合物间的反应多属于离子反应，反应迅速，如中和反应瞬间即可完成。有机化合物间的反应一般较慢，需数小时或几十小时才能完成，常需加热或加催化剂。这是因为有机反应大都属于分子间的反应，需要较高的活化能才能进行。

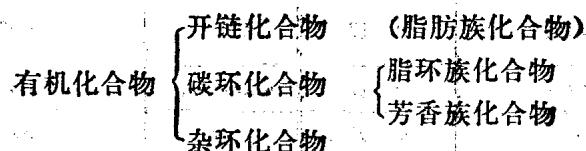
有机化合物分子庞大，结构复杂，常含有多个具有反应活性的官能团，反应可在不同的官能团上同时进行，因此常伴有副反应发生，反应产物复杂，需要分离提纯。

上述归纳的有机化合物的特性是对大多数有机化合物而言，例外的情况也是有的。例如，四氯化碳不但不易燃烧，还可用作灭火剂。个别有机反应速度很快，可以爆炸方式进行等。

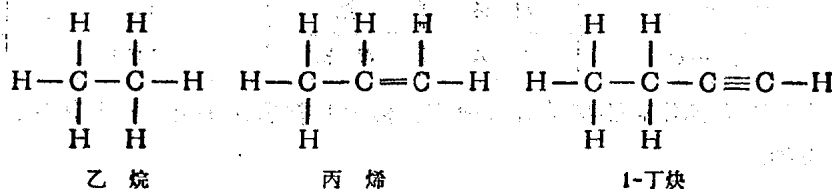
1.1.3 有机化合物的分类

为了便于系统研究数目繁多的有机化合物，根据化合物的结构进行科学的分类是十分必要的。有机化合物通常采用两种分类方法，按碳骨架分类和按官能团分类。

1. 按碳骨架分类 概括如下：

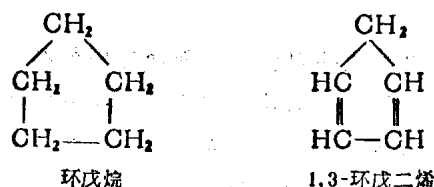


(1) 开链化合物 碳原子连接成链状，两端张开不成环。例如：

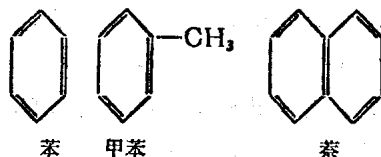


(2) 碳环化合物 碳原子连结成碳环，又可分为两类：

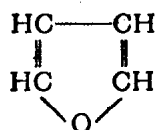
① 脂环族化合物：碳原子连结成环状碳架，性质与脂肪族化合物相似。例如：



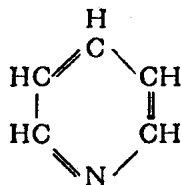
② 芳香族化合物：这类化合物大多含有由6个碳原子组成的苯环。性质与脂环族化合物不同。例如：



(3) 杂环化合物 由碳原子和其它杂原子如O、N、S等共同构成的环状化合物。例如：



呋喃



吡啶

2. 按官能团分类 官能团是有机化合物分子中容易发生化学反应的原子或基团。有机化合物的性质主要取决于所含官能团的性质，含有相同官能团的有机化合物化学性质相似，可归为同一类化合物。按官能团进行分类研究是比较方便的。常见的官能团与有机化合物类别的关系见表1-1。

表1-1 常见的官能团和有机化合物类别

有机物类别	官能团	官能团名称	有机物类别	官能团	官能团名称
烯烃	>C=C<	双键	羧酸	$\text{-C}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{matrix}$	羧基
炔烃	$\text{-C}\equiv\text{C-}$	叁键	硝基化合物	-NO_2	硝基
卤代烃	$\text{-X (Cl, Br, \dots)}$	卤基	胺	-NH_2	氨基
醇、酚	-OH	羟基	偶氮化合物	-N=N-	偶氮基
醚	(C)-O-(C)	醚键	腈	$\text{-C}\equiv\text{N}$	氰基
醛、酮	->C=O	羰基	磺酸	$\text{-SO}_3\text{H}$	磺酸基

通常都采用先将有机化合物按碳骨架分类，然后再按官能团分类进行研究。本书就是采用这种方法分类的。

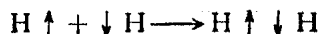
1.2 共价键理论和属性

1.2.1 共价键理论简介

有机化合物的性质不仅取决于它的组成，更取决于它的化学结构。化学结构是指分子中原子相互结合的顺序和方式。分子组成相同，但化学结构不同的化合物性质不同。例如乙酸和甲酸甲酯虽然分子式都是 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ，但化学结构不同： CH_3COOH 、 HCOOCH_3 ，是性质不同的两类化合物。要了解有机化合物的结构，掌握共价键的基本知识是必要的。因为有机化合物分子中的原子大都是通过共价键结合的。

运用量子力学的方法对共价键本质的解释，最常用的是价键理论和分子轨道理论。

1. 价键理论 价键理论认为共价键的形式是原子轨道（或电子云）交盖的结果。由于成键两原子核之间电子云密度增大，增加了两个核对共用电子云的吸引力，降低了两个核间的排斥力，使整个体系能量降低，形成共价键。但是成键的电子必须是自旋方向相反的未成对电子，否则不能成键。例如氢分子的形成可表示为图1-1：



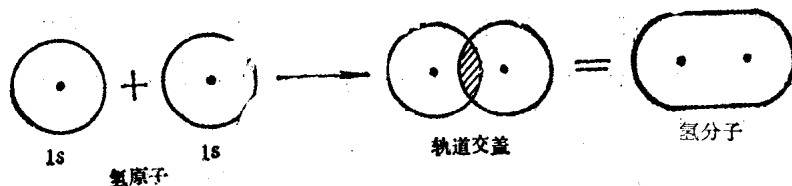


图1-1 氢原子的s轨道交盖形成氢分子

共价键有饱和性。当甲原子中未成键的一个电子与乙原子的一个电子配对后，就不能再与其它电子配对了。通常原子的价键数等于它的未成对电子数(也称单电子数)。如果两个原子各有两个未成对电子，则彼此结合可形成双键。

共价键有方向性。原子轨道交盖越多，成键原子间的电子云密度越大，形成的共价键越牢固。因此成键时遵循电子云或原子轨道要交盖最大的规则。例如氢原子的1s轨道和氯原子的2p_x轨道在x轴方向有最大交盖，可以成键，非x轴方向交盖少，不能成键。如图1-2所示。

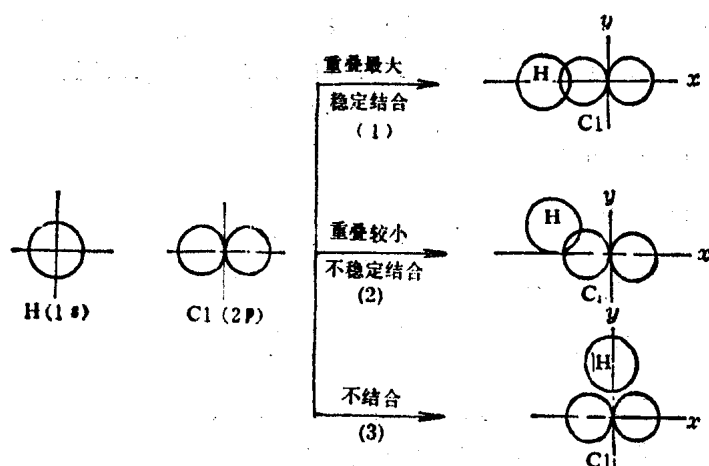


图1-2 S和P电子原子轨道的三种重叠情况

而是按能量最低原理，鲍里(Pauli)原理和洪特(Hund)规则重新分配在相应的分子轨道中。分子轨道可以利用原子轨道的线性组合近似求出。分子轨道理论与价键理论不同的是成键电子不再定域于成键的两个原子之间，而是在相应的分子轨道中运动。

价键理论比较直观，易于理解，应用较多。分子轨道理论比较确切，但较复杂。本书对分子轨道理论不作详细介绍。

1.2.2 共价键的属性

1. 键长 两个成键原子核之间的距离称为键长。利用光谱法可测定各种键的键长。一般情况下，相同的共价键其键长是一定的，但因化学键在分子中不是孤立的，由于受其它键的影响，相同的共价键在不同的化合物中也稍有差异。表1-2是常见共价键的键长。

表1-2 常见共价键的键长

键	键 长, nm	键	键 长, nm
C—H	0.109	C—C	0.154
C—N	0.147	C=C	0.134
C—O	0.143	C≡C	0.120
C—F	0.141	C—O	0.122
C—Cl	0.176	C=N	0.130
C—Br	0.194	C≡N	0.116
C—I	0.214	O—H	0.097