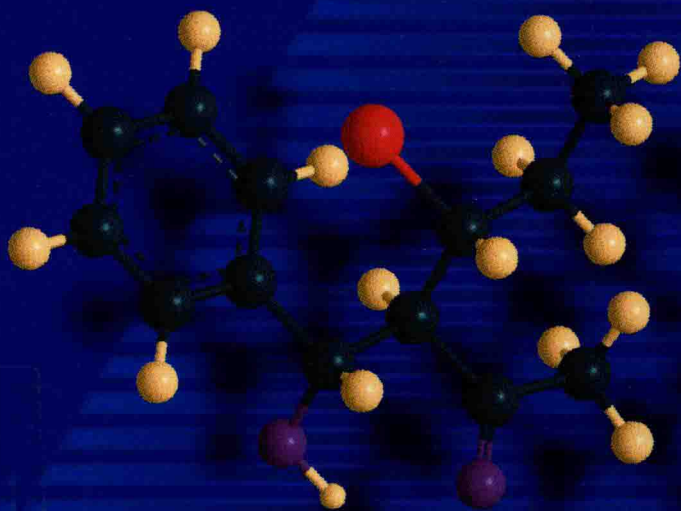


教育规划教材

有机化学

Organic Chemistry

秦永其 田海玲 主编



化学工业出版社



普通高等教育规划教材

有机化学

Organic Chemistry

秦永其 田海玲 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《有机化学》共有 14 章和 2 章选读内容。全书以有机化学基本概念、基本理论和基本反应为基础,以结构和性质的关系与电子效应、空间效应为核心,以官能团为主线进行编写。内容包括绪论,烃类化合物(包括烷烃、烯烃、炔烃、二烯烃、脂环烃、芳烃等),烃的各类衍生物(包括卤素衍生物、含氧衍生物、含氮衍生物等),天然有机化合物(包括杂环化合物、糖类和蛋白质)。选读内容包括有机化合物的波谱知识和立体化学。为进一步突出重点,方便学生学习,每章前设有教学目标及要求,每章后设有习题。各章都有相应化合物的制备方法,增加了本书的可操作性和实用性。

《有机化学》对教学内容进行了合理整合,适用于高等院校工科类化学专业的有机化学的课程,也可供开设有机化学课程的其他专业选用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/秦永其,田海玲主编. —北京:化学工业出版社, 2018.3

普通高等教育规划教材

ISBN 978-7-122-31553-3

I. ①有… II. ①秦…②田… III. ①有机化学-高等学校-教材 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 036575 号

责任编辑:张双进

文字编辑:刘心怡

责任校对:王素芹

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装:中煤(北京)印务有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 17 字数 430 千字 2018 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:46.00 元

版权所有 违者必究

前言 FOREWORD

本书是根据教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会对有机化学的教学基本要求而编写的,编写本书的目的是开发出具有中国特色的高等工科学校化工类专业有机化学创新教材。当前,一方面是有机化学学科发展迅速,新的知识不断涌现,教材要尽可能充实更多的知识;另一方面是教学改革和教学课时的不断压缩,教材的篇幅要有所缩减。为使二者得到统一,必须开发出知识面广而博、篇幅少而精的有机化学教材。通过对国内外有机化学教材进行认真研究和分析,我们对教材内容进行了整合和浓缩,将高等院校工科有机化学内容编写成 14 章,以满足压学时、增内容的要求。

本教材以有机化学基本概念、基本理论和基本反应为基础,以结构和性质的关系与电子效应、空间效应为主线进行编写,各章都有相应化合物的制备方法,增加了本书的实用性。对于工科教学,有机化学教材要具可操作性和实用性,注重学生在学习过程中学习方法、积极性、主动性的培养。为达到这一目标,本教材对教学内容进行了合理整合和有机统一,使其内容体现“精”和“博”。具体做了如下方面的改革。

(1) 具有明确的有机化学的主线构思,抓住有机化学中的核心内容“电子”,实现教材的少而精。本教材力求做到各章有明确的目标与要求和教学重难点,讲授该课程不搞照本宣科,而是突出重点和核心内容。只有抓到了教学的重点和难点,学生才能知道应该怎样学习有机化学。

(2) 注重基本原理和规律性的阐述。化学反应是对理论性和规律性的具体理解和应用。通过这样一个学习的过程,使学生能够更加有效地消化有机化学知识,调动学习积极性。

本书由吕梁学院的秦永其、田海玲主编,并编写第 5 至第 8 章和第 12 至第 14 章,及选读 I。吕梁学院的胡雪梅老师编写第 1 至第 4 章及选读 II。吕梁学院的薛月圆老师编写第 9 至第 11 章。吕梁学院的田海玲参与了本教材的修改和定稿工作。吕梁学院的霍宇平老师给予了本教材意见与建议。吕梁学院的贾建文、郭凯敏、郭志敏等同志在文字输入、文字校对、图片制作等方面做了大量卓有成效的工作,在此向他们表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,不妥之处在所难免,敬请专家和读者批评指正。

编者

2018 年 1 月

目 录 CONTENTS

1 绪 论

- 1.1 有机化学和有机化合物 / 001
- 1.2 有机化合物的特点 / 001
 - 1.2.1 有机化合物结构的主要特点——同分异构现象 / 002
 - 1.2.2 有机化合物性质的特点 / 002
- 1.3 有机化合物中的共价键 / 002
 - 1.3.1 共价键的形成 / 002
 - 1.3.2 共价键的性质 / 003
- 1.4 共价键的断裂——均裂与异裂 / 004
- 1.5 诱导效应 / 004
- 1.6 有机化学中的酸碱概念 / 005
 - 1.6.1 布朗斯特酸碱理论 / 005
 - 1.6.2 路易斯酸碱理论 / 005
- 1.7 有机化合物的分类 / 006
 - 1.7.1 按碳链分类 / 006
 - 1.7.2 按官能团分类 / 006
- 习题 / 006

2 烷 烃

- 2.1 烷烃的通式、同系列和构造异构 / 008
 - 2.1.1 烷烃的通式、同系列 / 008
 - 2.1.2 烷烃的构造异构 / 009
- 2.2 烷烃的命名 / 009
 - 2.2.1 伯、仲、叔、季碳原子 / 009
 - 2.2.2 烷基的概念 / 009
 - 2.2.3 烷烃的命名方法 / 010
- 2.3 烷烃的结构 / 011
 - 2.3.1 甲烷的结构和 sp^3 杂化轨道 / 011
 - 2.3.2 碳原子轨道的 sp^3 杂化 / 012
 - 2.3.3 其他烷烃的结构 / 013
- 2.4 烷烃的构象 / 014
 - 2.4.1 乙烷的构象 / 014
 - 2.4.2 丁烷的构象 / 015
- 2.5 烷烃的物理性质 / 016
 - 2.5.1 烷烃的状态 / 016
 - 2.5.2 烷烃的沸点 / 017
 - 2.5.3 烷烃的熔点 / 018
 - 2.5.4 烷烃的相对密度 / 018
 - 2.5.5 烷烃的溶解度 / 018
- 2.6 烷烃的化学性质 / 019
 - 2.6.1 氧化反应 / 019
 - 2.6.2 异构化反应 / 019
 - 2.6.3 裂化反应 / 019
 - 2.6.4 取代反应 / 020
- 2.7 烷烃的来源 / 023
- 习题 / 023

3 烯 烃

- 3.1 烯烃的构造异构和命名 / 025
 - 3.1.1 烯烃的构造异构 / 025
 - 3.1.2 烯烃的命名 / 025
- 3.2 烯烃的结构 / 026
 - 3.2.1 乙烯的结构 / 026
 - 3.2.2 顺反异构现象 / 028
- 3.3 Z/E 标记法——次序规则 / 028
- 3.4 烯烃的物理性质 / 029
- 3.5 烯烃的化学性质 / 030
 - 3.5.1 催化加氢 / 030
 - 3.5.2 亲电加成反应 / 031
 - 3.5.3 硼氢化氧化反应 / 036
 - 3.5.4 氧化反应 / 036
 - 3.5.5 聚合反应 / 037
 - 3.5.6 α -H 原子的反应 / 037
- 3.6 烯烃的来源和制法 / 038
 - 3.6.1 烯烃的工业来源和制法 / 038
 - 3.6.2 烯烃的实验室制法 / 038
- 习题 / 039

4 炔烃和二烯烃

- 4.1 炔烃 / 041
 - 4.1.1 炔烃的构造异构和命名 / 041
 - 4.1.2 炔烃的结构 / 042
 - 4.1.3 炔烃的物理性质 / 043
 - 4.1.4 炔烃的化学性质 / 044
 - 4.1.5 炔烃的来源和制备 / 047
- 4.2 二烯烃 / 048
 - 4.2.1 二烯烃的分类和命名 / 048
 - 4.2.2 共轭二烯烃的结构和共轭效应 / 049
 - 4.2.3 共轭二烯烃的性质 / 051
- 习题 / 053

5 脂环烃

- 5.1 脂环烃的分类、命名和异构现象 / 056
 - 5.1.1 脂环烃的分类 / 056
 - 5.1.2 脂环烃的命名 / 056
 - 5.1.3 脂环烃的顺反异构现象 / 057
- 5.2 脂环烃的性质 / 058
 - 5.2.1 脂环烃的物理性质 / 058
 - 5.2.2 脂环烃的化学性质 / 058
- 5.3 脂环烃的结构 / 059
 - 5.3.1 Baeyer 张力学说 / 060
 - 5.3.2 环烷烃的结构 / 060
 - 5.3.3 环丁烷和环戊烷的结构 / 060
- 5.4 环己烷的构象 / 061
 - 5.4.1 两种极限构象——椅式和船式 / 061
 - 5.4.2 平伏键(e 键)与直立键(a 键) / 061
 - 5.4.3 取代环己烷的构象 / 062
- 5.5 脂环烃的制备 / 063
 - 5.5.1 分子内的偶联(小环的合成) / 063
 - 5.5.2 双烯合成反应 / 064
 - 5.5.3 卡宾合成法 / 064
 - 5.5.4 脂环烃之间的转化 / 064
 - 5.5.5 其他 / 064
- 习题 / 065

6 芳 烃

- 6.1 苯的结构 / 068
 - 6.1.1 苯的凯库勒式 / 068

- 6.1.2 苯分子结构的价键观点 / 068
- 6.1.3 从氢化热看苯的稳定性 / 069
- 6.1.4 苯的共振式和共振论的简介 / 069
- 6.2 单环芳烃的异构和命名 / 070
- 6.2.1 单环芳烃的同分异构现象 / 070
- 6.2.2 单环芳烃的命名 / 071
- 6.3 单环芳烃的性质 / 072
- 6.3.1 单环芳烃的物理性质 / 072
- 6.3.2 单环芳烃的化学性质 / 072
- 6.4 苯环的亲电取代定位效应 / 077
- 6.4.1 定位规律 / 077
- 6.4.2 定位效应的解释 / 078
- 6.4.3 取代定位效应的应用 / 079
- 6.5 多环芳烃和稠环芳烃 / 081
- 6.5.1 多环芳烃 / 081
- 6.5.2 稠环芳烃 / 082
- 6.6 非苯系芳烃 / 086
- 6.6.1 休克尔规则 / 086
- 6.6.2 非苯芳烃 / 087
- 6.7 芳烃的来源 / 090
- 习题 / 090

7 卤代烃

- 7.1 卤代烃的分类、命名及同分异构现象 / 093
- 7.1.1 卤代烃的分类 / 093
- 7.1.2 卤代烃的命名 / 094
- 7.1.3 同分异构现象 / 094
- 7.2 卤代烷的性质 / 094
- 7.2.1 卤代烷的物理性质 / 094
- 7.2.2 卤代烷的化学性质 / 095
- 7.3 亲核取代反应历程 / 098
- 7.3.1 双分子亲核取代反应 (S_N2 反应) / 098
- 7.3.2 单分子亲核取代反应 (S_N1 反应) / 099
- 7.4 影响亲核取代反应的因素 / 102
- 7.4.1 烃基结构的影响 / 102
- 7.4.2 离去基团的影响 / 103
- 7.4.3 亲核试剂的影响 / 103
- 7.4.4 溶剂的影响 / 104
- 7.5 卤代烃的制法 / 105
- 7.5.1 由烃制备 / 105
- 7.5.2 由醇制备 / 106
- 7.5.3 碘代烷的制备 / 106
- 7.6 重要的卤代烃 / 106
- 7.6.1 三氯甲烷 / 106
- 7.6.2 四氯甲烷 / 106
- 7.6.3 氯苯 / 107
- 7.6.4 氯乙烯 / 107
- 7.6.5 二氟二氯甲烷 (氟利昂) / 107
- 7.6.6 聚四氟乙烯 / 108
- 习题 / 108

8 醇、酚、醚

- 8.1 醇 / 111
- 8.1.1 醇的结构、分类和命名 / 111
- 8.1.2 醇的物理性质 / 112
- 8.1.3 醇的化学性质 / 113
- 8.1.4 醇的制备 / 117
- 8.1.5 重要的醇 / 119
- 8.2 消除反应 / 119
- 8.2.1 β -消除反应 / 120
- 8.2.2 消除反应的取向 / 120
- 8.2.3 消除反应的立体化学 / 121
- 8.2.4 消除反应与亲核取代反应的竞争 / 122
- 8.3 酚 / 123
- 8.3.1 酚的结构及命名 / 123
- 8.3.2 酚的物理性质 / 124

8.3.3 酚的化学性质 / 124
8.3.4 苯酚的制备 / 127
8.3.5 重要的酚 / 127
8.4 醚 / 128
8.4.1 醚的结构、分类和命名 / 128

8.4.2 醚的物理性质 / 129
8.4.3 醚的化学性质 / 129
8.4.4 醚的制备 / 130
8.4.5 重要的醚 / 130
习题 / 132

9 醛、酮

9.1 醛和酮的分类和命名 / 135
9.1.1 醛、酮的分类 / 135
9.1.2 醛、酮的命名 / 136
9.2 醛、酮的性质 / 137
9.2.1 醛、酮的物理性质 / 137
9.2.2 醛、酮的化学性质 / 138
9.3 不饱和羰基化合物 / 145
9.3.1 乙烯酮 / 145
9.3.2 α,β -不饱和醛、酮 / 145

9.3.3 醌 / 146
9.4 重要醛、酮 / 147
9.4.1 甲醛 / 147
9.4.2 乙醛 / 148
9.4.3 苯甲醛 / 148
9.4.4 丙酮 / 148
9.4.5 环己酮 / 149
9.4.6 樟脑 / 149
习题 / 149

10 羧酸及其衍生物

10.1 羧酸的分类 / 152
10.2 羧酸的命名 / 152
10.2.1 普通命名法 / 152
10.2.2 系统命名法 / 153
10.3 羧酸的性质 / 153
10.3.1 羧酸的物理性质 / 153
10.3.2 羧酸的化学性质 / 154
10.4 取代羧酸 / 159
10.4.1 羟基酸的制备 / 159
10.4.2 羟基酸的性质 / 160
10.5 羧酸的制备 / 160
10.5.1 氧化法制备羧酸 / 160
10.5.2 腈、酯的水解 / 161
10.5.3 由格氏试剂合成 / 161
10.6 羧酸衍生物 / 161
10.6.1 羧酸衍生物的结构 / 161
10.6.2 羧酸衍生物的命名 / 162
10.6.3 羧酸衍生物的物理性质 / 162

10.6.4 羧酸衍生物的化学性质 / 163
10.7 乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯及其在有机合成中的应用 / 166
10.7.1 乙酰乙酸乙酯 / 166
10.7.2 丙二酸二乙酯 / 168
10.7.3 迈克尔加成反应 / 168
10.8 重要的羧酸及其衍生物 / 168
10.8.1 甲酸 / 168
10.8.2 乙酸 / 169
10.8.3 苯甲酸 / 169
10.8.4 乙二酸 / 169
10.8.5 己二酸 / 169
10.8.6 丁烯二酸 / 170
10.8.7 油脂 / 170
10.8.8 蜡 / 170
10.8.9 磷脂 / 170
习题 / 171

11 含氮有机物

- 11.1 硝基化合物 / 174
 - 11.1.1 硝基化合物的分类、结构和命名 / 174
 - 11.1.2 硝基化合物的性质 / 175
- 11.2 胺 / 178
 - 11.2.1 胺的分类及命名 / 178
 - 11.2.2 物理性质 / 178
 - 11.2.3 胺的化学性质 / 179
 - 11.2.4 胺的制法 / 182
- 11.3 季铵盐和季铵碱的性质和用途 / 183
 - 11.3.1 季铵盐的用途 / 184
 - 11.3.2 季铵盐与季铵碱的相互转化 / 184
 - 11.3.3 季铵碱的热分解 / 184
- 11.4 重氮和偶氮化合物 / 185
 - 11.4.1 重氮盐的制法 / 185
 - 11.4.2 重氮盐的性质 / 186
 - 11.4.3 重要的重氮和偶氮化合物 / 188
- 习题 / 190

12 杂环化合物

- 12.1 杂环化合物的结构、分类和命名 / 192
- 12.2 五元杂环化合物 / 193
 - 12.2.1 吡咯、呋喃和噻吩的结构与芳香性 / 193
 - 12.2.2 吡咯、呋喃和噻吩的物理性质 / 194
 - 12.2.3 吡咯、呋喃和噻吩的化学性质 / 194
 - 12.2.4 糠醛的性质 / 197
- 12.3 六元杂环化合物 / 198
 - 12.3.1 吡啶及其衍生物 / 198
 - 12.3.2 嘧啶 / 202
 - 12.3.3 三聚氰胺 / 202
- 12.4 稠杂环化合物 / 202
 - 12.4.1 喹啉和异喹啉 / 202
 - 12.4.2 喹啉(斯克劳普)合成法 / 203
- 习题 / 204

13 糖类

- 13.1 糖类的分类 / 206
- 13.2 单糖 / 206
 - 13.2.1 单糖的命名和构型标记 / 207
 - 13.2.2 单糖的环状结构 / 207
 - 13.2.3 单糖的哈沃斯式及构象 / 208
 - 13.2.4 单糖的性质 / 210
 - 13.2.5 重要的单糖 / 214
- 13.3 二糖 / 215
 - 13.3.1 蔗糖 / 215
 - 13.3.2 麦芽糖 / 216
 - 13.3.3 纤维二糖 / 217
- 13.4 多糖 / 217
 - 13.4.1 淀粉 / 218
 - 13.4.2 纤维素 / 218
 - 13.4.3 半纤维素 / 219
 - 13.4.4 糖原 / 219
- 习题 / 219

14 蛋白质和核酸

- 14.1 氨基酸 / 221
 - 14.1.1 α -氨基酸的结构、分类和命名 / 221
 - 14.1.2 α -氨基酸的性质 / 224

14.1.3 α -氨基酸的制备 / 226

14.2 多肽 / 227

14.2.1 多肽结构的测定 / 227

14.2.2 多肽的合成 / 228

14.3 蛋白质 / 230

14.3.1 蛋白质的元素组成 / 230

14.3.2 蛋白质的分类 / 230

14.3.3 蛋白质的结构 / 231

14.3.4 蛋白质的性质 / 232

14.4 酶 / 234

14.4.1 酶的分类和命名 / 234

14.4.2 酶的催化特点 / 234

14.4.3 酶制剂 / 235

14.5 核酸 / 235

14.5.1 核酸的组成 / 235

14.5.2 核酸的分类 / 235

14.5.3 核酸的结构 / 236

14.5.4 核酸的功能 / 237

习题 / 238

选读 I 有机化合物的波谱分析

I-1 红外光谱 / 240

I-2 核磁共振谱 / 244

选读 II 立体化学

缩写与符号

参考文献

教学目标及要求

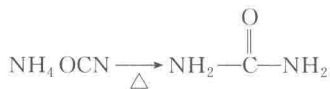
1. 掌握有机化学和有机化合物的定义及其特点；
2. 了解有机物的分类、官能团与研究步骤，共价键及键参数与断裂，结构分析，电子效应；酸碱理论，有机反应与反应式，有机化学发展史，有机化学的重要性。

重点与难点

按官能团分类；物质的结构与性质之间的依赖关系。

1.1 有机化学和有机化合物

早在 1806 年柏则里斯 (Berzelius) 就首先提出了有机化学这一术语，但是当时并没有引起人们的关注。直到 1828 年，维勒 (F. Wöhler) 首先在实验室由氰酸铵 (NH_4OCN) 合成尿素 (NH_2CONH_2)，促进了有机化合物的人工合成，也促使人们开始研究有机化学。



1845 年 Kolbe 合成了乙酸；1854 年，柏赛罗 (M. Berthelot) 合成油脂类化合物等。人们确信人工合成有机化合物是可能的。1848 年葛梅林 (L. Gmelin) 提出，有机化合物就是含碳化合物，有机化学就是研究含碳化合物的化学。随着有机化学的发展，人们发现有机化合物除了含有碳元素外，还含有 H、O、N、S、X (卤素) 等元素，其中以 C、H 元素为主。从结构上看，所有的有机化合物都可以看作烃类化合物以及从烃类化合物衍生而得的化合物。1874 年肖莱马 (K. Schorlemmer) 又将有机化学定义为研究烃类化合物及其衍生物的化学。

有机化合物与人们的生活联系紧密，甚至可以说在当今的物质生活中，有机化合物无处不在。例如，医药、有机肥料、食品、炸药、香料、塑料和合成纤维等都与有机化合物息息相关。而有机化合物对于攻克人类疾病，如癌症、控制遗传或延长寿命也起到巨大作用。因此，研究有机化合物、学习有机化学有着极其重要的作用。

1.2 有机化合物的特点

首先，绝大多数有机物只是由 C、H、O、X、S 和 P 等少数元素组成，与无机化合物相比，分子式较简单；其次，碳的核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，最外层电子数为 4，易与其他原子结合形成 8 电子的稳定结构，因此种类繁多；同时碳原子间相互结合能力很强，不仅

可以形成链，还可以形成环，使其结构比较复杂。

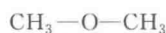
1.2.1 有机化合物结构的主要特点——同分异构现象

分子式相同、结构不相同、其性质也不相同的化合物，称为同分异构体，这种现象称为同分异构现象。例如：

乙醇和二甲醚（分子式都为 C_2H_6O ）

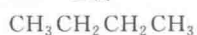


乙醇

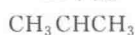


二甲醚

丁烷和异丁烷（分子式都为 C_4H_{10} ）



丁烷



异丁烷

像乙醇和二甲醚及丁烷和异丁烷的异构是由于分子中各原子间相互结合的顺序不同而引起的，只是构造不同而导致的异构现象，称为构造异构现象。

此外，有机化合物还可由于构型（顺、反； Z 、 E ； R 、 S ）和构象不同而造成异构现象，分别称为构型异构和构象异构，两者都属于立体异构。有机化合物含有的碳原子数和原子种类越多，同分异构体也越多。总之，同分异构现象是由分子中原子成键的顺序和空间排列方式不同而产生的。

1.2.2 有机化合物性质的特点

有机化合物与以前学过的含碳的无机化合物 CO 、 CO_2 、 CO_3^{2-} 的区别如下。

① 组成复杂：分子式相同、结构不同时存在构造异构。结构相同时，又有构象异构和构型异构。所以分子式相同的有机化合物，存在许多种同分异构体。

② 易燃：大多数的有机化合物都可以作为燃料，因为含有 C 、 H 两种元素，燃烧可以生成 CO_2 和 H_2O 。但也有例外，如 CCl_4 不但不可以燃烧，还可以用于灭火。

③ 易分解：由于大多数的有机化合物都是由共价键形成的，因此一般在 $200\sim 300^\circ C$ 时就会分解。

④ 熔沸点较低，易挥发：一般有机化合物的熔沸点都不会超过 $300^\circ C$ 。

⑤ 难溶于水：根据相似相溶原理，大多数有机化合物都不溶于水，但是常见的甲醇和乙醇却可以与水以任意比例混合。

⑥ 反应时间长：与无机化学反应相比，有机化学反应则需要较长的时间，一般需要几小时甚至更长。

⑦ 反应复杂，总是伴随着副反应：一般在某一特定的条件下主要进行的反应称为主反应，其产物称为主产物，相对的其他反应称为副反应，其产物就为副产物。所以一般情况下有机化学反应式不用配平，只要写出主要产物就可以。

⑧ 产率较低：与无机化学反应相比，有机化学反应的产率不能达到 100% ，一般产率在 60% 以上的就很少了。所以，一般有机化学反应用 $\longrightarrow$ 表示。

1.3 有机化合物中的共价键

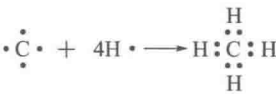
有机化合物主要以共价键的形式结合。所以了解共价键的形成和性质是很有必要的。

1.3.1 共价键的形成

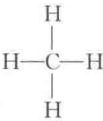
在 1916 年，Lewis G. N 首先提出了共价键这个术语，即共价键是由两原子各提供一个

电子形成共用电子对把两个原子结合在一起的化学键。例如，碳原子的核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，不易获得或失去价电子形成 8 电子的稳定结构，易形成共价键。

1.3.1.1 路易斯结构式 路易斯结构式用小圆点来表示原子的外层电子。两个在一起的小圆点表示一个共用电子对或一个共价键。



1.3.1.2 凯库勒结构式 凯库勒结构式用一根短线代表一个共价键。



当共用两对或三对电子时则分别用 $=$ 或 $\equiv$ 来表示。

1.3.2 共价键的性质

1.3.2.1 键长 形成共价键的两个原子核之间的距离称为键长。不同的共价键具有不同的键长，同一共价键在不同的分子中，键长也略有所不同。通常键长越短，原子核之间的吸引力就越大，共价键就越稳定。一些常见的共价键键长见表 1-1。

表 1-1 一些常见共价键的键长

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—O	0.143	C—Br	0.101
C—N	0.147	C—I	0.213
C=C	0.134	C≡C	0.120

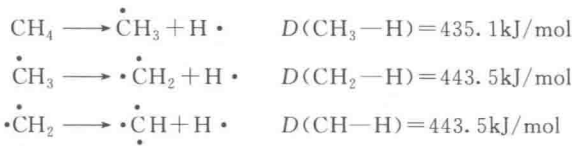
1.3.2.2 键角 两个共价键之间的夹角称为键角。例如，常见的甲烷分子之间的键角为 109.5° 。键角可以反映分子的空间结构。通常键角越大，分子越稳定。

1.3.2.3 键能 共价键形成或者断裂时所需要吸收的能量。键能可以反映共价键的强弱，通常键能越大，键越稳定。一些常见的共价键的键能见表 1-2。

表 1-2 常见共价键的键能

键型	键能/(kJ/mol)	键型	键能/(kJ/mol)
C—C	347	C—F	485
C—H	414	C—Cl	339
C—O	360	C—Br	285
C—N	305	C—I	218
C=C	611	C≡C	837

在多原子分子中，键能是几个同类型键的离解能的平均值。如甲烷：





C—H 键的键能为这四个离解能的平均值。

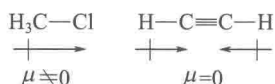
1.3.2.4 键的极性和元素的电负性 当形成共价键的两个原子相同时，电子云对称地平均分布在两个原子之间，称为非极性共价键，如 C—C、Cl—Cl 等。但是当形成共价键的两个原子不不同时，由于两个原子的电负性不同，吸引电子的能力不同，电子云就偏向于电负性较强的一方，使得其带有部分的负电荷 (δ^-)，而电子云偏离的一方就带有部分的正电荷 (δ^+)，这时形成的共价键被称为极性共价键，如 C—H、H—Cl 等。表示方式如下： $\text{H}(\delta^+) \rightarrow \text{Cl}(\delta^-)$ 。

键的极性大小主要取决于成键两原子的电负性值之差，与外界条件无关，是永久的性质。一般成键原子的电负性差值为 0.5~1.6 时，形成极性共价键。

极性共价键的大小可以用偶极矩 μ 来表示，它是正电中心或负电中心的电荷与两个电荷中心之间的距离 d 的乘积。

$$\mu = qd$$

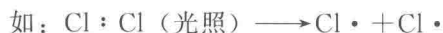
偶极矩的单位为 D (德拜, Debye)。偶极矩具有方向性，一般是用箭头表示由正到负。



一般在双原子分子中，键的极性就是分子的极性，键的偶极矩就是分子的偶极矩。但是在多原子分子中，分子的偶极矩是分子中各个键的偶极矩的向量和。如 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ 为极性分子，因为其偶极矩不为 0。

1.4 共价键的断裂——均裂与异裂

有机化合物在发生化学反应时，总是伴随着共价键的形成和共价键的断裂。共价键的断裂主要有两种。第一种是均裂，即两个成键原子之间的共用电子对平均分配，使每个成键原子各保留一个电子的断裂方式。均裂可以产生活泼的具有未成对电子的原子或基团，将其称为自由基 (即具有不成对电子的原子或基团) 或游离基。



可以发生键均裂的反应称为均裂反应或自由基型反应。

第二种是异裂，即成键的两原子间的共用电子对完全转移到其中的一个原子上的断裂方式，会产生正、负离子。



可以发生键异裂的反应称为异裂反应或离子型反应。

1.5 诱导效应

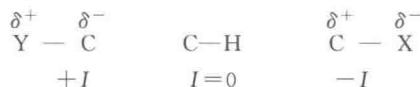
当形成共价键的两个原子的电负性不不同时，成键电子云偏向电负性较大的一方，使得一方带有部分负电荷，另一方带有部分正电荷，即形成了极性共价键。极性共价键产生的电

场可以引起临近电荷的偏移。例如：



这种由于原子的电负性不同而使得分子中成键电子云偏向电负性较大原子的效应称为诱导效应。诱导效应一般经过三个原子以后就可以忽略不计了。

诱导效应有方向，一般以氢为标准，吸电子能力比氢强的具有吸电子的诱导效应，用 $-I$ 表示，吸电子能力比氢弱的具有供电子的诱导效应，用 $+I$ 表示。例如：



一般具有 $-I$ 效应的原子或原子团的相对强度遵守以下规则。

- ① 同族元素： $-\text{F} > -\text{Cl} > -\text{Br} > -\text{I}$ 。
- ② 同周期元素： $-\text{F} > -\text{OR} > -\text{NR}_2$ ； $-\text{O}^+\text{R}_2 > -\text{N}^+\text{R}_3$ 。
- ③ 杂化状态不同的碳原子，s成分越多，吸电子能力越强。



一般具有 $+I$ 效应的原子团主要有烷基、羟基、氨基，其相对强度如下：



注意：烷基与不饱和碳原子相连时呈 $+I$ 效应；烷基与电负性较强的原子或原子团相连时，则呈 $-I$ 效应。

1.6 有机化学中的酸碱概念

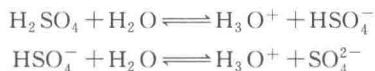
在有机化学中，主要使用的酸碱理论是布朗斯特（J. N. Bronsted）酸碱质子理论和路易斯酸（G. N. Lewis）酸碱理论。

1.6.1 布朗斯特酸碱理论

布朗斯特认为凡是能给出质子的物质叫酸（如： HCl 、 H_3O^+ ），凡是能与质子结合的物质叫碱（如： Cl^- 、 H_2O ）。因此，布朗斯特酸碱理论也被称为质子酸碱理论。从质子的角度分析，酸和碱就形成了统一。如：



HCl 和 Cl^- 以及 H_3O^+ 和 H_2O 被称为共轭酸碱。布朗斯特酸碱理论中酸与碱是相对的，一般强酸的共轭碱必是弱碱（如： HCl 和 Cl^- ），弱酸的共轭碱是强碱（如： CH_3COOH 和 CH_3COO^- ）等。有时某一相同的分子或离子在一个反应中是酸而在另一个反应中却可能是碱。如： HSO_4^- 。



1.6.2 路易斯酸碱理论

路易斯认为凡是能接受外来电子对的物质被称为酸（如 AlCl_3 ），其具有亲电性，在发生化学反应时，具有亲近另一分子的负电荷中心的倾向，因此被称为亲电试剂。凡是能够给予电子对的物质被称为碱（如 NH_3 ），一般具有亲核性，在发生化学反应时，具有亲近另一分子的正电荷中心的倾向，被称为亲核试剂。

在一般的有机化学资料中，一般泛称的酸碱都是指按布朗斯特定义的酸碱，当需要涉及路易斯酸碱的概念时，都专门指出它们是路易斯酸碱。

1.7 有机化合物的分类

有机化合物有许多的分类方法，但是比较常见的有两大类：即按碳链分类和按官能团分类。

1.7.1 按碳链分类

按照有机化合物中碳链连接的方式可以分为以下几类。

① 开链化合物（脂肪族化合物）



② 碳环族化合物

a. 脂环族化合物：



b. 芳香族化合物：



③ 杂环化合物



1.7.2 按官能团分类

官能团是指在分子中比较活泼的原子或原子团。官能团通常决定着化合物的主要性质。通常情况下，含有相同官能团的化合物具有相同的化学性质，所以按照官能团来分类更加的简便和实用。有机化合物中常见的官能团见表 1-3。

表 1-3 有机化合物中常见的官能团

化合物类型	官能团	化合物类型	官能团
烷烃	无	醛或酮	羰基
烯烃	双键	羧酸	$-\text{COOH}$ 羧基
炔烃	$-\text{C}\equiv\text{C}-$ 三键	腈	$-\text{C}\equiv\text{N}$ 氰基
芳烃	芳环	磺酸	$-\text{SO}_3\text{H}$ 磺基
卤代烃	$\text{X}(\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ 卤素	硝基化合物	$-\text{NO}_2$ 硝基
醇或酚	$-\text{OH}$ 羟基	胺	$-\text{NH}_2(\text{NHR}, \text{NR}_2)$ 氨基
醚	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 醚键	亚胺	$=\text{NH}$ 亚氨基

习 题

1. 有机化学主要研究内容包括哪几个方面？
2. 根据 S 与 O 的电负性差别， H_2O 与 H_2S 相比，哪个有较强的偶极-偶极作用力？

3. 下列各化合物哪个有偶极矩? 画出其方向。

(1) I_2 (2) CH_2Cl_2 (3) HBr (4) CHCl_3 (5) CH_3OH (6) CH_3OCH_3

4. 指出下列化合物所含官能团的名称。

(1) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (2) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ (3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$

(4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ (5) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ (6) CH_3COOH

(7) $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{H}$ (8) $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{CH}_3$ (9) $\text{CH}_3\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{HCH}_3$