

高等学校试用教材

有机化学

天津大学有机化学教研室 编
华东石油学院有机化学教研室

人民教育出版社

高等学校试用教材

有机化学

天津大学有机化学教研室
华东石油学院有机化学教研室^编

人民教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
湖南省新华印刷二厂印装

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ 印张 $2^{1/2}$ 字数 769,000

1978年9月第1版 1979年5月第1次印刷

印数 1—100,000 册

书号 13012·0221 定价 2.40 元

前 言

本书系根据一九七七年十一月高等学校工科基础课化学课程教材编写会议所订《高等学校工科基础课有机化学教材编写大纲》(初稿)编写而成。根据要求,在编写过程中力求做到:以马列主义、毛泽东思想为指导,努力运用辩证唯物主义观点阐明有机化学中的一些基本观点;为了适应四个现代化的要求,在照顾初学者的水平情况下,尽量反映国内外先进的有机化学基本原理、基本规律和基本反应;在阐明基本原理的前提下,尽量做到理论联系实际,并通过实际加深对基本原理、基本规律和基本反应的理解;删除烦琐陈旧的内容,努力做到少而精;在内容安排上尽量注意系统性、逻辑性和完整性,由浅入深,循序渐进,且在文字上力求通俗易懂,以便于学生自学。但因受我们的水平所限,许多地方仍未完全达到上述要求。

本书可分为两大部分:前十一章是按照官能团体系,将脂肪族化合物和芳香族化合物混合编制而成;后六章是按照专题组成专章。书后附有有机化学文献和习题,供参考。教学全书内容约需100学时,各校可根据具体情况选用。书中所用的名词、术语,以中国科学院自然科学名词编订室编订的《英汉化学化工词汇》(再版本)为主要根据,其中有机化合物的系统命名原则,根据该词汇编辑条例中的“己”中[8]条款,与国际习惯取得一致。例如: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 写读成1-丁烯,不再写读成丁烯-[1]或丁烯-1; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 写读成1,3-丁二烯,不再写读成丁二烯-[1,3]或丁二烯-1,3。

本书适于高等学校工科化工类各专业使用,也可供高等学校其它类专业同名课程参考。

本书由天津大学与华东石油学院合编。其中第一至六章、第十四、十七章由天津大学冯海崑、高鸿宾、胡曦岚、孙学瑾执笔。第七至十三章、第十五、十六章及附录一由华东石油学院徐述华、宋振华执笔。本书在编写过程中,由天津大学恽魁宏同志等组织、阅读全稿并提出了修改意见。

本书经高等学校工科《有机化学》审稿会审查。由上海化工学院徐寿昌同志、北京化工学院张黯同志主审。参加审稿单位有:上海化工学院、北京化工学院、大连工学院、浙江大学、成都工学院、广东化工学院、清华大学、南京化工学院、浙江化工学院、北京工业学院、天津轻工业学院、河北化工学院、河北工学院、云南工学院、湖北化工石油学院、鞍山钢铁学院、山东化工学院。

编者在此谨向主审、参加审稿会的所有同志、对原稿提供过宝贵意见的所有同志致以衷心的感谢。

本书仓卒完稿,且限于水平,错误和不妥之处在所难免,敬希各校有关教师以及读者在使用过程中予以批评指正。

编 者

1978.7.20

AAH57/05

目 录

第一章 绪 论

(一) 有机化合物和有机化学	1	(1) 按碳架分类	10
(二) 有机化合物的特性	1	(甲) 开链化合物 (乙) 脂环化合物	
(三) 有机化合物的结构	2	(丙) 芳香族化合物 (丁) 杂环化合物	
(1) 原子轨道	3	(2) 按官能团分类	11
(2) 共价键和分子轨道	5	(五) 有机化学在三大革命实践中的地位和作用	11
(四) 有机化合物的分类	10		

第二章 饱和烃——烷烃

(一) 烷烃的结构	13	(3) 熔点	20
(1) 甲烷的结构和 sp^3 杂化	13	(4) 比重	21
(2) 通式、同系列和同分异构	15	(5) 溶解度	21
(二) 烷烃的命名法	18	(四) 烷烃的化学性质	22
(1) 习惯命名法	18	(1) 取代反应	22
(2) 衍生物命名法	18	(2) 氧化反应	25
(3) 系统命名法	18	(甲) 高级烷烃的氧化 (乙) 低级烷烃的氧化	
(三) 烷烃的物理性质	20	(3) 异构化	26
(1) 物态	20	(4) 裂化	26
(2) 沸点	20	(五) 烷烃的天然来源	27

第三章 不饱和烃——烯烃、二烯烃和炔烃

第一节 烯烃

(一) 烯烃的通式、同系列和同分异构	29
(二) 烯烃的命名法	29
(1) 衍生物命名法	29
(2) 系统命名法	30
(三) 烯烃的主要来源	30
(四) 烯烃的结构	31
(1) 乙烯的结构	31
(2) 顺反异构	33
(五) 烯烃的物理性质	34
(六) 烯烃的化学性质	34
(1) 双键的加成反应	34
(甲) 加氢 (乙) 加卤素和亲电加成反应历程	
(丙) 加卤化氢和加成反应的规律 (丁) 加次卤酸	
(戊) 加硫酸 (己) 加水	
(庚) 硼氢化反应 (辛) 加碳烯	
(2) 双键的氧化反应	44
(3) 双键的臭氧化反应	45
(4) 聚合反应	46
(5) α -氢原子的反应	48

(甲) 氯代 (乙) 氧化

(七) 重要的烯烃——乙烯、丙烯和丁烯的利用

第二节 二烯烃

(一) 二烯烃的分类和命名	51
(1) 分类	51
(2) 命名	51
(二) 1,3-丁二烯的结构和共轭效应	51
(三) 二烯烃的物理性质	54
(四) 二烯烃的化学性质	55
(1) 1,4 加成反应	55
(2) 双烯合成	57
(3) 聚合反应	58
(五) 重要的共轭二烯烃	59
(1) 1,3-丁二烯	59
(甲) 制法 (乙) 性质	
(丙) 用途	
(2) 2-甲基-1,3-丁二烯	61

第三节 炔烃

(一) 炔烃的结构——乙炔的结构	61
(二) 炔烃的物理性质	63

(三) 炔烃的化学性质	63
(1) 加成反应	63
(甲)加氢 (乙)加卤素 (丙)加卤化氢	
(丁)加水 (戊)加氰氢酸 (己)加醇	
(庚)加羧酸	
(2) 聚合反应	67

(3) 氧化反应	68
(4) 炔烃的活泼氢反应	69
(四) 乙炔的制法	70
(1) 碳化钙法	70
(2) 由天然气或石油制取	70
(五) 乙炔的利用	71

第四章 脂 环 烃

(一) 环烷烃的通式和命名	72
(二) 环的稳定性	74
(三) 环烷烃的物理性质	75
(四) 环烷烃的化学性质	75
(1) 加成反应	75
(甲)加氢 (乙)加溴 (丙)加卤化氢	
(2) 取代反应	76

(3) 氧化反应	77
(五) 重要的脂环烃	77
(1) 环己烷	77
(甲)制法 (乙)性质及用途	
(2) 1,3-环戊二烯	79
(甲)双烯合成 (乙)亚甲基上氢原子的活泼性	
(丙)络合物的生成 (丁)加氢	

第五章 芳 烃

(一) 单环芳烃的同分异构和命名	82
(1) 同分异构	82
(2) 命名	83
(二) 苯的结构	84
(三) 单环芳烃的物理性质	86
(四) 单环芳烃的化学性质	87
(1) 取代反应	87
(甲)卤化 (乙)硝化	
(丙)磺化 (丁)烷基化和酰基化反应	
(戊)氯甲基化 (己)苯环上亲电取代反应历程	
(2) 加成反应	100
(甲)加氢 (乙)加氯	
(3) 氧化反应	100
(甲)苯环的氧化 (乙)侧链的氧化	
(五) 苯环上取代反应的定位规律	104
(1) 两类定位基	104
(2) 苯环上取代反应定位规律的理论解释	105
(3) 定位效应的其它影响因素	109
(甲)苯环上原有取代基的空间效应	

(乙)新引入取代基的空间效应	
(丙)新引入取代基的极化效应	
(丁)其它影响因素	
(4) 二取代苯的定位效应	111
(5) 定位规律的应用	111
(六) 稠环芳烃	113
(1) 萘	113
(甲)结构 (乙)性质	
(2) 其它稠环芳烃	117
(甲)蒽 (乙)菲	
(丙)蒾 (丁)芘	
(戊)苝	
(七) 芳烃的来源	122
(1) 从炼焦副产品回收	122
(2) 从石油催化重整油及催化裂化轻柴油回收	123
(3) 从裂解焦油回收	124
(八) 重要芳烃——苯、甲苯、二甲苯和萘的利用	125
(九) 非苯芳烃	127

第六章 卤 代 烃

第一节 卤代烷	130
(一) 卤代烷的物理性质	130
(二) 卤代烷的化学性质	131
(1) 取代反应	131
(甲)水解	
(乙)卤原子被氰基、氨基和烷氧基取代	
(丙)亲核取代反应历程	

(2) 消除反应	137
(甲)双分子消除反应 (乙)单分子消除反应	
(3) 与金属的作用	141
(甲)与碱金属的作用 (乙)与镁的作用	
(丙)与铝的作用	

第二节 卤代烯烃、卤代芳烃和多卤代烃	144
(一) 卤代烯烃	144

(1) 卤原子的位置对其活泼性的影响	144
(甲) 卤原子直接连在不饱和的 sp^2 杂化碳原子上的卤代烯烃	
(乙) 卤原子连在 α -碳原子上的卤代烯烃	
(丙) 卤原子与双键相隔多个 sp^2 杂化碳原子的卤代烯烃	
(2) 重要的卤代烯烃	145
(甲) 氯乙烯 (乙) 3-氯-1-丙烯	

(二) 芳卤烃	150
(1) 氯苯	150
(2) 氯化苄	152
(三) 多卤代烃	154
(1) 三氯甲烷	154
(2) 四氯化碳	154
(3) 二氯二氯甲烷	154
(4) 四氯乙烯	154

第七章 醇、酚、醚

第一节 醇	157
(一) 醇的结构、分类和命名	157
(二) 醇的物理性质	159
(三) 醇的化学性质	160
(1) 醇金属的生成	161
(2) 卤代烃的生成	161
(3) 与无机酸的反应	163
(4) 脱水	164
(5) 氧化和脱氢	165
(四) 重要的醇	167
(1) 甲醇	167
(2) 乙醇	167
(甲) 硫酸法 (乙) 直接水合法	
(3) 乙二醇	169
(4) 丙三醇	169
(甲) 氯丙烷法 (乙) 丙烯氧化法	
(5) 高级脂肪醇	171
(甲) 石蜡氧化法 (乙) 烷基铝氧化水解法	
(丙) 由 α -烯烃制备高级醇	
(6) 苯甲醇	172
(五) 硫醇	172
(1) 结构和命名	172
(2) 物理性质	172
(3) 化学性质	173
(甲) 弱酸性 (乙) 氧化	
第二节 酚	174
(一) 酚的结构、分类和命名	174
(二) 酚的物理性质	175
(三) 酚的化学性质	176
(1) 羟基的反应	177
(甲) 酸性 (乙) 成醚及成酯	
(2) 芳环的反应	179
(甲) 卤代、硝化、磺化 (乙) 烷基化	

(丙) 与羰基化合物缩合	
(3) 与三氯化铁的显色反应	183
(四) 重要的酚	184
(1) 苯酚	184
(甲) 异丙苯氧化法 (乙) 苯磺化碱熔法	
(2) 甲苯酚	187
(3) 萘酚	188
(4) 苯二酚	189
第三节 醚	190
(一) 醚的结构、分类和命名	190
(二) 醚的物理性质	191
(三) 醚的化学性质	192
(1) 钅盐的生成	192
(2) 醚键的断裂	192
(3) 过氧化物的生成	193
(四) 重要的醚	193
(1) 乙醚	193
(2) 异丙醚	193
(3) 二苯醚	194
(五) 环醚	194
(1) 环氧乙烷的物理性质	194
(2) 环氧乙烷的开环反应	194
(甲) 与水作用 (乙) 与氢卤酸作用	
(丙) 与醇作用 (丁) 与氨作用	
(戊) 与格利雅试剂作用	
(3) 其它重要的环醚	197
(甲) 环氧丙烷 (乙) 1,4-二氧杂环	
(丙) 冠醚	
(六) 硫醚	200
(1) 结构和命名	200
(2) 物理性质	200
(3) 化学性质	200
(甲) 硫盐的生成 (乙) 亚砷和砷的生成	

第八章 醛、酮、醌

(一) 醛、酮的结构、分类和命名	202	(丙)坎尼查罗反应	
(1) 习惯命名法	202	(四) 羧基合成	222
(2) 系统命名法	203	(五) 重要的醛、酮	222
(二) 醛、酮的物理性质	203	(1) 甲醛	222
(三) 醛、酮的化学性质	205	(2) 乙醛	224
(1) 羰基的加成反应	206	(3) 丙酮	225
(甲)与氰化氢加成 (乙)与亚硫酸氢钠加成		(4) 环己酮	226
(丙)与醇加成 (丁)与格利雅试剂加成		(5) 乙烯酮	227
(戊)与氨的衍生物缩合		(6) 乙酰丙酮	228
(2) α -氢原子的反应	214	(7) 苯甲醛	229
(甲)羟醛缩合 (乙)克莱森-施密特反应		(六) 醌——苯醌和蒽醌	231
(丙)卤代反应		(1) 醌的结构和性质	231
(3) 氧化和还原反应	217	(2) 苯醌	232
(甲)氧化反应 (乙)还原反应		(3) 蒽醌	233

第九章 羧酸及其衍生物

第一节 羧酸	237	(二) 酸酐	254
(一) 羧酸的结构、分类和命名	237	(1) 结构和命名	254
(二) 羧酸的物理性质	238	(2) 物理性质	255
(三) 羧酸的化学性质	240	(3) 化学性质	255
(1) 酸性(羧基中氢氧键断裂)	240	(甲)水解 (乙)醇解 (丙)氨解	
(2) 羧酸衍生物的生成(羧基中羟基被取代的反应)	240	(4) 重要的酸酐	256
(甲)酰氯的生成 (乙)酸酐的生成		(甲)乙酐 (乙)顺丁烯二酸酐	
(丙)酯的生成 (丁)酰胺的生成		(丙)均苯四甲酸二酐	
(3) 还原反应	245	(三) 酯、蜡和油脂	258
(4) 脱羧反应	245	(1) 酯	258
(5) α -氢原子的取代反应	245	(甲)结构和命名 (乙)酯化反应历程	
(四) 重要的羧酸	246	(丙)物理性质 (丁)化学性质	
(1) 甲酸	246	(戊)重要的酯	
(2) 乙酸	247	(2) 蜡和油脂	265
(3) 丙烯酸	248	(甲)蜡 (乙)油脂的组成和结构	
(4) 乙二酸	248	(丙)油脂的性质 (丁)油脂的用途	
(5) 己二酸	249	(四) 酰胺	268
(6) 苯二甲酸	250	(1) 结构和命名	268
(甲)邻苯二甲酸 (乙)对苯二甲酸		(2) 物理性质	269
第二节 羧酸衍生物	252	(3) 化学性质	269
(一) 酰氯	252	(甲)酸碱性 (乙)水解	
(1) 结构和命名	252	(丙)脱水 (丁)降级反应	
(2) 物理性质	253	(4) 重要的酰胺	272
(3) 化学性质	253	(甲)N,N-二甲基甲酰胺 (乙) ϵ -己内酰胺	
(甲)水解 (乙)醇解 (丙)氨解		(五) 碳酸衍生物	274
(4) 重要的酰氯	254	(1) 结构和命名	274
(甲)乙酰氯 (乙)苯甲酰氯		(2) 光气	274

(3) 脲	275
(甲)成盐 (乙)水解	

(丙)酰基化 (丁)受热后的变化	
(戊)与甲醛作用 (己)形成包合物	

第十章 羟基酸和羧酸

(一) 羟基酸	279
(1) 分类和命名	279
(2) 物理性质	279
(3) 化学性质	280
(甲)酸性 (乙)脱水	
(丙)脱羧	
(4) 重要的羟基酸	282

(甲)乳酸 (乙)柠檬酸	
(丙)水杨酸 (丁)没食子酸	
(二) 羧基酸	285
(1) 分类和命名	285
(2) 乙酰乙酸乙酯	285
(甲)制法 (乙)性质	
(丙)乙酰乙酸乙酯在有机合成上的应用	

第十一章 含氮化合物

第一节 硝基化合物

(一) 硝基化合物的分类、结构和命名	290
(二) 硝基化合物的物理性质	291
(三) 硝基化合物的化学性质	292
(1) 与碱作用	292
(2) 还原	293
(甲)在酸性介质中还原 (乙)在中性介质中还原	
(丙)在碱性介质中还原	
(3) 硝基对苯环上取代基的影响	295
(四) 重要的硝基化合物	296
(1) 硝基苯	296
(2) 2,4,6-三硝基甲苯	296
(3) 苦味酸	296

第二节 胺

(一) 胺的结构、分类和命名	297
(二) 胺的物理性质	298
(三) 胺的化学性质	299
(1) 碱性	299
(2) 烃基化	301
(3) 酰基化	301
(4) 芳胺的特殊反应	303
(甲)氧化反应 (乙)芳环上的取代反应	
(四) 季铵盐、季铵碱和表面活性剂	305
(1) 季铵盐和季铵碱的性质	305
(2) 表面活性剂	306
(甲)表面活性剂的定义和结构特征	
(乙)表面活性剂的分类	
(五) 重要的胺	308
(1) 甲胺、二甲胺和三甲胺	308
(2) 乙二胺和己二胺	309
(甲)乙二胺 (乙)己二胺	
(3) 苯胺、N,N-二甲苯胺、苯胺和苯胺	310
(甲)苯胺 (乙)N,N-二甲苯胺	

(丙)苯胺 (丁)苯胺	
------------------	--

第三节 腈、异腈和异腈酸酯

(一) 腈和异腈	312
(1) 腈的结构和命名	312
(2) 腈的物理性质	312
(3) 腈的化学性质	312
(甲)水解 (乙)醇解 (丙)加氢	
(4) 异腈	314
(5) 重要的腈	314
(甲)己二腈 (乙)丙烯腈	
(二) 异腈酸酯	315
(1) 结构和命名	315
(2) 制法	316
(3) 性质和用途	316

第四节 重氮和偶氮化合物

(一) 重氮化反应	318
(二) 重氮盐的化学性质	319
(1) 取代反应	319
(甲)被羟基取代 (乙)被氢原子取代	
(丙)被卤素取代 (丁)被氨基取代	
(2) 保留氮原子的反应	321
(甲)偶合反应 (乙)还原反应	
(三) 偶氮化合物和偶氮染料	323
(四) 重要的重氮化合物和偶氮化合物, 碳烯和氮烯	325
(1) 重氮甲烷	325
(甲)制法 (乙)化学性质	
(2) 碳烯	326
(甲)和烯烃及炔烃的加成反应	
(乙)插入反应 (丙)卤代碳烯	
(3) 氮烯	328
(4) 偶氮二异丁腈	329

第十二章 杂环化合物

(一) 杂环化合物的分类和命名	330	(甲)性质	(乙)吡啶的重要衍生物
(1) 音译法	330	(5) 吡啶	346
(2) 系统命名法	331	(甲)性质	(乙)吡啶的重要衍生物
(二) 杂环化合物的结构与芳香性	331	(6) 咪唑	348
(三) 五员杂环化合物	336	(甲)性质	(乙)咪唑的重要衍生物
(1) 呋喃	336	(7) 噻唑	349
(甲)制法	(乙)性质	(甲)性质	(乙)噻唑的重要衍生物
(丙)重要的呋喃衍生物—— α -呋喃甲醛		(8) 噻唑	350
(2) 噻吩	339	(四) 六员杂环化合物	351
(甲)制法	(乙)性质	(1) 吡啶	351
(3) 吡咯	341	(甲)性质	(乙)吡啶的同系物及其重要衍生物
(甲)制法	(乙)性质	(2) 喹啉	355
(4) 吡啶	344	(甲)制法	(乙)性质

第十三章 立体化学

(一) 几何异构	359	(4) 外消旋体的拆开	376
(1) 包含 $>C=C<$ 结构的化合物的几何异构	359	(甲)机械法	(乙)生物化学法
几何异构的 Z/E 命名法	361	(丙)化学方法	
(2) 包含 $>C=N<$ 结构的化合物的几何异构	364	(5) 相对构型和绝对构型、构型的转化	377
贝克曼重排	365	(6) 由于分子的不对称而引起的旋光异构	379
(二) 旋光异构	366	(甲)丙二烯型化合物	(乙)联苯型化合物
(1) 偏振光、偏振面及比旋光度	366	(三) 环状化合物的立体异构	380
(2) 旋光异构体、手性、分子的对称因素	368	(1) 环状化合物的几何异构	380
(甲)对称面	(乙)对称中心	(2) 环状化合物的旋光异构	381
(3) 含不对称碳原子的化合物的旋光异构	370	(3) 1,3-丁二烯和环丁烯异构化过程中的立体化学	382
(甲)含一个不对称碳原子的化合物的旋光异构、		(四) 构象	387
对映体、外消旋体、外消旋化		(1) 乙烷的构象	387
(乙)旋光异构体构型的表示方法(D/L 法、 R/S 法)		(2) 丁烷的构象	389
(丙)含两个不对称碳原子的化合物的旋光异构、		(3) 环己烷及其衍生物的构象	390
非对映体、内消旋体			

第十四章 碳水化合物

(一) 碳水化合物的涵义和分类	394	(丙)葡萄糖	(丁)果糖
(二) 单糖	394	(三) 低聚糖	405
(1) 葡萄糖的结构	394	(1) 二糖的结构和性质	405
(甲)开链式	(乙)环形式	(2) 重要的二糖	407
(2) 果糖的结构	399	(甲)蔗糖	(乙)乳糖
(3) 单糖的化学性质	400	(丙)麦芽糖	(丁)纤维二糖
(甲)氧化	(乙)还原	(四) 多糖	408
(丙)脎的生成	(丁)或的生成	(1) 淀粉	408
(4) 重要的单糖	404	(2) 纤维素	410
(甲)核糖	(乙)阿拉伯糖		

第十五章 氨基酸、蛋白质、核酸

(一) 氨基酸.....413	(2) 蛋白质的性质.....419
(1) 分类和命名.....413	(甲)变性 (乙)颜色反应 (丙)水解
(2) 性质.....413	(3) 蛋白质的结构.....420
(甲)两性 and 等电点 (乙)受热后的反应	(4) 酶.....421
(3) 重要的氨基酸.....416	(三) 核酸.....422
(甲) α -氨基酸 (乙)重要的 ω -氨基酸	(1) 核酸的水解、核甙和核甙酸.....422
(二) 蛋白质.....418	(2) 核酸的结构.....424
(1) 多肽.....418	

第十六章 高分子化合物

(一) 高分子化合物的分类.....427	(甲)聚酰胺 (乙)聚酯
(1) 按工艺性质分类.....427	(3) 缩聚反应历程.....437
(甲)橡胶 (乙)塑料 (丙)纤维	四 高聚物的特性和影响高聚物性能的因素.....439
(2) 按高聚物的结构分类.....427	(1) 高聚物的特性.....439
(甲)碳链高聚物 (乙)杂链高聚物	(2) 影响高聚物性能的重要因素.....440
(丙)元素高聚物	(甲)高聚物的化学结构对性能的影响
(3) 按合成高分子化合物的反应类型分类.....428	(乙)高聚物的组成对性能的影响
(二) 加聚反应.....428	(丙)高聚物构型对性能的影响
(1) 单体的结构.....428	(丁)分子量的大小及分子量分布的影响
(2) 加聚反应分类.....430	(戊)外加物对高聚物性能的影响
(甲)均聚合 (乙)共聚合	(五) 离子交换树脂.....442
(丙)定向聚合	(六) 有机硅高聚物.....443
(3) 加聚反应历程.....432	(1) 烷基氢硅烷.....444
(三) 缩聚反应.....435	(2) 硅有机高聚物.....445
(1) 反应物的结构.....435	(甲)硅油 (乙)硅橡胶 (丙)硅树脂
(2) 缩聚反应实例.....435	(七) 重要的高聚物.....447

第十七章 测定有机化合物的物理方法

(一) 分子光谱概述.....452	(四) 核磁共振谱.....470
(二) 红外光谱.....455	(1) 简单原理.....470
(1) 分子振动与红外光谱.....455	(2) 仪器简介.....471
(2) 有机化合物的红外光谱.....458	(3) 化学位移.....472
(3) 谱图分析.....462	(4) 自旋偶合及自旋裂分.....475
(三) 紫外及可见光谱.....464	(五) 质谱.....477
(1) 跃迁的基本类型.....464	(1) 质谱仪的简单原理.....477
(2) 有机化合物的紫外光谱.....465	(2) 质谱在有机化学上的应用.....479
(3) 应用举例.....469	

附录一 有机化学文献

(一) 手册、常数书、字典、辞典及大型参考书.....484	(四) 专利文献.....487
(二) 文摘杂志.....485	(五) 科技图书.....489
(三) 期刊杂志.....486	

附录二 习题

第一章 绪 论

(一) 有机化合物和有机化学

人们对有机化合物的认识是在劳动实践中逐渐深入的。最早人们发觉那些从动植物有机体内得到的物质与生命有着很密切的关系，而与那些从矿藏中所得到的物质却有很大的差别，从而认为二者属于两种截然不同的范畴，把前者称为有机物，把后者称为无机物。后来经过大量实践并进行深入的探讨和研究，发现有机物并不一定得自有机体，而是可以从无机化合物通过人工合成的方法来得到。并且发现在有机化合物中主要含有碳和氢两种元素（此外也常含有氧、氮、硫等元素）。从分子内部构造上看，可把碳氢化合物看成是有机化合物的基本化合物，而把其它化合物看成是碳氢化合物的衍生物。有机化合物都含有碳，所以也可把有机化合物称为碳的化合物。

有机化学就是研究碳氢化合物及其衍生物的化学，也就是研究碳的化合物的化学——研究它们的结构、性质、合成方法、应用以及它们之间的相互转变和内在的联系。从而归纳出一般的规律并抽象为理论，再根据这些理论去指导实践。

(二) 有机化合物的特性

有机化合物与无机化合物比较有以下特点：

(a) 一般有机化合物都容易燃烧，这与有机化合物中所含的碳和氢有关。例如酒精、汽油、乙炔、纤维素等都是容易燃烧的，而无机物一般是不易燃烧的。因此，人们常用引燃的方法判断一个化合物是有机化合物还是无机化合物。

(b) 有机化合物难溶于水。在有机化合物分子中的化学键多为共价键。极性小或没有极性，因此难溶于强极性的水中，而易溶于非极性或极性小的有机溶剂中。

(c) 有机化合物的熔点低。有机化合物分子中的晶体排列是借范德华力 (Van der waals force) 来维持的，而无机化合物分子中的化学键多为离子键，它的晶体排列是借离子间的静电吸引来维持的。当它们熔化时，破坏有机化合物的晶格所需要的能量要小于破坏无机化合物的晶格所需要的能量。因此，有机物的熔点较无机物的熔点低。一般不高于 400°C 。

(d) 有机化合物的反应速度慢。有机化合物分子中的共价键在进行反应时不象无机物分子中的离子键那样容易离解为离子，因此反应速度较无机化合物慢，一般常需要加热或加催化剂来加速反应。

(e) 有机化合物的反应复杂，常有副反应发生。反应条件常是控制反应方向的重要手段。

以上所列举的几个特点只是有机化合物的一般特性，并不是绝对的标志。某些有机化合物如四氯化碳不但不燃烧，而且可作灭火剂。又如糖、酒精、醋酸等也是非常容易溶于水的。有些

有机化合物发生反应的速度很快,甚至以爆炸形式进行。因此,在认识有机化合物的共性时,也要注意它们的个性。

(三) 有机化合物的结构

在十九世纪中叶,有机化学发展迅速,并积累了大量的实验资料,从中归纳出了经典的有机化合物的结构理论。其要点如下:

(a) 碳原子为四价元素,当它形成化合物时,这四个价都要用来和其它元素的原子相结合,也就是要达到它的饱和度。碳原子和它所连结的四个原子或原子团不是共处在一个平面上,它们的相互位置相当于碳原子处在一个正四面体的中心,它的四个键对称地分布在它的周围,从这个中心指向正四面体的四个顶点。两个键之间所成的夹角为 $109^{\circ}28'$ 。甲烷 CH_4 分子的立体模型可如图1-1表示。一般用平面结构式

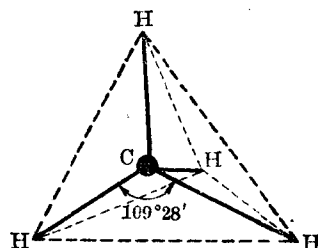
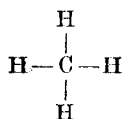
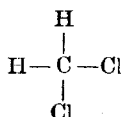
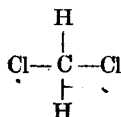


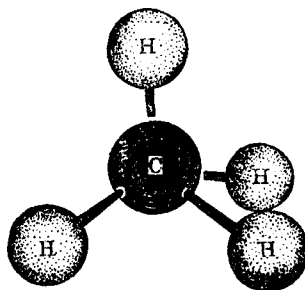
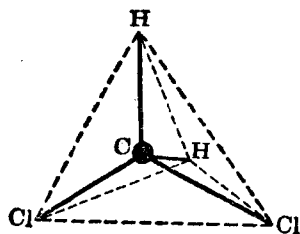
图1-1 甲烷分子中碳原子的正四面体结构



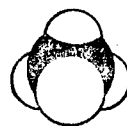
来表示。它是甲烷立体模型的投影式。从碳原子的正四面体模型中可以观察到当甲烷分子中的两个氢原子分别被氯原子取代后所生成的二氯甲烷,它的平面结构式虽可写成两种形式:



但事实上它们都是代表一种化合物,因为它们都是同一立体模型(图1-2)的两种不同投影式而已。



甲烷的球棒模型



甲烷的比例模型

图1-2 二氯甲烷分子中碳原子正四面体结构

图1-3 甲烷的模型

在有机化学中,一般用来表示分子中各原子在空间排列情况的立体模型有两种:一种是“球棒模型”,它是用有色小球表示原子,用小棒表示原子间的键;另一种是“比例模型”,也叫斯陶特

(Stuart)模型,它是将分子中各原子的原子半径和键长按一定的比例放大制作的,它可以比较真实地表示分子的立体结构。如图 1-3 所示。

(b) 碳原子可以用 $\begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \end{array} \begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \end{array}$ 单键、 $-C=C-$ 双键或 $-C\equiv C-$ 叁键连结成碳链或碳环。

当用单键连结时,由于两键之间的夹角不是 180° ,所成的碳链不是直线型而是曲折的。

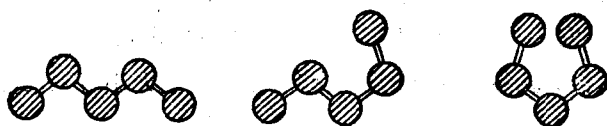


图 1-4 曲折的碳链

(c) 分子中原子相互联结的次序和方式称为化学结构。表示化学结构的图式称为结构式。化合物的性质是由分子的组成和结构所决定的。根据化合物的性质,可以推断化合物的结构。

自从量子力学发展以来,在原子形成分子的概念上也有了更深入的理解。在有机化学中也引进了新的理论。虽然旧的术语和表示方法仍旧沿用,但已用现代理论对之加以解释。

在 1916 年就提出了两种化学键的概念,即离子键和共价键。这两种键都是从“原子要达到一个稳定的电子构型”这一趋向而形成的。共价键是有机化合物分子中最普遍的一种典型键,也就是在研究有机化合物分子时最重要的键。下面就以量子力学的观点对原子轨道、共价键和分子轨道加以简述。

(1) 原子轨道 一个原子是由带正电荷的原子核和带负电荷的电子所组成。这些电子围绕在原子核的周围作高速的运动。正电荷的数目和电子的数目相等,整个原子是中性。根据海森保(W. Heisenberg)的测不准原理,人们不能把电子在某一瞬间所处的空间位置和它的运动速度同时精确地测定出来。自从电子被证实具有微粒和波动的双重性(即二象性)以后,人们就利用波动方程中的波函数 ψ 来描述电子在原子中的行为。并把 ψ 称为原子轨道。简称为 AO (Atomic Orbital)。电子在 dV 里出现的几率用 $\psi^2 dV$ 来表示。 ψ^2 的值愈大,则电子在微体积 dV 出现的几率也愈大。在理论上,电子虽然可在距原子核极远处出现,但实际上电子在距原子核 $2\sim 3\text{\AA}$ 处出现的几率已经很小。因此,可以用一个界面来把电子出现几率大(例如 $90\sim 95\%$)的区域廓划出来,形象地来表示原子轨道。例如氢原子在基态下的原子轨道可用一个以原子核为中心的球面来表示,如图 1-5 所示。

如果在某瞬间能用某种方法来确定电子在空间的位置,那就可以用一个小点来表示。可是由于电子在高速地运动,在另一个瞬间所确定的电子的位置就必然有了改变,就需要用另一个小点来表示。这样操作多次(如几百万次)后,则可得到很多的小点。如果这些小点小到使人不能把个别的小点与它邻近的小点区别开时,则此图形就如云雾一样。这样的图形通常就叫电子云。显然,在电子出现几率大的地方,电子云的密度就大,在电子出现几率小的地方,电子云的密度就小。换言之,电子云的

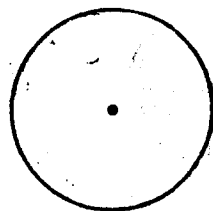


图 1-5 氢原子在基态下的原子轨道

如果这些小点小到使人不能把个别的小点与它邻近的小点区别开时,则此图形就如云雾一样。这样的图形通常就叫电子云。显然,在电子出现几率大的地方,电子云的密度就大,在电子出现几率小的地方,电子云的密度就小。换言之,电子云的

密度就是电子出现几率的直接度量。也就是电子云在某一微体积 dV 的密度与 ψ^2 成正比, ψ^2 值最大处, 电子云密度最大。在这里可找到绝大部分的负电荷。

在波动方程中的波函数 ψ 可以有无限多的解, 其中只有少数解是合理解, 称为容许函数。与容许函数相当的能级称为容许能级。

在图 1-5 所表示的原子轨道并不是氢原子唯一仅有的轨道, 它只表示氢原子的基态轨道。此外, 还有其它容许函数(或轨道), 以及与之相当的容许能级。这些容许函数(或轨道)之间, 划分很清楚, 不存在中间轨道, 它们是量子化的。是需要用量子数 n, l, m 来描述的。按照量子数的不同, 这些轨道可分为 $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d$ 等。这些轨道的能量大小可表示如图 1-6。 $1s$ 和 $2s$ 轨道

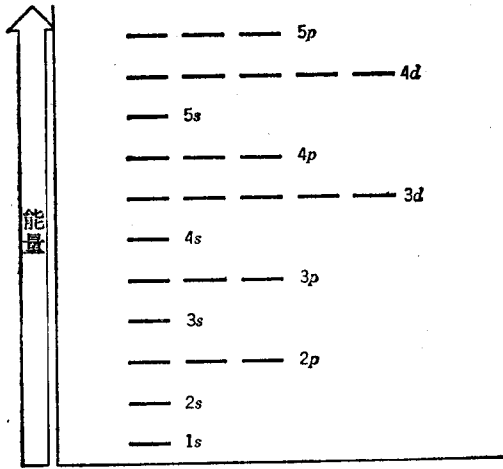


图 1-6 原子轨道能量示意图

都呈球形, 并对称于原子核。在 $1s$ 轨道中没有节面, 而在 $2s$ 轨道中包含着两个同心圆球, 两球交界处有一个节面, 即 $\psi = 0$, 也就是在这个节面上电子云的密度等于零。如图 1-7 所示。 p 轨道都是哑铃形, 哑铃形的两个球中间, 有一个节面, 即 $\psi = 0$, 如上所述, 在这个节面上电子云的密度也等于零。 p 轨道有方向性, 三个 p 轨道的对称轴是互相垂直, 但其能量相等。分别以 p_x, p_y, p_z 来表示。如图 1-8 所示。

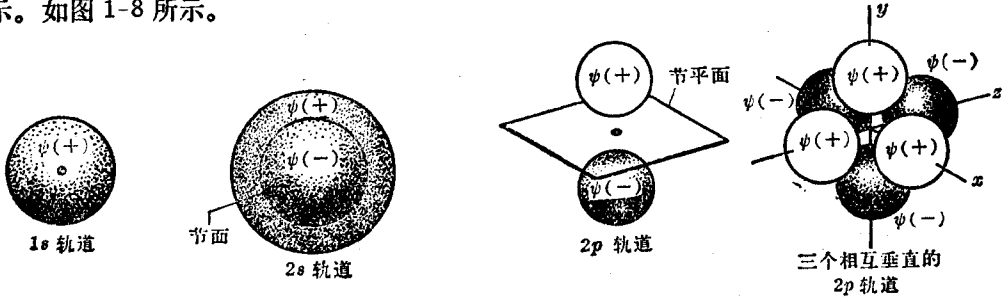


图 1-7 $1s$ 轨道和 $2s$ 轨道

图 1-8 $2p$ 轨道和三个相互垂直的 $2p$ 轨道

图 1-8 所描述的轨道形状实际是 ψ^2 的形状而不是 ψ 的形状。由于 ψ 的形状和 ψ^2 的形状很相似, 也可用来描述 ψ 。不过在描述 ψ 时, 要加入正负符号。正负符号是数学上的符号, 与电

荷无关,它表示电子波函数的不同位相。在以后讨论从原子轨道形成分子轨道时,正负符号是有很大意义的。

除上述的 n, l, m 三个量子数外,还有一个自旋量子数 s 的两个值 $+1/2$ 和 $-1/2$, 以描述在同一轨道上两个自旋相反($\uparrow\downarrow$)的电子。

在一个轨道里的电子可以跃迁到另一个不同能量的轨道里,但要伴随着能量的得失。当电子从能量低的轨道跃迁到能量高的轨道时,需要吸收一定的能量,这时电子就处于激化状态并增加了活泼性。反之,当电子从能量高的轨道跌落到能量低的轨道时,则要释出一定的能量,并降低了活泼性。当电子处于最低能量的轨道时,原子处于基态。

在有机化学中最常遇到的轨道是 s 轨道和 p 轨道。

(2) 共价键和分子轨道 在一个原子中,当电子充满电子层内所有的轨道以后,这个原子就处于最稳定的状态。例如在氮原子中是有两个电子充满了第一层($1s$)的轨道,在氖原子中是有十个电子充满了第一层和第二层的所有轨道($1s, 2s, 2p$),它们都是惰性元素,性质非常稳定,其它非惰性元素则或多或少的都有未被电子充满的空轨道,它们的能量较高,有与其它原子相化合以形成惰性元素电子构型的倾向。例如两个氢原子结合成分子氢时,它们首先相互接近,这样它们的原子轨道也相互接近,而后,第一个氢原子的 $1s$ 电子进入第二个氢原子的 $1s$ 轨道,同时第二个氢原子的自旋相反的 $1s$ 电子也进入了第一个氢原子的 $1s$ 轨道,也就是两个 $1s$ 轨道进行交盖,形成了分子轨道。如图 1-9 所示。由于电子都带有负电荷,产生排斥,力图从两原子核



图 1-9 $2s$ 轨道交盖生成分子轨道

之间离去;但是另一方面两电子由于自旋相反而又产生吸力,力图集中在两原子之间。于此同时,在两原子逐渐接近时,原子核的正电荷不仅对本原子的电子有吸引力,而且对另一个原子的电子也有吸引力。在接近的过程中,能量也在逐渐降低。但是,当两原子接近到一定距离时,两个原子就开始产生排斥现象,能量就要逐渐增加,如图 1-10 所示。于是,这两种力——排斥力和吸引力就要相互竞争,直至达到平衡。最后,两原子核之间仍具有较大的电子云密度,从而形成一个由两原子核和两个电子相互吸引的较稳定状态。在这样情况下,两个氢原子都保持着氮原子的电子

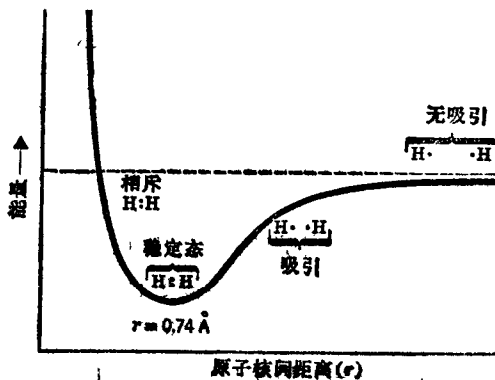


图 1-10 氢分子能量与原子核间距离的关系

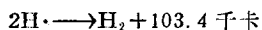
构型(1s 轨道都被充满),只不过是两个电子为两个原子核所共有罢了。这种由两个原子核共有电子对所形成的键就是共价键。共价键有下列主要性质:

(a) 键长: 在共价键形成后,两原子核之间的距离称为键长。不同的共价键有不同的键长(在不同化合物的分子中,相同共价键的键长也稍有不同,因为键所连接的两个原子在分子中不是孤立的,它们受着整个分子的影响)。表 1-1 是一些共价键的键长。

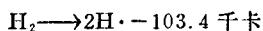
表 1-1 一些共价键的键长

键	键 长 (Å)	键	键 长 (Å)
C—C	1.54	C—Cl	1.77
C—H	1.09	C—Br	1.91
C—N	1.47	C—I	2.12
C—O	1.43	C=C	1.34
C—F	1.41	C≡C	1.20

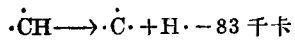
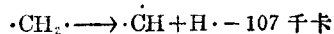
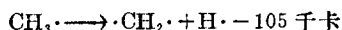
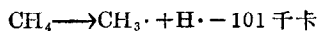
(b) 键能: 在形成共价键的过程中(从能量高的氢原子转变到能量低的氢分子)有能量释出,所以这个反应是放热反应。两摩尔的氢原子结合成一摩尔氢分子时,要释出 103.4 千卡^①的热量。



反之,由一摩尔氢分子分解为两摩尔氢原子时,需吸收 103.4 千卡能量,所以这个反应是吸热反应。



这种由双原子组成的气态分子分解为气态原子所需要的能量称为键能,也称为键离解能。但在由多原子组成的分子中,键能和键离解能并不一致。例如一摩尔的甲烷约需 396 千卡才能分解为一摩尔的碳原子和四摩尔的氢原子。每个 C—H 键的键能是 $396/4 = 99$ 千卡。一般所说的键能都是指平均键能,并不是使分子中某个键破裂所需的能量。当四个 C—H 键分步依次破裂时,所需的能量并不是 99 千卡,而分别是: 101 千卡、105 千卡、107 千卡和 83 千卡。



这些值称为键的离解能。虽然键的离解能在多数情况下,比平均键能更为确切,但平均键能在一般简单的近似计算中,也能满足计算的要求。表 1-2 是几个键能的数据。

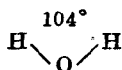
(c) 键角: 由有方向性的原子轨道(如 p 轨道)所形成共价键也有方向性。因此一个两价以上的原子在与其它原子形成共价键时,键与键之间有一个夹角,这个夹角称为键角。例如在水分

^① 本书采取的能量单位是千卡,近年来国际上已采用焦耳为单位,在应用时可根据需要换算为焦耳,热化学卡为 4.184 焦耳,国际蒸汽表卡为 4.1868 焦耳。

表 1-2 一些共价键的键能

键	键能(千卡/摩)	键	键能(千卡/摩)
C—C	82.87	C—Cl	79.2
C—H	98.75	C—Br	66.6
C—N	69	C—I	52.4
C—O	85.5	C=C	146.2
C—F	102.2	C≡C	192.9

子中, 氧的键角是 104° 。在甲烷分子中, 碳的键角是 $109^\circ 28'$ 。

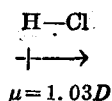


(d) 键的极性: 在两个相同的原子形成的共价键(例如 H—H 、 Cl—Cl 、 C—C)中, 电子云是在两原子间对称分布着, 正电荷与负电荷中心是重合在一起的, 因而这样的键是没有极性的。当两个不相同的原子形成共价键(例如 C—Cl)时, 两原子间的电子云由于两原子的电负性不同而不能对称地分布, 这样正电荷与负电荷就不能相重合, 从而使键产生极性。正负间的距离 d 和电荷 e 的乘积称为偶极矩 μ 。即

$$\mu = e \cdot d$$

e 的单位是 10^{-10}esu (静电单位); d 的单位是 10^{-8}cm ; μ 的单位是 $10^{-18}\text{esu} \cdot \text{cm}$, 单位 $10^{-18}\text{esu} \cdot \text{cm}$ 称为德拜(Debye)。

偶极矩是一个向量, 一般用箭头加一直线来表示, 箭头指向带负电荷的一端, 如:



键的偶极矩越大表示键的极性越大。分子的偶极矩是各键偶极矩的向量和。例如 C—Cl 键的偶极矩为 $2.3D$, 而四氯化碳的偶极矩则为零。

下面例举了一些键的偶极矩。

表 1-3 一些共价键的偶极矩(D)

键	偶极矩	键	偶极矩
C—H	0.4	H—I	0.38
H—N	1.31	C—N	1.15
H—O	1.50	C=O	1.5
H—S	0.68	C—Cl	2.3
H—Cl	1.03	C—Br	2.2
H—Br	0.78	C—I	2.0

键能、键长、键角和键的极性都是共价键的重要属性, 在研究有机化合物的结构时, 它们都起着重要的作用。