

高等学校试用教材

基础有机化学

任友达 主编

高等教育出版社

高等学校试用教材

基础有机化学

任友达 主编

高等教育出版社

内 容 提 要

本书共分二十章,除个别章外,按脂肪族和芳香族分编的体系编写。有机化合物的分类、命名和同分异构(包括立体异构)集中在两章中。本书的选材以基本知识和基本理论为主,加强了化合物结构和性质的讨论,并以酸碱理论为纵线,把各章有关内容串联起来。波谱分析内容颇丰富,较好地体现了现代有机化学内容的特征。为使初学者掌握有机化学的基本内容和学习方法,在介绍了脂肪族各类化合物的化学性质之后,还用图解方式列出了化合物的结构与性质的关系。

本书可作为高等学校化工类各专业的有机化学教材,也可供其他有关专业参考使用。

高等学校试用教材

基础有机化学

任友达 主编

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

天津新华印刷四厂印装

开本787×1092 1/16 印张29.5 字数670 000

1991年6月第1版 1991年6月第1次印刷

印数(001—1921)

ISBN7-04-002676-7/O·1013

定价 7.60 元

前 言

1985年11月高等学校工科有机化学课程指导小组在重庆召开的制定教学基本要求的会议上,许多代表对有机化学教材体系和编写方式发表了不少意见,认为应该鼓励教师根据个人教学经验和认识编写一些具有不同风格并具有一定特色的教材。按照会议精神,我们在1987年编写了一份讲义,并在校内教学中试用。高等教育出版社于1988年6月在太原召开了对本教材的审稿会。会议由恽魁宏教授和张黯教授主持,参加审稿会的单位有天津大学、北京化工学院、清华大学、华东化工学院、太原工业大学及大连理工大学。参加审稿会的代表对本教材提出了许多宝贵建议。综合审稿会内外的意见及我们两年试用原教材的教学实践,对原教材进行了修改。基本定稿后,请张黯教授进行了全面审阅。根据张黯教授的建议和我们第三年教学的实践,对书稿又进行了一些修改。后来又请袁云程、吴宝庆、庄敏华、李忠义、左焕培、陈宏博、董振温、孙琢琰、王璧仁、刘立新等同志分章进行了校阅。本书得以出版,与恽魁宏教授、张黯教授及所有参加审阅和校阅的同志们的帮助与支持是分不开的,在此谨致以衷心的感谢!

刘宗明和郭黎晓同志参加了本书的部分编写工作。

编写本教材的指导思想是:30年代后,有机化学由一门实验科学转变为有理论指导的实验科学。作为一门现代有机化学教材,既要表述它是一门实践性强的科学,又要反映现代有机化学理论和相关技术的成就。

为了突出化合物的结构与性质的关系,本书在编排中采用了下列一些内容或措施:除了键的极性外,还强调了未共用电子对和极化度对化合物性质的影响;把酸碱理论贯穿在有关反应中;为了较好地说明结构和性质的关系,与国内现行多数同类教材相比,反应历程略有增加,应用分子间力、氢键等因素阐明化合物的物理性质及其变化规律;在波谱特征中指出了能量变化的因素。

我们认为,基础有机化学课程最基本的内容是常见各类单官团的结构与性质的关系。为了保证重点,删去了一些次要内容。为了便于学生掌握最基本的内容,在前几章中,在讲述了各类化合物的化学性质之后,还用图解方式列出了化合物的结构与性质的关系。

本书把有机化合物的命名和同分异构集中在前两章编排有两个好处:有利于对它们有较系统的了解;为以后各章中应用立体化学的知识打下基础。由于这些内容比较集中,需要给学生及时练习必要数量的习题。

本书基本上是把脂肪族化合物和芳香族化合物分开编写的,但为了便于比较和突出某些内容,在个别章节中把两族化合物混在一起编写。

限于编者水平和个人经验,难免有不少缺点或错误,以及值得商榷的地方,竭诚欢迎批评和指正!

编者

1990年5月于大连

目 录

第一章 绪论.....1

§ 1-1 有机化学的发生和发展.....1

§ 1-2 共价键.....3

1. 原子轨道.....3
2. 原子的电子构型.....4
3. 共价键的形成.....5
4. 共价键的属性.....10

§ 1-3 酸碱概念和有机化学反应.....13

1. 质子酸碱概念.....13
2. 电子论酸碱概念.....14
3. 共价键的断裂方式和有机化学反应的类型.....15
4. 试剂的分类.....16

§ 1-4 有机化学在国民经济中的重 要意义.....17

习题.....18

第二章 有机化合物的分类及命名.....19

§ 2-1 有机化合物的分类.....19

1. 按碳架分类.....19
2. 按官能团分类.....20

§ 2-2 有机化合物的命名方法.....20

1. 普通命名法.....20
2. 衍生命名法.....22
3. 系统命名法.....22

§ 2-3 烃的系统命名法.....22

1. 脂肪烃.....22
2. 脂环烃.....25
3. 芳香烃.....27

§ 2-4 单官能团化合物的系统命名 法.....29

1. 把官能团看作取代基的命名法.....29
2. 把官能团作为母体名称的命名法.....30

§ 2-5 多官能团化合物的系统命名 法.....33

1. 多个同种官能团化合物的系统命名法.....33

2. 混合官能团化合物的系统命名法.....34

习题.....36

第三章 同分异构.....41

§ 3-1 结构异构.....41

1. 碳架异构.....41
2. 取代基或官能团的位置异构.....43
3. 官能团异构.....43

§ 3-2 顺反异构.....44

1. 烯烃及其衍生物的顺反异构.....44
2. 环烷烃的顺反异构.....46

§ 3-3 对映异构及其旋光性.....46

1. 对映异构的定义.....46
2. 平面偏振光.....47
3. 对称因素.....48
4. 手性分子能使偏振光旋转的原因.....49

§ 3-4 构型的平面书写方式.....50

§ 3-5 构型和旋光方向的标记方法.....51

§ 3-6 含有两个手性碳原子的对映 异构.....52

§ 3-7 外消旋体的拆开.....53

§ 3-8 构象.....54

1. 乙烷的构象, 扭转张力.....54
2. 丁烷的构象, 立体张力.....56
3. 氯乙醇的构象, 氢键的影响.....58

习题.....58

第四章 饱和烃.....60

§ 4-1 烷烃和环烷烃的工业来源和 制法.....60

1. 工业来源.....60
2. 烷烃的实验室制法.....60

(一) 烷烃.....61

§ 4-2 烷烃的结构.....61

§ 4-3 烷烃的物理性质.....62

1. 沸点	62
2. 熔点	64
3. 相对密度	64
4. 溶解度	64
5. 折光率	65
§ 4-4 烷烃的化学性质	65
1. 取代反应	65
2. 裂化反应	70
3. 燃烧和氧化反应	71
(二) 环烷烃	72
§ 4-5 环的稳定性及环烷烃的构象	72
1. 环的稳定性, 拜耳张力学说	72
2. 环己烷的椅式和船式构象	73
3. 环己烷的其他构象——扭船式和半椅式构象	73
4. 其他环烷烃的构象	76
5. 环丙烷的分子形状及其成键方式	77
§ 4-6 环烷烃的物理性质和化学性质	77
1. 物理性质	77
2. 化学性质	78
习题	79
第五章 不饱和烃	81
(一) 烯烃	81
§ 5-1 烯烃的结构	81
1. 碳碳双键的结构	81
2. 顺反异构	82
§ 5-2 烯烃的物理性质	82
§ 5-3 烯烃的加成反应	84
1. 加氢	84
2. 亲电加成反应	84
3. 自由基加成反应	90
§ 5-4 烯烃的氧化反应	91
1. 氧化剂氧化	91
2. 催化氧化	92
3. 臭氧化	92
§ 5-5 烯烃的聚合反应	93
§ 5-6 α -氢的反应	94
1. 卤代反应	94
2. 氧化反应	94

烯烃化学性质总结	95
§ 5-7 烯烃的制法	95
1. 工业制法	95
2. 一般制法	95
习题	96
(二) 炔烃	96
§ 5-8 炔烃的结构	96
§ 5-9 炔烃的物理性质	97
§ 5-10 炔烃的化学性质	98
1. 加成反应	98
2. 氧化反应	101
3. 聚合反应	101
4. 端炔的酸性	102
§ 5-11 炔烃的制法	103
1. 乙炔的工业制法	103
2. 一般制法	104
习题	104
(三) 二烯烃	105
§ 5-12 二烯烃的分类	105
§ 5-13 共轭二烯烃的结构, 共轭效应, 共振论	105
1. 1,3-丁二烯的结构	105
2. 共轭效应	107
3. 超共轭效应	107
4. 共振论	108
§ 5-14 共轭二烯烃的化学性质	110
1. 1,4-加成反应	110
2. 双烯合成	111
3. 聚合反应	111
§ 5-15 共轭二烯烃的工业制法	113
习题	113
第六章 卤代烃	114
§ 6-1 卤代烃的物理性质	114
§ 6-2 卤代烃的亲核取代反应	115
1. 亲核取代反应	115
2. 亲核取代反应历程	116
3. 亲核取代反应的动态立体化学	119
4. 影响亲核取代反应的因素	120
§ 6-3 卤代烃的消除反应	124

1. 消除反应	124
2. 消除反应历程	124
3. 消除反应的方向	125
4. 取代反应和消除反应的竞争	125
§ 6-4 卤代烷与金属作用及还原反应	127
1. 与金属作用	127
2. 还原反应	129
卤代烷化学性质总结	129
§ 6-5 多卤代烷	129
1. 三氯甲烷	130
2. 四氯化碳	130
3. 二氟二氯甲烷	130
§ 6-6 卤代烷的制法	130
1. 卤代烷的一般制法	130
2. 卤代烷的工业制法	131
§ 6-7 烯烃的卤素衍生物	131
1. 烯丙基氯	131
2. 氯乙烯	132
3. 四氟乙烯	132
习题	133
第七章 醇和醚	136
§ 7-1 醇和醚的结构和分类	136
§ 7-2 醇和醚的物理性质	137
§ 7-3 饱和一元醇的化学性质	138
1. 酸性或活泼氢反应	138
2. 取代反应	139
3. 消除反应	143
4. 氧化反应	143
饱和一元醇化学性质总结	144
§ 7-4 多元醇	145
1. 物理性质	145
2. 化学性质	145
§ 7-5 醇的制法	146
1. 一般制法	146
2. 工业制法	148
§ 7-6 醚的化学性质	149
1. 与强酸作用	149
2. 自动氧化反应	150
§ 7-7 环醚	151

1. 五元环及六元环醚	151
2. 三元环醚	151
3. 冠醚	153
§ 7-8 醚的制法	153
1. 由醇脱水	153
2. 威廉森合成法	154
§ 7-9 不饱和醇及其醚和酯	155
1. 不饱和醇	155
2. 乙烯基醚类	155
3. 乙酸乙烯酯	156
习题	156
第八章 醛和酮	158
§ 8-1 醛和酮的结构	158
§ 8-2 醛和酮的物理性质	158
§ 8-3 羰基的加成反应	159
1. 与氢氰酸加成	159
2. 与亚硫酸氢钠加成	160
3. 与格氏试剂加成	161
4. 与醇加成	161
5. 与氮衍生物的加成缩合反应	163
6. 与维梯希试剂加成	164
§ 8-4 醛的聚合反应	165
§ 8-5 α -氢的反应	166
1. 酸性	166
2. 卤代反应	166
3. 羟醛缩合反应	167
§ 8-6 氧化和还原反应	168
1. 氧化反应	168
2. 还原反应	169
3. 康尼查罗反应	171
醛和酮的化学性质总结	172
§ 8-7 醛和酮的制法	172
1. 一般制法	172
2. 工业制法	173
习题	174
§ 8-8 不饱和醛及酮	176
1. 加成反应	177
2. 还原反应	177
3. 与碱反应	178
4. 聚合反应	178

§ 8-9 烯酮	178
习题	179
第九章 羧酸及其衍生物	181
§ 9-1 羧酸的结构	181
§ 9-2 羧酸的物理性质	182
§ 9-3 羧酸的酸性	183
§ 9-4 羟基被取代的反应	185
1. 酰卤的生成	186
2. 酯的生成	186
3. 酐的生成	187
4. 酰胺的生成	188
§ 9-5 羧酸的其他反应	188
1. 还原反应	188
2. 脱羧反应	188
3. α -氢的卤代反应	189
羧酸化学性质总结	189
§ 9-6 饱和二元羧酸	190
1. 酸性	190
2. 受热反应	190
3. 缩聚反应	191
§ 9-7 不饱和羧酸及其衍生物	191
1. 丙烯酸	192
2. α -甲基丙烯酸	192
3. 丁烯二酸	192
§ 9-8 羧酸的制法	193
1. 一般制法	193
2. 工业制法	194
习题	196
§ 9-9 羧酸衍生物的结构	197
§ 9-10 羧酸衍生物的物理性质	197
§ 9-11 羧酸衍生物的化学性质	198
1. 负性基被取代的反应	198
2. 与格氏试剂反应	200
3. 还原反应	201
4. α -氢的反应	201
5. 酰胺氮原子上的反应	203
§ 9-12 蜡和油脂	204
1. 蜡	204
2. 油脂	204

§ 9-13 丙二酸酯及丁酮酸酯的性质 及它们在有机合成中的应用	205
1. 皂化及脱羧反应	205
2. 酸式分解	206
3. 互变异构	206
4. α -碳上的烷基化及其在有机合成中的 应用	207
§ 9-14 碳酸衍生物	208
1. 碳酰氯	208
2. 碳酸胺	208
3. 胍	210
习题	210
第十章 胺和腈	213
§ 10-1 胺的结构	213
§ 10-2 胺的物理性质	213
§ 10-3 胺的化学性质	214
1. 碱性	214
2. 取代反应	215
3. 与亚硝酸反应	217
4. 氧化反应	218
胺类化学性质总结	218
§ 10-4 季铵盐和季铵碱	219
§ 10-5 腈的制法	220
1. 由卤代烷氮脲	220
2. 由醛、酮氮化还原	221
3. 由含 C—N 键化合物还原	221
4. 酰胺降级反应	222
习题	222
§ 10-6 腈的结构与物理性质	224
1. 腈的结构	224
2. 物理性质	224
§ 10-7 腈的化学性质	225
1. 水解	225
2. 醇解	226
3. 与格氏试剂反应	226
4. 还原	226
5. α -碳上的缩合反应	227
腈的化学性质总结	227
§ 10-8 腈的制法	227

1. 由卤代烷制备	227
2. 由醛肟脱水	227
3. 由酰胺脱水	228
习题	228
第十一章 有机化合物的波谱特性	229
§ 11-1 吸收光谱概述	229
§ 11-2 紫外及可见光谱	230
1. 饱和化合物的紫外光谱	231
2. 不饱和化合物的紫外及可见光谱	231
§ 11-3 红外光谱	234
1. 基本原理	234
2. 红外光谱的振动吸收区域	236
3. 红外光谱举例	238
4. 图谱解析	244
§ 11-4 核磁共振谱	246
1. 基本原理	246
2. 化学位移	247
3. 自旋-自旋偶合	254
4. 偶合常数	255
§ 11-5 质谱	258
1. 分子离子峰和同位素峰	258
2. 分子离子峰碎片的分析	260
习题	261
第十二章 芳香烃	268
§ 12-1 芳烃的工业来源	268
1. 从煤焦油和焦炉煤气制取	268
2. 石油催化重整	268
3. 石油催化裂解	269
§ 12-2 苯的结构	269
1. 近代价键理论	270
2. 分子轨道理论	271
§ 12-3 芳烃的物理性质	272
1. 物理性质	272
2. 紫外及可见光谱	272
3. 红外光谱	273
4. 核磁共振谱	274
§ 12-4 苯环上的亲电取代反应	276
1. 卤代反应	276
2. 硝化反应	277
3. 磺化反应	277

4. 烷基化和酰基化反应	278
§ 12-5 苯环上亲电取代反应的定位规则	281
1. 取代基的分类	281
2. 苯环上取代基定位规则的理论解释	281
3. 二取代苯的定位规则	286
4. 定位规则在有机合成上的应用	286
§ 12-6 单环芳烃的加成和氧化反应	287
1. 加成反应	288
2. 氧化反应	288
§ 12-7 多环芳烃及其衍生物	290
1. 联苯	290
2. 三苯甲烷	291
§ 12-8 稠环芳烃	291
1. 萘	291
2. 蒽和菲	295
3. 其他稠环芳烃	297
§ 12-9 非苯芳烃	297
习题	300
第十三章 硝基化合物、磺酸及芳卤	304
(一) 硝基化合物	304
§ 13-1 硝基化合物的结构	304
§ 13-2 硝基化合物的制法	304
1. 由烃类硝化	304
2. 硝基烷的实验室制法	305
§ 13-3 硝基化合物的物理性质	305
1. 物理性质	305
2. 波谱性质	306
§ 13-4 硝基化合物的化学性质	307
1. 还原反应	307
2. α -氢的反应	308
3. 硝基对芳环上其他反应的影响	309
4. 多硝基化合物的性质和应用	311
(二) 磺酸	312
§ 13-5 磺酸的结构	312
§ 13-6 磺酸的制法	312
1. 由烃类制备	312
2. 卤代烃与亚硫酸钠作用	313
§ 13-7 磺酸的物理性质	313

§ 13-8 磺基的 化学性质.....	313	4. 从异丙苯氧化分解.....	351
1. 强酸性.....	314	§ 15-3 酚的物理性质.....	352
2. 生成磺酸衍生物.....	315	§ 15-4 酚羟基上的 化学反应.....	354
3. 磺基被亲核试剂取代的反应.....	316	1. 酸性.....	354
4. 磺基被亲电试剂取代的反应.....	317	2. 与三氯化铁的颜色反应.....	355
(三) 芳卤.....	318	3. 酯的生成.....	356
§ 13-9 芳卤的 化学性质.....	318	4. 芳醚的生成及其性质.....	356
1. 取代反应.....	318	§ 15-5 酚环上的 亲电反应.....	357
2. 取代反应的历程.....	319	1. 一般亲电取代反应.....	357
3. 与金属反应.....	321	2. 芳氧负离子环上的亲电取代反应.....	360
习题.....	322	3. 与醛及酮的缩合反应.....	361
第十四章 芳胺	325	§ 15-6 醌.....	363
§ 14-1 芳胺的结构.....	325	1. 醌的结构和命名.....	363
§ 14-2 芳胺的制法.....	325	2. 醌的制法及天然存在.....	364
1. 硝基化合物还原.....	325	3. 氧化还原平衡反应.....	365
2. 卤素衍生物氮解.....	326	4. 电荷转移络合物的形成.....	366
§ 14-3 芳胺的物理性质.....	327	5. 醌环上的反应.....	366
§ 14-4 芳胺的 化学性质.....	328	习题.....	367
1. 碱性.....	329	第十六章 芳香族醛、酮、酸	370
2. 氨基上的烷基化反应.....	330	§ 16-1 芳香醛和芳酮的物理性质及制法.....	370
3. 氨基上的酰基化和磺酰化反应.....	330	1. 物理性质.....	370
4. 与亚硝酸反应.....	331	2. 制法.....	370
5. 氧化反应.....	333	§ 16-2 芳香醛和芳酮的 化学性质.....	372
6. 芳环上的亲电取代反应.....	333	1. 氧化反应.....	372
§ 14-5 芳香族重氮及偶氮化合物.....	335	2. 康尼查罗反应.....	373
1. 重氮基被取代的反应.....	335	3. 缩合反应.....	373
2. 偶合反应.....	338	4. 与氨或胺、羟氨的反应.....	375
3. 还原反应.....	340	§ 16-3 芳香族羧酸的制法.....	376
* § 14-6 脂肪族重氮及偶氮化合物.....	341	1. 与脂肪族羧酸相似的制法.....	376
1. 脂肪族重氮化合物.....	341	2. 芳香族羧酸特有的制法.....	377
2. 脂肪族偶氮化合物.....	344	§ 16-4 芳香族羧酸的 性质.....	377
习题.....	344	1. 物理性质.....	377
第十五章 酚和芳醇	348	2. 化学性质.....	378
§ 15-1 芳醇.....	348	§ 16-5 芳香族二元羧酸.....	383
1. 苯甲醇.....	348	1. 邻苯二甲酸.....	383
2. 三苯甲醇.....	349	2. 对苯二甲酸.....	385
§ 15-2 酚的来源及制法.....	350	3. 间苯二甲酸.....	385
1. 酚的工业来源及天然存在.....	350	习题.....	385
2. 从芳卤水解.....	351	第十七章 杂环化合物	388
3. 从磷酸盐碱熔.....	351		

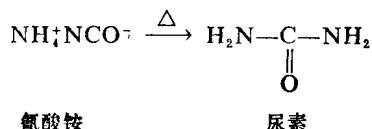
§ 17-1 杂环化合物的分类和命名	388
1. 分类	388
2. 命名	388
§ 17-2 五元杂环化合物的结构和物理性质	390
§ 17-3 五元杂环化合物的化学性质	392
1. 取代反应	392
2. 加成反应	393
3. 糖醛	394
§ 17-4 五元杂环和苯环的稠合物	394
§ 17-5 吡啶的结构和物理性质	396
§ 17-6 吡啶的化学性质	398
1. 碱性	398
2. 亲电取代反应	399
3. 亲核取代反应	399
4. 还原反应	400
5. <i>N</i> -氧化物的生成	400
§ 17-7 吡啶和苯的稠合物	401
1. 喹啉和异喹啉的天然存在和制法	401
2. 喹啉和异喹啉的化学性质	402
习题	404
第十八章 有机合成	406
§ 18-1 有机合成的重要意义	406
§ 18-2 合成路线的选择和评价	406
1. 原料的选择	407
2. 产品的收率	408
§ 18-3 有机合成的设计和技巧	409
1. 碳架的选择	409
2. 官能团的转换	410
3. 官能团的保护	413
4. 增长碳链的反应	415
§ 18-4 芳香族各类化合物的合成	416
§ 18-5 不对称合成	419
§ 18-6 工业有机合成	420
习题	420
第十九章 碳水化合物	424

§ 19-1 单糖的结构	424
1. 葡萄糖的结构	424
2. 果糖的结构	428
§ 19-2 单糖的化学性质	429
1. 氧化反应	429
2. 还原反应	431
3. 脎的生成	431
4. 苷的生成	432
§ 19-3 重要的单糖	433
1. 葡萄糖	433
2. 核糖及 2-去氧核糖	433
3. 果糖	433
4. 氨基糖	434
§ 19-4 二糖	434
1. 蔗糖	434
2. 乳糖	435
3. 麦芽糖	436
4. 纤维二糖	436
§ 19-5 多糖	436
1. 淀粉	436
2. 纤维素	438
§ 19-6 核酸	441
习题	444
第二十章 氨基酸和蛋白质	446
§ 20-1 氨基酸的结构、分类及存在	446
§ 20-2 氨基酸的性质	448
1. 两性及等电点	448
2. 受热反应	450
3. 与茚三酮的颜色反应	451
§ 20-3 肽	451
§ 20-4 蛋白质	453
1. 蛋白质的组成和分类	453
2. 蛋白质的结构	453
3. 蛋白质的性质	457
习题	458

第一章 绪 论

§ 1-1 有机化学的发生和发展

有机化学是历史上遗留下来的名称。有机化合物的名称开始出现于 18 世纪 80 年代, 那时人们认为有机化合物只存在于具有生命的有机体中, 它们和无机化合物不同, 不能在实验室用人工的方法合成, 它们只能在有机体中在“生命力”的影响下生成。1824 年德国青年化学家武勒(Wöhler)在实验室由无机化合物氰酸铵溶液蒸发得到动物体内存在的尿素。



这一发现动摇了“生命力”学说的根基, 随后, 人们不断地在实验室合成了许多有机化合物, 从而使有机化学摆脱了唯心论的束缚。

就是在“生命力”学说占统治地位的时期, 许多科学家仍对有机化合物进行了科学的分析, 促进了有机化学的发展。1784 年拉瓦西(Lavoisier)指出有机化合物主要由碳、氢、氧三种元素组成。利比西(Liebig)、伯齐利厄斯(Berzelius)、杜马(Dumas)等科学家在 1811~1831 年间对有机化合物进行了定量分析。康尼查罗(Cannizzaro)应用阿伏加德罗(Avogadro)学说把实验式和分子式区分开。使原来难于用实验式区分开的化合物, 应用分子式可以把它们区分开。例如乙烯、环戊烷、环己烷的实验式都是 CH_2 , 但它们的分子式分别为 C_2H_4 、 C_5H_{10} 、 C_6H_{12} , 即它们分子中的组成原子的比例数相同, 但组成原子的数目不一样。

克服了宗教般的“生命力”学说的迷信, 又出现了如何认识原子在分子中的排布顺序或关系的问题。在当时的历史条件下, 难于应用实验手段来解决这个难题, 只能在仅有的一些科学事实基础上进行逻辑推理。有人认为这是不可知的。但伟大的科学家凯库勒(Kekulé)、库珀(Cooper)及布特列洛夫(Butlerov)奠定了有机化学中最基本的理论——结构理论。这个理论指出: 原子在分子中按照它们的化合价依一定顺序连接起来; 每种元素有一定数目的化合价; 碳为四价, 碳碳原子间可以互相成键。它为近代有机化学的发展铺平了前进的道路。

结构理论推进了有机化学的发展, 但对一些异构现象难于解释。针对这些问题, 年青的科学工作者范霍夫(van't Hoff)提出了碳为四价的四面体学说, 即碳原子位于四面体的中心, 四个价键指向四面体的四个顶点, 与其他原子化合。例如甲烷的四面体结构如图 1-1 所示。

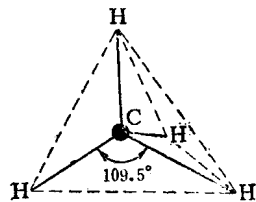


图 1-1 甲烷的四面体结构

现在看来,有机化学就是碳化合物的化学,或者说有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。

为什么要单独把碳的化合物和其他 100 多种元素的化合物分开来进行研究呢?其原因主要有两方面:

一方面,绝大多数有机化合物和无机化合物在性质上有明显的差异:有机化合物容易燃烧;熔点较低,一般在 400°C 以下;极性弱或无极性,不易溶于极性强的水中,而易溶于极性弱的有机溶剂中;反应速度缓慢而复杂,常有副反应发生;反应条件对反应产物有重要影响等。

另一方面,有机化合物数量庞大,现已超过 700 万种,而无机化合物不过数十万种。

现在我们可以从其组成的元素和原子的构型及性质来加以区别有机化合物和无机化合物。组成有机化合物的主要元素为 C、H、N、O、S、P、Cl、Br、I。仅就周期表的第一、二、三周期以及卤族元素的共价半径、电负性、价电子组态列表如下:

表 1-1 元素周期表

电 负 性	大 ↑ 小 ↓	H						
		28						
		2.1						
		1s ¹						
		Li	Be	B	C	N	O	F
		134	111	80	77	74	74	71
		1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4
		2s ¹	2s ²	2s ² 2p ¹	2s ² 2p ²	2s ² 2p ³	2s ² 2p ⁴	2s ² 2p ⁵
		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
		154	160	143	118	110	103	99
		0.9	1.2	1.5	1.8	2.3	2.5	3.0
		3s ¹	3s ²	3s ² 3p ¹	3s ² 3p ²	3s ² 3p ³	3s ² 3p ⁴	3s ² 3p ⁵
								Br
								114
								2.8
								4s ² 4p ⁵
								I
								133
						2.5		
						5s ² 5p ⁵		
		共 价 半 径						
		电 负 性						
		大 ← ————— 小						
		小 ————— 大						

表 1-1 中元素符号下面第一行数字为共价半径(pm),第二行为电负性,第三行为电子组态。它们的变化规律如表中箭头所示。

共价半径 同种元素的两个原子以共价单键连接时,它们核间距离的一半叫做该原子的共价半径。它的大小决定于核外的电子层数及核中质子对核外电子的吸引力。外层电子层数愈多,共价半径愈大。核中质子对核外电子吸引力愈强,共价半径愈小。同一周期元素电子层数相同,而核中质子逐渐增加,对核外电子吸引力增加,所以它们的共价半径从左到右逐渐减小。同一族元素电子层数从上到下逐渐增加,共价半径依次增大。

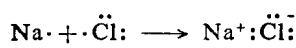
电负性 原子的核电荷对核外电子的吸引能力就是该原子的电负性。这种吸引力随共价半径的减小及核电荷的增加而增大。应用原子的电负性可以表示原子在化合物分子中吸引电子

的能力,电负性数值愈大,表示吸引电子能力愈强。

周期表中右端的非金属元素容易得到电子,生成负离子,达到同周期惰性元素稳定的电子结构。周期表中左端的元素较易失去电子,生成正离子,达到上一周期惰性元素稳定的电子结构。例如:



所以,周期表中的两端元素互相作用时,通过电子全部转移,形成离子化合物。大部分无机化合物是离子化合物。例如:



周期表中间的元素失去或得到电子都需要很大的能量,例如碳原子失去四个价电子,生成碳正离子需供给 $6193.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能量。因此在周期表中间的元素发生化学反应时,特别是碳原子,主要通过化合原子间共有电子对,形成共价键。有机化合物主要由共价键组成。

§ 1-2 共 价 键

1. 原子轨道

1916年路易斯(G. N. Lewis)提出了在化合的原子间,通过共有电子对形成共价键的概念。原子间通过共有电子对达到稳定的电子结构,同时共有电子对为两个成键的原子核所吸引,使体系能量降低。这个概念在当时对说明化合物分子的物理和化学性质具有重要意义,为后来价键理论的发展奠定了基础。但这个理论存在着一些严重的缺点,它把电子看作静止的东西,与静电学原理不符合,静止的带电质点体系是不可能平衡状态下存在的。它既不能说明共价键的本质,也无法解释共价键为何具有方向性等问题。

现在化学键理论是从海特勒(Heitler)和伦敦(London)在1927年用量子力学处理氢分子结构问题为开端而发展起来的。已由电子衍射等实验证实电子和光一样,具有微粒和波动的双重性质。因此电子在原子中的运动,可应用波动方程式从能量的变化来描述。波动方程式不能确切地告诉我们在某一瞬间电子在哪里,它只能告诉我们在一定的区域电子出现的几率。一个电子在原子核周围出现的区域叫做轨道。电子的能量不同,它们占据的轨道形状和大小不同。电子在核周围运动的形状和范围,决定了分子中原子的空间分布和分子的化学性质。波动方程式的解是电子在核周围运动的坐标函数。它包括两部分:一部分描述电子和核的距离,即径向分布函数;另一部分描述电子和核的方向,即角分布函数。由这两种函数计算得到的函数用图形表示时,略去径向函数,用角函数或它的平方表示电子在空间的分布,在书面上看到的实际是这种立体图形的切面。 s 轨道的角函数呈圆球形,它的角函数的平方也是圆球形,在平面上用圆圈表示,如图1-2(a)所示。 p 轨道的角函数为与原点相连的两个圆球形,如图1-2(b)、(c)、(d)所示。 p 轨道角函数的平方为与原点相连的两个棒锤形,称为轨道瓣,如图1-2(e)所示。函数的平方代表电子出现的几率, p 轨道常用两个棒锤形来表示。从图1-2可以看到, p 轨道有明显的方向性, p_x, p_y, p_z 三种 p 轨道互相垂直,除方向性外,这三种 p 轨道的大小和形状完全一样。应该

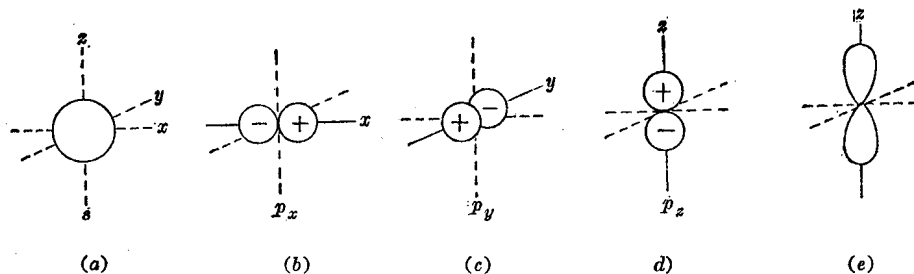


图 1-2 s 及 p 轨道图形

注意,在图 1-2 的 p 轨道两个圆圈中,一个注有正号,一个注有负号,而在棒锤的图中则无正负号。正或负号为数学符号,表示波函数在正区或负区,叫做位相,相当于波在平面上下振动的关系。除了在轨道相遇时发生影响外,没有其他物理意义。函数的平方为正值,故在棒锤图中未注明符号。同理 s 轨道的角函数也有正负之分,它的平方为正值。 p 轨道两个圆圈中间的原点叫做节点,通过节点与 p 轨道相垂直的面叫做节面,在节面上波函数 $\psi=0$,表示节面上无电子存在。

围绕原子核高速运动的电子,好像蒙在核外的云,称为电子云,它表征核外电子出现的几率,电子出现几率大的地方电子云密度大。波函数、原子轨道、电子云是从不同角度对同一种事物的称呼。

2. 原子的电子构型

原子核外电子的分布,遵循下列一些规则:

2.1 鲍里(W. Pauli) 不相容原理 每个轨道中不能容纳两个完全相同的电子,只能容纳两个自旋反平行的电子,即配对的电子,这对电子常用相反的两个箭头 $\uparrow\downarrow$ 表示。

2.2 能量最低原理 原子中的电子,尽可能占据能量最低的轨道,即能量最低原理。原子

表 1-2 第一、第二周期元素基态(能量最低态)的电子排布及电子构型

电子排布		电子构型(圆括弧右上角为电子数)
H	1s ↑	$(1s)^1$
He	1s ↑↓ 2s	$(1s)^2$
Li	1s ↑↓ 2s ↑ 2p	$(1s)^2(2s)^1$
Be	1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p	$(1s)^2(2s)^2$
B	1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑	$(1s)^2(2s)^2(2p)^1$
C	1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑ ↑	$(1s)^2(2s)^2(2p)^2$
N	1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑ ↑ ↑	$(1s)^2(2s)^2(2p)^3$
O	1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑↓ ↑ ↑	$(1s)^2(2s)^2(2p)^4$
F	1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑↓ ↑↓ ↑	$(1s)^2(2s)^2(2p)^5$
Ne	1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑↓ ↑↓ ↑↓	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6$

轨道离核愈近,受核的静电吸引力愈大,能量愈低。故 $E_{1s} < E_{2s}$ (E 代表能量)。所以电子首先进入 $1s$ 轨道,待 $1s$ 轨道填满自旋反平行的两个电子后,再进入 $2s$ 轨道。在第二电子层中的 $2s$ 和 $2p$ 轨道形状不同,能量亦不同。 $2s$ 轨道离核比 $2p$ 轨道近,能量较低,即 $E_{2s} < E_{2p}$,故电子先进入 $2s$ 轨道,待 $2s$ 轨道充满后,电子再进入 $2p$ 轨道。

2.3 洪特(F. Hund)规则 在电子的排布中,以自旋平行的电子的数目最多的状态能量最低。如有几个能量相同的轨道,不是一对电子首先占据其中的一个轨道,而是以自旋平行的电子尽可能分占不同的轨道。例如三个 $2p$ 轨道能量相同,三个 p 电子排列在三个 p 轨道中,保持能量最低状态。等到三个 p 轨道均被一个电子占据后,每个轨道才开始容纳第二个自旋相反的电子,即成为配对电子。

周期表中第一和第二周期中十个元素的电子构型列于表 1-2 中。

3. 共价键的形成

原子在分子中如何形成共价键,根据量子力学的处理方法不同,有几种不同的理论,其中常用的有下列两种理论。

3.1 价键理论 价键理论又称电子配对法,它是应用量子化学处理氢分子共价键所得结果的推广,其内容可概括如下:

(1) 电子配对成键的概念 组成分子的原子,如果含有未成对电子,且自旋反平行时,可以偶合成电子对,形成共价键。每一对电子形成一个共价键。当 A 原子和 B 原子各有一个未成对电子时,互相偶合,形成共价单键,例如氢原子有一个 $1s$ 电子,与氯原子的 $3p$ 电子,形成一个共价单键 $H-Cl$ 。如果化合的原子各有二个或三个未成对电子时,它们互相偶合,可以形成双键或叁键。例如氮原子在三个 $2p$ 轨道中共计有三个未成对电子,两个氮原子互相化合形成氮分子,即形成 $N \equiv N$: 叁键。如果 A 原子有两个未成对电子, B 原子只有一个未成对电子,则一个 A 原子和二个 B 原子化合,生成相应的产物,例如 H_2O 。

如果一个原子没有未成对电子,则不能形成共价键。所以惰性气体都是单原子分子。如果一个原子的未成对电子均已配对,则不能再与其他原子的未成对电子配对,例如氢原子的 $1s$ 电子只能与一个氯原子的 $3p_x$ 电子结合,这就是共价键的饱和性。

(2) 共价键的形成是成键原子的原子轨道互相重叠(又称交盖)的结果。当两个原子具有自旋反平行的两个电子接近到一定距离时,两个原子的原子核不仅对各自的电子有吸引力,而且彼此对另一原子的电子也产生吸引力,体系的能量随两核间的距离缩小而逐渐降低,到达一最低值(见图 1-3)。

如果从电子云的观点来看,随两核间距离的缩小,电子在两核间出现的几率将增加,电子云密度增大,从而增强了两核间的吸引力,减小了两核的排斥力,当 $r=74 \text{ pm}$ 时,使体系能量降到

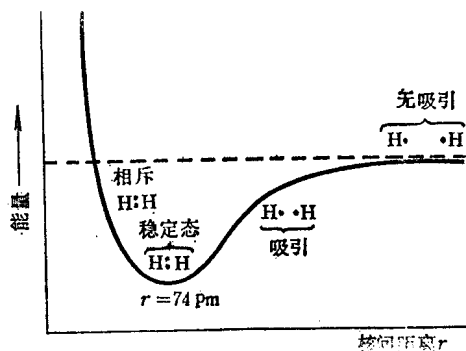


图 1-3 氢分子能量与核间距离的关系

最低值。电子云密度最大的区域处在两个原子轨道的共同所在的范围内,即两个原子轨道互相重叠。例如两个氢原子的 $1s$ 轨道重叠,形成氢分子。



图 1-4 两个氢原子的 s 轨道重叠形成氢分子

两个原子间电子云重叠愈多,形成的键愈强,体系能量愈低。因此力求两原子间电子云最大限度的重叠。这就是共价键之所以具有方向性的原因。例如氢原子的 $1s$ 轨道和氟原子的 $2p_x$ 轨道在 x 轴方向有最大的重叠。

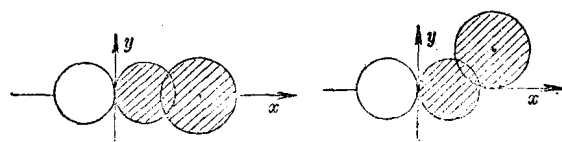


图 1-5

这种沿键轴方向电子云互相重叠形成的键,叫做 σ 键 [σ 是希腊字母,相当于英文的 s , s 是英文 symmetry(对称)的第一个字母], σ 键的成键电子云沿键轴呈圆柱形对称。 $s-s$ 、 $s-p_x$ 、 p_x-p_x 等原子轨道形成的键均为 σ 键。组成 σ 键的电子云沿键轴相对旋转,对它们重叠的程度没有影响,所以说 σ 键是可以自由旋转的。

由上所述,可以看到成键电子只存在于相连原子的区域内,即定域于成键原子之间。这对多数共价键还是适用的。但也有时仅用定域的概念不能说明某些化合物的性质,应用电子离域的概念补充了价键理论的不足。

(3) 杂化轨道 许多原子的成键电子数与它的未成对电子数不符合。例如铍、硼、碳的电子层结构为:

	$1s$	$2s$	$2p$	
Be	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$		
B	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	
C	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$

按照未成对电子配对成键的观点,铍似应为零价,硼为一价,碳为二价。这与事实不符合。考虑到成键时放出的能量,能使原子的 $2s$ 电子跃迁到 $2p$ 轨道上去,则形成未成对电子的数目与它们的化合价相符合。

	$1s$	$2s$	$2p$	
Be	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	
B	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
C	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$

但是,就如此直接化合的话,因有 s 和 p 两种成键电子,则形成两种共价键。而铍的二价、硼的