

有机化学

成本诚 主编

中南工业大学出版社

有 机 化 学

主 编:成本诚
责任编辑:李宗柏

*

中南工业大学出版社出版发行
中南工业大学出版社印刷厂印装
新华书店总店北京发行所经销

*

开本:787×1092 1/16 印张:15.75 字数:393 千字
1997 年 12 月第 1 版 1998 年 1 月第 1 次印刷
印数:0001—3000

*

ISBN 7-81061-023-6/O · 002
定价:18.00 元

本书如有印装质量问题,请直接与生产厂家调换
厂址:湖南长沙 邮编:410083

内 容 提 要

本书是按照 1995 年国家教委颁布的高等学校工科《有机化学课程教学基本要求(少学时)》进行编写的。全书按官能团体系分两部分叙述,第一部分为烃类;第二部分为烃的衍生物。此外还编写了高分子化合物、红外光谱和核磁共振谱,供选修之用。全书共 14 章。

本书可供高等工业学校矿冶、材料类各专业作教材使用,也可供其它有关专业选用。

前 言

本书是按照 1995 年国家教委颁布的高等学校工科《有机化学课程教学基本要求（少学时）》进行编写的。为了适应矿冶和材料类各专业有机化学教材的需要，在内容上以基础知识和基本原理为主，同时也考虑有机化学与矿冶、材料科学的联系以及学科发展的现状，适当增加了某些内容。

目前国内已出版了多种类型的《有机化学》，且都各有其长处和优点。然而少学时的《有机化学》教材很少，已出版的书籍篇幅较大或结合专业过多。因此，在篇幅和学时有限的情况下，内容如何安排和取舍是至关重要的。本书以官能团为主线，采用脂肪族和芳香族混合体系编写，可避免官能团化学的重复。反应和合成是一个问题的两个方面，本书着重讨论有代表性的典型反应，而某一类化合物的制备则从简一些。我们力求做到少而精和简明扼要。

由于高分子材料在各工业部门及尖端科学领域中占有越来越重要的地位，因此编写了份量较大的高分子化合物一章。随着近代物理化学方法的发展，在有机化合物结构的测定中，红外光谱和核磁共振谱有着广泛的应用，因此又专设了红外光谱和核磁共振谱一章，供选修之用。这样作是为了使本书有更广泛的实用性。

全书贯彻执行我国 1993 年重新修正的《量和单位》标准，同时按照全国自然科学名词审定委员会 1991 年公布的《化学名词》使书内所用化学名词规范化。

本书的第 1 章、第 8 章、第 9 章、第 10 章和第 13 章由成本诚编写，第 5 章、第 6 章、第 7 章和第 12 章由李晓如编写，第 2 章、第 3 章和第 4 章由蒋金芝编写，第 11 章和第 14 章由唐瑞仁编写。全书由成本诚主编定稿。

本书在编写过程中曾得到本校教材建设委员会、中南工业大学出版社和化学系有关同志的支持和帮助，在此致以衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中欠妥或错误之处在所难免，谨请同行及读者批评指正。

编者

1996 年 11 月

于中南工业大学

目 录

第 1 章	绪 论	(1)
1.1	有机化合物和有机化学	(1)
1.2	有机化合物中的共价键	(3)
1.3	有机化合物的分类	(6)
1.4	有机化学的重要性	(8)
第 2 章	脂肪烃	(10)
2.1	烷烃	(10)
2.1.1	烷烃的同系列和构造异构	(10)
2.1.2	烷烃的命名	(11)
2.1.3	烷烃的结构	(13)
2.1.4	乙烷的构象	(14)
2.1.5	烷烃的物理性质	(15)
2.1.6	烷烃的化学性质	(16)
2.1.7	烷烃的天然来源	(19)
2.2	烯烃	(20)
2.2.1	烯烃的结构	(20)
2.2.2	烯烃的异构	(21)
2.2.3	烯烃的命名	(22)
2.2.4	烯烃的物理性质	(23)
2.2.5	烯烃的化学性质	(24)
2.2.6	烯烃的来源和制法	(28)
2.2.7	重要的烯烃	(29)
2.3	炔烃	(29)
2.3.1	乙炔的结构	(29)
2.3.2	炔烃的异构和命名	(30)
2.3.3	炔烃的物理性质	(30)
2.3.4	炔烃的化学性质	(31)
2.3.5	重要的炔烃——乙炔	(33)
2.4	二烯烃	(34)
2.4.1	二烯烃的分类和命名	(34)
2.4.2	1,3-丁二烯的结构	(35)
2.4.3	共轭效应和超共轭效应	(35)
2.4.4	共轭二烯烃的反应	(37)

第 3 章	脂环烃	(40)
3.1	脂环烃的分类和命名	(40)
3.2	脂环烃的性质	(41)
3.3	环烷烃的结构	(42)
3.3.1	环烷烃的环张力与稳定性	(42)
3.3.2	环烷烃的结构	(44)
3.3.3	环烷烃的立体异构	(45)
3.4	萜类化合物	(46)
第 4 章	芳 烃	(50)
4.1	苯的结构	(50)
4.2	单环芳烃的异构现象和命名	(52)
4.3	单环芳烃的物理性质	(53)
4.4	单环芳烃的化学性质	(54)
4.4.1	取代反应	(54)
4.4.2	加成反应	(57)
4.4.3	氧化反应	(57)
4.4.4	芳环侧链反应	(57)
4.5	苯环上亲电取代反应的定位规律	(58)
4.5.1	定位规律	(58)
4.5.2	定位规律的解释	(59)
4.6	芳烃的来源和制法	(61)
4.7	重要的单环芳烃	(61)
4.8	多环芳烃	(62)
第 5 章	卤代烃	(68)
5.1	卤代烃的分类、命名和同分异构	(68)
5.1.1	分类	(68)
5.1.2	命名	(68)
5.1.3	同分异构	(69)
5.2	卤代烃的性质	(69)
5.2.1	卤代烃的物理性质	(69)
5.2.2	卤代烃的化学性质	(70)
5.3	饱和碳原子亲核取代反应机理	(72)
5.4	卤代烃的制法	(74)
5.5	重要的卤代烃	(75)
第 6 章	醇、酚、醚	(78)
6.1	醇	(78)
6.1.1	醇的分类和命名	(78)
6.1.2	醇的物理性质	(79)

6.1.3	醇的化学性质	(80)
6.1.4	醇的制法	(82)
6.1.5	重要的醇	(83)
6.2	酚	(84)
6.2.1	酚的分类和命名	(84)
6.2.2	酚的物理性质	(85)
6.2.3	酚的化学性质	(86)
6.2.4	酚的制法	(87)
6.2.5	重要的酚	(88)
6.3	醚	(88)
6.3.1	醚的分类和命名	(88)
6.3.2	醚的物理性质	(89)
6.3.3	醚的化学性质	(89)
6.3.4	醚的制法	(90)
6.3.5	重要的醚	(90)
6.4	硫醇、硫醚、硫酚	(91)
6.4.1	结构和命名	(91)
6.4.2	性质	(91)
6.4.3	制备方法	(93)
第7章	醛和酮	(96)
7.1	醛和酮的分类和命名	(96)
7.2	醛和酮的物理性质	(97)
7.3	醛和酮的化学性质	(98)
7.3.1	羰基的结构	(98)
7.3.2	羰基的亲核加成反应	(98)
7.3.3	锌盐的生成	(101)
7.3.4	α -氢的反应	(102)
7.3.5	氧化还原反应	(103)
7.4	羰基亲核加成反应机理	(104)
7.5	醛和酮的制法	(105)
7.6	重要的醛和酮	(106)
第8章	羧酸及其衍生物	(110)
8.1	羧酸	(110)
8.1.1	羧酸的结构、分类和命名	(110)
8.1.2	羧酸的物理性质	(111)
8.1.3	羧酸的化学性质	(113)
8.1.4	羧酸的来源和制法	(117)
8.1.5	重要的羧酸	(118)

8.2	羧酸的衍生物	(119)
8.2.1	羧酸衍生物的命名	(119)
8.2.2	羧酸衍生物的物理性质	(120)
8.2.3	羧酸衍生物的化学性质	(121)
8.2.4	重要的羧酸衍生物	(123)
8.2.5	油脂	(125)
第9章	取代羧酸和对映异构	(130)
9.1	卤代酸	(130)
9.1.1	卤代酸的性质	(131)
9.1.2	卤代酸的制法	(132)
9.2	羟基酸	(133)
9.2.1	羟基酸的性质	(133)
9.2.2	重要的羟基酸	(135)
9.3	对映异构	(136)
9.3.1	手性和对映体	(136)
9.3.2	构型的表示法和命名	(138)
第10章	含氮和含磷有机化合物	(142)
10.1	硝基化合物	(142)
10.1.1	硝基化合物的分类、命名和结构	(142)
10.1.2	硝基化合物的性质	(143)
10.2	胺	(143)
10.2.1	胺的分类、命名和结构	(143)
10.2.2	胺的物理性质	(145)
10.2.3	胺的化学性质	(146)
10.2.4	胺的制法	(149)
10.2.5	重要的胺	(149)
10.3	重氮和偶氮化合物	(150)
10.4	其它含氮化合物	(153)
10.4.1	羟肟	(153)
10.4.2	氨基酸及氨羧络合剂	(155)
10.5	酸性含磷有机化合物	(158)
10.5.1	酸性含磷有机化合物的分类和命名	(159)
10.5.2	酸性含磷有机化合物的性质	(159)
10.5.3	重要的酸性含磷有机化合物	(161)
10.6	中性含磷有机化合物	(162)
10.6.1	中性含磷有机化合物的分类和命名	(162)
10.6.2	中性含磷有机化合物的性质	(163)
10.6.3	重要的中性含磷有机化合物	(164)

10.7	表面活性剂	(164)
第 11 章	杂环化合物	(170)
11.1	杂环化合物的分类和命名	(170)
11.2	杂环化合物的结构与芳香性	(171)
11.3	五元杂环化合物	(174)
11.3.1	呋喃、噻吩和吡咯的性质	(174)
11.3.2	呋喃、噻吩和吡咯的制法	(176)
11.4	六元杂环化合物	(176)
11.5	重要的杂环化合物	(178)
第 12 章	碳水化合物	(184)
12.1	概论	(184)
12.2	单糖	(184)
12.2.1	葡萄糖的结构	(184)
12.2.2	果糖的结构	(186)
12.2.3	单糖的性质	(186)
12.3	二糖	(189)
12.3.1	蔗糖	(189)
12.3.2	麦芽糖	(189)
12.4	多糖	(190)
12.4.1	淀粉	(190)
12.4.2	纤维素	(192)
第 13 章	高分子化合物	(195)
13.1	高分子化合物概述	(195)
13.1.1	高分子化合物的基本概念	(195)
13.1.2	高分子化合物的基本特点	(196)
13.1.3	高分子化合物的分类和命名	(198)
13.2	高分子化合物的合成反应及化学变化	(200)
13.2.1	加聚反应	(200)
13.2.2	缩聚反应	(202)
13.2.3	高分子化合物的化学变化	(203)
13.3	高分子化合物的结构与物理性能的关系	(206)
13.3.1	高分子链的一级结构	(206)
13.3.2	高分子链的二级结构	(207)
13.3.3	高分子链的三级结构——聚集态结构	(209)
13.4	高分子材料的优良性能及用途	(210)
13.4.1	塑料	(210)
13.4.2	合成纤维	(213)
13.4.3	橡胶	(214)

13.4.4	离子交换树脂	(217)
第 14 章	红外光谱和核磁共振谱	(222)
14.1	红外光谱	(222)
14.1.1	红外光谱的波长范围	(222)
14.1.2	红外光谱的产生及表示方法	(223)
14.1.3	影响化学键和基团特征吸收频率的因素	(224)
14.1.4	红外光谱基团特征吸收频率	(226)
14.1.5	红外光谱在结构分析中的应用	(229)
14.2	核磁共振谱	(231)
14.2.1	核磁共振的基本原理	(231)
14.2.2	化学位移	(231)
14.2.3	峰面积与氢原子数目	(233)
14.2.4	峰的裂分和自旋偶合	(234)
14.2.5	特征质子的化学位移	(235)
14.2.6	^1H NMR 谱图解析	(237)

第1章 绪论

1.1 有机化合物和有机化学

什么是有机化合物?对这个问题的回答是随着时代的变迁而不同的。18世纪后,人们对自然界物质进行了比较系统的研究和探索,把自然界的物质分为两大类。其中一类物质来自矿物,称为无机化合物(简称无机物);而另一类物质来自动植物体内,称为有机化合物(简称有机物)。19世纪初,有机化合物的定义是指起源于生物体的化合物。当时的主导思想是认为在有生机的生物体内所合成的物质,在实验室里是无法合成的。生物体是具有生命力的,因此,生命力的存在是制造或合成有机化合物的必要条件。于是提出了错误的“生命力学说”,认为有机化合物只能借助这种“生命力”来合成制取。由于受当时科学技术尚不发达的历史条件限制,故这种“生命力学说”使人们长期不能正确认识有机化合物的本质。

1828年魏勒(Wöhler)在实验室里偶然地浓缩氰酸铵(NH_4OCN)溶液时,人工合成了尿素(NH_2CONH_2)。氰酸铵是公认的无机化合物,而尿素是从哺乳动物排泄物尿中取得的有机化合物。人工合成制取尿素,开始使“生命力学说”遭到冲击,也迫使人们对有机化合物的定义要有一个大的变动。从这时起开始破除了把有机化合物看做是与生命有关的物质的神秘观点。到了19世纪中叶,更多的有机化合物得到合成,如1845年合成了醋酸,1854年合成了油脂等。许多事实证明,用无机化合物也能合成有机化合物,二者之间不存在什么截然的界限,并且它们都遵循着一般的化学规律,而且也是互相联系着的。从此,“生命力学说”被彻底否定了,许多化学家也用简单的无机物质为原料,成功地合成了许多其它的有机化合物,迎来了成果辉煌的时代。1850~1900年,成千上万的药品、染料从煤焦油里合成出来,当时可以说是煤焦油的合成时代,这正如本世纪40年代发展起来的石油化学一样。

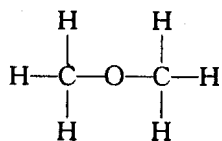
实践是检验真理的唯一标准。大量的科学事实证明,有机化合物的组成都毫无例外地含有碳元素。因此,有机化合物就是碳化合物,研究碳化合物的化学称为有机化学。但应当指出,碳的氧化物、碳酸及其盐、氰化物等,由于它们的性质与无机化合物相似,故习惯上列入无机化合物中。有机化合物分子中的碳原子常常连接着氢原子,此氢原子往往可被其它原子或基团所取代,从而衍生出多类有机化合物。因此,有机化合物就是碳氢化合物及其衍生物。有机化学也就是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。这个提法,体现了所有有机化合物在组成和结构上的相互联系,因此成为有机化合物和有机化学的又一定义。

现在绝大多数有机物质已不是从天然的有机体内取得,但是由于历史和习惯的原因,还保留着“有机化合物”和“有机化学”这些名词,可是它们的涵义已发生了变化。既然有机化合物与无机化合物之间没有截然的界线,那么,为什么还要把它们分为两个独立的化学分支来研究呢?这是因为这两类化合物不论在数量上还是性质上都有很大的差别。与无机化合物相比,有机化合物有以下特点:

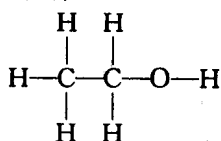
(1) 数量众多 组成有机化合物的元素并不多,绝大多数有机化合物只是由碳、氢、氧、

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几种元素。但是,有机化合物的数量却非常庞大,目前,估计已达 1000 万种左右,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)。且每年又有数以万计的新的有机化合物出现。

(2) 同分异构现象普遍存在 这是有机化合物结构上的主要特点。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。在周期表中相同种类原子之间,碳-碳键的键能最大,它比硅-硅键的键能大 1.7 倍,比氮-氮键的键能大 1.4 倍,所以碳-碳键是最稳定的。另外,碳原子的电负性大致是各种元素电负性数值的中间值,所以,它与各原子的结合不是以离子键而是以共价键结合的。正是由于碳原子的这些特点,使它可以相互结合成碳原子数目不同的碳链或碳环。在一个有机化合物的分子中,碳原子的数目少则仅一、二个,多则可达几千、几万个,甚至高达几十万个(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有多种多样,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结构不同且性质也不同的化合物,它们互为同分异构体。

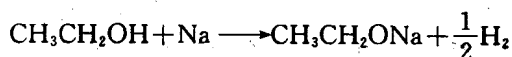


甲醚,沸点 -23°C



乙醇,沸点 78°C

从这里可以看出,甲醚中的氧原子是和两个碳原子结合的,即 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$;乙醇中的氧原子是以 $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 方式连接的。在乙醇中和氧相结合的氢和与碳相结合的氢性质不同,它可以被金属钠置换,放出氢气。



由此可见,分子中原子结合的顺序不同,它们的性质也就不同。

这里讨论的甲醚和乙醇的异构现象,只是分子中各原子间相互结合的顺序不同而引起的,这种只是构造(constitution)不同而导致的异构现象,称为构造异构现象。表示分子中原子相互结合顺序的式子称为构造式。上述甲醚和乙醇所表达的式子,就是它们的构造式。但在一般书写中是用其简化式。例如,甲醚的构造式可书写成 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ 或 CH_3OCH_3 ;乙醇的构造式可书写成 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ 或 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 。

有机化合物的同分异构现象除了构造异构现象之外,还有构型(configuration)和构象(conformation)的不同而造成的异构现象。这将在有关章节中予以讨论。

显然,一个有机化合物含有的碳原子数和原子种类愈多,分子中原子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 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ 的同分异构体可达 75 个。由此可以看出同分异构体的存在是有机化合物数目众多的主要原因,而同分异构现象在无机化学中并不如此普遍。

(3) 一般有机化合物容易燃烧 常见的有机化合物如酒精、汽油和苯都容易燃烧,而一般无机化合物不易燃烧。人们可以利用这一点初步区别有机化合物和无机化合物。

(4) 熔点和沸点低 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中分子

间一般是由较弱的分子间引力结合起来的。

(5) 热稳定性差 大多数有机化合物受热易分解,在 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 时即逐渐分解。

(6) 难溶于水 大多数有机化合物易溶于有机溶剂而难溶于水中。无机化合物一般易溶于水。

(7) 反应速率小,副反应多 多数无机物在水溶液中电离生成离子,它们的反应在瞬间完成。有机物则不易生成离子,反应速率很小,通常需要加热,才能使反应加快。并且常有副反应发生,其产率较低,很少有达到 100% 的,能达到 85%~90% 已经是很好的了。

但是,有机物与无机物的不同,只是相对的,这些特性不能作为绝对的标志。例如四氯化碳不但不燃烧,而且可以作灭火剂。又如葡萄糖、酒精、醋酸等很易溶于水。某些有机物发生反应的速率很大,甚至以爆炸形式进行。

1.2 有机化合物中的共价键

化学键是化合物分子结构和性能的基本的决定性因素,它涉及分子中原子结合的原因、本质和规律。化学键可分为离子键、共价键和金属键三类。有机化合物都含有碳元素,由于碳元素在周期表中居于第 IV A 族的首位,其电负性大致是各种元素电负性的中间值,所以碳原子与其它原子结合时,不易得失电子,而以共价键相互结合。要说明有机化合物的结构和性质,必须首先讨论有机化合物中普遍存在的共价键。

共价键的理论有两种:一种是价键理论,认为形成共价键的电子仅处于两成键原子的区域之中;另一种是分子轨道理论,认为形成共价键的电子在整个分子内运动。

按照价键理论,成键原子若分别具有未成对电子,且它们自旋方向相反,当两个原子的距离接近时,未成对电子就互相配对,在两核之间就出现了电子云密度较大的区域。由于电子云密集于两核之间,故一方面降低了两核间正电荷的排斥作用;而另一方面也增加了两核对电子云密度较大区域的吸引。这样就使体系的能量降低到最低值,从而形成了稳定的共价键。原子中一个未成对电子已经配对成键后,就不能再与其它原子的未成对电子配对成键,所以共价键具有饱和性。原子的未成对电子数,一般就是它的化合价数或价键数。

按照分子轨道理论,分子中电子运动状态,可以用波函数 ψ (分子轨道) 来描述。分子轨道可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形成两个分子轨道,其中一个分子轨道是由符号相同的两个原子轨道的波函数相加而形成;另一个分子轨道是由符号相反的两个原子轨道的波函数相减而形成。例如两个 $2p_x$ 原子轨道组成两个分子轨道,如图 1-1 所示。

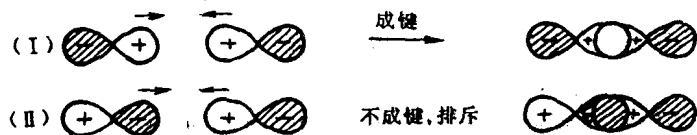


图 1-1 由两个 $2p_x$ 原子轨道组成分子轨道示意图

图中(I)表示在分子轨道中两个原子核之间波函数增大,电子云密度高。这种分子轨道的能量,比原来两个原子轨道的能量低,称为成键轨道。(II)表示在分子轨道中两个原子核之间

波函数减小,电子云密度极低。这种分子轨道的能量,比原来两个原子轨道的能量高,称为反键轨道。

除s原子轨道外,其它原子轨道都具有方向性。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。所以共价键具有方向性。共价键的方向性决定着分子中各原子的空间位置。

由原子轨道组成分子轨道时,必须符合三个条件,这就是成键三原则:

(1) 能量相近的原则 成键的原子轨道的能量要相近,能量差愈小愈好,这样才能够最有效地组成分子轨道。这个原则能解释不同原子轨道所形成的共价键的相对稳定性。

(2) 原子轨道的最大重叠原则 原子轨道重叠程度愈大,所组成的键愈强。这就要求原子轨道在重叠时还必须有一定的方向。例如两个 p_y 轨道可以平行靠近成键,或 p_y 沿着其对称轴的方向成键,但 p_y 和 p_z 这两个方向互相垂直的轨道就不能有效地成键。

(3) 对称性相同的原则 只有由波函数符号相同(即位相相同)的两个原子轨道重叠,才能有效地成键,不同符号的原子轨道重叠,不能有效地成键。

有机化合物中共价键的性质包括键长、键能、键角和键的极性 etc (这些也称共价键的键参数),这些数据对分析化合物的结构和性质很有用处。

(1) 键长 键长是形成共价键的两个原子核之间的距离。应用衍射、光谱等近代物理方法,可以测定各种键的键长。不同的共价键具有不同的键长。表 1-1 示出了一些共价键键长的数据。应当注意的是,即使同一类型的键,在不同化合物的分子中它的键长也可能稍有不同,例如 C—C 键长在烷烃中和环烷烃中分别为 0.154nm 和 1.52nm。造成这种差异的原因,是因为共价键所连接的两个原子在分子中不是孤立的,要受到整个分子中各原子或基团的相互影响。

表 1-1 常见共价键的键长

键 型	键 长/nm	键 型	键 长/nm
C—H	0.109	C—N	0.147
C—C	0.154	C—F	0.141
C=C	0.134	C—Cl	0.178
C≡C	0.120	C—Br	0.194
C—O	0.122	C—I	0.214
C—O	0.143	O—H	0.097

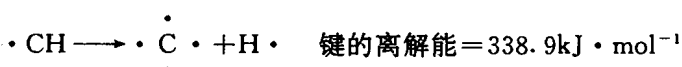
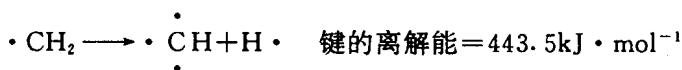
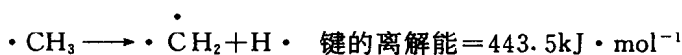
键长取决于成键原子的性质和它们的结合方式,即使是相同原子成键,其键长也有明显的差别。例如 C—C, C=C, C≡C 的键长,如表 1-1 所示, C—C 最长, C=C 次之,而 C≡C 最短。这种差别是由于成键碳原子的杂化状态不同所引起的。如果组成原子相同,成键时的杂化状态相同,其键长的差异则并不显著。例如,乙烯分子中 C=C 键长为 0.134nm,氯乙烯分子中的 C=C 键长为 0.139nm。

(2) 键角 共价键具有方向性,因此一个两价以上的原子,与其它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。例如水分子中 $\angle\text{H-O-H}$ 为 105° 。在不同的分子中同一元素的原子所形成的键角不尽相同。例如,甲烷分子中 $\angle\text{H-C-H}$ 为 109.5° ,而丙烷分子中 $\angle\text{C-CH}_2\text{-C}$ 则为 112° 。这也是由于分子中各原子间相互影响的结果。

键长和键角对于讨论有机物分子的空间构型具有十分重要的意义。例如,甲烷分子的

$\angle\text{H-C-H}$ 键角为 109.5° , 四个 C-H 键的键长均为 0.109nm , 这表明甲烷分子呈正四面体的空间构型。

(3) 键能 共价键形成时, 有能量释放出来而使体系能量降低。反之, 共价键断裂时则必须从外界吸收能量。当双原子分子中 A, B 两原子(气态)以共价键结合生成 1mol A—B 分子(气态)时所放出的能量; 或者 1mol A—B 分子(气态)的共价键断裂, 分解为 A, B 两原子(气态)时, 所吸收的能量称 A—B 键的离解能, 也就是它的键能。但对多原子分子来说, 键能与键的离解能就不同了。例如, 将 1mol 甲烷分解为一个碳原子(气态)和四个氢原子时, 四个 C-H 键断裂所吸收的热量是不同的。例如:



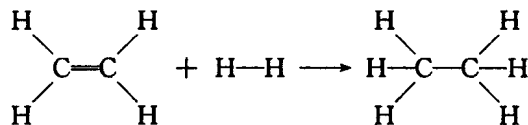
甲烷四个 C-H 键分解所吸收的总能量为 $1661\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 一般认为分解一个 C-H 键所吸收的能量为 $1661/4 = 415.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 这是一个平均值, 称为 C-H 键的键能。因此, 键的离解能指的是离解特定共价键的键能, 而键能则泛指多原子分子中几个同类型键的离解能的平均值。键能的单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 或写成 kJ/mol 。表 1-2 列出一些常见共价键键能的数据。

表 1-2 常见共价键的键能

键 型	键 能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	键 型	键 能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
C-H	415.3	C-N	304.7
H-H	435.4	C-S	272.1
C-C	345.8	C-F	485.6
C=C	610.3	C-Cl	339.0
$\text{C}\equiv\text{C}$	835.5	C-Br	284.6
C=O	736.7(醛)749.3(酮)	C-I	217.7
C-O	359.8	O-H	464.4

键能是表示共价键稳定性的一种物理量, 一般说来, 键能越大, 键越稳定。

利用键能可以计算反应热, 例如, 乙烯加氢生成乙烷。



反应前: 4 个 C-H 键, 1 个 $\text{C}=\text{C}$ 键, 1 个 H-H 键。

反应后: 6 个 C-H 键, 1 个 C-C 键。

反应前后键能的变化为反应物分子中键能的总和与产物分子中键能总和之差:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \text{反应物分子中键能的总和} - \text{产物分子中键能的总和} \\ &= (415.3 \times 4 + 610.3 + 435.4) - (415.3 \times 6 + 345.8) \\ &= -130.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

ΔH 为负值,该反应是放热反应,实测反应热为 $-190.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此根据反应前后键能的变化,可以预测反应是放热反应还是吸热反应。但是这种估计没有考虑到分子内周围原子对化学键的影响,因此这种估计是粗略的,然而对预测反应还是非常有用的。

(4) 键的极性和极化 当两个相同原子成键时(例如, $\text{H}-\text{H}$, $\text{Cl}-\text{Cl}$),其电子云对称地分布于两个原子中间,这种键是无极性的。但当两个不同原子成键时,由于两种元素的电负性大小不同,电子云靠近电负性较大的原子,使其带部分负电荷(或称微量负电荷),一般以“ δ^- ”表示,而电负性较小的碳原子则带部分正电荷(或称微量正电荷),一般以“ δ^+ ”表示。例如:



这种电子云非对称分布的共价键称为极性共价键或简称极性键。键的极性大小主要取决于成键原子的电负性之差。电负性相差越大,共价键的极性也越大,键的极性大小一般用键矩(又称键的偶极矩)表示。键矩(μ)是极性共价键中正、负电荷中心的电荷量(q)与正、负电荷中心间距离(d)的乘积。

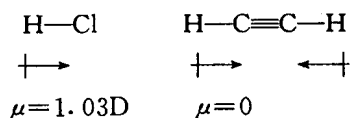
$$\mu = q \cdot d$$

键矩 μ 的 SI 单位是库仑·米($\text{C} \cdot \text{m}$),但习惯上还用“德拜”(Debye)为单位,记为 D, $1\text{D} = 3.33563 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 。键矩是衡量键的极性大小的物理量(表 1-3)。

表 1-3 常见共价键的键矩

键 型	键 矩/D	键 型	键 矩/D
C—H	0.40	C—N	0.22
C—O	0.74	N—H	1.30
C—Cl	1.46	O—H	1.50
C—Br	1.38	C=O	2.30

键矩有方向性,一般用 $\rightarrow$ 表示,箭头由 δ^+ 到 δ^- 。双原子分子中键的键矩即是分子的偶极矩。在多原子分子中,分子的偶极矩是分子中各个键的键矩的向量和。例如:



上述讨论的键或分子的极性,是它们的内在性质,并非借助外界电场作用而产生的,这种极性是键或分子的永久极性。但是,当极性或非极性分子处于外界电场中,电场对分子中的共价键会产生影响,引起键内电子云的重新分布,键的极性也就发生了变化,使非极性分子变为极性分子,原来的极性分子的极性增强。这种由于外界电场作用而引起键的极性变化现象称为键的极化。外界电场移去后,键的极性状态又恢复原状。不同的键对于外界电场的敏感程度,或者说导致键的极化的难易程度不同,这种键的极化难易程度一般称为极化度。键的极化度大小主要取决于成键原子电子云流动性的大小。电子云的流动性越大,键的极化度越大。

键的极性和分子的极性对有机化合物的物理性质,如沸点、熔点、溶解度等有很大的影响,对化学性质也有一定影响。键的极化对化学反应的进行起着重要的作用。

1.3 有机化合物的分类

有机化合物种类繁多,数目庞大,为了便于学习和研究,需要有一个完善的分类方法。化学

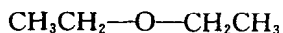
结构的概念和理论奠定了有机化合物的分类基础。通常采用两种分类方法,一种是以有机化合物分子的碳架(即碳链骨架)为基础分类,另一种是以官能团为基础分类。

以碳架为基础可分为以下三类:

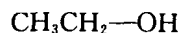
(1) 开链化合物(脂肪族化合物) 分子中碳原子之间或其它原子,如氧、硫等互相结合形成链状结构,不成环状。因为脂肪的分解产物,如脂肪酸等的分子具链状结构,故开链化合物又称脂肪族化合物。例如:



戊烷



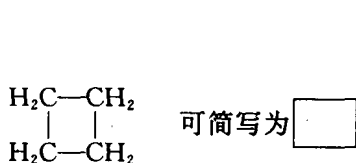
乙醚



乙醇

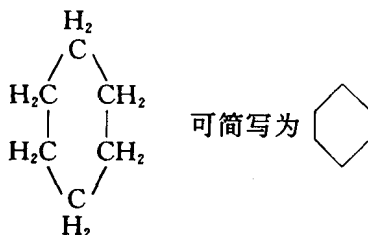
(2) 碳环化合物 分子具有完全由碳原子结合而成的环状结构。根据碳环化合物的结构和性质又分为以下三类:

(A) 脂环族化合物 这类化合物可看作是由开链化合物的碳链两端闭合而形成的一种环状化合物,由于此类化合物的性质与脂肪族化合物类似,故称为脂环族化合物。例如:



可简写为 

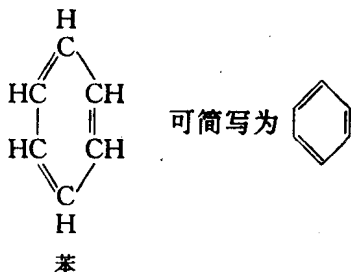
环丁烷



可简写为 

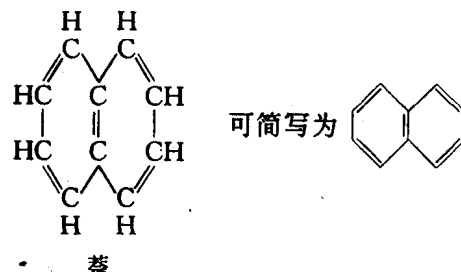
环己烷

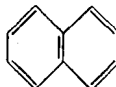
(B) 芳香族化合物 这类化合物具有由碳原子结合而成的特殊环状结构,使它们具有一些特定的性质。其中大多数都含有由六个碳原子组成的苯环结构,最初它们被发现于具有芳香气味的有机物质中,故称为芳香族化合物。



可简写为 

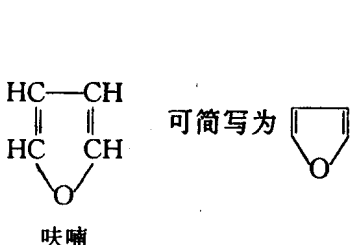
苯



可简写为 

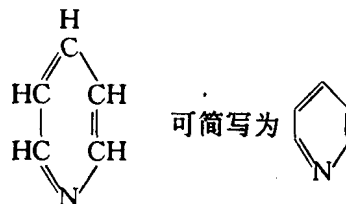
萘

(3) 杂环化合物 杂环化合物也是环状化合物,不过,这种环是由碳原子和其它元素的原子(如氧、硫、氮等)共同组成的。例如:



可简写为 

呋喃



可简写为 

吡啶

以官能团为基础的分类方法:将含有相同官能团的化合物归属为一类,例如含有羟基($-\text{OH}$)官能团的醇和酚;含有羰基($\text{C}=\text{O}$)官能团的醛和酮等等。所谓的官能团是指在