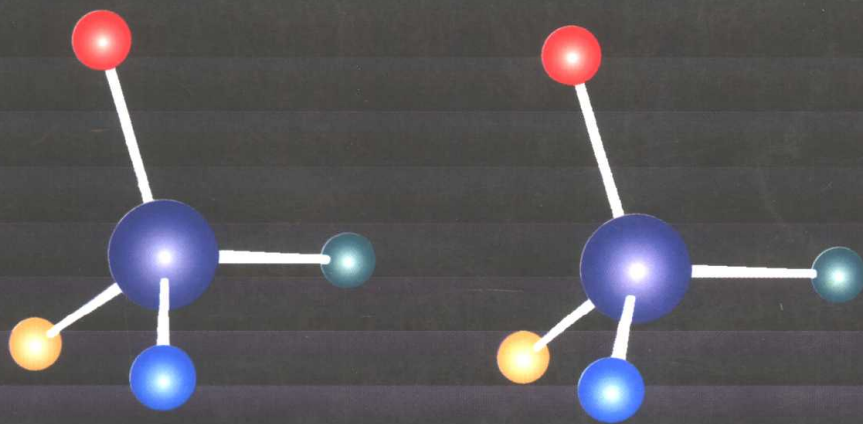




高等学校教材

基础有机化学

杨丰科 李明 李国强 编



高等学校教材

基础有机化学

杨丰科 李 明 李国强 编

化学工业出版社
教材出版中心
·北 京·

(京)·新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

基础有机化学/杨丰科, 李明, 李国强编. —北京:
化学工业出版社, 2001.8
高等学校教材
ISBN 7-5025-3288-9

I. 基… II. ①杨…②李…③李… III. 有机化
学-高等学校-教材 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 037745 号

高等学校教材

基础有机化学

杨丰科 李 明 李国强 编

责任编辑: 杨 菁

责任校对: 陈 静

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京管庄永胜印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 25½ 字数 626 千字

2001 年 8 月第 1 版 2001 年 8 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—5000

ISBN 7-5025-3288-9/G·856

定 价: 37.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

本书是山东省化学工程重点学科建设的一项教学研究成果，是面向 21 世纪工科类化学课程教材。

本书的编写大纲是根据教育部工科类化学课程改革纲要，结合省重点学科及省教委化学工程与工艺教学试点专业实际情况，在省教委化学工程与工艺教学试点专业负责人周传光教授领导下确定的。大纲指导思想是在有限的学时（70~90 学时）内，学完工科化工类有机化学课程所规定的基本概念、基本理论和基本反应。在选材上，本着篇幅适当减少、深度有所加强的“少而精”原则。这也是作者编写教材所追求的目标。

该书是在原有讲义的基础上，经过精心整理、删改、充实并吸取了国内外同类优秀教材的长处而写成的。它是作者多年教学经验积累的结晶。它具有以下几个方面的特点。

1. 引入分子立体结构模型。有机分子本身是三维立体结构，学生在学习过程中难以理解，为克服这一难题，作者在本书中一开始就引入分子立体模型（可视立体图），并借用本书提供的特制眼镜，可使学生形象直观地观察分子的立体结构，给学生“先入为主，眼见为实的分子立体结构”的三维空间概念。这样处理为后续内容的教学顺利进行打下了良好基础。这在国内相关教材中属于首创，经过教学实践效果很好。

2. 以经典反应历程为主线，突出中间体、过渡态在反应中的主导作用，并将其贯穿于全书之中，这是本书的另一个显著特点。通过分析中间体、过渡态结构特点，进行逻辑推理，启发和培养学生建立从反应机理来理解、掌握反应的基本思想。加深学生对有机化合物的理解和认识。有利于培养学生分析问题和解决问题的能力。

3. 形象比喻、透彻理解、联想记忆、灵活运用。对一些特殊的概念、规则，有时记忆容易混淆，本书介绍了联想类比方法，总结出一些朗朗上口的精练语句，使学生方便记忆。

4. 增加了英文名称专业词汇的介绍。这样做可以扩大学生吸取知识的“渠道”，有利于学生查阅手册及阅读专业书籍。

内容编排注重了以下几个方面。

1. 注重系统性和条理性。本书将烷烃和环烷烃合并在第 2 章，立体化学提前到第 3 章，这样安排的目的是将烷烃性质集中讲解，同时把立体构象和立体构型概念提前介绍，这样可以在后续章节中对各类经典反应的介绍在深度和广度上做到一步到位，避免了同类反应分散介绍的缺陷。

2. 以官能团为核心单元，采取脂肪族化合物和芳香族化合物混合编写体系。虽然这两类烃的衍生物在性质上有所差异，但它们的性质仍以官能团为主，这样将同一类官能团化合物集中介绍，详细讨论，可减少官能团内容重复，减少篇幅，减少学时。有机合成也是本书的重要组成部分，它反映官能团之间转化的有机联系，对学生来讲这也是一个比较棘手的问题，为此本书适当地介绍逆向合成的推理方法，以加强学生对官能团之间转化的训练。旨在培养学生解题的综合运用能力。

3. 将理论性和规律性较强的周环反应集中介绍。方便学生透彻理解前沿轨道理论及其在周环反应中的应用。

4. 注重理论性、系统性较强的化学反应选材。这种重基础、偏规律的内容安排,对学生系统有效的记忆基本理论、基本反应大有好处。而对重要的经典反应的适用范围和条件限制,给予必要说明,同时对部分重要化合物的工业制备给予适当介绍,使学生将所学到的理论知识和实际应用联系起来,提高学生学习兴趣,激发学生求知欲。

5. 习题选编避免题海战术。书中所选题目都经过精心筛选及核实验证。另外,在每章的适当位置处还设了一些与相关内容有密切关系的问题。主要是给学生一个复习巩固和掌握所学内容的机会。

6. 适当介绍常用的红外光谱和核磁共振光谱。并将这两章内容安排在前面介绍,可以将各类化合物单调乏味的光谱常数分散到后续各章中。培养学生识谱辨谱的能力,并通过对各类官能团的波谱解析来记忆这类特征常数以获取经验知识。这对学生今后实际识谱用谱必有好处。

7. 每种官能团的制备方法均放在各章最后。由于官能团的转化制备已分散在各章中并有详细介绍,在此仅为归纳总结,可为学生自学内容。

总之,作者在编写过程中注重了内容和编写上的改革和探索,有些方面可能还有欠缺。由于编者水平有限,错误在所难免,敬请同行和读者们指正。

参加本书编写的有:杨丰科副教授(2~10章、13~17章),李明副教授(1、11、12章),李国强副教授(18、19章)。李凤起老师付出大量心血对全书进行了核对和缮写工作。于永良高工、张玉冰高工对NMR和IR两章内容进行了核对和校正,梁足培和曹玮老师担任了部分插图工作,全书由杨丰科老师统稿。石油大学夏道宏教授和青岛大学邢雅成教授对本书进行了审稿,编者谨向两位教授致以衷心的感谢。

在编写本书过程中,得到了化工与制药工程学院周传光教授、应用化学系张书圣教授、校教务处领导以及化学工业出版社的关心和支持,在此一并表示感谢。

编者

2001年2月于青岛

内 容 提 要

本书是山东省化学工程重点学科建设的一项教学研究成果,是面向 21 世纪工科类化学课程教材。

本书采用了脂肪族和芳香族混合体系编写,突出了立体化学概念并附有部分可视立体图,加强了中间体、过渡态理论的应用。全书共分 19 章,主要内容为烷烃和环烷烃、立体化学、烯烃、炔烃、二烯烃、卤代烃、核磁共振光谱、红外光谱、芳香烃、醇酚醚醛和酮、羧酸、羧酸衍生物、 β -二羰基化合物、胺、杂环化合物、周环反应、碳水化合物。

本教材适用于工科类化学教学,也可作其他专业选学教材,供有关专业人员参考使用。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 有机化学的发展和有机化合物	1
1.2 有机分子结构理论简介	2
1.3 有机化合物的一般特性	2
1.4 共价键参数	3
1.5 学习有机化学的重要性	4
习题	5
第 2 章 烷烃和环烷烃	6
烷烃	6
2.1 烷烃的结构及表示方法	6
2.2 烷烃的通式和同分异构体	9
2.3 烷烃的命名	10
2.4 构象分析	13
2.5 烷烃的物理性质	17
2.6 烷烃的化学性质	19
2.7 烷烃的来源	25
环烷烃	26
2.8 环烷烃的分类和命名	26
2.9 环烷烃的物理性质	28
2.10 环烷烃的化学性质	28
2.11 环烷烃的相对稳定性	28
2.12 环烷烃的构象分析	29
习题	35
第 3 章 立体化学	36
3.1 异构体分类	36
3.2 手性分子和对映异构体	36
3.3 对称因素和手性关系	37
3.4 对映异构体的旋光活性	38
3.5 含有一个手性碳原子的对映异构体	39
3.6 含有两个手性碳原子的化合物	45
3.7 环状化合物的立体异构	46
3.8 不含手性碳原子的立体异构	47
习题	48
第 4 章 烯烃	50
4.1 烯烃的结构和异构	50

4.2	烯烃的命名	52
4.3	烯烃的物理性质	53
4.3a	烯烃的化学性质	54
4.4	催化氢化反应	54
4.5	亲电加成	57
4.6	和 BH_3 加成	65
4.7	自由基加成	65
4.8	烯的氧化反应	66
4.9	与卡宾加成反应	68
4.10	烯烃的聚合反应	69
4.11	α -活泼氢反应	70
4.12	烯烃的制备	71
	习题	71
第 5 章	炔烃	73
5.1	结构	73
5.2	命名	74
5.3	炔烃的物理性质	75
5.4	炔烃的化学性质	75
5.5	炔烃的制备	82
	习题	82
第 6 章	二烯烃	84
6.1	分类与命名	84
6.2	共轭二烯烃的结构和共振论	85
6.2a	共轭二烯的化学性质	90
6.3	共轭二烯的亲电加成	90
6.4	Diels-Alder (狄尔斯-阿尔德) 反应	91
6.5	1,3-丁二烯和异戊二烯的聚合	93
	习题	94
第 7 章	卤代烃	95
7.1	分类和命名	95
7.2	卤代烃的物理性质	96
7.2a	卤代烃的化学性质	96
7.3	卤代烃的亲核取代反应	97
7.4	卤代烃的消除反应	109
7.5	取代反应和消除反应竞争趋向	115
7.6	双键对卤素活性的影响	117
7.7	与活泼金属反应	118
7.8	卤代烃还原	122
7.9	卤代烃的制备	123
	习题	124

第 8 章 核磁共振光谱	128
8.1 核磁共振基本原理	128
8.2 屏蔽效应和化学位移	130
8.3 影响化学位移的因素	131
8.4 吸收峰的强度	133
8.5 自旋-自旋偶合裂分	134
8.6 ^1H NMR 谱图解析	140
习题	144
第 9 章 红外光谱	148
9.1 电磁波和吸收光谱	148
9.2 红外光谱仪和红外光谱图	149
9.3 分子振动与红外吸收	150
9.4 有机化合物的红外特征吸收峰	151
9.5 部分烃的红外光谱分析	153
9.6 红外光谱解析实例	157
习题	159
第 10 章 芳香烃	164
10.1 苯的结构及稳定性	164
10.2 苯及其衍生物的命名	166
10.3 芳烃的物理性质	167
10.3a 苯烃的化学性质	172
10.4 亲电取代反应	172
10.5 苯环上取代反应定位规则	181
10.6 苯环上的亲核取代反应	190
10.7 卤代芳烃碳原子的极性转化	191
10.8 苯环氢化还原反应	192
10.9 苯环侧链反应	193
10.10 芳烃的芳香性	195
10.11 稠环芳烃	197
10.12 富勒烯	203
习题	203
第 11 章 醇、酚、醚	208
醇	208
11.1 醇的分类、命名和结构	208
11.2 醇的物理性质	209
11.2a 醇的化学性质	214
11.3 醇与金属反应	214
11.4 醇与无机酸反应	214
11.5 与 SOCl_2 作用	217
11.6 脱水反应	218

11.7 氧化和脱氢·····	220
11.8 邻二醇的氧化·····	221
11.9 频哪醇重排·····	222
11.10 醇的制法 ·····	224
习题·····	225
酚·····	228
11.11 酚的命名和物理性质 ·····	228
11.12 酚的化学性质 ·····	230
11.13 酚的制备 ·····	234
醚·····	235
11.14 醚的结构与命名 ·····	235
11.15 醚的物理性质 ·····	236
11.16 醚的化学性质 ·····	238
11.17 环氧化合物 ·····	240
11.18 醚的制备 ·····	241
习题·····	242
第 12 章 醛和酮 ·····	245
12.1 醛、酮的分类和命名·····	245
12.2 羰基的结构·····	246
12.3 醛、酮的物理性质·····	247
12.3a 醛、酮的化学性质 ·····	249
12.4 羰基的亲核加成 ·····	250
12.5 羰基 α -H 的反应 ·····	259
12.6 羰基的氧化反应·····	261
12.7 羰基的还原·····	263
12.8 其他反应·····	266
12.9 醛、酮的制备·····	267
12.10 有机合成设计 ·····	268
习题·····	274
第 13 章 羧酸 ·····	279
13.1 羧酸的命名·····	279
13.2 羧酸的物理性质·····	280
13.3 羧酸的化学性质·····	283
13.4 羧酸的制备·····	292
习题·····	295
第 14 章 羧酸衍生物 ·····	298
14.1 结构与命名·····	298
14.2 物理性质·····	300
14.3 羧酸衍生物的化学性质·····	303
习题·····	311

第 15 章 β-二羰基化合物	316
15.1 结构和 α -H 的酸性	316
15.2 酮-烯醇互变异构	317
15.3 酯缩合反应	317
15.4 β -二羰基化合物在合成中的应用	320
15.5 其他活泼亚甲基化合物反应和克脑文盖反应	323
15.6 其他碳负离子的缩合反应	324
15.7 二羰基化合物的合成与逆合成分析	327
习题	333
第 16 章 胺	336
16.1 分类、结构和命名	336
16.2 胺的制备	338
16.3 物理性质	341
16.4 胺的化学性质	344
16.5 芳香伯胺重氮化反应	351
习题	355
第 17 章 杂环化合物	359
17.1 杂环化合物的分类和命名	359
17.2 五元单杂环化合物	360
17.3 呋喃、噻吩、吡咯的化学性质	361
17.4 六元杂环化合物	367
习题	370
第 18 章 周环反应	372
18.1 电环化反应	372
18.2 前线轨道理论	373
18.3 环加成反应	376
18.4 σ 迁移反应	378
习题	381
第 19 章 碳水化合物	383
19.1 概论	383
19.2 单糖的结构	383
19.3 单糖反应	387
19.4 双糖和多糖	390
习题	394
参考文献	396
附：可视立体镜使用说明	396

第 1 章 绪 论

1.1 有机化学的发展和有机化合物

有机化学与人类生活有着极为密切的关系，它是研究有机化合物结构组成和性质的一门学科。有机化合物是碳氢化合物，它遍布于人类赖以生存的物质世界。人类生活的衣食住行离不开有机物质。

人类在 20 世纪初，就以煤焦油为原料，主要合成了“三药一料”——农药、医药、炸药和染料。进入 20 世纪 40 年代，以石油为原料合成了“三大合成材料”——合成纤维、合成橡胶及合成树脂。可以这样说，有机化合物是组成行星上一切物质的重要材料：从简单无生命的沼气到生物体内各种巨大而极其复杂的生命物质。它不仅仅是现代有机化学工业发展的基础，同时也是生物化学、生命科学、药物化学、食品化学、材料化学（特别是高分子材料）等赖以发展的基础。

有机化合物的重要性是不言而喻的，而作为一门学科——有机化学，它的发展却经历了一个相当漫长的过程。

早在 18 世纪，一些科学家从生物体（动物和植物）内分离出了尿素、酒石酸、乳酸、柠檬酸等，19 世纪，又从植物体内提取出了吗啡、叶绿素、胡萝卜素。科学家为了区别从矿物中得到无生命的无机化合物，将这种从有生命的生物体内获得的物质叫有机物。

由于宗教思想的束缚和科学水平的限制，当时从事化学工作的一些权威人士给有机化合物赋予各种神秘色彩，并且提出了所谓“生命力学说”，其中心思想是人工不能合成有机物，它只能从生物的细胞中受一种特殊的力量作用才能得到。其代表人物就是当时享有盛名的瑞典化学大师柏则里（J. Berzelius），他首先将研究有机物的化学叫有机化学，并且“有机化学”一词一直沿用至今，这是他对有机化学发展的贡献。但事物总是一分为二的，其“生命力学说”一度牢固地统治着有机化学界，使人们几乎放弃了人工合成有机化合物的想法。

1828 年，德国 Hinsberg 大学医学院的学生韦勒（Wohler）完成了一个具有划时代意义的实验。他从无机物氰酸铵加热分解得到了一种新的化合物，经确认为尿素。尿素是人或其他高级动物排泄的有机物。然而，这一重要发现并未得到同仁的承认，甚至连 Wohler 本人也认为这不是一个有机化合物的全合成，因为当时用以合成氰酸铵的氰酸和氨都不能从无机物得到。直到 1845 年，柏赛罗（M. Berthelot）合成出油脂以及一些其他有机物相继被人工合成出来后，才彻底推翻了“生命力学说”的怪诞理论。从此，有机化学进入了合成时代，人们深信，人类不仅可以合成出自然界已存在的有机物，而且自然界不存在的物质也能被人工合成出来。

随着有机化学的发展，人类合成的有机化合物也愈来愈多，在积累了大量实验材料的基础上，科学家们发现，有机物和无机物在组成、结构和性质上存在很大差异。例如，无机物大多为离子键而有机物则多为共价键。无机物由 100 多种元素组成，而组成有机物的元素不是很多，其中都含有碳，多数含氢，其次是氧、氮、卤素、硫、磷等。因此，1848 年葛美林（L. Gmelin）将有机化学定为研究碳的化学。后来，人们对有机化学的定义稍作改动，

称其为研究碳氢化合物及其衍生物的科学。

1.2 有机分子结构理论简介

19 世纪中叶,人们已经分离和制备了很多种有机化合物,并对它们进行了某些研究,但在结构方面的知识仍然匮乏。直到 1852 年,英国化学家富兰克林(E. Frankland)才首先提出了“价”的概念,他认为金属与其他元素结合时,有一种特殊的力,称之为化合价。1856 年,德国化学家凯库勒(F. A. Kekule)发表了著名的关于碳化学键的论文,首先提出碳是四价,碳碳成键等概念。同年,英国有机化学家库帕(A. S. Couper)也提出了碳为四价和碳碳成键学说,且提出了使用价键表示分子结构的方法。几年之后,凯库勒又提出了苯的结构,这不仅为有机化学的理论发展作出了杰出贡献,而且为 20 世纪初的煤焦油工业和染料工业的发展奠定了基础。

1874 年,荷兰化学家范霍夫(J. H. Van't Hoff)和法国化学家勒贝尔(J. A. LeBel)分别提出了碳原子正四面体学说,使有机分子的结构更加形象化,从此揭开了立体化学研究的序幕。由于 Van't Hoff 在立体化学方面的贡献使他获得了 1901 年的 Nobel 奖。1885 年,德国化学家拜尔(A. Von Baeyer)提出了环的张力学说,解释了三元环、四元环的不稳定性和五元环、六元环的稳定性。以上这些是经典的有机结构理论,为近代结构理论的发展起到了十分重要的作用。

继 1897 年汤姆逊发现电子之后,1913 年波尔(Bolser)提出了原子结构的波尔理论。1917 年美国化学家路易斯(G. N. Lewis)提出了共价键的电子理论并用电子对说明化学键的形成,它解释了共价键的饱和性,却说明不了共价键的方向性。随后,美国化学家鲍林(L. Pauling)提出了杂化轨道和共振论的概念,进一步丰富和发展了价键理论。于是他获得了 1954 年的 Nobel 化学奖。

量子化学的诞生使有机化学(包括结构理论)发生了质的变化。由于量子化学的发展,产生了分子轨道理论和价键理论,用分子轨道能量和电子运动形式来解释化学键形成、断裂以及键的性质,使人们对共价键的本质有了更深层次的了解。用量子化学的理论对反应机理的广泛深入的研究,也使有机化学进入了一个新的发展阶段。

值得一提的是,著名有机合成大师伍德瓦德(R. B. Woodward)和他的学生霍夫曼(R. H. Hoffmann)在 1965 年提出了“化学反应轨道对称性守恒原理(The Conservation of Orbital Symmetry)”,解释了化学反应过程中的立体化学问题。这一原理是当代理论有机化学和量子化学的重要成就之一,代表了化学理论的巨大进展。因为在有机化学中,理论往往落后于实践,而该原理使理论真正起到了指导实践的作用。

从 20 世纪 50 年代开始,现代物理方法介入到有机化学,使有机化学的发展驶入了“快车道”。时至今日,有机化学已深入到人类生活中的每个角落,并不断地显示出其强大的作用。

1.3 有机化合物的一般特性

(1) 数量庞大,结构复杂

由于碳原子之间可以成键,碳原子以链状形式结合不受限制,异构现象普遍,所以有机物的数量相当庞大,数以百万计,并且每年以 30~40 万种新合成的有机物数目递增。而无机化合物在数量上却无法与之比拟。

碳原子不仅可以自行成键，而且具有四面体结构特征。因此，有机物的结构较为复杂，如维生素 B₁₂是迄今人工合成非高分子物质中结构最复杂的一种有机物，它的合成技术可以用来衡量有机化合物合成难易的尺度。维生素 B₁₂是人类和其他单胃动物维持生长和生血作用最重要的维生素。在其全合成的过程中，其关键中间体钴胺酸有 9 个不对称碳原子，全合成需 95 步，如按理论推算，应有 512 种异构体，给合成带来极大困难。参加维生素 B₁₂合成工作的化学家超过百人，来自 19 个国家，历时 11 年，终于在 1973 年获得成功。这是人类合成历史上的里程碑。

(2) 容易燃烧

由于有机物的主要组成是碳氢元素，所以有机物容易燃烧，生成二氧化碳和水，利用这一性质可以定性区别有机物和无机物。

(3) 熔、沸点较低

有机化合物一般以共价键结合，分子间以范氏力相吸引，故熔、沸点较低。

(4) 难溶于水，易溶于有机溶剂

很多有机物是非极性或弱极性的，而水是极性介电常数大的液体。根据“相似相溶”原理，多数有机物不溶或难溶于水，而易溶于极性弱的有机溶剂。当然，也有少部分有机物如乙醇、乙酸等易溶于水，甚至可以与水以任意比例互溶。

(5) 反应速率慢，副反应较多

有机反应一般需要几小时甚至几天才能完成，这和无机反应瞬间完成有很大区别。主要原因是前者属于分子反应，后者属于离子反应。另外，有机物一般有多个活性中心，副反应较多。

1.4 共价键参数

有机化合物中的化学键基本上是共价键，在学习和使用过程中经常要用到共价键的参数——键长、键能和键的极性。为了在后续学习过程中使用方便，现将常用共价键的键长、键能及键的极性分别介绍如下。

(1) 键长 键长是指成键原子核之间的平均距离。一些常见的共价键键长见表 1-1。

表 1-1 常用共价键的键长

共价键类型	键长/nm	共价键类型	键长/nm	共价键类型	键长/nm
C—C	0.154	C—F	0.141	C—I	0.212
C—H	0.109	C≡N	0.115	C=C	0.134
C—N	0.147	C—Cl	0.177	C≡C	0.120
C—O	0.143	C—Br	0.191	C=O	0.120

由于共价键受诸多因素影响，因此相同的共价键的键长在不同的化合物分子中也稍有差别。同类键的键长长则不稳定，易断裂；同类键的键长短则稳定，不易断裂。

(2) 键能 共价键断裂(均裂)过程中所吸收的能量。一些常见的共价键键能见表 1-2。

表 1-2 常用共价键的平均键能值/(kJ·mol⁻¹)

元素	H	C	N	O	F	Cl	Br	I
H	434.7	413.8	388.7	463.9	564.3	430.5	363.7	296.8
C		346.9 ^①	305.1 ^②	359.5 ^③	484.9 ^④	338.6	284.2	217.4
N			163.0	221.5 ^⑤	271.7	192.3		

续表

元素	H	C	N	O	F	Cl	Br	I
O				196.5	188.1	217.4	200.6	234.1
F					154.7			
Cl						242.4		
Br							192.3	
I								150.5

① $\text{C}=\text{C}$ $610.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{C}\equiv\text{C}$ $836.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。② $\text{C}=\text{N}$ $614.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ $890.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。③ $\text{C}=\text{O}$ $735.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (醛), $748.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (酮)。④ CF_4 数据。

⑤ 硝酸和亚硝酸根中数据。

在不同化合物中, 相同键的键能不同, 难以确定键的离解能, 所以键能指的是同类键能的平均值。键能大, 说明键牢固不易断裂。键能小, 说明键不牢固易断裂。

(3) 键的极性 由两个相同原子形成的共价键, 如 $\text{C}-\text{C}$ 键和 $\text{H}-\text{H}$ 键, 电子云在两个原子之间对称分布, 正电荷中心和负电荷中心重叠在一起, 这种共价键没有极性, 称为非极性共价键。当两个电负性不同的原子形成的共价键, 如 $\text{C}-\text{F}$ 键和 $\text{C}-\text{N}$ 键, 电子云在两个原子之间分布不对称, 正电荷中心和负电荷中心不相重叠, 这种共价键有极性, 称为极性共价键。

有机化合物中的化学键极性大小取决于成键两原子的电负性差值大小。成键两原子间电负性差值大, 则键的极性大; 反之, 差值小键的极性小。常用元素的电负性值列于表 1-3。

表 1-3 常用元素的电负性值 (无量纲)

H						
2.1						
Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca					Br
0.6	1.0					2.8
						I
						2.5

一般来讲, 成键原子的电负性差值在 1.7 个单位以上, 形成的是离子键; 差值在 0~0.6 个单位之间, 形成的是共价键; 介于这二者之间, 即差值在 0.6~1.7 个单位, 被认为是极性共价键。在此需要指出, 由共价键到离子键中间是一个过渡, 二者之间没有严格的界限。

1.5 学习有机化学的重要性

有机化学作为一门基础科学, 不仅是有机化学工业的基础, 而且也与其他学科, 如生物化学、仿生化学、医药化学、农药化学、食品化学、染料化学和高分子化学的发展奠定了理论基础。有机化合物在石油工业、煤炭、塑料、合成橡胶、合成树脂、合成纤维、农药、医药、炸药、燃料、涂料、染料、表面活性剂、粘合剂、助剂、食品、化妆品等行业起着极其重要的作用。随着有机化学工业的迅猛发展, 新技术不断涌现, 新材料、新能源不断开发,

无数性能优异、品质优良的人工合成有机产品正日新月异、源源不断地满足人类对物质生活和精神生活的需求。

习 题

1. 有机化合物一般具有哪些特点？
2. 如何利用简单方法区别无机物和有机物？
3. 衣服上的油渍用何种溶剂清洗？其原理是什么？
4. 组成有机物的元素数量很少，但有机物的数量很庞大，其原因何在？
5. 根据键能数据，乙烷分子 ($\text{CH}_3\text{—CH}_3$) 在受热裂解时，哪种键先断裂？为什么？
6. 根据电负性差值，判断 C—MgX 和 C—Li 中的金属碳键极性大小。

第 2 章 烷烃和环烷烃

只有碳氢两种元素组成的有机化合物称之为烃 (hydrocarbons)，烃分子中所有化学键均为单键的烃称为烷烃 (也叫饱和烃 saturated hydrocarbons)。烷烃分为两大类——链烷烃 (简称为链烃) 和环烷烃 (alkanes and cycloalkanes)。

烷 烃

2.1 烷烃的结构及表示方法

2.1.1 结构 (structure)

烷烃分子中最简单的化合物是仅含一个碳原子的甲烷。实验结果表明，甲烷分子由一个碳原子和四个氢原子组成。四个氢原子在甲烷分子中完全等同。每一个C—H键的键长均为0.11nm，每两个C—H键间的夹角为 109.5° ，其结构见图 2-1 (a)。

在甲烷分子中，任意三个氢原子可组成一个平面，甲烷分子中四个氢原子共组合成互有一定夹角的四个面，面面交合形成四面体，碳原子处于四面体中心，四个氢原子处于四面体的四个顶角位置，见图 2-1 (b)。

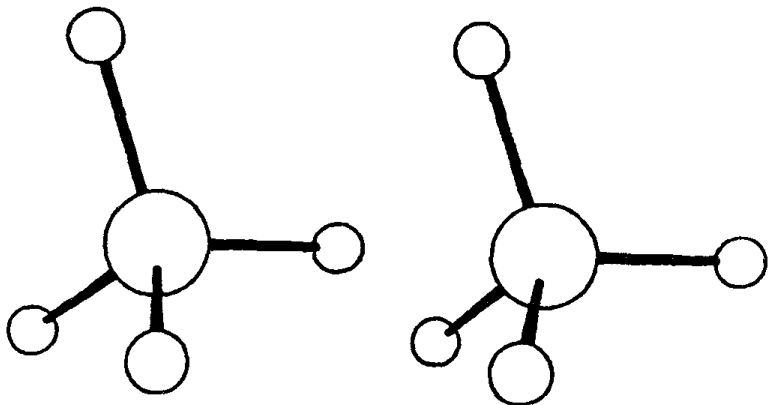


图 2-1 (a) 甲烷分子的立体图

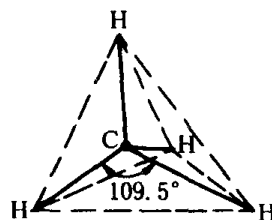


图 2-1 (b) 甲烷分子的四面体结构

甲烷分子中四个氢原子完全等同地与碳原子结合，这就要求碳原子必须含有四个等同的单电子轨道和氢原子结合。而碳原子最外层价电子为 $2s^2 2p^2$ ，只有两个单电子，不可能用简单的电子配对法解释甲烷分子结构。现代杂化轨道理论认为，碳原子和氢原子结合之前，碳原子的最外层电子所占有的轨道先进行“混合”——杂化，即一个s轨道和三个p轨道杂化成为 sp^3 杂化轨道体。这个 sp^3 杂化轨道体进一步裂分成四个 sp^3 杂化轨道。为了使杂化轨道之间排斥力最小，四个 sp^3 杂化轨道彼此应相距最远。这样四个 sp^3 杂化轨道以立体等同的形式分布在碳原子周围，任意两个 sp^3 杂化轨道之间夹角为 109.5° ，呈正四面体结构，其中每个 sp^3 杂化轨道中拥有一个单电子。见图 2-2。

甲烷分子中的四个C—H键是碳原子四个 sp^3 杂化轨道分别和四个氢原子的s轨道头-头交盖重叠形成的 σ 键。甲烷分子形成的过程可表示为图 2-3。