

高等学校工程专科教材

# 有机化学

尹玉英 主编

周荣才 周允明 方福祿 编

高等教育出版社



高等学校工程专科教材

# 有机化学

尹玉英(主编) 周荣才 周允明 方福祿 编

高等教育出版社

(京) 112号

### 内 容 提 要

本书是根据国家教委审定的高等学校工程专科有机化学教学基本要求编写的, 是一本具有专科特色的教材。全书共分十八章, 按照官能团体系分类, 脂肪族和芳香族化合物混合编排。本书从培养技术应用型人材的目的出发, 选材适度, 加强应用, 精选基础理论, 并适当反映有机化学的新发展和我国有机化学工作者的成就。

本书作为高等学校工程专科化学、化工、轻纺、材料、环保等类专业有机化学教材, 也可供职工大学、夜大等有关专业选用。

高等学校工程专科教材

### 有 机 化 学

尹玉英 主编

周荣才 周允明 方福祿 编

•

高等教育出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

•

开本787×1092 1/16 印张 23.25 字数 590 000

1993年 5月第1版 1993年 5月第1次印刷

印数0001—7 790

ISBN7-04-004172-3/O·1215

定价7.35元

# 前 言

本书是根据国家教委审定的高等学校工程专科有机化学教学基本要求编写的。在编写中，我们注意运用辩证唯物主义与历史唯物主义的观点去分析问题和解决问题；从培养技术应用型人材的目的出发，力求做到以“必需”和“够用”为度，理论适中，加强应用；并适当反映本门学科的新成就和我国化学家对有机化学发展所作出的贡献，力图把本书编写成为一本有专科特色的教材。如果本书能起到抛砖引玉和促进我国专科有机化学教材建设的作用，我们也就感到满意了。

为了节省篇幅，本书按照官能团体系分类，将脂肪族和芳香族化合物混合编排。鉴于大部分学校都有专门的仪器分析课程，本书不再编入红外、紫外、质谱、色谱和核磁共振谱的有关内容。书中第十七、十八两章不属于基本要求的范围，是为某些专业的需要而编写的。有些章节中的某些内容，也不属于基本要求的范围，不同专业可酌情取舍。

本书由北京石油化工专科学校尹玉英副教授任主编，并编写了第一至五章和十三、十五、十六章。上海石油化工专科学校方富禄副教授编写第六、八、九和十一章。上海化工专科学校周荣才副校长编写第七和十四章。上海纺织专科学校周允明副教授编写第十、十二、十七、十八章。

1991年11月在上海召开了本书的审稿会，主审是华东化工学院梁世懿教授，参加审稿的有戴家宁（上海化工专科学校）、徐杏英（湖南轻工业专科学校）、金英宝（上海轻工业专科学校）等。书稿经审阅修改后梁世懿教授又作了复审。

编者在此谨向梁世懿教授和参加审稿会议的其他所有同志表示衷心的感谢。

由于本书是第一本供高等学校工程专科使用的有机化学教材，编写中没有借鉴蓝本，难度较大，在内容选择、结构安排上可能会有不足之处，恳切希望使用本书的各校教师和读者，在教学和学习过程中，发现有不妥和错误之处，向编者提出批评和指正。我们也在向关心这本教材的同志们预先致以诚挚的谢意。

编 者

1992年8月2日 于北京

# 目 录

|                            |    |                                  |     |
|----------------------------|----|----------------------------------|-----|
| <b>第一章 绪论</b> .....        | 1  | § 5-6 酸碱理论 .....                 | 79  |
| § 1-1 有机化合物的特点 .....       | 1  | 习题 .....                         | 82  |
| § 1-2 共价键的本质和分子结构 .....    | 2  | <b>第六章 脂环烃</b> .....             | 84  |
| § 1-3 共价键的属性 .....         | 7  | § 6-1 脂环烃的定义、分类和命名 .....         | 84  |
| § 1-4 共价键的均裂解和异裂解 .....    | 10 | § 6-2 环烷烃的性质 .....               | 85  |
| § 1-5 有机化合物的分类 .....       | 10 | § 6-3 环的稳定性 .....                | 87  |
| § 1-6 有机化学的重要性及其特点 .....   | 11 | § 6-4 环己烷及其衍生物的构象 .....          | 89  |
| 习题 .....                   | 12 | § 6-5 环己烷及其氧化物 .....             | 92  |
| <b>第二章 烷烃</b> .....        | 14 | 习题 .....                         | 93  |
| § 2-1 烷烃的通式、同系列和同分异构 ..... | 14 | <b>第七章 芳香烃</b> .....             | 95  |
| § 2-2 烷烃的命名方法 .....        | 16 | § 7-1 单环芳烃的同分异构和命名 .....         | 95  |
| § 2-3 甲烷和其它烷烃的结构 .....     | 19 | § 7-2 苯的结构 .....                 | 97  |
| § 2-4 烷烃的物理性质 .....        | 23 | § 7-3 苯及其同系物的物理性质 .....          | 99  |
| § 2-5 烷烃的化学性质 .....        | 26 | § 7-4 苯及其同系物的化学性质 .....          | 100 |
| § 2-6 天然气和石油 .....         | 31 | § 7-5 苯环上亲电取代反应机理 .....          | 106 |
| 习题 .....                   | 36 | § 7-6 苯环上亲电取代反应的规律 .....         | 109 |
| <b>第三章 烯烃</b> .....        | 39 | § 7-7 萘的结构和性质 .....              | 116 |
| § 3-1 烯烃的定义和双键的结构 .....    | 39 | § 7-8 蒽、菲及其它稠环芳烃 .....           | 120 |
| § 3-2 烯烃的通式、同系列和同分异构 ..... | 41 | § 7-9 芳烃的来源 .....                | 122 |
| § 3-3 烯烃的命名 .....          | 42 | § 7-10 休克尔 (Hückel) 规则和芳香性 ..... | 123 |
| § 3-4 烯烃的来源和制法 .....       | 44 | 习题 .....                         | 124 |
| § 3-5 烯烃的物理性质 .....        | 45 | <b>第八章 对映异构</b> .....            | 127 |
| § 3-6 烯烃的化学性质 .....        | 46 | § 8-1 异构现象分类 .....               | 127 |
| 习题 .....                   | 59 | § 8-2 物质的旋光性和比旋光度 .....          | 127 |
| <b>第四章 二烯烃</b> .....       | 61 | § 8-3 手性和分子的对称因素 .....           | 130 |
| § 4-1 二烯烃的命名和分类 .....      | 61 | § 8-4 含一个手性碳原子的化合物 .....         | 132 |
| § 4-2 共轭二烯烃的结构 .....       | 62 | § 8-5 含两个手性碳原子的化合物 .....         | 137 |
| § 4-3 共轭体系和共轭效应 .....      | 62 | 习题 .....                         | 138 |
| § 4-4 共轭二烯烃的化学性质和橡胶 .....  | 66 | <b>第九章 卤代烃</b> .....             | 141 |
| 习题 .....                   | 70 | § 9-1 卤代烃的分类和命名 .....            | 141 |
| <b>第五章 炔烃</b> .....        | 72 | § 9-2 卤代烃的制法 .....               | 142 |
| § 5-1 炔烃的命名 .....          | 72 | § 9-3 卤代烃的物理性质 .....             | 144 |
| § 5-2 $sp$ 杂化和叁键的结构 .....  | 72 | § 9-4 卤代烃的化学性质 .....             | 145 |
| § 5-3 炔烃的物理性质 .....        | 73 | § 9-5 亲核取代反应机理和消除反应机理 .....      | 149 |
| § 5-4 炔烃的化学性质 .....        | 74 | § 9-6 卤代烯烃与卤代芳烃 .....            | 157 |
| § 5-5 乙炔及其它炔烃的制备 .....     | 78 |                                  |     |

|                                    |     |                           |     |
|------------------------------------|-----|---------------------------|-----|
| § 9-7 重要的卤代烃 .....                 | 159 | § 12-11 蜡和油脂 .....        | 254 |
| 习题 .....                           | 162 | 习题 .....                  | 259 |
| <b>第十章 醇 酚 醚</b> .....             | 164 | <b>第十三章 羟基酸和羧基酸</b> ..... | 262 |
| I 醇 .....                          | 164 | § 13-1 羟基酸 .....          | 262 |
| § 10-1 醇的结构、分类和命名 .....            | 164 | § 13-2 羧基酸和乙酰乙酸乙酯 .....   | 267 |
| § 10-2 醇的制法 .....                  | 167 | 习题 .....                  | 275 |
| § 10-3 醇的物理性质 .....                | 168 | <b>第十四章 含氮有机化合物</b> ..... | 277 |
| § 10-4 醇的化学性质 .....                | 169 | § 14-1 硝基化合物 .....        | 277 |
| § 10-5 重要的醇 .....                  | 175 | § 14-2 胺的分类、结构和命名 .....   | 284 |
| II 酚 .....                         | 176 | § 14-3 胺的制法 .....         | 236 |
| § 10-6 酚的结构和命名 .....               | 176 | § 14-4 胺的物理性质 .....       | 239 |
| § 10-7 酚的物理性质 .....                | 178 | § 14-5 胺的化学性质 .....       | 290 |
| § 10-8 酚的化学性质 .....                | 179 | § 14-6 重要的胺 .....         | 296 |
| § 10-9 重要的酚 .....                  | 185 | § 14-7 季铵盐和季铵碱 .....      | 298 |
| III 醚 .....                        | 187 | § 14-8 重氮盐的制备、性质和用途 ..... | 300 |
| § 10-10 醚的结构、分类和命名 .....           | 187 | § 14-9 腈、异腈、异氰酸酯 .....    | 305 |
| § 10-11 醚的制法 .....                 | 188 | 习题 .....                  | 307 |
| § 10-12 醚的物理性质 .....               | 189 | <b>第十五章 含硫有机化合物</b> ..... | 311 |
| § 10-13 醚的化学性质 .....               | 190 | § 15-1 硫醇 .....           | 311 |
| § 10-14 重要的醚 .....                 | 191 | § 15-2 硫醚 .....           | 312 |
| § 10-15 环醚和冠醚 .....                | 192 | § 15-3 磺酸 .....           | 313 |
| 习题 .....                           | 194 | § 15-4 表面活性剂简介 .....      | 316 |
| <b>第十一章 醛 酮 醌</b> .....            | 197 | § 15-5 离子交换树脂 .....       | 318 |
| § 11-1 醛、酮的结构、分类和命名 .....          | 197 | 习题 .....                  | 320 |
| § 11-2 醛、酮的制法 .....                | 199 | <b>第十六章 杂环化合物</b> .....   | 321 |
| § 11-3 醛、酮的物理性质 .....              | 200 | § 16-1 杂环化合物的分类和命名 .....  | 321 |
| § 11-4 醛、酮的化学性质 .....              | 201 | § 16-2 杂环化合物的结构 .....     | 323 |
| § 11-5 重要的醛、酮 .....                | 213 | § 16-3 杂环化合物的性质 .....     | 324 |
| § 11-6 醌 .....                     | 217 | 习题 .....                  | 331 |
| 习题 .....                           | 221 | <b>第十七章 碳水化合物</b> .....   | 332 |
| <b>第十二章 羧酸及其衍生物</b> .....          | 224 | § 17-1 碳水化合物的定义和分类 .....  | 332 |
| § 12-1 羧酸的分类和命名 .....              | 224 | § 17-2 单糖 .....           | 332 |
| § 12-2 羧酸的制备 .....                 | 225 | § 17-3 重要的单糖 .....        | 341 |
| § 12-3 羧酸的物理性质 .....               | 226 | § 17-4 双糖 .....           | 342 |
| § 12-4 羧基的结构和羧酸的化学性质 .....         | 228 | § 17-5 多糖 .....           | 345 |
| § 12-5 重要的羧酸 .....                 | 236 | 习题 .....                  | 349 |
| § 12-6 羧酸衍生物的命名 .....              | 236 | <b>第十八章 氨基酸和蛋白质</b> ..... | 351 |
| § 12-7 羧酸衍生物的物理性质 .....            | 241 | § 18-1 氨基酸 .....          | 351 |
| § 12-8 羧酸衍生物的化学性质 .....            | 242 | § 18-2 蛋白质 .....          | 358 |
| § 12-9 丙二酸二乙酯及其在合成羧酸中的<br>应用 ..... | 247 | 习题 .....                  | 362 |
| § 12-10 重要的羧酸衍生物 .....             | 251 |                           |     |

# 第一章 绪 论

随着化学这门科学的向前发展,到18世纪末为止,所发现的有机化合物的种类已经相当可观了。有机物的加工、制造和利用,已经达到了相当大的规模,但是对于从动植物体内所获得的物质的研究,还远远落后于无机物的研究。当时认为这些物质是复杂的,它们不同于无机物,不遵守定比定律,是一类较难理解的物质。为了和无机物相区别,法国化学家拉瓦西(Lavoisier)首次把这类物质称为有机物(organic compound)。后来,瑞典著名化学家柏采利乌斯(Berzelius)沿用了这一名词,并于1806年把有机化合物和有机化学定义为:“从有生命的动植物体内得到的化合物称为有机化合物。研究这些化合物的化学,称为有机化学(organic chemistry)。”因为当时所获得的有机物都是来自于动植物体,所以柏采利乌斯断言:“在动植物体内的生命力影响下,才能形成有机物,在实验室内是无法合成有机物的。”这种把有机物和无机物截然分开的观点,显然是错误的。“生命力”是想象出来的,客观上并不存在。从哲学观点上看这是唯心的,它给有机物披上了一层神秘的面纱。对有机物的这种认识,显然是受当时生产力水平低下的影响而造成的。但是应以历史唯物主义的观点去看待这一问题,何况他提出有机化学的定义本身就是对有机化学的重大贡献,更不用说他对无机化学的重大贡献了。只有不适合生产力发展的社会制度才能在一定历史时期内阻止科学和生产力的发展。在科学发展过程中提出的任何错误结论,它们都会随生产力的发展而被纠正。“生命力”说也不例外,在它被提出22年后,柏采利乌斯的学生,德国化学家韦勒(Wöhler)于1828年就从蒸馏氰酸铵的溶液中制备出了当时公认为有机化合物的尿素。1840年柯尔柏(Kolber)合成了醋酸。1850年柏赛罗(Berthelot)合成了油脂类物质。随后,许多有机物都从实验室中合成出来了。从而打破了无机化合物和有机化合物之间的绝对界限。

19世纪50年代所发现的天然有机物,以及合成的有机物,其数量已经相当可观了。有机化合物及有机化学原来的定义已不适用,这就需要为有机化学下一个较为科学的定义。当人们研究了大量有机物的组成后,发现所有的有机物都含有碳,绝大多数有机物还含有氢,有些还含有氧、氮、硫、磷和卤素等少数元素。既然有机物都含有碳,人们就从组成上把有机物定义为碳的化合物。研究碳化合物的化学定义为有机化学。也有人把有机化学定义为碳氢化合物及其衍生物的化学。

## § 1-1 有机化合物的特点

### 一、有机化合物的种类繁多

有机化合物的种类繁多,到1984年底为止,已经发现及合成的有机化合物多达七百万种,并且还以每天一千多种的速度在迅速增长。按此计算,目前大约已有九百万种有机化合物了。而除碳以外的一百多种元素之间形成的无机化合物,仅为有机化合物的百分之一。

### 二、有机化合物的组成和结构复杂

大多数无机物的分子只由为数不多的几个原子所组成。如硫酸 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 分子是由7个原子组

成的, 硫酸亚铁铵 $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分子中包含有39个原子, 在无机物中它们已经 不是简单的分子了。但和有机物分子 相比, 却相差很远。例如 蔗糖分子( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ), 并不算一个复杂的有机物, 而它却是由45个原子组成的; 维生素 $\text{B}_{12}$  ( $\text{C}_{63}\text{H}_{90}\text{N}_{14}\text{O}_{14}\text{PCo}$ ) 也不是一个十分复杂的有机物, 它的分子是由183个原子所组成。在有机物的分子中, 含有几十、几百、几千个原子是常见的。有些有机物的分子, 例如蛋白质、核酸等天然高分子化合物是由几万甚至上亿个原子组成的。由此可见, 有机物的组成是很复杂的。

不仅组成分子的原子数目很多, 分子中原子的连接方式和连接次序也是多种多样的。分子的组成相同, 而结构不同的同分异构现象特别多, 也十分普遍。如 $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ 这样一个简单的饱和烃, 理论上可以有1858个异构体。正是由于同分异构现象特别普遍, 在确定有机化合物的组成和相对分子质量后, 还必须确定其结构。确定分子结构的工作, 比确定组成和相对分子质量要困难得多。例如吗啡, 早在1805年已经得到它的纯样品, 并确定了其相对分子质量和组成, 但是直到149年以后的1954年才确定了它的结构。虽然近代物理方法如红外光谱、紫外光谱、质谱、核磁共振谱的采用, 已大大缩短了这一过程, 但测定有机化合物的结构仍然是一项十分困难的工作。

### 三、有机化合物的特性

有机化合物绝大多数为共价化合物, 其极性较小或无极性, 因而分子间的引力较小。反映到物理性质上必然是熔点、沸点低; 多数有机物不溶于极性大的水中, 而易溶于极性小的有机溶剂中; 大多数有机物的相对密度小于1, 超过2的极少。

同样由于共价键的原因, 有机化合物的反应不像无机化合物离子间的反应那样, 一瞬间即可完成。有机反应一般较慢, 反应时间长, 大部分反应都需要加热、加催化剂。

有机物分子中, 原子数目多, 分子体积大, 因而试剂进攻的部位多。所以发生化学反应时, 除主反应外往往伴有副反应发生, 定量反应很少, 产率一般都较低。由于有机反应的这一特点, 在书写反应式时, 一般情况下可以不进行配平, 反应物与产物之间不用等号, 而改用箭头表示, 并且往往只写出主要产物, 不写次要产物。

有机物都含有碳, 多数含有氢, 因此, 多数有机物容易燃烧, 高温易分解, 易碳化。

正是由于有机化合物有如此众多的特殊性, 在有机化合物的研究程序和方法上, 与无机化合物有很大区别, 所以有机化学才形成了一门独立的学科。

## § 1-2 共价键的本质和分子结构

### 一、共价键的本质

#### 1. 价键理论

(1) 共用电子对理论 在化学反应中元素之间进行化合时, 有些元素的原子容易失去电子, 另一些元素的原子容易得到电子。当这两种原子化合时, 通过得、失电子使这两种原子的最外层都达到全充满的最稳定电子构型, 从而形成稳定的正、负离子。这些稳定的正、负离子通过静电引力而形成的化学键, 称为离子键。

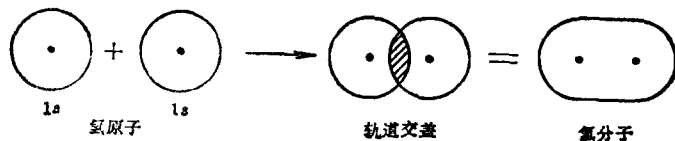
但当两个相同的原子或电负性相接近的原子化合时, 它们得失电子的能力相同或差别不大。为了达到全充满的稳定电子构型, 在形成化学键时, 两个原子各提供一个未成对电子, 这



|                            |                                                                                                        |                                                                                                     |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{H} \times \text{H}$ | $\begin{array}{c} \times \times \\ \times \text{Cl} : \times \text{Cl} : \\ \times \times \end{array}$ | $\text{H} \times \begin{array}{c} \times \times \\ \times \text{Cl} : \\ \times \times \end{array}$ |
| 氢分子                        | 氯分子                                                                                                    | 氯化氢                                                                                                 |

同样，碳原子之间，碳原子与氢原子之间，氢原子与氧原子之间……也都可以形成共价键。

(2) 原子轨道交盖理论 原子轨道交盖理论认为, 形成共价键的两个原子, 必须带有自旋方向相反的未成对电子, 并且它们的能量差别不大。这两种原子相互间有较强的引力使它们逐渐靠近。当两个原子靠近到一定程度时, 两个原子轨道就会彼此交盖。两个成键电子都可以在轨道交盖部分的区域内运动, 因而交盖部分的电子云密度较大。两原子之间高密度的电子云, 就好像构成了一座负电荷的桥, 把两个原子核吸引在一起, 使两个原子结合起来, 形成共价键。轨道交盖理论与电子在核外高速运动的情况不矛盾, 与共用电子对理论相比, 较为合理。例如两个氢原子靠近时, 它们的 $1s$ 轨道可以相互交盖, 形成共价键, 使两个氢原子相互结合形成氢分子。



原子轨道交叠程度越大，成键的两个原子核间电子云密度也越大，形成的共价键就越牢固，体系的能量也就越低。但是，当两个氢原子接近到一定程度时，两个原子核的正电荷之间斥力会增大。这种斥力随着两个原子的逐渐靠近而迅速增加。当引力和斥力达到平衡时，两个原子核不再靠近和远离，此时的体系能量最低。氢原子形成氢分子的能量变化曲线见图1-2。一般说来，原子核外的未成对电子数目，就是该原子可能形成的共价键的数目。

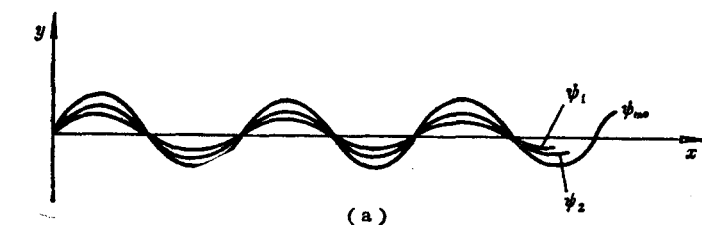
• 3 •

运动区域。对于大多数分子,这种定域的描述接近于真实情况。然而定域观点用于共轭分子时,却与真实情况相差甚远。由于轨道交盖理论描述的共价键易被理解,且比较直观,所以在有机化学中经常应用。对于共轭分子,则常用分子轨道理论来描述。

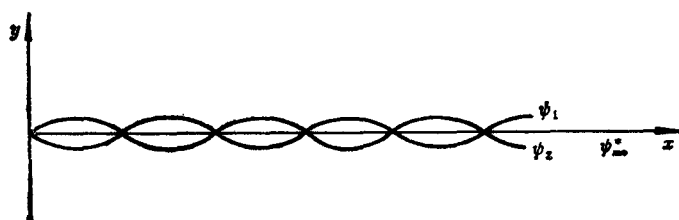
## 2. 分子轨道理论

分子轨道理论把组成分子的所有原子作为一个整体来考虑。分子中的电子也像原子中的电子一样,处于一系列不连续的运动状态。在原子中,电子的这种不连续的空间运动状态,称为原子轨道。而在分子中,电子在空间的运动状态称为分子轨道。原子轨道常用波函数 $\psi$ 来描述,分子轨道利用相应的波函数 $\psi_{mo}$ 来描述。原子轨道中用 $s$ 、 $p$ 、 $d$ 等符号来表示各种不同能级的原子轨道,分子轨道中同样也用 $\sigma$ 、 $\sigma^*$ 、 $\pi$ 、 $\pi^*$ 等来表示不同能级的分子轨道。电子在分子轨道中的分布,同样符合能量最低原则、保里(Pauli)不相容原理和洪特(Hund)规则。分子轨道只不过是电子在整个分子中运动的波函数。原子轨道中的电子,只围绕一个原子核运动。分子轨道中的电子,是围绕分子中所有原子核运动的,是多中心的。成键电子不是定域于分子中的某一区域之内。

为了简单起见,分子轨道可以看成是由原子轨道相互作用重新组合而成的。分子轨道的波函数,可以通过原子轨道波函数 $\psi_1$ 和 $\psi_2$ 的线性组合而得到。原子轨道波函数描述了电子在原子核周围的波动状态,反映了电子的波动性。这种波与正弦波相似,也是一种特殊的驻波(琴弦振动的波是驻波)。当两个频率相等(能量相等)的正弦波相遇时,两波相互作用组成的新波只能出现两种情况:位相相同的峰与峰相遇,两波叠加,振幅增大;或者位相相反,峰与谷相遇,两波叠加,振幅相抵。这两种叠加情况见图1-3。



$\psi_1, \psi_2$  正弦波相当于原子轨道波函数  
 $\psi_{mo}$  相当于成键的分子轨道波函数



$\psi_{mo}^*$  相当于反键的分子轨道波函数

图 1-3 两个正弦波相遇时的叠加情况

因为原子轨道波函数所描述的这种波也是一种特殊驻波,所以,当两个原子轨道组合成分子轨道时,也只有两种情况。位相相同的峰与峰相遇,两波叠加,振幅增大,形成成键轨道;位相相反的峰与谷相遇,两波叠加,振幅减小,形成反键轨道。例如,当两个氢原子轨道波函数线性

组合时，就可以组合成一个成键轨道（ $\sigma$ ），一个反键轨道（ $\sigma^*$ ）。

$$\psi_{\sigma} = a\psi_1 + b\psi_2 \quad \sigma$$

$$\psi_{\sigma^*} = a\psi_1 - b\psi_2 \quad \sigma^*$$

其中， $\psi_1$ 和 $\psi_2$ 代表两个氢原子的原子轨道波函数， $\psi_{\sigma}$ 代表氢分子的成键轨道的波函数。 $\psi_{\sigma^*}$ 代表反键轨道的波函数。成键轨道的能量比原子轨道的能量低，反键轨道的能量则高于原子轨道的能量。因此，两个氢原子轨道组合成氢分子轨道的过程（见图1-4），可以简单地理解为两个波的干涉结果。

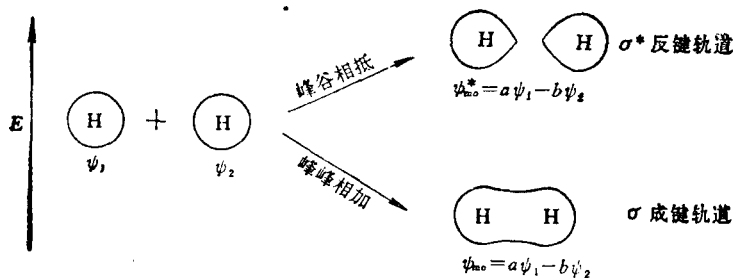


图 1-4 氢分子的分子轨道形成图

这种组合结果，很像把两块石头同时投入平静的水面上，两个水波相遇时的叠加情况（假定我们把这种水波也看成驻波，实际上水波不是驻波）。图1-5就是两个水波叠加的示意图。

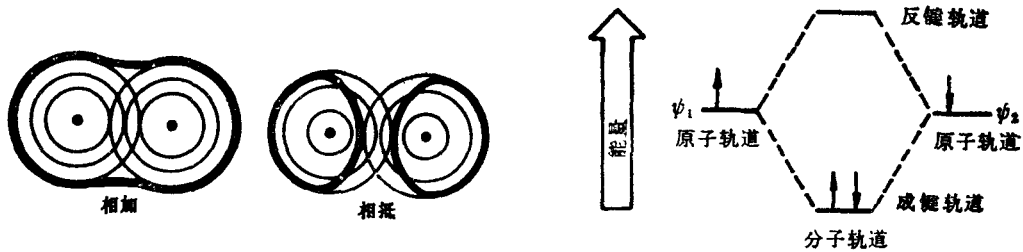


图 1-5 两个水波相遇时的叠加情况  
图中的粗线表示两波重叠后形成的新波

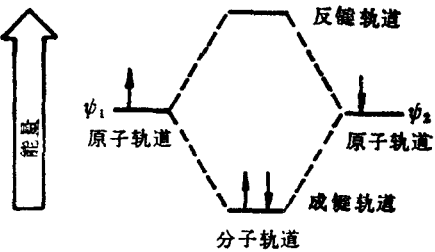


图 1-6 氢原子形成氢分子轨道的  
电子分布和能量图

由两个波的这种叠加情况可知，两个原子轨道必然组成两个分子轨道，四个原子轨道组成四个分子轨道， $n$ 个原子轨道组成 $n$ 个分子轨道。组合成的分子轨道数目与参与组合的原子轨道数目是相等的。

氢分子在基态时，两个自旋方向相反的电子，填充在能量较低的成键轨道中。如果用小箭头表示电子和它的自旋方向，用一横线表示轨道，那么我们就可以把图1-4改写为图1-6的形式。它既可以表示出其能量关系，又可表示出电子的分布情况。

同理，两个原子的 $2p$ 轨道之间，也可以组合成分子轨道。为了方便，常用（+）、（-）表示波的位相。位相相同组合成成键轨道，位相相反组合成反键轨道。两个 $p$ 轨道“头碰头”相遇时的叠加情况见图1-7。

当两个 $2p$ 轨道（例如碳原子的 $2p$ 轨道）以“肩并肩”的方式相遇，并重新组合时，同样

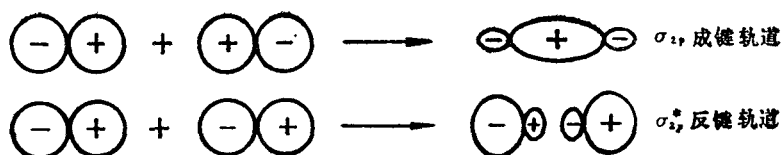


图 1-7  $\sigma_{2p}$ 和 $\sigma^*_{2p}$ 分子轨道

可以形成一个成键轨道 (常用  $\pi$  表示), 一个反键轨道 (常用  $\pi^*$  表示)。两个碳原子的  $2p$  轨道组合成的两个分子轨道见图1-8。

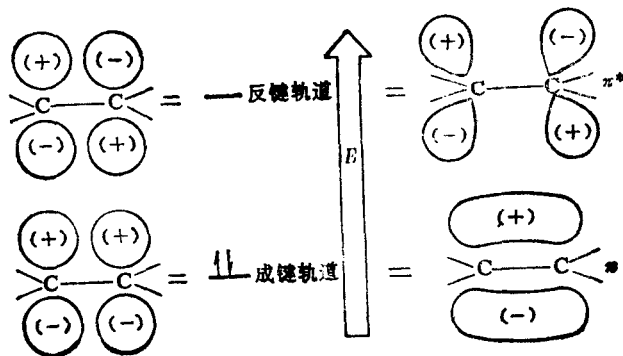


图 1-8  $p$ 轨道之间形成的分子轨道图

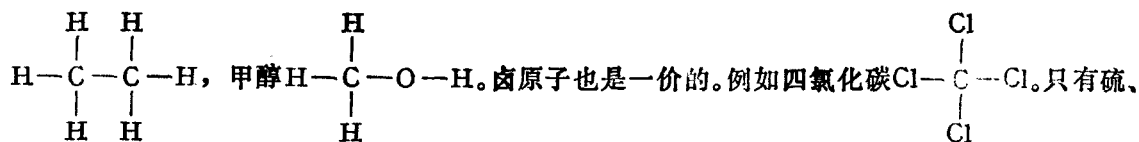
由上述可见, 分子轨道理论并不像价键理论那样, 认为价电子定域于成键的两原子核周围, 它认为价电子是分布在不同能级的分子轨道之中, 围绕着分子中的所有原子核运动。虽然分子轨道理论电子离域观点更为确切, 并能很好地解释共轭分子的性质, 但除共轭分子外, 其它分子中的电子离域程度很小, 所以采用价键理论解释问题, 可以获得满意的结果。通常很少应用分子轨道理论。因此本书只用价键理论解释问题。分子轨道理论在此仅作简单介绍, 以供读者参考。

## 二、分子结构

### 1. 有机化合物中原子的化合价

远在共价键的本质没有弄清楚之前, 有机化学家们已经从经验中得出了关于分子结构的两项重要的结论。(1)形成有机物分子的最重要的几种原子, 其共价键的数目是固定不变的。碳

原子总是四价的, 氧原子总是两价的, 氢原子是一价的。例如, 甲烷  $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ , 乙烷

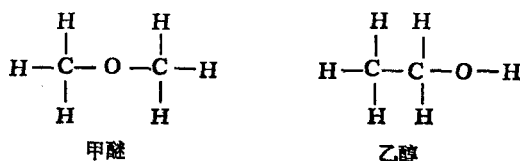


氮原子的价数变化较大。(2)碳原子之间可以以单键相互结合, 也可以以双键或叁键相互结

合。碳原子之间，可以彼此结合成很长的碳链，这是有机化合物特别多的重要原因之一。这两条结论，对初学有机化学的人是十分重要的，它为推测有机化合物的结构和正确地书写有机化合物的结构式，提供了方便条件。

## 2. 分子结构

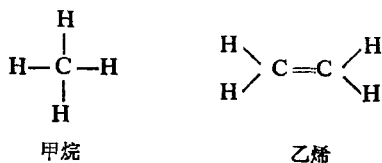
在有机物分子中，组成分子的原子是按照一定的结合次序和结合方式连结成一个整体的。分子中原子的结合次序和结合方式，称为该分子的构造。分子中的原子是相互影响的，原子的结合次序和方式不同，分子的性质就不会相同。一种物质的性质，不仅与组成它的原子种类和数目有关，更取决于它的分子构造。所以，通过化学性质可以推测化合物的构造；同样，知道化合物的构造，可以预测它的化学性质。例如，甲醚和乙醇的分子式相同，都是 $C_2H_6O$ ，而二者的构造不同，物理、化学性质也不同。假如我们只知道其分子式，不知道它是甲醚还是乙醇，可通过其性质实验来判断。按照组成和化合价， $C_2H_6O$ 只能写出两种构造式。



在 $C_2H_6O$ 中，加入金属钠可以发生反应，并且1mol的该化合物可以释放出1mol的氢原子。由此性质就可以肯定该化合物是乙醇，而不是甲醚。因为只有乙醇分子中有一个氢原子直接与氧原子相连接，被置换出的氢一定是这个特殊的氢。甲醚中的六个氢原子在分子中的结合次序和方式完全相同，如果甲醚中的氢原子能被钠原子置换，则六个氢原子都应该被置换出来，否则，一个也不会被置换出来。可见，通过化合物的性质可以推断其构造。

## 3. 结构式和构造式

假如我们以一个短划“—”代表一个共价键，以元素符号代表不同的原子，按照一定的次序和方式，将分子中的原子连接在一起的式子，称为分子的结构式。结构式能反映分子的结构特征，故通常我们都以结构式代表分子的结构。例如甲烷和乙烯的结构式分别为：



现在我们所称的构造、构造式，过去一律称作结构、结构式。按照 IUPAC 的建议，对某一个具体分子的结构、结构式称作构造、构造式。总称一类物质时仍用结构，如物质结构、有机结构理论、烃的结构等。但二者的含意并不十分明确。也有许多参考书和教材中仍一律称为结构和结构式。为了更清楚地反映有机反应的真实情况，在书写有机反应式时，很少使用分子式，一般都使用构造式（即结构式）。

# § 1-3 共价键的属性

## 一、键长

形成共价键的两原子核间的距离称为键长（或称键距）。不同原子之间形成的共价键的键

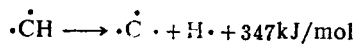
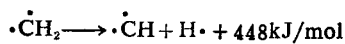
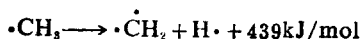
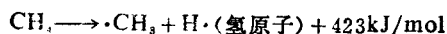
长不同。如氢分子中的两个氢原子间的距离为0.074nm，这就是H—H键的键长。表1-1所列数据，是有机化合物中常见共价键的键长。形成共价键的两个原子，因受分子中其它原子的影响，同一种共价键在不同分子中键长稍有差别。

表 1-1 常见共价键键长

| 键 的 种 类 | 键长/nm | 键 的 种 类 | 键长/nm |
|---------|-------|---------|-------|
| C—C     | 0.154 | C—N     | 0.147 |
| C=C     | 0.133 | C—F     | 0.141 |
| C≡C     | 0.120 | C—Cl    | 0.177 |
| C—H     | 0.109 | C—Br    | 0.191 |
| C—O     | 0.143 | C—I     | 0.212 |

## 二、键能

原子结合成分子时放出的能量或者分子拆开成原子时吸收的能量，均称为键能。以双原子的氢分子为例，将1mol气态的氢分子拆开成2mol气态的氢原子所需的能量，或者2mol气态的氢原子结合成1mol气态的氢分子所放出的能量称为H—H键的键能。H—H键的键能为436kJ/mol。但是对于多原子分子，分子内包括多个共价键，每个共价键离解所需的能量是不相同的。即使同一分子中的同一种共价键，其离解能也并不完全相同。例如，甲烷分子中有四个C—H键，它们的离解能分别为：



这里所说的离解能，是指断裂分子中某一特定共价键所需的能量。我们通常将多原子分子中相同类型键的离解能的平均值，看作这种键的键能。例如甲烷中的C—H键的键能，是四个C—H键离解能的平均值，为414kJ/mol。有机化合物中，常见的一些共价键的键能如表1-2所示。

表 1-2 一些共价键的键能

| 键 的 种 类 | 键能/kJ·mol <sup>-1</sup> | 键 的 种 类 | 键能/kJ·mol <sup>-1</sup> |
|---------|-------------------------|---------|-------------------------|
| C—C     | 347                     | C—N     | 305                     |
| C=C     | 611                     | C—F     | 485                     |
| C≡C     | 837                     | C—Cl    | 339                     |
| C—H     | 414                     | C—Br    | 285                     |
| C—O     | 360                     | C—I     | 218                     |

这里我们要特别注意，离解能和电离能是两个完全不同的概念。电离能是指共价键断裂后分子形成正、负离子时吸收的能量。二者不仅概念不同，而且同一共价键的离解能和电离能的数值相差很大。

一般说来，键能越大，越难发生自由基型反应。电离能越小，越易发生离子型反应（自由

基和离子概念见§1-4)。

### 三、键角

$s$  轨道是球形对称的,不论在哪个方向都能与其它原子的原子轨道相交盖,形成共价键。而  $p$ 、 $d$ 、 $f$  或杂化轨道,在空间有固定的伸展方向,只有在其伸展方向上,才能有效地与其它原子的轨道相交盖,形成稳定的共价键。所以,共价键有方向性。这样,任何一个两价以上的原子,在同一原子上的两个共价键之间,必然形成一定的夹角,这个夹角称为键角。例如,在饱和的有机化合物分子中,碳原子的四个共价键之间的键角(夹角),都接近  $109^{\circ}28'$  (有时略写为  $109.5^{\circ}$ )。又如水分子的键角为  $104.5^{\circ}$ 。很明显,双原子分子不存在键角。

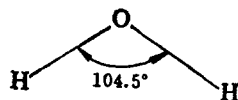


图 1-9 水分子的结构和键角

### 四、共价键的极性

两个相同的原子之间形成的共价键,成键电子云对称地分布在两原子核周围,正电荷的中心和负电荷的中心,完全重合在一起,我们称这种键为非极性共价键。两个不同的原子之间形成的共价键,因两种原子的电负性不同,成键电子云在两原子核周围的分布,是不均等的。电子云偏向电负性较大的原子一方,造成共价键的正、负电中心分离,而形成一个偶极。这种共价键称为极性共价键。在偶极中,有关原子上标以  $\delta^-$  或  $\delta^+$ ,  $\delta^-$  表示具有部分负电荷,  $\delta^+$  表示具有部分正电荷。 $\delta^-$ 、 $\delta^+$  符号相反,数值相等。如氢分子中的  $H-H$  键是非极性共价键,氯化氢分子中  $H-Cl$  键是极性共价键。

共价键的极性大小是以偶极矩来度量的。而偶极矩是由偶极一端的电量与正、负电中心之间的距离的乘积所决定的。

$$\mu = e \cdot d$$

$\mu$  代表偶极矩,单位为库伦·米 ( $C \cdot m$ )。  $e$  代表偶极一端的电量,单位为库伦 ( $C$ )。  $d$  代表正、负电中心之间的距离,单位为米 ( $m$ )。偶极矩是个向量,其方向指向带负电的原子一方,常用  $\rightarrow$  符号来表示。如氯化氢的极性共价键的表示方法为:



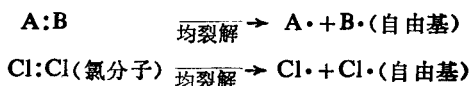
共价键的偶极矩越大,表明键的极性越大。多原子分子中包括许多共价键,整个分子的偶极矩为所有共价键偶极矩的向量和。其和为零的分子,虽然分子中一些键有极性,但整个分子并无极性。例如  $CH_4$ 、 $CCl_4$ 、 $CO_2$  等分子,其中的共价键是极性键,但分子无极性。共价键的极性大小,对化合物的物理和化学性质有很大影响。了解分子极性的大小,可以预测化合物的某些性质。

表 1-3 一些共价键的偶极矩

| 键 的 种 类 | $\mu/(10^{-30}C \cdot m)$ | 键 的 种 类 | $\mu/(10^{-30}C \cdot m)$ |
|---------|---------------------------|---------|---------------------------|
| C—H     | 1.33                      | C—O     | 5.00                      |
| N—H     | 4.37                      | C—Cl    | 7.67                      |
| O—H     | 5.00                      | C—Br    | 7.34                      |
| S—H     | 2.27                      | C—I     | 6.67                      |
| C—N     | 3.84                      |         |                           |

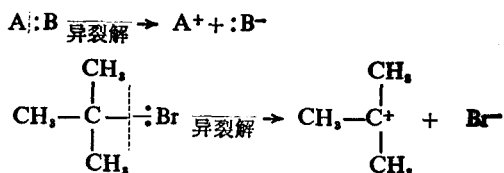
## § 1-4 共价键的均裂解和异裂解

有机化学反应总是伴随着旧共价键的断裂和新共价键的生成而进行的。共价键的断裂主要有两种类型。如果共价键断裂时,原来形成共价键的电子对平均分配给两个原子,每个原子各保留1个电子,这种断裂称为共价键的均裂解。均裂后产生两个自由基。所谓自由基就是带有未成对电子的原子或原子基团。例如:



显然,均裂解所需的能量为离解能。这种均裂解产生的都是自由基。按照定义,单个原子的自由基就是原子本身。例如中学所说的初生态的氢、初生态的氧,指的就是氢原子和氧原子,也就是氢自由基和氧自由基。

共价键断裂时,原共用电子对完全转移到其中一个原子上,这种断裂称为共价键的异裂解。异裂解后产生的是正、负离子。例如:



共价键的异裂解所需能量为电离能。

在有机反应中,凡是共价键发生异裂解的反应,都属于离子型反应;凡是产生自由基中间体的反应都是自由基反应。在高温或光催化下进行的反应一般是自由基型反应。在酸、碱催化下进行的反应一般是离子型反应。绝大部分有机反应都属于自由基型和离子型这两大类反应。第三类反应为协同反应(见第四章)。

## § 1-5 有机化合物的分类

### 一、按分子中碳原子的骨架分类

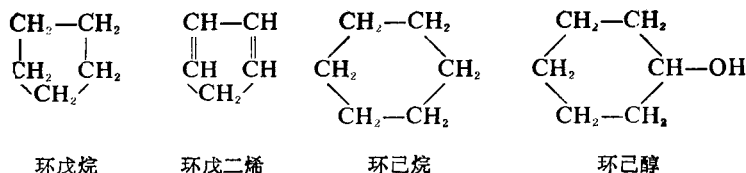
#### 1. 开链化合物

分子中的碳原子相互连接成链状骨架的化合物,称为开链化合物。这类化合物最初是从脂肪中获得的,故又称脂肪族化合物。例如:CH<sub>4</sub>(甲烷)、CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>(乙烷)、CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>(丙烷)、CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>(乙烯)、CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH(乙醇)、CH<sub>3</sub>-COOH(乙酸)、CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-CH<sub>3</sub>(甲乙酮)等,都属于开链化合物。碳链骨架上连有支链的也属于此类。

#### 2. 脂环化合物

分子中至少存在一个由碳原子连结成环状结构的化合物,由于其性质和脂肪族开链化合物相似,故称为脂环化合物。例如:

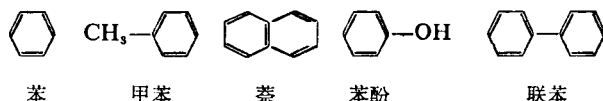




它们属于脂环化合物。

### 3. 芳香族化合物

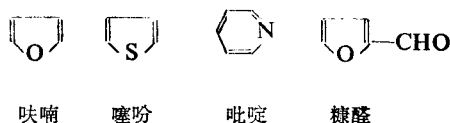
分子内至少含有一个苯环的化合物，称为芳香族化合物。它们的性质特殊，不同于脂肪族化合物。例如：



它们都属于芳香族化合物。

### 4. 杂环化合物

分子中至少含有一个环，构成这个环的原子除碳原子之外，还有一个或一个以上的其它原子如氧、氮或硫等（通常我们将这些原子称为杂原子）。它们在性质上与芳香族化合物相似，我们把这类化合物称为杂环化合物。例如：



它们都属于杂环化合物。

## 二、按官能团分类

分子中比较活泼、易发生化学反应的原子或基团，称为官能团。由于含有相同官能团的化合物，在化学性质上极为相似，为了学习和研究方便，常把它们归为一类。例如分子中含有碳碳双键（ $C=C$ ）的称为烯烃类；含卤原子的称为卤代烃类；含羟基（ $-OH$ ）的称为醇或酚类；含羰基（ $\text{>C=O}$ ）的称为羰基化合物类；含氨基（ $-NH_2$ ）的称为胺类等等。

这两种分类方法，一般教科书中都同时采用，有的书中先按照碳骨架分大类，再按官能团分成小类；有的则先按官能团分成大类，再按碳骨架分成小类。本书基本上采用后一种分类方法。

## § 1-6 有机化学的重要性及其特点

有机化学是一门基础课，理工科大专学校多数专业都开设这门课程。它不仅是化工、石油、塑料、橡胶、纤维、油漆、纺织、食品、油脂、制糖、医药、农药、火药、染料、造纸等化工类专业的一门基础理论课，而且非化工的能源、材料、国防、农业、汽车、飞机、航天、计算机等现代化的专业，也都离不开有机化学和有机化合物的制品。各门现代尖端科学的发展，也都与有机化学的新成就有密切关系。有机化学的基本理论和原理，对于掌握、研究和发发展某些科学是必不可少的。尤其是生物学，现在已经发展到分子生物学的阶段，如果不懂有机