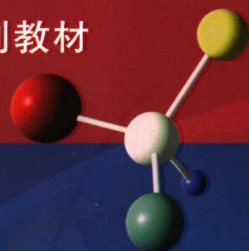




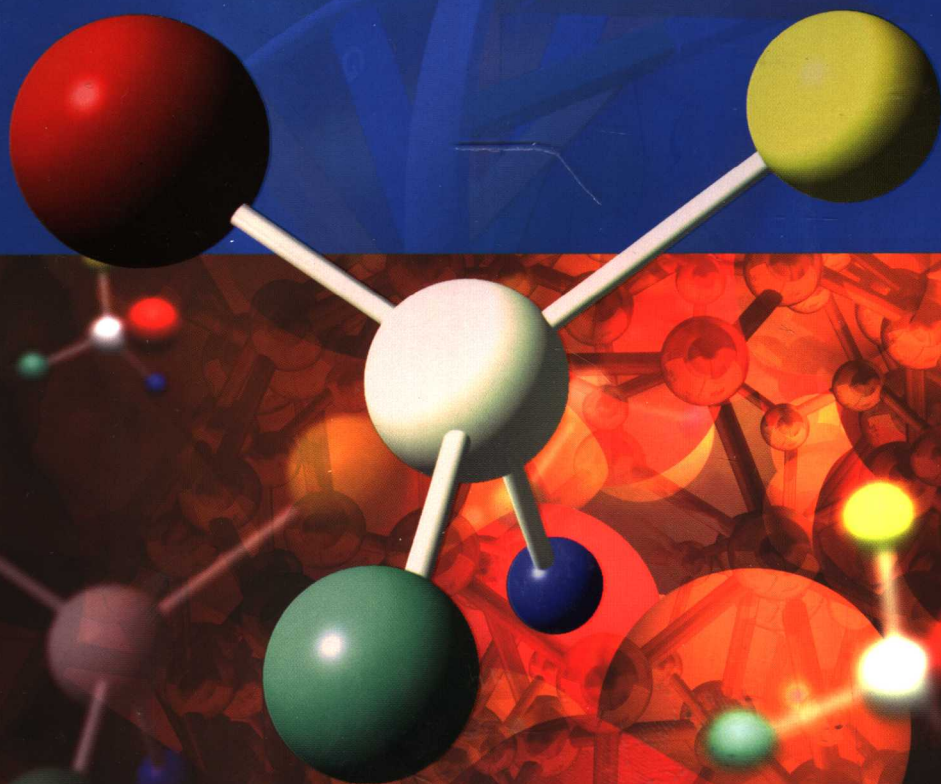
普通高等教育“十一五”国家级规划教材



有机化学

(第二版)

赵建庄 张金桐 主编



高等教育出版社
Higher Education Press

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

有机化学

(第二版)

赵建庄 张金桐 主编

高等教育出版社

内容简介

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材,是根据全国高等教育农业院校有机化学教学研讨会(浙江)所制定的教学大纲编写的,可作为农、林、牧、医、食品、水产等专业和其他生物学科相关专业本科生的教材,也可供相关院校及农林科技工作者参考。

全书共分十五章,内容包括烃类、烃的衍生物、天然有机化合物及波谱学的基本知识。系统地阐述了各类有机化合物以及与新陈代谢密切相关的重要天然有机化合物的结构和性质,重点介绍了有机化学基本理论和基础知识。书中对各种典型的反应机理、诱导效应、共轭效应等电子理论及各种类型的立体异构现象均分别以独立的章节加以论述。全书注意到与农、林、水产和生物等各专业实际的联系,并编写了与之配套的有机化学习题集和有机化学实验教学用书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/赵建庄,张金桐主编. —2版. —北京:高等教育出版社,2007.10

ISBN 978-7-04-022476-4

I. 有… II. ①赵…②张… III. 有机化学-高等学校-教材 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 146407 号

策划编辑 郭新华 责任编辑 董淑静 封面设计 张楠 责任绘图 吴文信
版式设计 王莹 责任校对 张颖 责任印制 宋克学

出版发行 高等教育出版社
社址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100011
总机 010-58581000

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landracom.com>
<http://www.landracom.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

经销 蓝色畅想图书发行有限公司
印刷 高等教育出版社印刷厂

开本 787×1092 1/16
印张 25.25
字数 620 000

版次 2003年8月第1版
2007年10月第2版
印次 2007年10月第1次印刷
定价 28.90元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 22476-00

编写委员会成员

主 编 赵建庄 张金桐

副主编 (按拼音字母为序)

陈 洪 冯喜兰 李 华 凌 敏 梁 英 王朝瑾
吴 瑛 张莲姬

编 委 (按拼音字母为序)

符史良 贺敏强 贾临芳 刘涌洲 罗 蓓 姜建辉
张 敏

主 审 夏宗建

序

高等农业院校如何培养出能适应 21 世纪农业发展的复合型人才,这是我国高等农业教育所面临的严峻任务。在现代高等教育体系中加强实施化学教育,使学生通过学习有机化学等课程,对今后掌握先进的农业技术,特别是现代生物技术,了解自然界复杂的生命现象,增强农业生态环境意识都具有特别重要的意义。

现代有机化学的发展日新月异,由于波谱学及现代测试手段的飞跃发展,越来越深刻地揭示了有机化学反应的微观历程,从而大大促进了有机立体化学及有机合成化学的发展,人们能更多、更主动地合成出许多复杂有机化合物,尤其是与生命现象相关的有机化学命题,日益受到更多的有机化学家的重视,为更深层次揭示自然界奥妙提供了理论与方法。化学对生命科学发展的的重要性正如诺贝尔奖获得者美国的 A. Kornberg 教授曾大声疾呼的那样:“将生命理解为化学!”

为农科大学的学生编写出具有特色,又能适合自学,调动学生学习积极性及主动性的有机化学教材,确非易事。赵建庄、张金桐两位教授在多次编写教材的基础上,联合主编的这本有机化学教材,适应 21 世纪高等农林院校植物生产类、动物生产类和生命科学类专业需求,在有限的篇幅中,简要阐明有机化学结构理论与酸碱概念后,系统地讨论了各类化合物的结构与性质;深入浅出地解释了基本有机化学反应历程;结合生物界介绍了许多生动的有机化合物实例;对于四大天然有机化合物的讨论内容翔实,为学生学习生物化学打下良好的基础。这本教材内容简练、结构合理、论述清晰、文笔流畅,是编者多年教学实践与教学改革的结晶,是一本易于教与学的好教材。赵建庄教授主持完成的“农科有机化学教材及配套多媒体课件”曾获北京市高等教育优秀教学成果一等奖、主编的《有机化学》(高等教育出版社,2003)被批准为北京市精品教材、主讲的有机化学课程被批准为北京市首批精品课程,在此基础上修订的《有机化学》(第二版)已被批准为普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

祝愿这本教材会受到广大农科大学莘莘学子的欢迎,衷心希望在今后的教学改革实践中,这本教材还能不断完善,不断更新,使之成为具有鲜明特色的高等农林院校本科教学使用的有机化学教材。

夏宗建

2007 年 8 月

第二版前言

近年来有机化学以及与之相关的生物科学迅速发展,有机化学教材的内容既要与这种发展同步,又要适应目前各院校 21 世纪教学改革的需要,为此,我们根据全国高等农业院校有机化学教学研讨会(浙江)上制定的《有机化学教学大纲》的要求,在北京市高等教育精品教材《有机化学》(高等教育出版社,2003)的基础上编写了这本教材,可作为高等农林院校的农、林、牧、医、食品、水产各专业和其他生物类专业本科生的教材,也可供相关院校及农林科技工作者参考。

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

全书包括烃类、烃的衍生物、天然有机化合物等主要内容。有关波谱学的基本知识设专章介绍,各院校可根据实际情况自行处理。书中着重介绍有机化学的基础知识和基本理论;自由基反应、亲电反应、亲核反应等反应机理;顺反异构、旋光异构和构象异构等各种立体异构现象都分别作为独立的部分或穿插结合在讲授各类化合物的反应时加以介绍,以利于学生深入理解化合物的结构与反应机理。本书注意到了与前修课程普通化学以及后续课程生物化学、生理学等的衔接与联系。

为了帮助学生学好有机化学,适应考教分离的形式,同时也使各专业的教学在习题作业上有选择余地,特地编写了与之配套的有机化学习题集,另外还有配套的有机化学实验教材。

本书由北京农学院、山西农业大学、广东海洋大学、新疆农业大学、延边大学、黑龙江八一农垦大学、塔里木大学、上海水产大学、河南科技学院、西南林学院、大连水产学院十一所高等院校的优秀教师共同编写,他们均在有机化学教学、科研一线工作多年,有丰富的教学经验。初稿完成后,在北京为本书举行了研讨会,会后编者根据各校的意见和建议,进行了认真的修改和调整,经过主编和副主编审稿与修改,最后由主编定稿。

本书编写过程中得到参编的十一所院校的领导和有关教师的关怀和支持。主审夏宗建教授认真审阅了全书,提出了许多宝贵的意见并为本书写了序言。本教材的编写得到了全国高等学校教学研究中心和北京市高等教育精品教材重点建设项目出版资助,高等教育出版社化学编辑也为本书的出版付出了辛勤劳动。在此谨向他们表示衷心的感谢。

编 者

2007 年 8 月

第一版前言

近年来有机化学以及与之相关的生物科学迅速发展,有机化学教材的内容既要与这种发展同步,又要适应目前各院校 21 世纪教学改革的需要,为此,我们根据全国高等农业院校有机化学教学研讨会(浙江)上制定的《有机化学教学大纲》的要求,在曾获得北京市高等教育优秀教学成果一等奖(2001.9)的农科《有机化学》教材基础上编写了这本教材,供农、林、水高等院校和其他生物学科各专业本科生使用,也可供有关院校及农林科技工作者参考。

全书包括烃类、烃的衍生物、天然有机化合物等主要内容。有关波谱学的基本知识设专章介绍,各院校可根据实际情况自行处理。书中着重介绍有机化学的基础知识和基本理论;自由基、亲电、亲核反应等反应机理。顺反异构、旋光异构和构象异构等各种立体异构现象都分别作为独立的部分或穿插结合在讲授各类化合物的反应时加以介绍,以利于学生深入理解化合物的结构与反应机理。本书注意到了与前修课程普通化学以及后续课程生物化学、生理学等的联系。

为了帮助学生学好有机化学,适应考教分离的形式,同时也使各专业的教学在作业上有选择余地,特地编写了与之配套的有机化学习题集,另外还有配套的有机化学实验教材。

本书由北京农学院、中国农业大学、西南农业大学、吉林农业大学、湛江海洋大学、河南职业技术学院师范学院、天津农学院、延边大学农学院和大连水产学院的有机化学教师共同编写。初稿完成后,在北京为本书举行了研讨会,会后编者根据各校的意见和建议,进行了认真的修改和调整,经过主编、副主编审稿、修改,最后由主编定稿。

本书编写过程中得到参编的九所院校的领导和有关教师的关怀和支持。主审夏宗建教授认真审阅了全书,提出了许多宝贵的意见并为本书写了序言。本教材的编写得到了北京市高等教育精品教材重点建设项目的资助,高等教育出版社化学编辑室的编辑也为本书的出版付出了辛勤劳动。在此谨向他们表示衷心的感谢。

编 者

2003 年 6 月

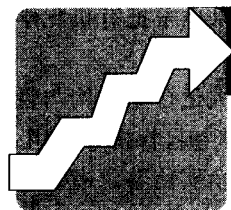
目 录

第一章 绪论	1	七、诱导效应	39
一、有机化合物和有机化学	1	八、乙烯和聚乙烯	42
二、有机化合物的特点	2	第二节 炔烃	42
三、有机化合物中的共价键	3	一、炔烃的分子结构	42
四、共价键的断裂方式和有机化学 反应的类型	8	二、炔烃的命名	43
五、有机化学中的酸碱概念	9	三、炔烃的物理性质	44
六、有机化合物的研究方法	11	四、炔烃的化学性质	44
七、有机化合物的分类	12	第三节 二烯烃	47
习题	14	一、二烯烃的分类和命名	47
第二章 饱和脂肪烃	15	二、共轭二烯烃的结构与共轭效应	47
第一节 烷烃的通式和同系列及 同分异构	15	三、共轭二烯烃的性质	49
第二节 烷烃的命名	16	第四节 萜类化合物	50
一、烷基的概念	16	一、萜的概念和分类	50
二、烷烃的命名法	17	二、单萜	51
第三节 烷烃的结构	19	三、倍半萜	52
一、甲烷和乙烷的分子结构	19	四、二萜	53
二、乙烷及其同系列的构象	20	五、四萜	53
第四节 烷烃的理化性质	23	烯烃和炔烃的主要反应	54
一、烷烃的物理性质	23	习题	56
二、烷烃的化学性质	25	第四章 环烃	58
第五节 烷烃的来源和用途	27	第一节 脂环烃	58
烷烃的主要反应	28	一、脂环烃的分类和命名	58
习题	29	二、环烷烃的物理性质	60
第三章 不饱和烃	31	三、环烷烃的化学性质	60
第一节 单烯烃	31	四、环烷烃的分子结构	62
一、单烯烃的结构	31	第二节 芳香烃	65
二、单烯烃的异构现象	32	一、芳香烃的分类	65
三、单烯烃的命名	33	二、单环芳烃	65
四、单烯烃的物理性质	34	三、稠环芳烃	76
五、单烯烃的化学性质	35	四、非苯芳烃	79
六、亲电加成反应历程	38	环烷烃的主要反应	81
		单环芳烃的主要反应	82
		习题	83

第五章 卤代烃	87	第六节 不含手性碳原子化合物的 旋光异构	120
第一节 卤代烷烃	87	一、取代丙二烯型化合物	120
一、卤代烃的分类和命名	87	二、取代联苯型化合物	121
二、卤代烷的物理性质	88	第七节 外消旋体的拆分	122
三、卤代烷的化学性质	89	一、生物化学法	122
四、亲核取代反应历程	93	二、化学法	122
五、消除反应历程	96	第八节 亲电加成反应的立体化学	123
第二节 卤代烯烃和卤代芳烃	99	习题	125
一、卤代烯烃和卤代芳烃的分类 和命名	99	第七章 有机化合物光谱知识简介	128
二、卤代烃结构与化学活性的关系	100	第一节 光谱学基本知识	128
第三节 重要的卤代烃	101	一、电磁波的概念	128
一、卤代甲烷	101	二、能级跃迁与分子吸收光谱	129
二、氯乙烯和聚氯乙烯	102	第二节 红外光谱	129
三、几种重要的含氟化合物	102	一、基本原理	129
卤代烃的主要反应	103	二、特征频率	132
习题	104	三、红外光谱图	134
第六章 旋光异构	107	四、谱图解析	135
第一节 物质的旋光性	107	第三节 紫外光谱	136
一、偏振光和旋光性	107	一、基本原理	136
二、旋光仪和比旋光度	109	二、紫外光谱图	137
第二节 旋光性与分子结构的关系	110	三、紫外光谱的应用	138
一、手性	111	第四节 核磁共振谱	139
二、对称因素	112	一、基本原理	139
三、分子旋光性的判断	112	二、化学位移	142
第三节 含一个手性碳原子化合物 的旋光异构	112	三、峰面积与氢原子数目	144
一、对映异构体和外消旋体	112	四、自旋偶合与自旋裂分	145
二、对映异构体的表示法	114	五、核磁共振谱解析举例	146
三、费歇尔投影式	114	第五节 质谱	147
四、构型表示法	115	一、基本原理	147
第四节 含两个手性碳原子化合 物的旋光异构	117	二、质谱仪	148
一、含两个不相同手性碳原子化合 物的旋光异构	117	三、质谱图	149
二、含两个相同手性碳原子化合物 的旋光异构	118	四、质谱中的离子类型	149
第五节 环状化合物的旋光异构	119	五、质谱应用举例	152
		习题	153
		第八章 醇、酚、醚	155
		第一节 醇	155
		一、醇的分类	155

二、醇的命名	156	二、醌的化学性质	200
三、醇的结构	156	三、几种重要的醌及醌类衍生物	201
四、醇的物理性质	156	醛和酮的主要反应	203
五、醇的化学性质	157	习题	205
六、几种重要的醇	162	第十章 羧酸、羧酸衍生物和取代酸	208
第二节 酚	164	第一节 羧酸	208
一、酚的分类和命名	164	一、羧酸的分类和命名	208
二、酚的结构	165	二、羧基的结构	209
三、酚的物理性质	165	三、羧酸的物理性质	210
四、酚的光谱性质	167	四、羧酸的光谱性质	211
五、酚的化学性质	167	五、羧酸的化学性质	212
六、几种重要的酚	170	六、几种重要的羧酸	217
第三节 醚	171	第二节 羧酸衍生物	220
一、醚的分类和命名	171	一、羧酸衍生物的命名	220
二、醚的结构	172	二、羧酸衍生物的物理性质	221
三、醚的物理性质	172	三、羧酸衍生物的光谱性质	222
四、醚的化学性质	172	四、羧酸衍生物的化学性质	223
五、环醚	173	第三节 取代酸	227
第四节 含硫化合物	175	一、羟基酸	228
一、含硫化合物的分类和命名	175	二、羧基酸	230
二、硫醇、硫酚和硫醚的物理性质	176	三、几种重要的取代酸	233
三、硫醇、硫酚和硫醚的化学性质	176	羧酸的主要反应	236
四、磺酸	177	习题	237
五、磺胺类药物	178	第十一章 含氮及含磷有机化合物	240
醇的主要反应	179	第一节 胺	240
酚的主要反应	180	一、胺的分类和命名	240
醚的主要反应	181	二、胺的结构	243
习题	182	三、胺的物理性质	243
第九章 醛、酮、醌	184	四、胺的光谱性质	244
第一节 醛、酮	184	五、胺的化学性质	245
一、醛、酮的分类和命名	184	六、几种重要的胺	251
二、醛、酮的结构	185	第二节 重氮盐和偶氮化合物	253
三、醛、酮的物理性质	186	一、重氮盐的生成	253
四、醛、酮的光谱性质	187	二、重氮盐的反应	254
五、醛、酮的化学性质	188	三、偶氮化合物及其染料简介	256
六、几种重要的醛、酮	198	第三节 酰胺	260
第二节 醌	199	一、酰胺的结构、分类和命名	261
一、醌的结构和命名	199	二、酰胺的物理性质	261

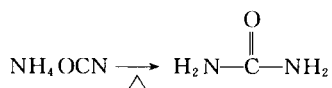
三、酰胺的光谱性质	263	第十四章 糖类	313
四、酰胺的化学性质	263	第一节 概述	313
五、碳酸的酰胺	266	第二节 单糖	314
第四节 含磷有机化合物	270	一、单糖的分类	314
一、有机磷化合物的主要类型	270	二、单糖的立体异构	314
二、有机磷农药	272	三、单糖的环状结构	317
胺类的主要反应	275	四、单糖的性质	321
习题	277	五、重要的单糖及其衍生物	331
第十二章 杂环化合物及生物碱	279	第三节 二糖	337
第一节 杂环化合物	279	一、还原性二糖	337
一、杂环化合物的分类和命名	279	二、非还原性二糖	339
二、杂环化合物的结构和芳香性 的关系	281	第四节 多糖	340
三、杂环化合物的化学性质	282	一、均多糖	340
四、重要杂环化合物及其衍生物	285	二、杂多糖	346
第二节 生物碱	292	单糖的主要反应	349
一、概述	292	习题	352
二、生物碱的一般性质	292	第十五章 氨基酸、蛋白质与核酸	354
三、生物碱的提取方法	293	第一节 α -氨基酸	354
四、几种重要的生物碱	293	一、 α -氨基酸的分类和命名	354
单杂环化合物的主要反应	295	二、氨基酸的化学性质	356
习题	297	第二节 蛋白质的组成和结构	359
第十三章 油脂和类脂化合物	299	一、蛋白质的组成和分类	359
第一节 油脂	299	二、多肽	360
一、油脂的存在和用途	299	三、蛋白质的结构	362
二、油脂的组成与结构	299	四、蛋白质的理化性质	364
三、油脂的性质	301	第三节 核酸	368
第二节 类脂化合物	303	一、核酸的化学组成	368
一、磷脂	303	二、多核苷酸	369
二、蜡	305	α-氨基酸的主要反应	374
三、甾体化合物	305	习题	376
第三节 肥皂及表面活性剂	309	主要参考书	378
油脂的主要反应	311	索引	380
习题	312		



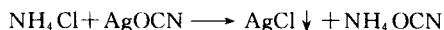
第一章 绪 论

一、有机化合物和有机化学

人类应用有机化合物的历史可以追溯到非常久远的年代。在有历史记载之前,人们就开始利用并制造许多有机物质,像染料、香料、草药、酒、醋等。随着人类社会的发展、科学技术的进步,人们具备了获得有机化合物纯品的条件。18 世纪后期,瑞典人席勒(Scheele)先后从动、植物中分离出较纯的有机化合物,如酒石酸、柠檬酸、乳酸和草酸等,并在前人和自己实践经验的基础上总结出一套纯制有机化合物的方法,从而相继得到了许多有机化合物纯品,如从尿中分离出尿素、从类脂物质中分离出胆固醇、从植物中分离出生物碱等。其后尽管已经分离和提纯了不少有机化合物,也了解了它们的组成,但由于当时这些有机化合物的来源还只限于动、植物有机体,对有机化合物到底如何形成的问题尚不得其解,致使当时的唯心论者提出了“生命力”学说,认为有机化合物是由有机体内的一种生命力综合而成。此论点把有机化合物本质神秘化,陷入了哲学上的不可知论,从而极大地阻遏了人类对有机化合物的研究发展。那么究竟什么是有机化合物呢? 100 多年前,人们把来源于生物体的化合物叫做有机化合物,简称有机物,即有生机的化合物,以区别于矿石等无机化合物。1828 年,德国化学家维勒(Wöhler)蒸发氰酸铵溶液时得到了尿素:



而氰酸铵又是一种无机化合物,它可以利用氯化铵和氰酸银反应得到:



这一发现,说明了在实验室中用无机化合物为原料可以人工合成出有机化合物而不必依赖神秘的“生命力”,这无疑给“生命力”学说以致命的打击。到 19 世纪中叶,先后又人工合成醋酸、油脂等复杂的有机化合物,“生命力”学说终于被彻底否定了。但有机化合物这个名称仍沿用下来,只不过它的含义已经不同了。

利用现代分析方法对众多有机化合物进行研究发现,有机化合物都含有碳原子,所以现代有机化学的定义是研究“碳化合物的化学”。但一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐以及金属氰化物等含碳的化合物仍属无机化学研究的范畴。有机化合物除含碳外,绝大多数含有氢,有的还含有卤素、氧、硫、氮等元素。因此有机化合物可以定义为碳氢化合物(烃)及其衍生物。所谓衍生物是指碳

氢化合物中的一个或几个氢原子被其他原子或基团取代而产生的化合物。所以也常把有机化学叫做“碳氢化合物及其衍生物的化学”。

有机合成的发展推动了有机结构理论的发展和完善。结构理论明确了有机化合物结构与性质的依存关系,不仅解释了许多现象,而且预言了一些新事物,在有机化学发展中起着指导作用。量子力学的应用,使人们对原子和分子结构的认识更加深化。近代波谱技术的发展使鉴定有机化合物结构的工作进展迅速。实验手段的改善和反应机理的阐明等都极大地促进有机化学蓬勃发展。

近年来,由于生物科学的快速发展,对于复杂的生命现象的研究已进入分子水平。在探索生命奥秘的工作中,我国科学家做出了卓越的贡献。1965年9月,我国在世界上首次人工合成了具有生理活性的结晶蛋白质——牛胰岛素。1981年又完成了酵母丙氨酸转移核糖核酸的人工合成。这使我国在有机化学和生物化学研究领域达到了世界领先水平,在人工合成生命物质领域迈开了新的一步。有机化学的飞速发展,为生物科学和农业科学的发展开拓了广阔的前景。

近代自然科学发展趋势之一就是各学科之间相互交叉和渗透,因此有机化学作为学习农林科学的一门基础课的重要性,也就随着农林科学技术的现代化而日渐凸显。

农林业生产的任务在于不断地提高产品的产量和改善产品的品质。为此,人们就必须有效地促进和控制各种作物、林木和畜类等的生长发育,为其创造良好的生活条件,以使其朝着人们所期望的方向发展。这就涉及多种多样的问题。例如,人们需要了解组成生物体的各种有机化合物的结构和性质以及它们在生物体内的合成、分解和转化机理;各种肥料和饲料的营养价值及它们进入有机体前后的转化情况;各种药剂的结构、性质及其对机体的影响等等。人们只有在认识了这些过程的本质和规律后,才能通过各种途径主动地去影响和控制它们。由于在这些过程中涉及的大多数是有机化合物,因此,只有掌握相关有机化学的知识和技能才能有效地完成这些任务。当前,生物学已经发展到将生命现象归结为分子的形成、运动和变化的过程。而这些分子主要是有机化合物分子。

举世瞩目的生物工程迅速发展,如采用基因重组、细胞融合、细胞培养等生物工程方法培养出能抵抗病、虫、干旱、霜冻和盐碱等能力的新品种,大大促进了农业生产的发展,这些生物技术需要有机化学作为基础。而生物技术的进步又大大促进了农业和化学技术的发展。

农产品加工及农副产品的综合利用,是有机化学为农业服务的重要方面。如利用米糠、玉米芯、棉秆皮、甘蔗渣和野生植物等制造糠醛、乙醇、丙酮、丁醇和人造纤维等有价值的工业产品。这不仅提高了农业经济效益,也为有机化学工业提供了原料。

有机合成的发展,也为农林生产不断提供新型的生产资料。如肥料、塑料、农膜、农药、生长素和信息素等,从而促进了农业、林业的优质丰产。

由此可见,有机化学与农林科学有着密切的关系。有机化学既是学习农林科学的基础,又是进行农林科学研究的工具。因此,只有掌握有机化学的基本理论、基础知识和基本操作技能,才能更好地学习农林科学技术和从事农业科学研究。

二、有机化合物的特点

有机化学之所以成为一门独立的学科,主要与其研究的对象——有机化合物的特性有关。

1. 组成和结构上的特点

构成有机化合物的元素种类较少,除碳和氢两种主要元素外,还有氧、氮、硫、磷、卤素及某些金属元素(如 Fe, Mg, Co, Cu 等),但构成的有机化合物数目庞大且分子结构复杂。到目前为止,已知的有机化合物已有近千万种,而且这个数目还在不断增长,新合成的有机化合物每年有近 30 万个。

有机化合物的分子结构有的非常复杂,如 1972 年合成的维生素 B₁₂,它的分子式为 C₆₃H₈₈N₁₄O₁₄PCo,参加研究的工作者包括 19 个国家的 100 多位化学家,历时 11 年才完成。其原因就在于组成有机化合物的主体元素——碳原子结构的特殊性。碳原子之间以共价键相连接,且碳与其他元素化合时,往往也以共价键的方式结合,从而形成数目众多、结构复杂、性质各异、非常稳定的有机化合物,使它成为地球上一切生物的支架。因此,有机化合物在结构上的基本特点,可以概括为以碳为基础的共价化合物。

2. 性质上的特点

有机化合物和无机化合物在性质上有一定差别,主要表现有如下四方面:

(1) 绝大多数有机化合物可以燃烧 因为有机化合物是碳氢化合物及其衍生物,所以绝大多数有机化合物可以燃烧,燃烧的最后产物是二氧化碳和水,若含有其他元素,则还有这些元素的氧化物。大多数无机化合物则不能燃烧,也不能燃烧完全。

当然,这一性质的区别是相对的,有的有机化合物几乎不能燃烧,甚至可以作灭火剂,如灭火剂 1211(CF₂ClBr)、灭火剂 1301(CF₃Br)及 CCl₄ 等。

(2) 绝大多数有机化合物的熔点较低 有机化合物的熔点一般较低,多在 400 °C 以下,而无机化合物的熔点却高得多,例如氯化钠的熔点为 808 °C。这是由于有机化合物多属分子晶体,而无机化合物多属离子晶体或原子晶体。分子晶体是分子之间以分子间力(范德华力)相吸引,它比离子间和原子间的作用力(静电引力或化学键力)要弱得多,熔化时只需较低能量就可破坏晶体的有规律的排列,所以熔点较低。

(3) 一般有机化合物难溶于水 多数有机化合物是非极性或弱极性的,而水是一种极性、介电常数大的液体,根据“相似相溶”的规律,一般有机化合物不溶或难溶于水,而易溶于极性弱的有机溶剂中。当然,极性较大的有机化合物,如乙醇、乙酸等则易溶于水,甚至可以任何比例与水互溶。

(4) 有机化合物的反应速率较慢且副反应多 无机化合物的反应一般为离子反应,反应速率快。有机化合物的反应一般为分子间的反应,反应速率决定于分子间的有效碰撞,所以反应速率较慢。为了加速反应,往往需要加催化剂。另外,有机化合物分子发生反应时,由于其结构的复杂性,往往可能有几个反应部位,所以常伴有一些副反应,产物也比较复杂,需要采取有效的分离提纯技术。

三、有机化合物中的共价键

自从量子力学引入有机化学结构理论之后,人们对于有机化合物分子的形成以及共价键的本质都有了更加深入的理解。研究有机化合物的结构与性质的关键在于研究有机化合物分子中的共价键。

1. 原子轨道

原子由原子核及核外电子两部分组成。核外电子的运动具有波粒二象性。按量子力学原理,不可能同时准确地测定电子在某一瞬间运动的速率和空间位置,因此无法画出它的运动轨迹。在研究这种微观粒子运动规律时,利用微分波动方程——薛定谔(Schrödinger)方程来描述微观粒子的运动特征。求解薛定谔方程得到的合理的解 $\psi_{n,l,m}(x,y,z)$ 称为波函数,是描述核外电子运动的状态函数,可用来描述电子在某一区域出现的概率大小,在概率大的区域出现电子的机会就多,在概率小的区域出现电子的机会就少。这种描述电子运动区域的波函数 $\psi_{n,l,m}(x,y,z)$ 可称为原子轨道(atomic orbital,简称 AO)。

原子轨道也可以用电子云的概念来表示,由于电子围绕原子核高速运动,就像蒙在核外带负电的云,故称电子云。电子云体现了电子在核外某处出现的概率大小,电子出现概率大的地方电子云密度就大。电子在核外出现的概率服从一定的统计规律,是与 $|\psi|^2$ 成正比,因此用 $|\psi|^2$ 表示电子的概率密度,简称电子云密度。用 $|\psi|^2$ 作出的图形和用 ψ 作出的图形是相似的,不同的只是作为单位体积内电子出现的概率($|\psi|^2$)是没有正负的。如图 1-1 表示 1s 和 2p 的电子云示意图。

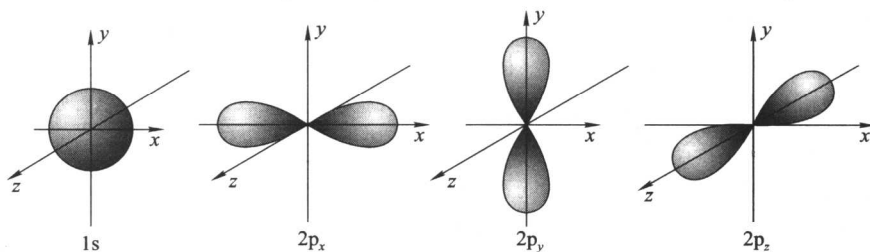


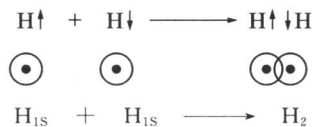
图 1-1 电子云示意图

2. 共价键理论

在有机化合物中,原子之间的共价键是如何形成的呢?根据量子力学的处理方法,采用价键(VB)理论和原子轨道(MO)理论可以获得满意的解释。近年来分子轨道理论有了迅速的发展,虽然分子轨道理论对共价键的描述更为确切,但由于价键理论较为直观形象、易于理解,因此在有机化学中还是常用价键理论。

价键理论认为共价键是通过成键原子之间的原子轨道重叠或电子云交盖的方式形成的。具有成单电子的两个原子轨道(电子自旋方向相反)相互重叠,两个原子核间电子云密度增大,增加了两个核对负电区域的吸引,整个体系能量降低,两个单电子配对成双,形成稳定的共价键。

以简单的氢分子的形成为例:

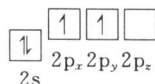


共价键具有饱和性,即一个原子的一个成单电子,只能和另一个原子的成单电子配对成键。也就是说,原子有几个成单电子,则只能形成几个共价键。这就是有机分子中元素的化合价数。例如,氢原子只有一个单电子,它只能是一价。

共价键还具有方向性,即原子轨道重叠或电子云交盖时要遵循最大重叠原则,因为原子轨道重叠越多,两原子间的电子云密度就越大,所形成的共价键也就越牢固。

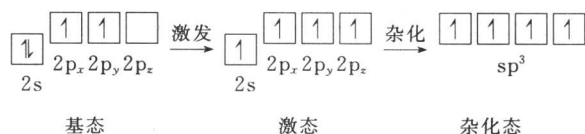
3. 杂化轨道理论

有机化学的原子轨道杂化主要研究碳原子的轨道杂化,碳原子核外共有六个电子,其电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^2$ 。其价层电子为 $2s^2 2p^2$,电子排布图示如下:



显然,碳原子的价电子中只有两个单电子,只能形成两个共价键。但在有机化合物中,碳是四价。这可以利用杂化轨道理论得到满意的解释。

在碳原子中,2s 和 2p 电子属于同一能级,能量相近,因此,成键时 2s 轨道中的一个电子容易被激发而转移到 2p 空轨道中去,致使碳原子具有四个单电子。碳原子以一个 s 轨道和三个 p 轨道重新组合(杂化)形成四个能量完全相同的新成键轨道(杂化轨道),杂化过程可以用下图(方框表示原子轨道,箭头表示电子及其自旋方向)来描述:



这样,由一个 s 轨道和三个 p 轨道所形成的杂化轨道,称为 sp^3 杂化轨道。 sp^3 杂化轨道的形状不同于原有的 s、p 轨道的形状,既不是球形,也不是哑铃形,而是类似于梨形(图 1-2)。

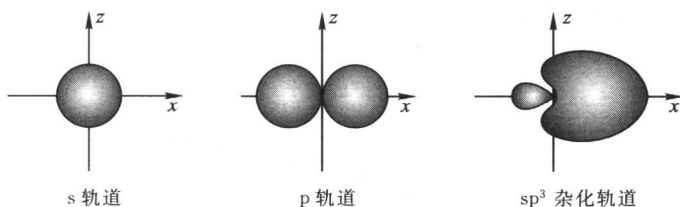


图 1-2 s、p 轨道和 sp^3 杂化轨道的形状

杂化轨道理论认为:杂化是成键的必然结果,杂化和成键是同步进行的,不同的成键情况一定会造成不同的杂化情况;也可以说,每种不同的杂化形式也必然与不同的键型相适应。在有机化合物中,碳原子有 sp^3 、 sp^2 和 sp 杂化形式。同时,杂化也更有利于原子间的成键。共价键的形成,其实质是原子轨道的相互重叠,原子轨道的重叠程度愈大,共价键也就愈牢固。杂化轨道的电子云分布是一头大一头小,这就增大了它与其他原子轨道重叠成键的能力。

(1) sp^3 杂化 由 1 个 s 轨道和所有 3 个 p 轨道共同参与杂化形成 4 个能量相等的新轨道称为 sp^3 杂化,该轨道称为 sp^3 杂化轨道。每个 sp^3 杂化轨道含有 $1/4$ 的 s 成分和 $3/4$ 的 p 成分。4 个 sp^3 杂化轨道的空间分布是轨道轴指向正四面体的四个顶点,轨道轴间的夹角为 $109^\circ 28'$,其几何构型为正四面体(图 1-3)。

sp^3 杂化是碳原子最主要的杂化形式,如果

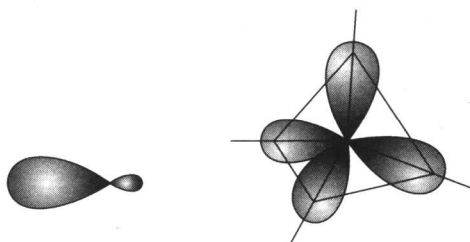


图 1-3 sp^3 杂化轨道

碳原子以 4 条单键和其他原子成键时,碳原子都以 sp^3 杂化形式出现。

(2) sp^2 杂化 由 1 个 s 轨道和 2 个 p 轨道杂化形成 3 个能量相等的新轨道称为 sp^2 杂化,当碳原子以 1 条双键和 2 条单键与其他原子相键合时,碳原子即采取 sp^2 杂化形式,此外,碳的正离子、碳的游离基(自由基)及处于共轭状态下的碳负离子也都属于 sp^2 杂化。3 个 sp^2 杂化轨道其对称轴共处于同一平面,彼此间的夹角为 120° ,剩余的未参与杂化的 p 轨道垂直于杂化轨道的平面(图 1-4)。

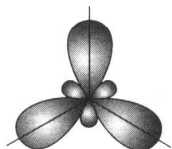


图 1-4 sp^2 杂化轨道

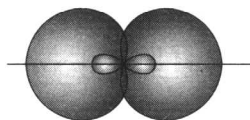


图 1-5 sp 杂化轨道

4. 共价键的基本属性

(1) 键长 形成共价键的两个原子的核间距离叫键长,不同的共价键具有不同的键长。在不同的分子中相同的共价键会受到分子中其他部分的影响而稍有差异。一些常见共价键的键长如表 1-1 所示。

表 1-1 常见共价键的键长、键能和偶极矩

共价键	键长/nm	键能/(kJ·mol ⁻¹)	偶极矩/(10 ⁻³⁰ C·m)
C—H	0.109	415	1.3
C—C	0.154	345.6	0
C=C	0.134	610	0
C≡C	0.120	835	0
C—N	0.146	304.6	0.73
C=N	0.127	748.9	3.0
C≡N	0.115	880.2	11.7
C—O	0.144	357.7	2.47
C=O	0.122	736(醛) 748(酮)	7.7
C—S	0.181	272	3.0
C=S	0.163	575	8.7
C—F	0.142	485.3	4.70
C—Cl	0.177	338.6	4.87
C—Br	0.193	284.5	4.60
C—I	0.212	217.6	3.97
N—H	0.104	390.8	4.36
O—H	0.096	462.8	5.03
S—H	0.135	347.3	2.27