

有机化学

(木材机械加工专业试用教材)

一九九〇年九月

前 言

一九八一年十二月农委召开全国农口高等院校有机化学研讨会，修订各专业有机化学教学大纲，次年二月召开木工专业有机化学教材编写会议，提出木工专业按七十学时编写讲授教材。编写时应考虑学科的系统性和完整性。应照顾专业特点，在讲清基本理论和概念的同时，对专业常用的有机化合物要作较详细的叙述；但重点仍然是各类有机化合物的命名、结构与性质、典型反应和相互转变的可能性及规律性。编写时对难点应作适当分散，以减轻学生学习困难，如立体化学中的顺反异构、旋光异构和构象，各种反应历程等勿集中在一处；又对脂肪烃和芳香烃，脂环、芳香环和杂环化合物等章，可适当合并，以节省篇幅。以上要求作为主导思想，已在编写时作为根据。

木工专业有机化学课程在教学计划中安排的先后以及课时多少，目前各院校尚未一致，而每期学生实际水平也参差不齐，因而对教材的编印要求具备一定灵活性；为此，在部分章节标题前加上星号，以便教师在讲授时根据实际情况斟酌精简。

本教材初稿由中南林学院唐大武（第五、六章）、王介孚（第十、十二章）、南京林学院范自强（第二、三、四章）、东北林学院吴柳凡（第一章）、骆介禹（第九、十一、十三章）、吴保国（第七、八章）六同志编写，由吴柳凡教授主编。一年前曾将油印稿送各兄弟院校征求意见，现根据所提意见修改铅印，作为试用本。在此特向各兄弟院校同志的大力支持表示深切的感谢。

由于编者水平不高，错误之处在所难免，恳请各兄弟院校在试用中继续提出批评意见，以便进一步修改。

编 者

1984年1月

再 版 引 言

一九八四年夏，中南、南京及东北三所林学院木工专业有机化学教材的编者在南京开会，讨论教材修改问题，对原教材初版各章提修改意见，会后交各编者参考。八四年年底高等林业院校木工教材编委会又对原教材进行审订，并委托南京大学化学系有机组段康宁副教授具体审查，提出许多珍贵意见。对此，我们表示衷心感谢，并根据所提意见，对原教材进行修改。主要方面有：根据一九八三年中国化学会出版的《有机化学命名原则》修改各类有机化合物的名称；采用国际单位制（SI）；将绪论中结构确定的物理方法部分分出，另编成第十四章，分子结构的波谱研究法，为便于教师灵活应用，章前仍标上星号。再版对各章内容也多少有所增改，这里就不一一说明。恳切希望各院校师生在使用这版教材后继续提出宝贵意见，以便以后修改。

编 者

1986. 9.

目 录

4 第一章 绪论	1	六、稠环芳烃	56
一、有机化合物和有机化学	1	第三节 杂环化合物	57
二、有机化学与木工专业的关系	2	一、杂环化合物的分类和命名	57
三、有机化合物的结构	2	二、呋喃、噻吩、吡咯和吡啶的结 构	58
四、有机化合物的研究方法	10	三、呋喃、噻吩、吡咯和吡啶的化 学性质	59
五、有机化合物的分类	12	4 第四章 卤代烃	65
6 第二章 开链烃	15	一、卤代烃的分类、异构和命名	65
第一节 烷烃	15	二、卤代烃的物理性质	67
一、烷烃的结构	15	三、卤代烃的化学性质	67
二、烷烃的命名法	16	四、重要的卤代烃	71
三、烷烃的物理性质	19	6 第五章 醇、酚、醚	75
四、烷烃的化学性质	21	第一节 醇	75
第二节 烯烃和炔烃	24	一、醇的分类和命名	75
一、烯烃和炔烃的结构	24	二、醇的物理性质	77
二、烯烃和炔烃的异构和命名	24	三、醇的化学性质	78
三、烯烃和炔烃的物理性质	26	四、重要的醇	82
四、烯烃和炔烃的化学性质	27	第二节 酚	84
第三节 二烯烃	32	一、酚的分类和命名	84
一、二烯烃的分类和命名	32	二、酚的物理性质	85
二、共轭二烯烃的结构和性质	32	三、酚的化学性质	86
6 第三章 碳环烃和杂环化合物	37	四、重要的酚	88
第一节 脂环烃	37	第三节 醚	91
一、脂环烃的分类和命名	37	一、醚的分类和命名	91
二、环烷烃的物理性质	37	二、醚的物理性质	92
三、环烷烃的化学性质	38	三、醚的化学性质	92
四、环烷烃的结构	39	四、重要的醚	94
第二节 芳香烃	42	五、木素	96
一、芳烃的分类、异构和命名	43	4 第六章 醛和酮	100
二、苯的结构	45	一、醛酮的分类和命名	100
三、芳烃的物理性质	47	二、醛和酮的物理性质	101
四、芳烃的化学性质	48	三、醛和酮的化学性质	102
五、定位规律及解释	53		

四、重要的醛和酮	111	第九章 含氮有机化合物	167
第七章 羧酸及其衍生物	117	第一节 胺	167
第一节 羧酸	117	一、胺的分类和命名	167
一、羧酸的分类和命名	117	二、胺的结构	168
二、羧酸的物理性质	118	三、胺的物理性质	169
三、羧酸的化学性质	119	四、胺的化学性质	169
四、重要的羧酸	124	五、重要的胺	174
第二节 羧酸衍生物	127	第二节 脲	177
一、羧酸衍生物命名	127	第三节 脲和异脲	178
二、羧酸衍生物的物理性质	127	第四节 氰胺和三聚氰胺	183
三、羧酸衍生物的化学性质	129	第五节 物质的颜色和染料	189
第三节 油脂和蜡	133	一、光和物质的颜色	189
一、油脂	133	二、物质的结构和颜色	190
二、表面活性剂	138	三、染料	190
三、蜡	140	第十章 碳水化合物	195
第八章 取代酸	143	第一节 单糖	195
第一节 羟基酸	143	一、单糖的结构	196
一、羟基酸的分类和命名	143	二、单糖的性质	203
二、羟基酸的物理性质	143	第二节 双糖	209
三、羟基酸的化学性质	144	一、双糖的结构与性质的关系	209
四、重要的羟基酸	145	二、还原性双糖	210
第二节 旋光异构	148	三、非还原性双糖—蔗糖	211
一、偏振光和比旋光度	148	第三节 多糖	212
二、手性和对称因素	150	一、纤维素	212
三、含有一个手性碳原子的化合物的旋光异构	152	二、淀粉	216
四、构型的标记方法	153	三、半纤维素	218
五、含两个手性碳原子化合物的旋光异构	156	四、果胶类	219
第三节 羧基酸	159	五、树脂	220
* 一、丙酮酸	159	第十一章 氨基酸和蛋白质	223
二、 β -丁酮酸酯	160	第一节 氨基酸	223
第四节 取代基对羧酸酸性的影响	162	一、氨基酸的分类和命名	223
一、取代基种类的影响	162	二、氨基酸的构型	225
二、取代基数目的影响	164	三、氨基酸的物理性质	225
三、取代基位置	164	四、氨基酸的化学性质	226
		第二节 蛋白质	227
		一、多肽	228
		二、蛋白质的结构的研究	230

三、蛋白质的理化性质232

四、蛋白质在木材胶合剂中的应
用234

第十二章 萜类化合物237

一、存在和分类237

二、单萜238

三、倍半萜242

四、树脂酸242

第十三章 合成高分子化合物246

第一节 高分子化合物的基本概
念246

一、高分子化合物246

二、高分子物分子量的多分散性
..... 247

三、高分子物命名249

四、高分子物的分类250

* 第二节 高分子物的结构和物性
..... 251

一、高分子链的几何形状252

二、高分子链的柔性252

三、线型无定形高分子的物理状
态254

四、高分子物的结晶255

五、高分子物的性能与结构间关
系 257

第三节 高分子化合物的制备258

第一类 缩聚反应258

一、缩聚反应的分类258

二、缩聚反应的单体259

三、线型缩聚反应260

四、体型缩聚反应263

五、缩聚反应的实施方法265

* 六、缩聚反应举例266

第二类 加聚反应276

一、加聚反应的分类276

二、加聚反应的单体277

三、游离基加聚反应279

四、影响加聚反应的因素284

五、离子型加聚反应286

* 六、配位聚合反应288

* 七、共聚反应289

八、加聚反应的实施方法289

* 九、加聚反应举例291

* 第十四章 分子结构的波谱研究法
.....296

第一节 紫外光谱296

一、电磁波296

二、紫外光谱图297

三、电子跃迁类型298

四、共轭双键化合物299

五、紫外光谱的应用300

第二节 红外光谱301

一、基本原理301

二、红外光谱图301

三、主要官能团的特征吸收峰
.....302

四、红外光谱的应用307

第三节 核磁共振谱308

一、核磁共振原理308

二、化学位移308

三、吸收信号的强度309

四、自旋偶合310

五、核磁共振谱的应用312

第四节 质谱312

一、原理312

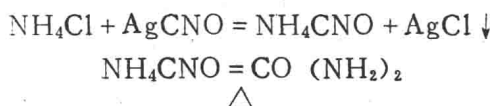
二、质谱图313

三、质谱的应用314

第一章 绪 论

一、有机化合物和有机化学

过去人们把从动植物体中提取出来的化合物称为有机化合物，把从矿物制得的化合物称为无机化合物。认为有机化合物是在动植物体内所特有的生命力的作用下形成的，不能用人工的方法在实验室内合成，这种观点称为生命力学说。1828年德国化学家伍勒（F. Wöhler）将氰酸银与氯化铵溶液作用，将滤去氯化银后所得氰酸铵溶液加热，第一次合成了尿素：



接着醋酸、甘油、脂肪和糖类等有机化合物不断地在实验室内合成出来，生命力学说才被彻底地打破。从此有机化合物就指含碳元素的化合物，而其他元素的化合物，包括简单的碳化合物如一氧化碳、二氧化碳和碳酸盐等则称为无机化合物。研究有机化合物的化学称为有机化学。更确切地说，是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。在有机化学中研究有机化合物的分子组成，结构、性质、反应和合成的规律和理论。

为什么将一种元素的化合物单独成立一门科学加以研究？这是因为一般有机化合物具有下述特点的缘故。

1. 易于燃烧。有机化合物分子中含有易燃性元素碳和氢，所以能够加热燃烧，或变焦、或发烟，当氧气充足时，可以变成二氧化碳和水。

2. 熔点较低。固态的有机化合物多是分子晶格，分子间力较离子晶格的无机盐类弱得多，因而熔点较低，一般加热到 400℃ 以前即熔化。通常有机固体对热的稳定性较差，加热时常未达到熔点即已分解。

3. 难溶于水，易溶于有机溶剂。水是极性大的物质，而有机化合物的极性不大，因此不能像无机化合物（极性很大的离子化合物）那样溶解于水。而易溶于极性较小的有机溶剂如乙醚、苯和汽油中。“相似相溶”规则可以解释有机化合物的溶解现象。

4. 反应缓慢而复杂。无机反应一般多是离子反应，因此将两种无机物的水溶液混合后，立即发生反应，产物比较简单，产率也非常高，反应也可定量地进行。有机化合物是共价键化合物、有机反应是分子反应，必须先将分子中的共价键断裂，然后才能起反应。为了断裂共价键，需要供给足够的能量，如加热，光照、或加催化剂来促进，否则反应进行缓慢、甚至不能进行。又因有机分子不稳定，分子中共价键的断裂位置可能不只一处，同时，生成的产物之间又可能相互发生作用，起二次反应或三次反应，因而预期的产率不高，反应很少是定量地转化的。

5. 有机化合物种类多。无机化合物的总数不过数十万种，而有机化合物数目多达数百万种，而且每年发现大量新的有机化合物。这是因为碳原子间以共价键相互结合的能力较强，结合的类型较多的缘故。特别是碳化合物具有分子式相同而性质不相同的

同分异构现象，即分子中原子的种类和数目相同，而原子的结合方式不同的现象。具有同分异构的化合物，彼此互称**异构体**。如正丁烷与异丁烷，乙醇与二甲醚。因有同分异构现象，使碳元素形成的化合物的数目，远远地超过其他元素。这些为数众多的有机物，具有特殊的性质和功用，在生产和生活上都起着极大的作用。

由于这些原因，有必要把有机化合物单独成立一门科学进行研究。

二、有机化学与木工专业的关系

有机化学是学习木工专业的一门基础课程，学习它能够了解许多与专业有关的有机化学知识。如木材的化学组成，主要是纤维素、半纤维素、木素三大主要成分和一些次要成分。前两种主要成分属于碳水化合物，木素则属于酚类化合物；次要成分脂肪、萜类、蛋白质、生物碱等都是有机化学中要讨论的物质。木材加工生产中所用的油漆，染料等也都是含有有机化合物。各种木材的胶合剂以及溶剂也是有机物。又，纤维素等主要成分是天然高分子化合物，而胶合剂如酚醛胶，脲醛胶等则是合成高分子化合物，除掌握有机化学基本知识外，还要具备高分子化学知识，才能更好地学好专业课，在将来从事生产和科学研究工作中才能更好地发挥作用。

三、有机化合物的结构

1. 早期的结构理论

粉碎生命力学说后有机化学获得迅速发展，十九世纪六十年代，凯库勒 (A. Kekulé)、古柏尔 (A. Couper) 和布特列洛夫 (A. M. Бутлеров) 等人研究有机化合物，提出了早期的结构理论，其要点如下：

有机化合物不但有一定的组成，而且有一定的结构，所谓结构，是指分子中各原子间的结合方式和顺序，分子结构与物质的性质有着密切的联系，分子结构决定着化合物的性质，从化合物的性质也可推定出它的分子结构。

有机化合物中的碳原子都是四价的，而且四个价完全等同，有机化合物的氢原子是一价，氧是二价，氮是三价或五价。

碳原子以四价与其他原子结合。碳原子间也能彼此结合成链状或成环状。用短线表示原子间的结合价称为价键。用原子符号和价键表示分子结构的化学式称为构造式。碳原子间可用一个价键相互结合，形成单键，也可用两个或三个价键相互结合，形成双键和叁键。

后来，勒贝尔 (Le Bel) 和范霍夫 (Van't Hoff) 提出有机结构的立体概念，称为正四面体学说，认为有机化合物分子中碳原子的四个价键，不是分布在一个平面上（否则下述的二氯甲烷应有两种异构体，这与实际不相符合），而是



以碳原子为中心向一个正四面体的四个顶点的方向伸出，碳价间的立体角度都是

109°28'。各个原子或基团就是排列在这样的碳原子的四周。分子中各原子在空间的排列称为构型，表示构型的立体结构式称为构型式。以甲烷为例，其分子构型如下：

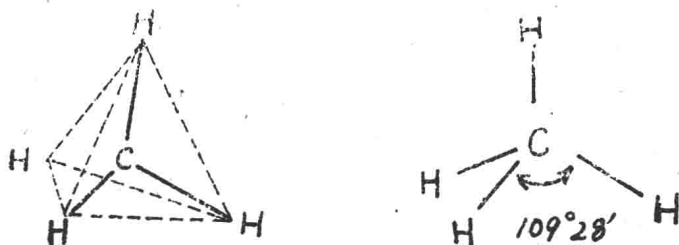


图 1—1 甲烷分子的构型

常用结构式有下列几种：现以乙醇和甲醇为例加以说明。

化合物	分子式	构造式	构造简式	构型式
乙烷	C_2H_6	$\begin{array}{c} H & H \\ & \\ H-C & -C-H \\ & \\ H & H \end{array}$	CH_3-CH_3	
甲醇	CH_4O	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-OH \\ \\ H \end{array}$	CH_3-OH	

构型式中：“▶”表示伸向纸面前方，“|—|”表示伸向纸面后方，“—”表示放在纸面上。

为了形象地表示分子中原子的结合状态，须借助于分子模型。常用的分子模型有两种。一种是球棒型，又称凯库勒模型，是用不同颜色的园球代表不同的原子或基团，如以黑球代表碳原子，白球代表氢原子等，另用短棒表示原子间的化学键。另一种是比例

模型，又称斯陶特(H. A. Stuart)模型，是根据实测原子半径和键长比例做成的。右下图表示甲烷的模型。

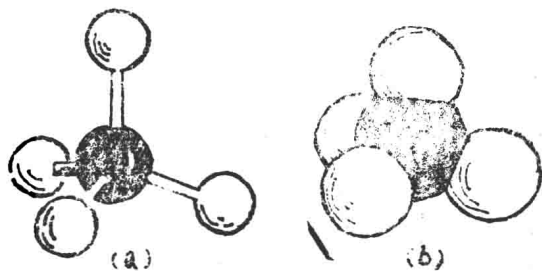


图 1—2 甲烷的分子模型

上述经典结构理论一直应用到现在，对推动有机化学的进展，起了很大的作用。但价键的本质是什么，当时还无法解释。进入本世纪后，由于原子结构的阐明，这个问题才逐渐解决。

2. 路易斯共价键理论

化学变化起源于原子核外层价电子的作用。由于价电子的丢失与获得而形成正离子与负离子，由正负离子的静电吸引而形成

离子键化合物，这是无机化合物的情况。碳元素位于周期表第四主族，难于得失电子，而是由两个原子各出一电子配对形成**共价键**。因此**共价键就是**吸引着两个原子核的电子对，每一单键表示一个共用电子对，双键、叁键则表示两个、三个电子对。



这种共价键的电子对理论是路易斯 (G. N. Lewis) 提出来的，对经典结构理论价键的本质才开始有所说明。进一步解释，则在提出量子力学以后。

*3. 核外电子结构理论

根据量子力学，原子核外电子，并非沿着固定轨道像行星围绕太阳那样绕核运转，而是具有**粒子和波动的双重性**。因为电子是微观粒子，人们无法同时准确地测定电子某一瞬间所在的位置和运动速率，而只能估计它在核外某一空间区域内出现的几率。电子出现**几率很大的区域称为原子轨道**，常用**电子云**作形象的描述。精确描述电子运动状态要用薛定谔 (E. Schrödinger) 方程，解薛定谔方程求出波函数 ψ ，用以表示原子轨道。

核外电子运动状态由四个量子数决定。**主量子数 n** 决定原子轨道的能量高低，即**电子主层**，如K层，L层，M层等。**角量子数 l** 决定主层的各**亚层**原子轨道的形状和能级高低，用s、p、d等字母表示，称s轨道、p轨道、d轨道等。各亚层轨道在空间的取向由**磁量子数 m** 决定。s轨道呈球形，完全对称地分布在原子核的周围，它的切面是一个圆。s轨道没有方向性，可以沿着轨道的轴向任何方向旋转而**位相不变**。p轨道以核为中心伸展，呈哑铃状，它的切面是8字形，可分为两瓣，原子核处于两瓣的中间，在两瓣中间有一个**节面**，节面上电子云密度等于零。p轨道有方向性，向三个方向伸展，由于相互排斥，p轨道的三个长轴在空间相互垂直，称为 p_x 、 p_y 和 p_z 。波函数 ψ 的符号在s轨道中为正号，在p轨道中，一瓣为正号，一瓣为负号。这里所指的正负，只表示波

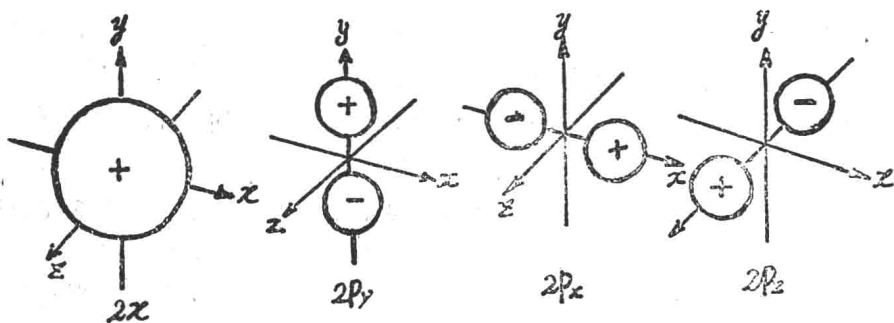


图 1-3 S轨道和P轨道

函数的不同位相，并不是代表电荷。电子自旋方向是由**自旋量子数 m_s** 决定，只有两种，顺时针方向和逆时针方向，用向上、向下的箭头表示。

核外电子按下述规律排布。任何原子轨道最多容纳两个电子，而这两个电子的自旋方向必须相反。电子只有在能量较低的轨道被填满后，才能占据能量较高的轨道。又，只有在能量相同的其他亚层轨道被占有一个电子（半充满）以后，才能在一定轨道中填

满两个电子。

根据上述结构理论，对共价键的本质提出两种解释，一种是价键理论，一种是分子轨道理论。

4. 价键理论

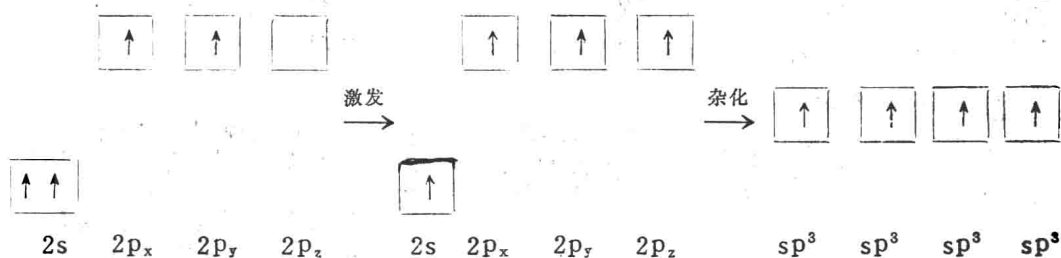
这种理论认为共价键是由于两个自旋方向相反的电子配对而成，它们的原子轨道相互交盖。这种电子对位于连接两个原子核的中间区域内，吸引着两个原子核。原子轨道交盖的部分越大，能量降低越多，所形成的共价键越牢固。

共价键具有饱和性。当两个原子的未成对电子形成电子对后，就不能再与第三个原子配对。共价键具有方向性。例如 p 电子的原子轨道在空间具有一定的伸展方向，因此在和另一原子的 s 电子结合成共价键时，只有在它们轨道的轴以一定的方向相互交盖，即与原子核连接线（键轴）相一致时，交盖的程度才能最大，能量降低得最多，才能形成稳定的共价键。

能量相近的原子轨道能组成杂化轨道。

现以碳原子的 sp^3 杂化为例加以说明。有机化合物中的碳原子一般都是四价，而碳原子的电子层结构是： $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ 。2p 轨道的两个电子未配对，形成的化合物应都是二价，这与事实矛盾。

杂化理论认为，碳原子的 2s 和 2p 电子属于同一主层的不同亚层，能量相差不大，同时 2p 亚层还有一个空轨道，因此 2s 亚层两个电子中的一个电子容易被激发转移到空轨道中去，使碳原子有四个未配对电子。这四个电子进一步发生杂化作用，即四个原子轨道混合起来重新形成四个完全等同的新轨道，称为 sp^3 杂化轨道。



在四个 sp^3 轨道中，每个轨道，相当于四分之一的 s 轨道成分和四分之三的 p 轨道成分。 sp^3 轨道的形状不是球形和哑铃形，而是呈梨形，一头大，一头小。

由于 sp^3 杂化轨道的主要部分（大的一头）沿着轨道的对称轴向原子核外的一个方向伸展，在形成共价键时，容易实现最大程度的交盖。

在杂化时激发 s 电子所需的能量，可由形成共价键后放出的能量而得到补偿。碳原子的四个 sp^3 杂化轨道，由于彼此间的相互排斥，结果对称地分布在核外空间，对称轴间的夹角，各为 $109^\circ 28'$ ，相当于由正四面体中心向它的顶点引出的四条直线间的立体角。这样就符合经典立地化学正四面体学说。

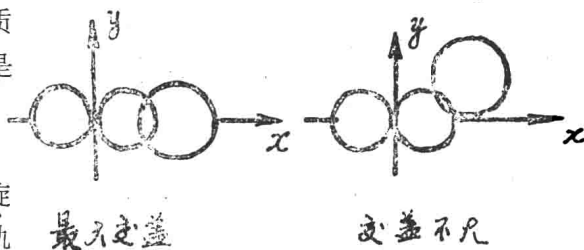
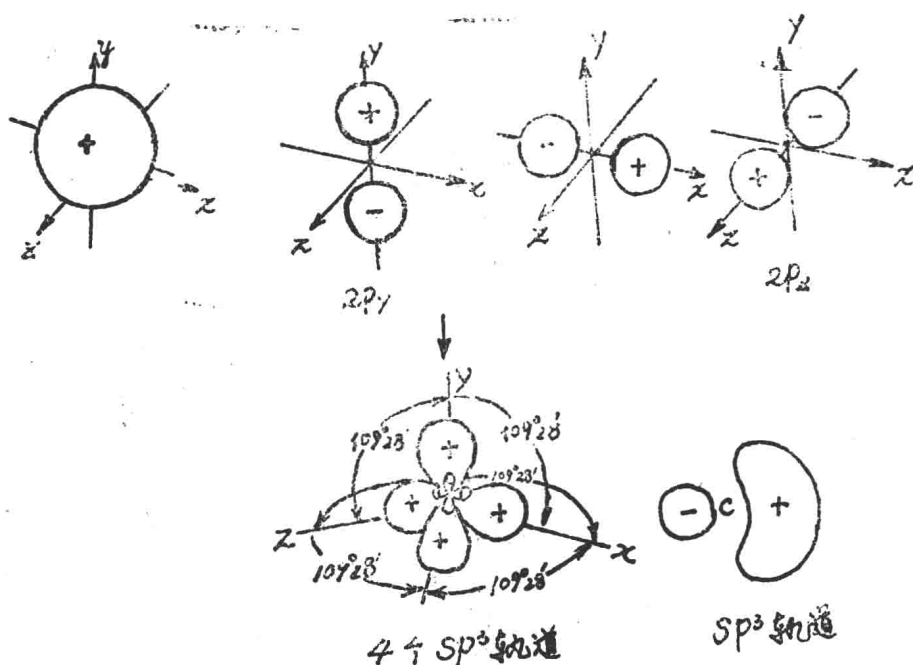


图 1.4 1S 轨道与 $2P_x$ 轨道的交盖

图 1-5 碳原子的 sp^3 杂化

现以甲烷和乙烷的分子为例，说明碳氢间和碳碳间的共价键。

在甲烷分子中，碳原子以它的四个 sp^3 杂化轨道与四个氢原子的 s 轨道相交盖，形成四个碳氢键。在乙烷分子中，除六个碳氢键外，两个碳原子还通过 sp^3 与 sp^3 轨道的交盖形成碳碳键。因此，在甲烷分子中只有一种键 $s-sp^3$ ，而在乙烷分子中则有二种键， $s-sp^3$ ， sp^3-sp^3 。这两种键形成时所用的轨道虽然不同，但两个轨道的轴都与键轴相重合，因此能够沿着对称轴的方向实现最大程度的交盖，这种共价键称为 σ 键，构成键的电子称为 σ 电子。连接 σ 键的两个原子可以绕键轴旋转，而对轨道的交盖程度不发生影响。 σ 键是有机化学中基本键型的一种。碳原子除 sp^3 杂化轨道外，还有 sp^2 和 sp 杂化轨道是用来解释双键和叁键的，详见第二章第二节烯烃和炔烃的结构。

5. 分子轨道理论简介

这种理论认为形成共价键的电子在整个分子中运动，而不仅仅局限于成键两原子之间的区域。电子在分子中的运动状态可用波函数 Ψ 来描述， Ψ 称为分子轨道。每一个分子轨道有相应的能量 E ，能量的高低称为分子轨道的能级。分子的总能量是各电子所占据的分子轨道能量的总和。



图 1-6 符号相同的波函数间的相互作用

就形成多少个分子轨道。以氢分子为例，设氢分子由 H_A 原子的原子轨道 Φ_A 和 H_B 原子的原子轨道 Φ_B 经过线性组合，形成氢分子轨道 Ψ_1 和 Ψ_2 ，可近似地表示为：

$$\Psi_1 = \Phi_A + \Phi_B$$

$$\Psi_2 = \Phi_A - \Phi_B$$

当 Φ_A 和 Φ_B 的符号相同，即波函数的位相相同时，两个波相互作用的结果，使两个原子核间的波函数值增大，电子云的密度增大，原子轨道交盖达到最大程度，这个分子轨道 Ψ_1 称为成键轨道。

当 Φ_A 和 Φ_B 的符号相反时，波函数的位相不同，相互作用的结果，使两个原子核间的波函数值减小或抵消，电子云的密度减少，两个原子轨道不能交盖，不能成键，这个分子轨道 Ψ_2 称为反键轨道。



图 1—7 符号不相同的波函数间的相反作用

上述关系用分子轨道能级图表示，更易明白（见图 1—8）。从图中可以看出，当两个

自旋方向相反的氢原子的电子从 1s 原子轨道转入氢分子轨道 Ψ_1 时，体系的能量降

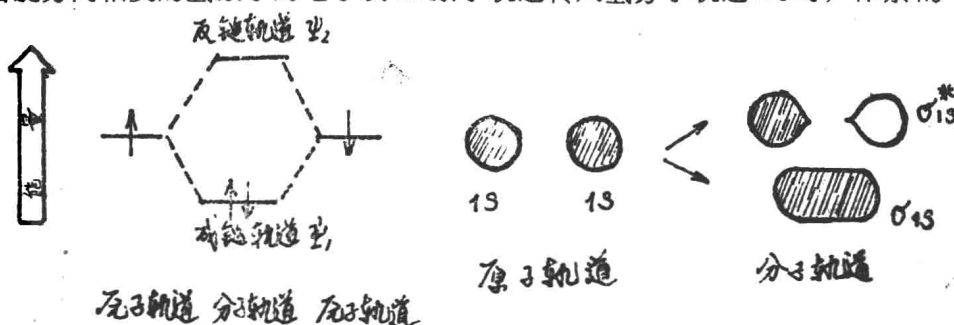


图 1—8 氢的分子轨道

低，因为成键轨道 Ψ_1 的能量低于氢原子 1s 电子的原子轨道能量，而反键轨道 Ψ_2 的能量则高于 1s 电子的原子轨道能量。

形成成键轨道后，电子云主要集中于两个原子核之间，能量降低，使氢分子处于稳定状态；反键轨道则不然，电子云主要分布在两个原子核的外侧，这有利于核的分离而不利于核的结合，能量高于原子轨道，体系不稳定，氢分子自动离解为两个原子。

分子轨道理论对成键提出三个原则。成键的原子轨道的能量要互相接近，能量相差

越小，形成的共价键越稳定；原子轨道交盖的部分要最大，交盖部分越大，形成的共价键越稳定；组成分子轨道的原子轨道的符号（位相）必须相同。最后一条最为重要，称为对称性原则。例如当 s 轨道与轨道沿轴互相接近进行交盖时，因为 p_y 轨道在 x 轴上面一瓣的波函数符号是正值，交盖部分也是正值；但在 x 轴下面一瓣的波函数符号为负值，而 s 轨道的符号为正值，符号相反，交盖部分抵消，不能组成共价键（见图 1—9[a]）。而 s 与 p_x 则能组成共价键（见图 1—9[b]）。

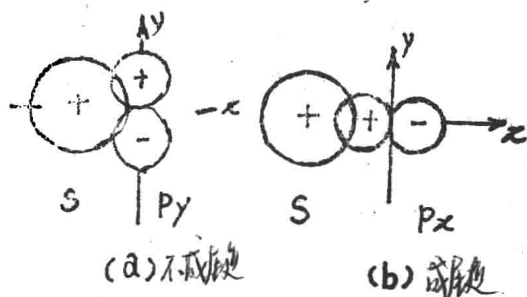


图 1—9 轨道的位相必须相同

有机化学中常用共价键的类型有两种：

(1) σ 键。单键由 σ 键所构成，已见上述。

(2) π 键。当两个 p 轨道的轴都垂直于连接两个原子核的轴线时，两个 p 轨道的轴相互平行，能发生一种与形成 σ 键不同的交盖情况，两个 p 轨道从侧面发生交盖，形成两种分子轨道，称为 π 轨道：成键轨道用 π_p 表示，反键轨道用 π_p^* 表示。形成的键

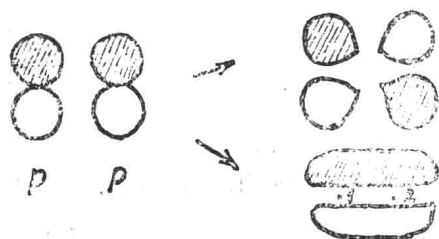


图 1—10 π 键的生成

称为 π 键， π 键中的电子称为 π 电子。键 π 具有节面，把轨道分割成符号相反的两部分，在节面上的电子云密度等于零。形成 π 键时两个 p 轨道互相平行，其轴与连接两核的轴线相垂直，这与形成 σ 键时与轴线在一条线上的情况不同，因此 π 键中两原子的交盖程度不如 σ 键，两个原子核对 π 电子的约束力比较小，稳定性也不如 σ 键，而电子云流动性则大于 σ 键。又，连接 π 键的两个原子，不能沿键轴的方向旋转，否则将破坏 p 轨道的平行，也就破坏了 π 键。

π 键存在于双键和叁键化合物分子中，双键由一个 σ 键和一个 π 键所构成，而叁键则由一个 σ 键和二一个 π 键所构成。详见第二章第二节。

6. 共价键的属性

有机化合物的性能和分子中存在的各种共价键种类有关，因此，需要了解各种共价键的属性。

(1) 键长和键角。键长是指成键两原子的核间距离，键长单位用纳米 (nm) 表示， $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ (米)。

键长随成键原子种类的不同而异，也受分子中相邻原子的影响而略有改变，常见共价键的键长见表 1—1。

共价键形成时有方向性，两价以上的原子形成共价键时两个键间的夹角称为键角。碳原子的正常键角为 $109^\circ 28'$ ，在不同的分子中也有差异。

键长和键角决定分子的立体形状——分子构型。

(2) 键能。共价键形成时放出能量，共价键断裂时吸收能量。双原子分子的键能等于在 1 大气压和 25°C 下使 1 摩尔气态化合物的分子离解为气态原子所需的能量。多原子分子，每个键的键能是分子中所有同类型键能总和的平均值。键能大小反映键的稳定性，键能越大，键越稳定。键能的单位用千焦/摩 (KJ/mol)

表 1—1 某些共价键的键长

键	键长 (nm)	键	键长 (nm)
C—H	0.109	C—Cl	0.177
C—C	0.154	C—O	0.143
C=C	0.134	C=O	0.122
C≡C	0.120	O—H	0.096
C—N	0.147		

(3) 键的极性。两个相同的原子形成的共价键，如 C—C，因电子云对称地分布在两个原子核之间，正电荷中心和负电荷中心重合，形成的共价键没有极性。两个不同

原子形成的键，如C—Cl，由于电负性不同，碳的电负性为2.5，而氯为3.0，电子云不能对称地分布在两个原子核之间，因而正、负电荷中心不能重合，使电负性大的原子呈一定的负电性，电负性小的原子呈一定的正电性，因此，这种键有极性。例如C—Cl键可表示如下：



共价键的极性由于成键原子电负性不同而引起，是本身所固有的，因而这种极性是永久性极性。共价键的极性用偶极矩 μ 表示，它是正负电荷中心间的距离 d 和电荷 e 的乘积：

$$\mu = e \cdot d$$

e 的单位是 10^{-10} esu (静电单位)， d 的单位是 10^{-8} cm， μ 的单位是 10^{-18} esu·cm，单位 10^{-18} esu·cm 称为德拜 (Debye.)，用D表示。

偶极矩是一个向量，常用箭头加一直线表示，箭头指向负电荷一端：



偶极矩越大，表示键的极性越大，常用键的偶极矩见表1-3。

1-3 某些共价键的偶极矩

键	偶极矩 (D)	键	偶极矩 (D)
C—H	0.4	H—I	0.38
C—N	1.31	C—N	1.15
H—O	1.51	C—O	1.5
H—S	0.68	C—Cl	2.3
H—Cl	1.03	C—Br	2.2
H—Br	0.78	C—I	2.0

分子的偶极矩是分子中各键的偶极矩的向量和，例如四氯化碳分子，C—Cl键有极性，偶极矩为2.3D，但四氯化碳分子的偶极矩为零。

无论是极性键还是非极性键，键中电子云的分布都受外界电场如溶剂、试剂、极性容器壁等的影响而发生变化，因而改变了键的极性，这种改变，称为键的可极化性。共价键的可极化性因键内电子云的流动性大小而不同，电子云流动性越大，键的可极化性也越大。由

于 π 键的电子云流动性大于 σ 键，所以 π 键的可极化性大于 σ 键。

键的可极化性是暂时的，当移去外界电场后，键的极化状态又恢复原状。键的极性和可极化性对于有机化合物分子的反应性能有着很大的影响。

7. 有机化合物的反应类型

由于有机化合物基本上是共价键化合物，在发生化学反应时，分子中某些共价键发生断裂，生成新的共价键，从而形成新的分子。共价键有两种断裂方式：

(1) 均裂 共价键断裂时，成键的一对电子分属于两个成键的原子，结果产生两个单电子原子：



这种带单电子的原子(或基团)称为游离基或自由基,所起的反应称为游离基型反应。游离基非常活泼,在反应中作为中间体出现。

(2) 异裂 共价键断裂时,成键的一对电子保留在一个原子上,结果产生带电荷不同的离子:正离子和负离子。



所起的反应称为离子型反应。

反应时究竟采取何种断裂方式,取决于反应物的分子结构和反应条件。此外,有机化学中的离子型反应,一般是在极性分子间通过共价键的异裂形成离子型中间体来完成的,常需经过一段时间,是一种缓慢的反应,与无机化合物瞬间完成的离子反应是有区别的。

四、有机化合物的研究方法

1. 有机化合物的分离和提纯

有机化合物的来源不外从天然物中抽提和用合成方法制备。两种方法最先得到的都是混合物,含有所需要的有机物和不需要的杂质。因此,必须用下述方法将它们分离提纯。

(1) 重结晶 用于固体物质的提纯。利用所需有机物与杂质在溶剂中溶解度的差别,一般选用在高温下溶解度大,在低温下溶解度小的溶剂进行重结晶,以除去杂质。

(2) 蒸馏 对于液体物质,可用蒸馏法将所需有机物与难挥发性杂质分开。如须将数种沸点高低不同的液体分开,可用分馏法。遇高温分解的化合物,可用减压蒸馏。液体一般在10毫米汞柱压力下,比在大气压下沸点要降低100—120℃。在100℃附近蒸气压较大而又不溶于水的有机物,可用水蒸气蒸馏法提纯。

(3) 昇华 如固体在熔点附近蒸气压很大,可用升华法提纯。

(4) 抽提和层析 抽提又称萃取,抽提有两种方法:一种用水或用有机溶剂从固体原料中溶出有机化合物;另一种方法利用有机物在互不相溶的两种溶剂中的分配率不同,将物质从一种溶剂中抽提到另一种溶剂中。

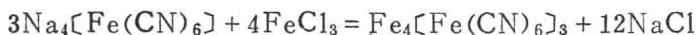
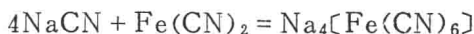
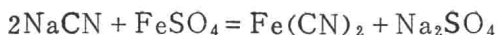
层析法在有机操作中应用很广,最初用柱层析,利用氧化铝、硅胶等吸附剂对有机物溶液的吸附力的不同,将有机混合物分离,后来用纸层析,气相层析和薄层层析等。

纯度的检验:纯净的有机化合物都具有一定的物理常数。如为固体,可测定它的熔点,如为液体可测定它的沸点、比重和折射率。如经过多种方法和多次提纯后,物理常数不变,或已达到文献记载的纯物质的常数时,即可认为是纯净的。

2. 有机化合物分子式的确定

(1) 元素定性和定量分析 将有机化合物与干燥的氧化铜粉末在试管中加热,将生成的气体通入石灰水中,如试管壁发现水珠,证明有水生成,石灰水变浑浊,证明有二氧化碳生成,由此知样品中含有碳和氢元素。

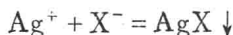
氮、卤素和硫等元素用钠熔法检查。将少量样品与金属钠一同熔融,以分解有机物,使变为氰化钠,卤化钠和硫化钠,然后制成溶液,分别进行检查。加硫酸亚铁后,酸化,有氮时则形成普鲁士兰:



有硫时，加亚硝酰亚铁氰化钠则变成紫色：



检查卤素时，溶液加稀硝酸加热，除去可能存在的 CN^- 或 S^- ，再加硝酸银检查卤素，看是否发生卤化银沉淀：



定量测定的原理，与定性分析相同。在燃烧炉中将样品与氧化铜一起加热，通入氧气，赶出氧化产物，水分用干燥的氯化钙吸收，二氧化碳用浓氢氧化钾溶液吸收。由氯化钙和氢氧化钾增加的重量，分别计算样品中所含碳和氢的百分含量。至于氧的含量则由 100 减去其他元素的百分含量求得。

例：0.1582 克样品，燃烧后得 0.0614 克水和 0.3620 克二氧化碳，求样品中碳和氢的百分含量。

解：样品中氢含量 = $0.0614 \times \frac{2}{18} = 0.0068$ 克

H_2O

碳含量 = $0.3620 \times \frac{12}{44} = 0.0987$ 克

CO_2

$$\text{H} \% = \frac{0.0068}{0.1582} \times 100 \% = 4.3 \%$$

$$\text{C} \% = \frac{0.0987}{0.1582} \times 100 \% = 62.4 \%$$

$$\begin{aligned} \text{C} : \text{H} : \text{O} &= \frac{62.4}{12} : \frac{4.3}{1} : \frac{33.3}{16} \\ &= 5 : 4 : 2 \\ \text{实验式为 } &\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2 \end{aligned}$$

如样品中只含有 C、H、O 三种元素，则：

$$\text{O} \% = 100 - (4.3 + 62.4) = 33.3 \%$$

用各元素的原子量除各自的百分含量，可以计算化合物的实验式。

例：一化合物含碳 52.2%，氢 13.06%、氧 34.8% 求它的实验式。

解：分子中原子数之比：

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{52.2}{12} : \frac{13.06}{1} : \frac{34.8}{16} = 4.35 : 13.06 : 2.17$$

$$= \frac{4.35}{2.17} : \frac{13.06}{2.17} : \frac{2.17}{2.17} = 2 : 6 : 1$$

实验式为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

(2) 分子量测定，应用蒸气密度，冰点下降和沸点上升等方法测定有机化合物的分子量，再由分子量确定分子式。

例：已知葡萄糖的实验式为 CH_2O ，测得分子量为 180，求分子式。

解：葡萄糖的实验式量 = $12 + 2 + 16 = 30$

$$180 \div 30 = 6$$