

609993

344
4346
下

有机化学基础

戴乾園 著

(上册)



成都科学技术大学图书馆

京工业大学

基本馆藏

1980年7月

有机化学基础

(上册)

1980年7月出版

73.00元

北京工业大学

环境化学系

沈阳市第六印刷厂印刷

609988

344
4346
F2

有机化学基础

戴乾園著

(下册)



北京工业大学
基本馆藏
980年11月

46

有机化学基础

北京工业大学环境化学系

(下册)

¥3.00元

1980年11月出版

沈阳市第六印刷厂

前 言

近二三十年来，有机化学的面貌起了根本性的变化。其特点是正从一门单纯叙述性的科学，逐步上升成为一门理论与材料开始相结合的科学。电子效应、化学键、反应机理、分子轨道理论等等已成为概括有机化学实验事实的有力工具。早在一九六三年，本着力图在教学中把理论与材料相结合的思想，出版了我校的第一版讲义，一九六五年修订铅印。在历年来的教学实践中我们体会到，这样作克服了过去死记硬背的现象，调动了学生的学习积极性，提高了教学的科学水平。本书实际上把过去理论有机化学的初步内容与材料叙述结合了起来。我们在一九六五年高教出版社编印的“教材评介”上（第七期8—11页），总结了编写这本讲义的经验，指出“在教材中引入‘理论有机化学’是国内外‘有机化学教材’的一种重要的新趋势”，“意味着有机化学的教学体系正酝酿着又一次新的变革”。一九七五年，我们重新改写了这本讲义，补充了十年中断失却的一些内容，增加了波谱方法，轨道对称守恒等新资料。当时为了适应我校环境保护专业的需要，编写了一部分联系环境问题的题材。考虑到环境在当代的重要性，因此予以保留。

现在趁本书铅印之际。感谢我教研室的全体同志，他们在使用这本教材的过程中，付出了艰巨的劳动，感谢他们对这本讲义的爱护和支持。感谢张长印和张敦信同志，他们对这本讲义的校对、制版等承担了大量我个人无力承担的劳动。此外，感谢沈阳印刷六厂的高效率印刷。由于付印仓促，稿中不免会有疏误之处，望予指出。

著者

于北京工业大学

一九八〇年二月

目 录

第一章 概 述

§ 1 有机化学的定义·····	1
§ 2 有机化合物的特征·····	1
§ 3 有机化合物的分类·····	3
§ 4 有机化合物的命名·····	7
§ 5 有机化合物的异构现象·····	11

第二章 有机化合物的结构和反应性能

§ 1 共价键的基本类型·····	15
§ 2 分子轨道理论·····	19
§ 3 芳香性·····	22
§ 4 原子在分子中的相互影响·····	23
§ 5 有机反应的类型·····	28
§ 6 分子轨道计算方法·····	31

第三章 有机化合物的物理性质

§ 1 分子间的作用力·····	42
§ 2 沸点及熔点·····	45
§ 3 溶解度及其它性质·····	50
§ 4 紫外及红外光谱·····	51
§ 5 核磁共振谱·····	59

第四章 烃 的 化 学

(一) 烷烃——脂链族饱和烃·····	65
§ 1 烷烃的来源, 结构和异构现象·····	65
§ 2 烷烃的化学性质·····	67
(二) 石油化学工业·····	71
§ 1 石油·····	72
§ 2 石油的加工·····	73
§ 3 石油化学工业·····	73
(三) 不饱和烃——烯、炔、二烯烃·····	76

§ 1 烯烃的化学	76
§ 2 炔烃	81
§ 3 二烯烃	84
§ 4 高分子聚合物工业与橡胶工业	88
(四) 脂环烃	93
(1) 立体化学	93
(2) 环己烷及其衍生物的化学	102
(3) 脂环烃的分类及反应性能	104
(五) 芳香烃	109
(1) 芳香烃的生产	109
(2) 芳香烃的亲电取代反应	111
(3) 定位规则	115
(4) 非苯芳烃	119
(5) 多环芳烃	122
(六) 烃的环境污染	131
(1) 石油烃的污染	132
(2) 光化学烟雾	132
(3) 致癌多环芳烃	134

第五章 含卤化合物

(一) 卤代烷	137
§ 1 亲核取代反应	137
§ 2 影响亲核取代反应的内因及外因	140
(二) 烯烃的卤化物	145
§ 1 乙烯型卤化物	145
§ 2 丙烯型卤化物	146
(三) 芳香族卤化物	149
§ 1 芳香族卤化物的结构和反应	149
§ 2 芳香族亲核取代反应	150
(四) 多卤化物, 脂环卤化物、氟化物	152
§ 1 多卤化物	152
§ 2 脂环卤化物	153
§ 3 氟化物	154
(五) 含氯农药、多氯联苯及其环境问题	155
§ 1 含氯杀虫剂	155
§ 2 含氯杀菌剂	158
§ 3 含氯除草剂	159

第六章 含氧及含硫化合物

(一) 醇、酚及醚·····	160
§ 1 醇·····	160
§ 2 消去反应机理·····	164
§ 3 酚·····	169
§ 4 醚·····	173
(二) 羰基化合物 (醛和酮) ·····	177
§ 1 羰基化合物反应的一般特征·····	178
§ 2 羰基化合物的亲核加成·····	181
§ 3 羰基化合物的其他反应·····	190
(三) 羧酸及羧酸衍生物·····	194
§ 1 羧酸及其衍生物·····	195
§ 2 酯化反应及羧酸衍生物反应机理·····	199
§ 3 羧酸及其衍生物的反应活性及反应性能·····	201
§ 4 酸的水解反应机理·····	205
§ 5 羧基及其衍生基团对烷基的影响·····	209
(四) 不饱和、芳香族、及多官能团含氧化物的特殊性·····	211
§ 1 不饱和醇、不饱和羰基化合物及醌·····	211
§ 2 多元醇·····	218
§ 3 卤代酸和羟基酸·····	219
§ 4 邻近基团参与作用·····	222
§ 5 多元酸与羧基酸·····	225
§ 6 互变异构现象·····	232
(五) 自由能线性关系式·····	236
(六) 含硫化合物·····	241
§ 1 硫醇及硫醚·····	242
§ 2 磺酸·····	245
(七) 水质污染、合成洗涤剂及环境·····	248
§ 1 天然水中有机物的状况·····	248
§ 2 水的化学污染·····	249
§ 3 洗涤剂及其污染问题·····	251

第一章 概 述

§ 1 有机化学的定义

十九世纪初，人们把自然界存在的所有物质分为两大类型，即无机物和有机物。当时有机化学的定义是：研究植物和动物体的化学，换句话说就是研究活的有机体中的化合物的化学。那时就已经注意到，从动物植物体中分离出来的化合物，与无机物有着不同的特点，它们都含有碳，并大多皆由碳和氢这两种元素所组成，此外只含有氧、氮、硫、磷等少数元素。

随着生产和科学实验所积累的知识，人们发现可以从无机物出发，根据客观的化学规律，合成“有机物”。因此，所谓有机物与无机物并没有不可逾越的界限。它们都是由化学元素，按照客观存在的化学规律而组成的物质。

今天的有机化学工业中所生产的许多产品都不是来源于动植物的，而是从煤和石油出发合成的，如合成塑料、人造橡胶等等。实际上有机化学已扩展成为研究碳化物的化学。早在十九世纪下半叶，唯物主义的有机化学家薛勒迈* (K. Schörlentmer) 就正确地把有机化学定义为：有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。这个定义概括了有机化学的主要研究范畴，而为人们所普遍接受，时至今日，仍然是正确的。因此，有机化学这个名词早已失去其本来的意义。它不仅仅是研究有机体的化学，而且变成碳氢化合物及其衍生物的化学的别名。由于历史的原因，我们仍然沿用有机化学这个名词。自然，有机化学与无机化学之间并没有绝对的界限，一些简单的碳化物，如二氧化碳、碳酸盐等仍然在无机化学中讨论。因此，研究有机物的问题，就是研究碳氢化合物及其衍生物的问题。

§ 2 有机化合物的特征

大多数有机化合物都是由少数几个元素所组成。碳和氢是最基本的，此外还含有氧及硫、磷等，个别场合则含有氯、溴和碘。氟有机化合物虽然在自然界中没有发现，但近来也把它归入经典有机化学中研究。这样，经典有机化学所研究的元素，正好集中在周期表的右上角。现以周期表示意如下：

* 薛勒迈，德国有机化学家、马克思主义者、马克思和恩格斯的朋友和战友。

Ge—Ge 37.6	As—As 32.1	Se—Se 44.0	Br—Br 46.1
Sn—Sn 34.2	Sb—Sb 30.2	Te—Te 33.0	I—I 36.1

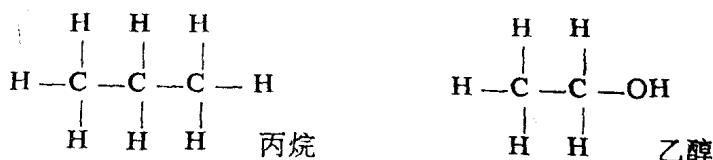
可见，碳与碳间的共价键是原子自身结合中键能最大的。至于周期表左方的元素，硼、铍、锂等它们的电负性较弱，同时它们相互连接时将出现不能满足惰性气体外层的空轨道，因此，其形成的共价键更不稳定。碳碳间具有较高的键能，为其形成长链创造了条件，从而可以形成多种多样的有机化合物。有机物的多样性，带来了有机物反应的复杂性。

最后，有机化合物和无机化合物比较，其物理和化学性质有若干不同的特点，现归纳于后。（1）低的熔点：有机化合物的熔点，一般皆低于 400℃。这是由于有机化合物，是借共价键相互连接的，化合物是以单个的分子存在。而无机化合物通常是以离子存在的，离子间的静电作用力远比单个分子间的引力为强，因而有机化合物较易转化为液态。与之有关，相当多的有机化合物在加热后可以挥发气化，这也与其分子间的作用力较弱有关。（2）难溶于水：相当多的有机化合物在水中是不易溶解的。由于有机化合物中的 C—H 键是典型的共价键，有机分子的极性较弱，然而，水分子的相互缔合却极其强烈，弱极性的有机分子不能渗入互相强烈吸引着的水分子中。（3）有机反应的反应速度较慢。通常有机反应需数小时以上始能完成，而无机反应往往在瞬间实现。无机离子间如 Ag^+ 与 Cl^- 的相互作用，依靠静电引力而立即发生。但弱极性的有机分子则只有那些能量最高的分子正好碰撞时，才能发生反应。（4）有机反应常伴随付反应，而无机反应往往定量进行，因为有机分子远比无机分子复杂，作用试剂可能与有机分子的这一部分或另一部分作用，而得到不同的产物。结果，除主导反应产物外，往往得到各种付产品。（5）有机化合物容易燃烧。这主要是由于有机物燃烧时生成的 CO_2 和 H_2O 都是稳定的化合物，因而在燃烧时放出大量的热，而促使燃烧过程继续进行。

§ 3 有机化合物的分类

有机化合物有两种分类方法，第一种方法是从其结构的特点来分类。首先，有机化合物可分成脂肪族化合物的芳香族化合物两大类。

脂肪族化合物中的第一种称作脂链族化合物，分子中以存在碳碳键的链节为特征。例如：

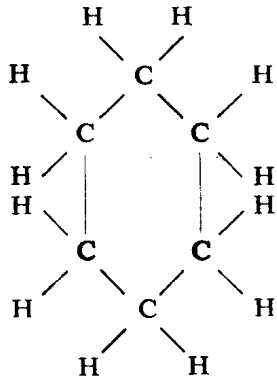



为了书写上的便利，以上结构可简写成：



因为碳始终是四价，这样的写法不致产生误解。

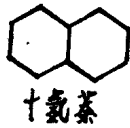
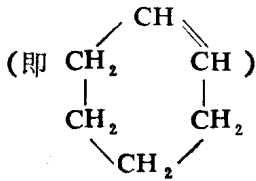
第二种是脂环族化合物，以在分子中含有环状结构为特征。例如，环己烷



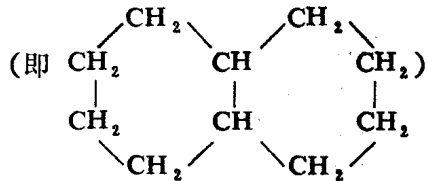
可简写成  简式中六边形的一个角代表一个碳，氢原子省略不写。其他的代表还有：



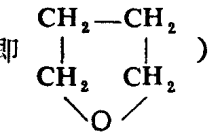
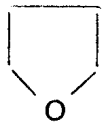
环己烯



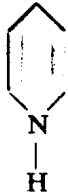
十氢萘



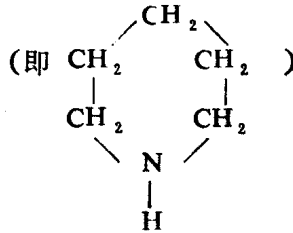
在环中含有非碳原子的称为脂肪族杂环化合物，如：



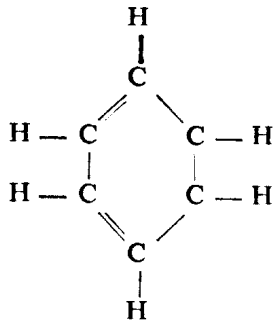
四氢呋喃




六氢吡啶



第二大类芳香族化合物中，可分为碳环芳香族化合物和芳杂环化合物，(碳环)芳香族化合物的最简单代表是苯，其结构为：

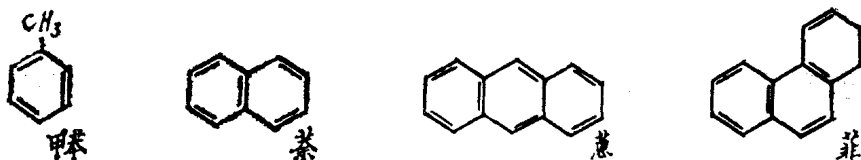


可写成 

苯

这类化合物也具有环状结构，但在他们的环上单双键交替地存在，以后我们将要

讨论，由于单双键的相互作用，苯环上的六个价键完全相等，因而性质上很特殊。除苯以外，其代表还有甲苯、萘、蒽、菲等。



苯、甲苯、萘、蒽、菲皆存在于煤焦油中。

芳杂环化合物的代表有吡啶、呋喃等。



吡啶中也存在交替的单双键，而呋喃中氧原子的独对电子起着双键的作用，因此也表现出特殊性。

现在我们介绍另一种分类方法。仅仅由碳和氢两种元素组成的化合物，简称为烃 (ting)。当分子中含有其它非碳原子，如氧，氢等元素时，这些原子往往构成分子中最活泼的部分，这些部分称作官能团。因此以烃为母体，而把含有相同官能团的化合物作为一类，其最重要的类型有：

(1) 烃

a. 脂链烃：具有链状结构的烃，又可分为饱和烃和不饱和烃等。

饱和烃：总称为烷烃。如甲烷 CH_4 ，乙烷 CH_3CH_3 等。其通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 。 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 可称为烷基。以 R— 代表，具体的有如甲基 CH_3 —，乙基 C_2H_5 — 等。

不饱和烃：分子中含有双键或叁键者。含双键的如乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ，丙烯 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ，可总称为烯(Xi)烃。含叁键的如乙炔 $\text{CH}\equiv\text{CH}$ 。总称为炔(que)烃。

b. 脂环烃：含环状结构的烃，如环己烷。

c. 芳香烃：环上单双键交替的烃，如苯。

(2) 含卤化合物：重要的有卤代烷。饱和烃中的一个氢原子被卤素取代称作卤代烷。其一般式可写成 $\text{R}-\text{X}$ 。如：



相应地也有不饱和卤代物，卤代芳烃等。

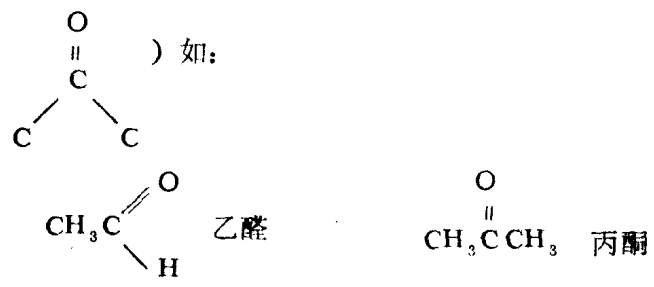
(3) 含氧化合物：具有若干重要的类型有醇、酚、醛、酮、羧酸等。

醇和酚：脂肪烃上的一个氢原子被 $-\text{OH}$ 取代，称作醇。如乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。芳香烃上的氢原子被取代则称作酚，如苯酚 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 。醇或酚中氧上的氢被其他烃基取代时称为醚，如乙醚 $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ 。

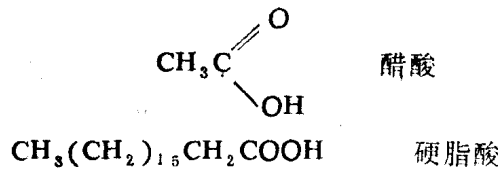
$-\text{OH}$ 是醇或酚中的官能团，称作羟(qiang)基。

羰基化合物： $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \end{array}$ 官能基称为羰（tāng）基，分子中含有羰基的化合物总称为羰基化合物。

羰基上至少连接一个氢原子的化合物称为醛（ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$ ）；皆与碳原子相连接的称为酮（ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ ）如：



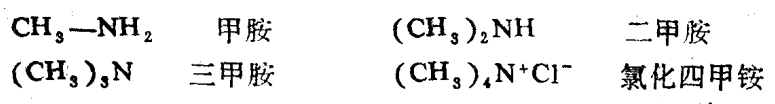
羧酸： $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{OH} \end{array}$ 官能基称为羧（suō）基，含有羧基的化合物称为羧酸。如：



(4) 含氮化合物：

其中重要的有胺类、硝基化合物等。

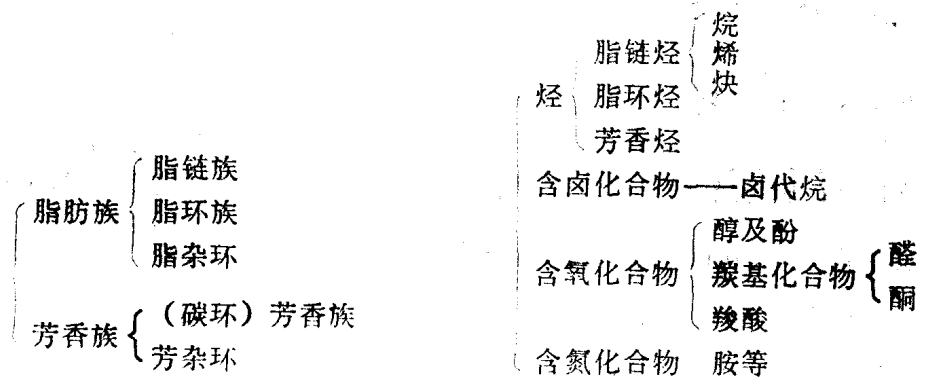
胺类： $-\text{NH}_2$ 称为氨基。 RNH_2 称为某胺。如



氮上具有一个烷烃（R基）的总称伯胺，两个的称仲胺，三个的称为叔胺，四个烷基的盐称为季铵盐。

硝基化合物：如 CH_3NO_2 硝基甲烷。

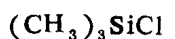
现将以上两种分类方法，列表概括于下：



这两种分类方法是互相联系的，例如脂肪族中的脂链族又可分为脂链烃、脂链醇等。而含卤化合物又可分为脂肪族卤化物和芳香族卤化物等。

一般分子量大于 5000 的有机化合物，称为高分子有机化合物，小于 5000 的称低分子有机化合物。

近年来，人们按照有机化学的客观规律，合成了在自然界中几乎并不存在的含有其它元素的有机化合物。这里其它元素与碳直接相连。其中碳与金属相连的称为金属有机化合物。其中较重要的是硅化物，如：



三甲氯硅烷



六甲二硅胺

§ 4 有机化合物的命名

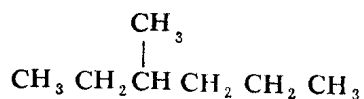
(一) 烷烃的命名：国际上有的有机化合物命名原则是根据 1892 年在日内瓦召开的有机化学国际会议上制订的，以后又做了多次修订和补充，称为日内瓦命名法。

目前世界上通用的命名原则，都是遵循国际纯粹化学与应用化学协会(International Union of Pure and Applied Chemistry, 缩写成 IUPAC) 有机化学命名委员会所颁布的原则。我国解放初期政务院文化教育委员会学术名词工作委员会曾根据我国情况，主要依据 IUPAC 1947 年规则，公布了我国的“化学物质命名原则”，常称为系统命名法，其最后的修订本是 1953 年出版的。最近期的国际命名原则是 1969 年制订的，称为“IUPAC 1969 有机命名原则”，后来还公布了立体化学等试行规则。我国目前的命名，一般都是根据系统命名法，以最新的 IUPAC 命名原则为准绳而进行命名的。下面依据 IUPAC 1969 命名原则，讨论有机物的系统命名法。现以最简单的烷烃为例加以介绍。烷烃命名的基本原则也适用于其他化合物。

根据系统命名法，直链烷烃以“某烷”表示。十个碳以下的烷烃，依次根据碳原子的数目以所谓“天干”，即甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸表示；十个碳以上，则直接以数字称呼，如十一烷、十二烷、二十烷等等。

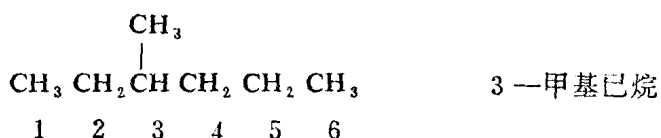
具支链的复杂烷烃，看成是直链烷烃的衍生物来命名。下列三原则是烷烃命名法的基本原则，并在其它化合物的命名上有普遍意义。

① 首先选取最长链作主链，根据主链碳原子数目而称为某烷，而支链则作为该烷烃的取代基，例如：

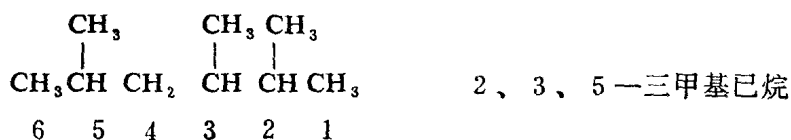


甲基己烷（不是乙基戊烷或丙基丁烷）

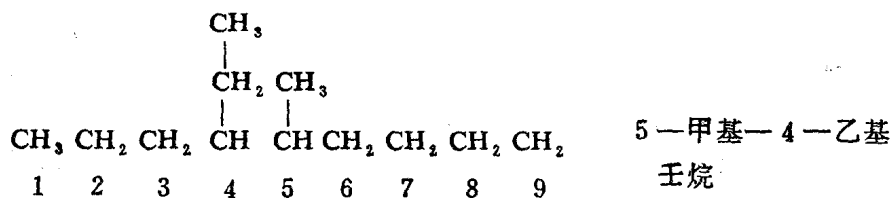
② 于是从离支链最近的主链一端开始，使支链的阿拉伯数字编号保持最小而命名。相同的取代基则用二、三、四等汉字表示相同取代基的数目。这样上述甲基己烷的全名为：



又如

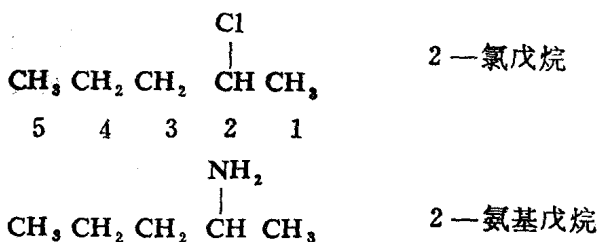


③ 当长链上存在着两个或多个结构不同的取代基时，早期的国际命名规定可以使用两种方式，其一是按字母顺序排列取代基的顺序，另一种是按取代基的复杂性，从简单到复杂排列。由于我国文字的特点，我国的命名法规定使用第二种原则即：取代基的排列是从最简单开始，依取代基本身的复杂性而排列（碳原子越少越“简单”，碳原子数相同，则支链越少越简单等等），例如：



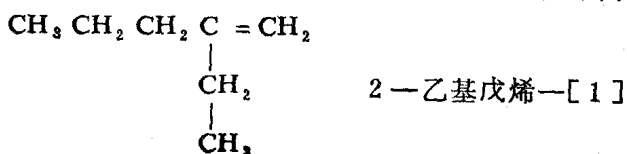
然而“1969 IUPAC 规则”已宣布废除第二种原则。在我国的命名原则长期没有修订的情况下，显然倘若有人用国际原则，按英文字母顺序，或者按我国的拼音文字排列取代基的顺序，也应该认为是正确的。

(二) 其它脂肪族化合物的命名：其它化合物的命名，以上三原则都是适用的，如卤素，氨基等都可看成取代基：



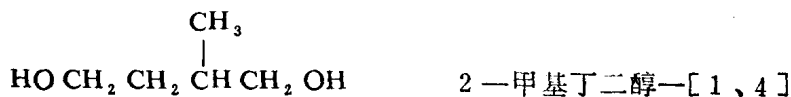
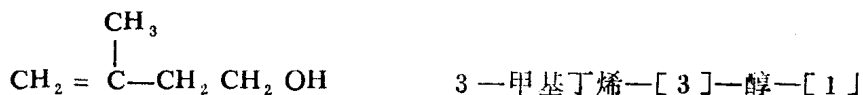
此外还有以下几条规定：

① 分子中含有重键（双键或叁键）时，则主链应选取包含重键的，编号也应从离重键最近的一端开始，基本结构位置的编号在最后的方括号内标明*：

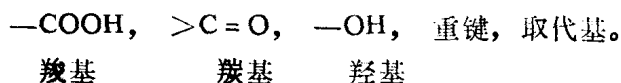


* 按国际命名是不加括号的，基本结构的编号也可写在名称的前面，如 2-乙基戊烯-[1]，可称为 2-乙基-1-戊烯，倘若中文这样命名，也应认为是正确的。

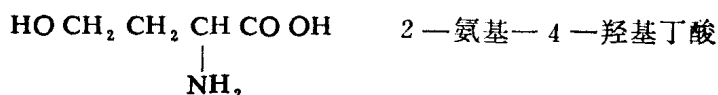
② 分子中有官能团时则主链及编号皆应优先服从官能团：



③ 分子中有多种官能团存在，则服从更主要的官能团，在命名法中，官能团及基本结构的服从次序如下：



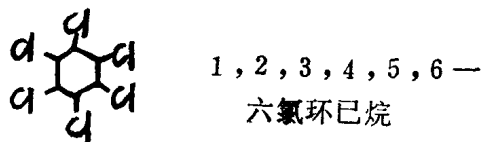
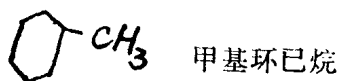
例如：



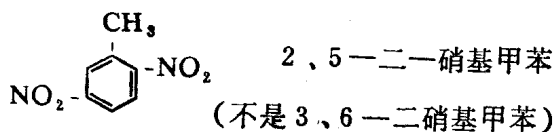
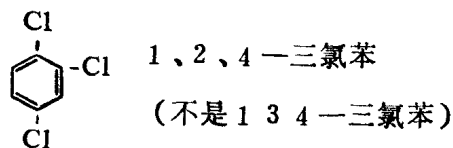
由于羧基总是处于碳链末端，因此编号可以省去。当编号没有其他可能，而不致发生误会时，也可省去编号。如：



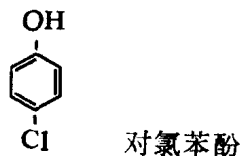
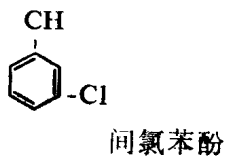
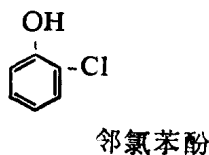
此外脂环族的命名，则在某烷前面加环字，如：



(三) 芳香族的命名：苯环上的取代基也用阿拉伯数字编号，标号总数以保持最小为原则。



苯环上只有两个取代基时，可用邻、间、对表示其相互位置。如：



其他芳香环上有取代基时也可类似地编号命名，但其编号皆有一定次序，如下：