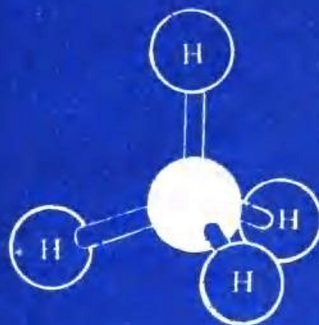


★ 职工高等工业专科学校教材

有机化学

★ 陈桂春(主编) 李淑卿 张明枢 高奇志 编



高等教育出版社

职工高等工业专科学校教材

有机化学

陈桂春(主编) 李淑卿 张明枢 高奇志 编

高等教育出版社

本书是根据1983年教育部审订的职工高等工业专科学校《有机化学教学大纲(草案)》(124学时,讲课约85学时)编写的。本书扼要介绍有机化学基础理论,重点介绍各类化合物的结构、性质、制备和用途,强调从有机化合物的结构特征认识官能团反应。全书共分十六章,各章之后附有习题,供学生练习参考。

本书用作职工高等工业专科学校化工类专业的教材,也可供各类成人教育有关专业参考。

职工高等工业专科学校教材

有机化学

陈桂春(主编) 李淑卿 张明枢 高奇志 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

水利电力出版社印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 24.25 字数 553 000

1987年5月第1版 1987年5月第1次印刷

印数 00 001—05220

书号 13010·01392 定价 3.45 元

前 言

本书是根据 1983 年教育部审订的职工高等工业专科学校《有机化学教学大纲(草案)》编写的,采用按官能团体系,脂肪族和芳香族混编的系统。为体现大专层次和职工高等教育的特点,本书精选出有机化学的基础理论和基本知识,重点放在官能团反应上,主要介绍各类化合物的结构、性质、制备和用途。电子效应、空间效应和反应历程分散在各章节适当讨论,并简要介绍了共振论。

对于大纲中最后有星号的四章,本书保留了油脂和表面活性剂,氨基酸、蛋白质和核酸,碳水化合物三章,供有关专业选用,讲授时数不在 85 学时之内。超出大纲要求的少数内容和共振论简介以小字体排印(或打星号),各校可斟酌选用。

本书可作为职工大学、职工业余大学化工类各专业的有机化学教材,也可作为各类型成人教育相应专业的教材,亦可供有关工程技术人员或技术工人自学参考。

参加本书编写的有上海医药局职工大学陈桂春(主编)、辽阳石油化工专科学校李淑卿、上海石油化工专科学校张明枢和北京化工局职工大学高奇志。在本书编写过程中,始终得到恽魁宏、徐寿昌两位教授的支持和悉心指导,初稿承恽魁宏、徐寿昌、陈荣圻同志审阅,职工高等工业专科学校《有机化学》教材审查组作了复审。参加审稿的单位有天津大学、华东化工学院、上海第一纺织印染职工大学、重庆市化工局职工大学、衢州化学工业公司职工大学、江西省纺织职工大学、北京市化工局职工大学、无锡江南大学和上海毛麻工业公司职工大学等。编者谨向审阅、复审的全体同志致以最衷心的感谢。

限于编者的水平,书中难免有错误和不妥之处,敬希各校有关教师和读者予以批评指正。

编者

1986.5

目 录

第一章 绪论 1	二、烯烃的结构31
一、有机化合物及有机化学..... 1	(一) 乙烯的结构.....31
二、有机化合物的特性..... 1	(二) 其它烯烃的结构.....33
三、有机化合物中的共价键..... 2	三、顺反异构33
(一) 共价键的现代观..... 2	四、烯烃的物理性质36
(二) 共价键的性质..... 3	五、烯烃的化学性质36
四、有机化合物的分类..... 6	(一) $C=C$ 双键的加成反应.....37
(一) 按碳的骨架分类..... 6	(二) $C=C$ 双键的氧化反应.....44
(二) 按官能团分类..... 7	(三) 聚合反应.....46
五、有机化学在国民经济中的地位和作用..... 8	(四) α -氢原子的反应.....47
习题..... 8	六、烯烃的来源和制法48
第二章 烷烃10	(一) 烷烃脱氢.....48
一、烷烃的通式、同系列和构造异构.....10	(二) 醇脱水.....48
(一) 烷烃的同系列.....10	七、重要的烯烃——乙烯、丙烯和异丁烯的利用49
(二) 烷烃的同分异构现象.....10	习题.....50
二、烷烃的命名法.....12	第四章 炔烃、二烯烃53
(一) 碳原子和氢原子的类型, 烷基的概念.....12	第一节 炔烃53
(二) 烷烃的命名.....12	一、炔烃的同分异构和命名.....53
三、烷烃的结构.....14	二、炔烃的结构.....54
(一) 甲烷的结构——碳原子的 sp^3 杂化轨道和 σ 键.....14	三、炔烃的物理性质.....55
(二) 其它烷烃的结构.....16	四、炔烃的化学性质.....56
四、烷烃的物理性质.....17	(一) 加成反应.....56
五、烷烃的化学性质.....19	(二) 聚合反应.....59
(一) 氧化反应.....19	(三) 氧化反应.....59
(二) 卤代反应.....19	(四) 叁键上氢原子的反应.....60
(三) 氯代反应历程——自由基(或游离基)反应.....21	五、乙炔的工业制法和用途61
(四) 异构化反应.....23	第二节 二烯烃62
(五) 裂化反应.....23	一、二烯烃的分类和命名.....62
六、烷烃的构象.....24	二、共轭二烯烃的结构.....63
(一) 乙烷的构象.....24	三、共轭效应及其类型.....64
(二) 正丁烷的构象.....25	(一) 共轭效应.....64
七、烷烃的天然来源.....27	(二) 共轭效应的类型.....65
习题.....28	(三) 供电子共轭效应及吸电子共轭效应.....67
第三章 烯烃30	四、共轭二烯烃的物理性质68
一、烯烃的同分异构和命名.....30	五、共轭二烯烃的化学性质68
	(一) 加成反应.....68

(二) 双烯合成	69
(三) 聚合反应	70
六、重要的共轭二烯烃	71
(一) 1,3-丁二烯	71
(二) 异戊二烯	71
七、天然橡胶和合成橡胶	72
习题	73
第五章 脂环烃	75
一、脂环烃的分类和命名	75
二、脂环烃的性质	77
(一) 环烷烃的反应	77
(二) 环烯烃和环二烯烃的反应	79
三、环烷烃的结构和稳定性	79
四、脂环烃的立体异构	82
(一) 环己烷的构象	82
(二) 环烷烃的顺反异构	84
(三) 一元取代环己烷的构象	85
*(四) 十氢化萘的构象	86
习题	86
第六章 芳烃	89
第一节 单环芳烃	90
一、苯的结构	90
(一) 凯库勒结构式	90
(二) 苯分子结构的近代概念	91
二、单环芳烃的同分异构及命名	94
三、单环芳烃的来源和制法	95
(一) 从煤焦油中提取	95
(二) 石油的芳构化	96
四、单环芳烃的物理性质	97
五、单环芳烃的化学性质	97
(一) 取代反应	97
(二) 苯环上的亲电取代反应历程	100
(三) 加成反应	103
(四) 氧化反应	103
六、苯环上亲电取代反应的定位规律	104
(一) 定位规律	104
(二) 苯环上取代定位规律的理论解释	105
(三) 苯的二元取代物的定位规律	107
七、重要的芳烃	108
(一) 苯	108
(二) 甲苯	108

(三) 二甲苯	108
(四) 苯乙烯	109
八、离子交换树脂	109
第二节 稠环芳烃	110
一、萘	110
(一) 萘的结构、同分异构及命名	111
(二) 萘的性质	112
二、蒽	115
三、菲	115
*四、其它稠环芳烃	116
第三节 多环芳烃	116
一、联苯	116
二、多苯代脂烃	117
习题	117
第七章 卤代烃	120
第一节 卤代烷烃(卤烷)	120
一、卤烷的命名	120
二、卤烷的制法	121
(一) 烷烃直接卤代	121
(二) 烯烃加卤化氢	121
(三) 由醇制备	121
(四) 碘烷的制备	122
三、卤烷的物理性质	122
四、卤烷的化学性质	123
(一) 取代反应	123
(二) 亲核取代反应历程	124
(三) 消除反应	128
(四) 与金属反应	129
第二节 卤代烯烃、卤代芳烃和多卤代烃	131
一、卤代烯烃	131
(一) 卤代烯烃的分类和命名	131
(二) 卤代烯烃的化学性质	131
二、卤代芳烃	133
三、常见的多卤代烃	134
(一) 三氯甲烷	134
(二) 四氯化碳	134
(三) 二氟二氯甲烷	135
(四) 四氯乙烯	135
习题	135
第八章 醇、醚、酚	138
第一节 醇	138

一、醇的分类和命名	138
二、醇的制法	139
(一) 烯烃水合法	139
(二) 卤代烃水解法	140
(三) 从格利亚试剂制备	140
(四) 从醛、酮、羧酸、酯还原	141
三、醇的物理性质	141
四、醇的化学性质	143
(一) 与活泼金属反应	144
(二) 锌盐的生成	144
(三) 与氢卤酸的反应	145
(四) 脱水反应	146
(五) 与无机酸反应	147
(六) 氧化与脱氢	148
五、重要的醇	149
(一) 甲醇	149
(二) 乙醇	150
(三) 乙二醇	150
(四) 丙三醇	150
(五) 苯甲醇	151
六、硫醇的制法和性质	151
(一) 硫醇的制法	152
(二) 硫醇的性质	152
第二节 醚	153
一、醚的构造、分类和命名	153
二、醚的制法	154
(一) 醇脱水	154
(二) 威廉森合成法	154
三、醚的物理性质	155
四、醚的化学性质	155
(一) 锌盐的生成	155
(二) 醚键的断裂	156
(三) 过氧化物生成	157
五、环氧乙烷	157
*六、冠醚	159
七、硫醚	160
第三节 酚	161
一、酚的构造、分类和命名	161
二、酚的来源及制法	162
(一) 从异丙苯制备	162
(二) 从芳卤制备	162
(三) 苯磺酸钠碱熔	163

三、酚的物理性质	163
四、酚的化学性质	164
(一) 酚羟基的反应	164
(二) 芳环上的亲电取代反应	166
(三) 酚的氧化和加氢反应	168
(四) 与三氯化铁的显色反应	169
五、重要的酚	169
(一) 苯酚	169
(二) 甲苯酚	169
(三) 对苯二酚	169
(四) 萘酚	170
(五) 硫酚	170
习题	171
第九章 醛、酮、醌	173
第一节 醛、酮	174
一、醛、酮的命名	174
二、醛、酮的制法	175
(一) 氧化法	175
(二) 傅列德尔-克拉夫茨酰基化反应	177
三、醛、酮的物理性质	178
四、醛、酮的化学性质	179
(一) 羰基上的加成反应	181
(二) α -氢原子的反应	186
(三) 醛、酮的还原和加氢	190
(四) 醛、酮的氧化和鉴别	192
五、重要的醛、酮	193
(一) 甲醛	193
(二) 乙醛	194
(三) 三氯乙醛	194
(四) 苯甲醛	194
(五) 丙酮	194
(六) 环己酮	195
(七) 苯乙酮	195
(八) 丙烯醛	195
(九) 乙烯酮	196
第二节 醌	197
一、苯醌	197
*二、萘醌	198
*三、蒽醌	199
习题	200
第十章 羧酸及其衍生物	204
第一节 羧酸	204

一、羧酸的结构、分类和命名	204
二、羧酸的一般制法	205
(一) 氧化法	205
(二) 腈的水解	205
(三) 从格利亚试剂合成	206
三、羧酸的物理性质	207
四、羧酸的化学性质	208
(一) 酸性和成盐——羧基上 O—H 键断裂的反应	209
(二) 羧酸衍生物的生成——羧基上 —OH 的取代反应	211
(三) 羧基中羰基上的还原反应	212
(四) 脱羧反应	212
(五) 烃基上的反应	213
五、几种重要羧酸的来源和用途	214
(一) 甲酸	214
(二) 乙酸	215
(三) 乙二酸	215
(四) 己二酸	215
(五) 苯甲酸	216
(六) 苯二甲酸	216
第二节 羧酸衍生物	217
一、羧酸衍生物的结构和命名	217
二、羧酸衍生物的物理性质	218
三、羧酸衍生物的化学性质	220
(一) 羧酸衍生物的水解	220
(二) 羧酸衍生物的醇解	221
(三) 羧酸衍生物的氨解	221
(四) 羧酸衍生物与格利亚试剂的反应	222
(五) 羧酸衍生物的还原反应	223
(六) 酰胺的个别反应	224
(七) 酯化反应和酯的水解反应	225
四、丙二酸二乙酯和乙酰乙酸乙酯及其在合成上的应用	226
(一) 丙二酸二乙酯及其在合成上的应用	226
(二) 乙酰乙酸乙酯及其在合成上的应用	227
五、羧酸衍生物的制法	230
六、重要的羧酸衍生物举例	232
(一) 酸酐类	232
(二) 酯类	233
(三) 酰胺类	233

第三节 碳酸衍生物	234
一、碳酰氯	234
二、碳酰胺	235
*三、硫脲	236
*四、胍	237
习题	237
第十一章 有机含氮化合物	242
第一节 硝基化合物	242
一、硝基化合物的结构、分类和命名	242
二、硝基化合物的制法	243
三、硝基化合物的物理性质	244
四、硝基化合物的化学性质	245
(一) 硝基化合物的还原	245
(二) 硝基对苯环邻、对位上取代基的影响	246
(三) 脂肪族硝基化合物的互变异构现象	248
第二节 胺	248
一、胺的分类和命名	250
二、胺的物理性质	251
三、胺的化学性质	252
(一) 碱性与成盐	253
(二) 与亚硝酸的反应	253
(三) 与酰化剂反应	255
(四) 芳胺的特殊反应	256
(五) 异腈反应	258
四、胺的制法	258
(一) 氨或胺的烷基化	258
(二) 不饱和氮化合物还原	259
(三) 伯胺的个别制法	259
五、季铵盐和季铵碱	260
第三节 重氮化合物和偶氮化合物	261
一、重氮化反应和重氮盐的结构	261
二、重氮盐的性质及其在合成上的应用	263
(一) 取代反应	263
(二) 保留氮的反应	265
*三、重氮甲烷的制备和应用	267
*四、碳烯、氮烯	268
第四节 腈和异腈	269
一、腈的结构和命名	269
二、腈的制法和性质	269
三、丙烯腈	271

四、异腈的结构和性质	272	(一) 吡啶	313
习题	273	*(二) 嘧啶	317
第十二章 羧酸、对映异构	277	四、稠杂环化合物——吡啶、喹啉、异喹啉、嘌呤的结构和性质	318
第一节 羧酸	277	(一) 吡啶	318
一、羧酸的分类和命名	277	(二) 喹啉和异喹啉	319
二、羧酸的物理性质	278	(三) 嘌呤及其衍生物	321
三、羧酸的化学性质	278	习题	322
(一) 酸性	278	*第十四章 碳水化合物	325
(二) 脱水反应	278	第一节 单糖	325
(三) α -羧酸的分解反应	279	一、单糖的开链结构	326
四、重要的羧酸	279	二、单糖的构型(D/L 标记法)	327
(一) 乳酸	279	三、单糖的环状结构	327
(二) 酒石酸	280	四、吡喃糖的稳定构象	331
(三) 水杨酸	280	五、单糖的化学性质	332
第二节 对映异构	281	(一) 氧化反应	332
一、手性和对映体	281	(二) 还原反应	333
(一) 手性	281	(三) 成脎反应	334
(二) 对称因素	283	(四) 生成醚和酯	336
二、偏振光、比旋光度、物质的旋光性	284	第二节 二糖	336
(一) 偏振光	284	一、蔗糖	337
(二) 比旋光度	285	二、麦芽糖	338
三、含有一个手性碳原子开链化合物的对映异构现象	286	三、纤维二糖	338
四、费歇尔投影式	288	第三节 多糖	339
(一) D/L 标记法	288	一、淀粉	339
(二) R/S 标记法	289	二、纤维素	341
五、含有两个手性碳原子开链化合物的对映异构现象	291	(一) 硝酸纤维素酯	342
*六、外消旋体的拆分	294	(二) 醋酸纤维素酯	342
七、外消旋化和构型转化	295	(三) 纤维素黄原酸酯	342
*八、环状化合物的对映异构现象	296	习题	343
*九、不含手性碳原子化合物的对映异构现象	297	*第十五章 氨基酸、蛋白质、核酸	346
习题	300	第一节 氨基酸	346
第十三章 杂环化合物	303	一、氨基酸的分类和命名	346
一、杂环化合物的分类和命名	303	二、氨基酸的性质	347
二、五元杂环化合物的结构和性质	307	(一) 两性及等电点	347
(一) 吡咯、呋喃、噻吩的结构	307	(二) 氨基酸受热反应	348
(二) 吡咯、呋喃、噻吩的性质	308	(三) 茚三酮反应	349
(三) 糠醛	311	(四) 失羧和失氮作用	350
*(四) 吡啶、咪唑、噻唑的结构和性质	312	(五) 缩合反应——多肽的产生	350
三、六元杂环化合物的结构和性质	313	第二节 蛋白质	351
		一、蛋白质的组成、分类及功能	351

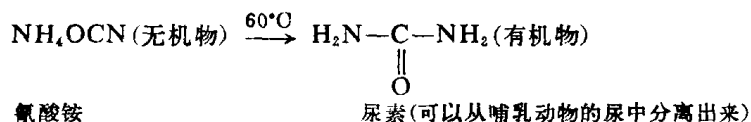
二、蛋白质的性质.....	352	(一) 水解.....	366
(一) 蛋白质的变性及盐析作用.....	352	(二) 加成.....	367
(二) 蛋白质的颜色反应.....	352	(三) 干性.....	368
(三) 蛋白质的水解反应.....	353	(四) 酸败.....	368
(四) 蛋白质的两性及其等电点.....	353	三、蜡.....	368
三、蛋白质的结构.....	354	第二节 表面活性剂	368
第三节 核酸	357	一、表面活性剂概念.....	368
一、核酸的组成.....	357	二、表面活性剂的分类、性质及用途.....	369
二、核酸的结构.....	359	(一) 阴离子型表面活性剂.....	369
三、核酸的生理功能与工业用途.....	362	(二) 阳离子型表面活性剂.....	370
习题.....	363	(三) 两性离子型表面活性剂.....	370
*第十六章 油脂及表面活性剂	365	(四) 非离子型表面活性剂.....	371
第一节 油脂	365	三、表面活性剂的去污作用.....	373
一、油脂的概念及组成.....	365	习题.....	374
二、油脂的性质.....	366		

第一章 绪 论

一、有机化合物及有机化学

历史上,有机化合物曾被看作是来源于生物体,且只有在一种神秘的“生命力”支配下才能产生的,它和来源于矿物的无机化合物是截然不同的一类化合物。

1828年,魏勒(F. Wöhler)在实验室内蒸发无机物氰酸铵溶液,得到了有机物尿素。这是人们第一次从一种无机矿物质中合成出一种从有生命的物质中分离出来的有机物质。



随着生产实践和科学研究的不断发展,许多化学家应用简单的无机物质为原料,成功地合成了许多有机物质,而且还发现了有机化合物主要含有碳和氢两种元素,此外,有的也含有氧、氮、硫、磷和卤素等元素中的少数元素。在有机化合物和无机化合物之间并没有一个明显的界限。从结构上来看,有机化合物就是含有以碳和氢为主要元素的化合物,有机化学就是研究碳氢化合物(烃)及其衍生物的化学。

二、有机化合物的特性

在有机化合物和无机化合物之间并没有一个不可逾越的界限。一般说来,有机化合物具有以下特点:

1. 容易燃烧 有机化合物一般都容易燃烧,这与其中含有碳和氢有关。例如酒精、汽油、乙炔、食用植物油等都容易燃烧,而无机化合物一般不易燃烧。

2. 熔点低 有机化合物在室温下常为气体、液体或低熔点的固体。有机化合物分子中的晶体排列是靠范德华力(van der Waals force)来维持的。而无机化合物分子中的化学键多数为离子键,它的晶体排列是靠离子间的静电吸引来维持的。由于无机化合物的晶格能较大,需要较大的能量才能破坏晶格,所以熔点很高。而有机化合物晶体,其分子间的作用力较弱,所以熔点低。即使熔点比较高的有机化合物也很少超过400°C。

3. 难溶于水 有机化合物分子中的化学键多数为共价键,一般极性较弱,或者完全没有极性。因此,难溶于极性很强的水中,而易溶于非极性和极性较弱的有机溶剂中。所以我们溶解有机化合物时,常用有机溶剂。

4. 反应速度比较慢 许多无机反应为离子反应,例如酸碱中和反应、氯离子和银离子生成氯化银沉淀反应均可在瞬时完成。而有机化合物的反应,多数是分子之间的反应,反应速度决定

于分子间不规则的碰撞，比较慢。许多有机反应需要几小时、几十小时甚至更长的时间才能完成。因此常采用加热、加压、搅拌、加催化剂等手段，以加速有机反应。但有的有机反应速度很快，可以爆炸方式进行。

5. 副反应多 在有机反应进行时，常伴随着一些副反应。当发生化学反应时，并不限定在分子某一特定部位，因此反应后常产生极难分离的复杂混合物，使主要的反应产物大大降低。我们必须选择最有利的反应条件以减少副反应，借以提高主要产物的收率。

6. 同分异构现象 有机化合物种类繁多，现已知道的有机化合物数目已在七百万种以上，这是由于有机化合物中存在同分异构现象，即同一个分子式，由于分子中各原子间连接方式不同，或由于分子中各原子在空间的排列不同可得到不同的化合物。例如，乙醇和甲醚它们的分子式都是 C_2H_6O ，由于原子间连接方式不同，它们互为同分异构体。

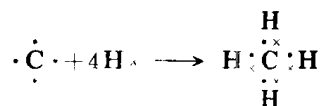


以上所说的有机化合物特性只是一般情况，其中“例外”是不少的。例如四氯化碳不但不燃烧，反而能够灭火；酒精可以任何比例与水互溶。

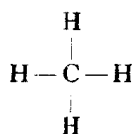
三、有机化合物中的共价键

(一) 共价键的现代观

一个碳原子和四个氢原子结合成甲烷分子时，碳原子和氢原子通过共用电子对互相结合在一起，化学键叫做共价键。



由共用电子对形成的共价键，通常用一短划表示，因此甲烷分子可表示如下：



共价键是有机化合物中典型的重要的键，对共价键本质的解释最常用的是价键理论和分子轨道理论。按照量子化学中价键理论的观点，两个原子的两个未成对且自旋相反的电子，在两个原子相互接近到一定距离时，不但受到自身原子核的吸引，同时也受到另外一个原子的原子核的吸引，从而使电子的运动状态不再局限于原来原子核的周围，而扩大到两个原子核的周围，两原子核间的电子云密度增大，平衡了两原子核间的排斥，致使体系能量下降而趋于稳定，这两个电子运动状态的改变结果可看作是两原子轨道的交盖（或重叠），或者说是电子云的交盖（或重叠），这就是共价键的形成。一个未成对的电子既经配对成键，就不能再与其它未成对电子配对，故共价键具有饱和性。此外，共价键又具有方向性，如 p 电子原子轨道在空间具有一定的取向，以

H 和 Cl 为例,如图 1-1 所示:

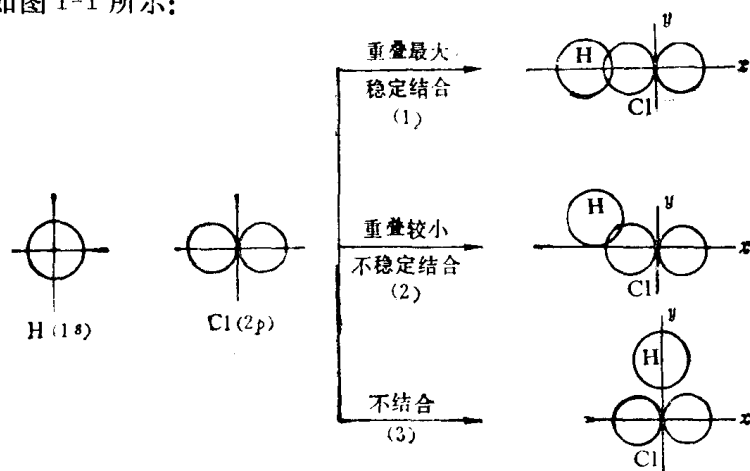


图 1-1 s 和 p 电子原子轨道的三种重叠情况

由上图可以看出,只有 $H(1s)$ 原子轨道与 $Cl(2p_x)$ 原子轨道在 x 轴方向结合,重叠最大,才可以形成稳定的分子。

分子轨道理论认为,当原子组成分子时,形成共价键的电子即运动于整个分子区域,描述分子中电子的运动状态叫做分子轨道,可用波函数 ψ_{MO} 表示。分子轨道法中目前最广泛应用的是原子轨道线性组合法。按照原子轨道线性组合法,原子轨道的数目与形成的分子轨道数目是相等的,例如两个原子轨道组成两个分子轨道,其中一个分子轨道是由符号相同(即波相相同)的两个原子轨道的波函数相加而成,这种分子轨道的能量比原来两个原子轨道的能量要低,叫做成键轨道;另一个分子轨道则由符号不同(即波相不同)的两个原子轨道的波函数相减而成,这种分子轨道的能量比原来的两个原子轨道的能量要高,叫做反键轨道。

$$\psi_1 + \psi_2 = \psi_{MO}$$

$$\psi_1 - \psi_2 = \psi_{MO}^*$$

每一个分子轨道有一定的能级。分子轨道同原子轨道一样,在容纳电子时,也遵守能量最低原理、泡利(Pauli)不相容原理和洪特(Hund)规则。例如,当两个氢原子形成氢分子时,两个自旋相反($\uparrow\downarrow$)的电子进入能量低的成键轨道,体系能量降低,即形成了共价键。

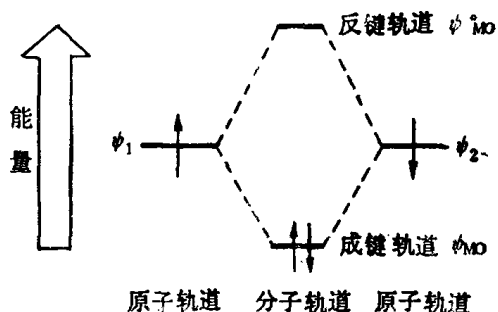


图 1-2 氢原子形成氢分子的轨道能量图

(二) 共价键的性质

共价键的重要性质表现于键长、键角、键能、键的极性和极化性等物理量,叫做键参数。分述

如下:

1. 键长 形成共价键的两个原子的原子核之间的距离,叫做键长。不同的共价键有不同的键长。表 1-1 列出一些常见共价键键长的数据。但应注意,同一类型的共价键的键长在不同化合物中也可能略有不同。例如乙烷($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$)中的 $\text{C}-\text{C}$ 键的键长为 0.153nm , 丙烯($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$)中的 $\text{C}-\text{C}$ 键的键长为 0.151nm 。这是因为由共价键所连接的两个原子在分子中不是孤立的,而是受到整个分子的相互影响。

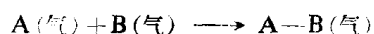
表 1-1 常见共价键的键长和键能

键 型	键长/nm	键能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	键 型	键长/nm	键能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{C}-\text{C}$	0.151	317.3	$\text{C}-\text{Br}$	0.191	284.5
$\text{C}-\text{H}$	0.110	415.3	$\text{C}-\text{I}$	0.213	217.6
$\text{C}-\text{N}$	0.147	305.4	$\text{N}-\text{H}$	0.103	389.1
$\text{C}-\text{O}$	0.143	359.8	$\text{O}-\text{H}$	0.097	464.4
$\text{C}=\text{F}$	0.142	485.3	$\text{C}=\text{C}$	0.134	610.0
$\text{C}-\text{Cl}$	0.178	338.9	$\text{C}\equiv\text{C}$	0.120	836.8

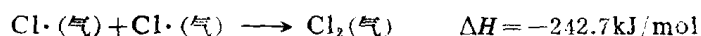
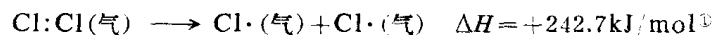
物中也可能略有不同。例如乙烷($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$)中的 $\text{C}-\text{C}$ 键的键长为 0.153nm , 丙烯($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$)中的 $\text{C}-\text{C}$ 键的键长为 0.151nm 。这是因为由共价键所连接的两个原子在分子中不是孤立的,而是受到整个分子的相互影响。

2. 键角 两价以上的原子在与其它原子所形成的两个共价键之间的夹角,叫做键角。例如水分子中两个 $\text{O}-\text{H}$ 共价键之间的键角为 104.5° , 甲烷分子中四个 $\text{C}-\text{H}$ 共价键之间的键角均为 109.5° 。

3. 键能 当 A 和 B 两个原子(气态)结合成 AB 分子(气态)时所放出的能量,叫做键能。



一摩尔双原子分子(气态)离解为原子(气态)时所吸收的能量,也叫做键能,或叫做键离解能。也就是说,共价键断裂时必须吸热, ΔH 为正;形成共价键时则放热, ΔH 为负。例如:



显然,双原子分子的键离解能就是键能。但对于多原子分子来说,键离解能则与键能不同,即使是一个分子中同一类型的共价键,这些键的离解能也不相同。例如甲烷分子中,第一个 $\text{C}-\text{H}$ 键的离解能为 435.1kJ/mol , 而第二、第三及第四个 $\text{C}-\text{H}$ 键的离解能依次为 443.5 , 413.5 , 338.9kJ/mol 。



① 热量的 SI 单位为 J (焦), $1\text{J} = \frac{1}{4.184}\text{cal}$, $1\text{kJ} = \frac{1}{4.184}\text{kcal}$ 。

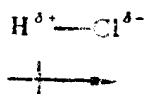
而键能则指多原子分子中几个同类型键离解能的平均值, 也叫做平均键能。 CH_4 分子有四个 $\text{C}-\text{H}$ 键, 所以 $\text{C}-\text{H}$ 键的键能 $= (435.1 + 413.5 + 443.5 + 338.9) / 4 = 415.3 \text{ kJ/mol}$ 。表 1-1 列出一些常见共价键键能的数据。

4. 键的极性和极化性 当成键的两个原子相同时, 电子云对称地分布在两原子核之间, 这样的共价键没有极性, 叫做非极性共价键, 如 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键、 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ 中的 $\text{C}-\text{C}$ 键等。当成键的原子不相同, 电子云在成键原子之间并不对称分布, 在电负性较强的原子一端电子云密度较大, 带部分负电荷, 一般用 δ^- 表示; 在电负性较弱的原子一端电子云密度较小, 带部分正电荷, 一般用 δ^+ 表示。这样的键具有极性, 叫做极性共价键。例如:

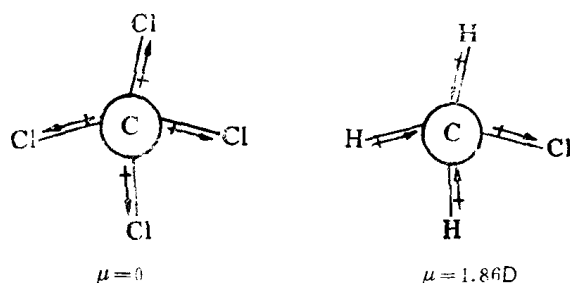


共价键极性产生的原因是由于成键原子电负性不同, 而使正负电荷中心不重合。共价键极性的的大小是以偶极矩来量度的。偶极矩(μ)的大小用电荷(e)与正负电荷中心之间的距离(d)的乘积($\mu = e \times d$)来表示。单位为 D ①〔德拜(Debye)〕。

偶极矩 μ 值的大小表示一个键或一个分子的极性。偶极矩有方向性, 一般用箭头指向共价键的负端。例如:



多原子分子的极性是由各个共价键的偶极矩的向量和所决定的。例如四氯化碳分子, 虽然 $\text{C}-\text{Cl}$ 键的偶极矩 $\mu = 2.3\text{D}$, 但由于四个 $\text{C}-\text{Cl}$ 键在碳原子周围是对称分布的, 其偶极矩的向量和为零, 因此, 四氯化碳是非极性分子。而一氯甲烷的偶极矩为 1.86D , 是极性分子。



由于极性分子带有正负电荷, 因此, 如果把极性分子放在电场里, 由于电场的影响, 分子中正负电荷中心将发生改变, 相连两原子间键的极性也会发生改变, 这种在外界电场的影响下发生键的极性改变的现象, 叫做键的极化性。键的极性和极化性不同。键的极性是键本身所固有的特性, 由成键两个原子的电负性决定的, 是永久的性质; 而键的极化性是受外界电场影响而产生出来的极性, 是暂时的现象, 外界电场消失, 键的极化性也消失。

显然, 键的极化性是由外界电场影响而使正负电荷中心发生移动而产生的。那么, 当原子核对外层电子云吸引能力愈强时, 在外界电场影响下, 键的极化愈困难。反之, 则键的极化愈容易。极化能力的大小常用极化度(即可极化性)表示。极性愈大的键(分子), 其极化性不一定大, 有

① 偶极矩的SI单位为“ $\text{C} \cdot \text{m}$ ”, $1\text{D} = 10^{-18} \text{esu} \cdot \text{cm}$ (静电单位·厘米) $= 3.33564 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ (库·米)。

时往往相反。因为在同一族中,原子半径愈大,最外层电子受原子核的束缚力愈小,可极化性就愈大。例如碳卤键(C—X)的极性大小次序为:



其极化度(可极化性)大小次序为:

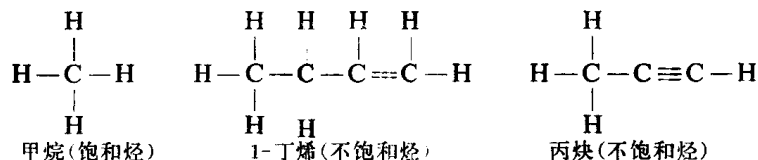


四、有机化合物的分类

一般采用两种分类方法,一种是按碳的骨架分类,一种是按官能团分类。

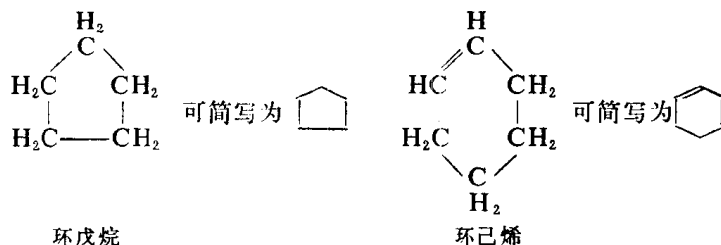
(一) 按碳的骨架分类

1. 开链化合物(脂肪族化合物) 分子中碳原子间相互结合而成碳链,两端张开不成环状。开链化合物又可以分为饱和化合物与含不饱和键(双键或叁键)的不饱和化合物。例如:

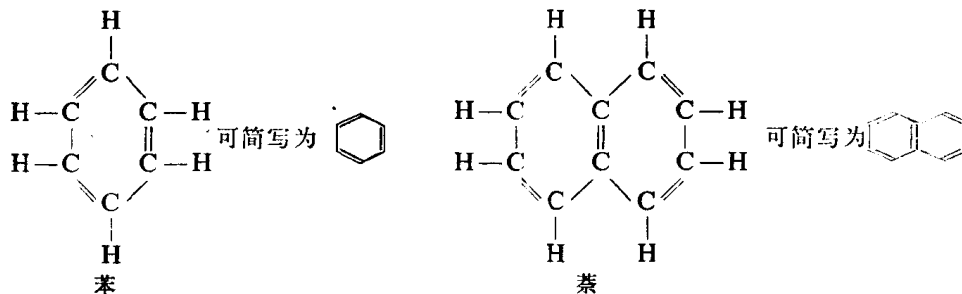


2. 碳环族化合物 分子中具有由碳原子连接而成的环状结构。此类化合物又可以分为两类:

(1) 脂环族化合物 碳原子连接成环状的碳架,其性质和脂肪族化合物相似。脂环族化合物也有饱和与不饱和之分。例如:

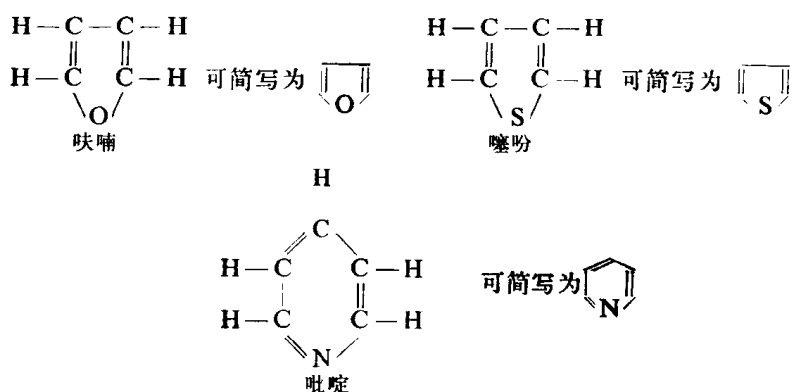


(2) 芳香族化合物 碳原子也连接成环状的碳架,但一般都包含着苯环结构,它与脂环族化合物不同,其环具有特殊稳定的性质。



由于这类化合物最初是由具有芳香味的有机化合物和芳香树脂中发现的,故而得名。

3. 杂环化合物 这类化合物中组成环状结构的原子,除碳原子外,还含有其它原子如氧、硫、氮等。例如:



(二) 按官能团分类

官能团是指分子中比较活泼而容易发生反应的原子或原子团，它是决定化合物主要性质的基团。含有相同官能团的化合物具有相似的性质，把它们归类进行研究比较方便。常见的重要官能团如表 1-2 所示。

表 1-2 有机化合物类别和官能团

化合物的类别	官 能 团	名 称
烯 烃	$\text{>C}=\text{C}<$	碳碳双键
炔 烃	$\text{—C}\equiv\text{C—}$	碳碳叁键
卤 代 烃	—X (F, Cl, Br, I)	卤 素
醇 及 酚	—OH	羟 基
醚	$(\text{C})\text{—O—}(\text{C})$	醚 键
醛	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{—C=O} \end{array}$	醛 基
酮	$\begin{array}{c} (\text{C})\text{—C—}(\text{C}) \\ \\ \text{O} \end{array}$	酮 基
羧 酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—C—OH} \end{array}$	羧 基
酯	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—C—OR} \end{array}$	酯 基
胺	$\text{—NH}_2 \left(\text{—N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array} , \text{—N} \begin{array}{l} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array} \right)$	氨 基
腈	$\text{—C}\equiv\text{N}$	氰 基
硝基化合物	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{—N} \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	硝 基
磺酸化合物	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{—S} \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$	磺酸基
硫醇或硫酚	—SH	硫 基