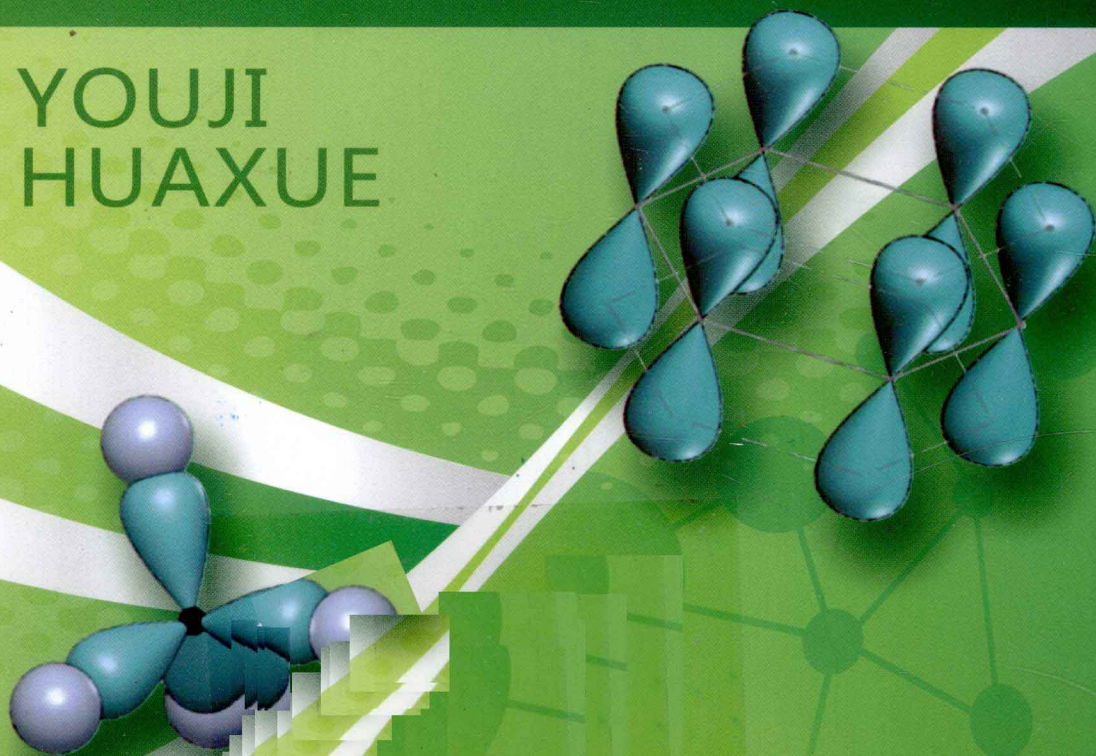


- ★ 高等学校教材
- ★ 国家级网络教育精品课程配套教材

有机化学

姜翠玉 夏道宏 主编

YOUJI
HUAXUE



化学工业出版社

- ★ 高等学校教材
- ★ 国家级网络教育精品课程配套教材

有机化学

姜翠玉 夏道宏 主编

YOUJI
HUAXUE



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书系根据高等学校工科非化学化工专业有机化学教学的基本要求,结合多年来的教学实践经验编写而成。全书按照官能团体系编排,主要内容有:绪论、烷烃和环烷烃、烯烃、炔烃和二烯烃、芳烃、旋光异构、卤代烃、醇酚醚、醛和酮、羧酸及其衍生物、胺及其衍生物、杂环化合物、萜类和甾族化合物、碳水化合物、氨基酸和蛋白质,共15章。本书在内容选编上,既加强基本的有机化学理论知识,又兼顾到后续专业课的要求,强调有机化学基础知识在石油勘探、开采、储运、炼制及环境保护中的应用,突出石油类专业的行业特色。

本书可作为资源勘查工程、地质学、石油工程、油气储运工程等非化学化工专业的全日制及成人高等教育本科生、专科生的教材,也可供化工及其他相关专业选用或参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/姜翠玉,夏道宏主编. —北京:化学工业出版社,2011.8
高等学校教材
国家级网络教育精品课程配套教材
ISBN 978-7-122-11840-0

I. 有… II. ①姜…②夏… 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(2011)第139719号

责任编辑:宋林青
责任校对:宋 玮

文字编辑:糜家铃
装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:大厂聚鑫印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张12 字数305千字 2011年10月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:22.00元

版权所有 违者必究

前言

本书系根据高等学校工科非化学化工专业《有机化学》课程教学基本要求，结合多年来的教学实践编写而成，适合于资源勘查工程、地质学、石油工程、油气储运工程等专业的全日制及成人高等教育本、专科生的教学，也可供化工及相关专业作为教材或参考书。

全书采用脂肪族和芳香族混合编写的方式，按官能团体系分类编排，着重介绍基础知识和基本原理，尽可能做到“少而精”。在介绍各类化合物的物理和化学性质时，力求从结构分析入手，以利于读者理解和掌握化合物的性质。在内容安排上，将烷烃和环烷烃、炔烃和二烯烃、醇酚醚和环氧化合物分别组成一章，将萜类及甾族化合物单列为一章；考虑到石油相关专业的知识结构及培养要求，加强了立体化学有关的内容，强调了有机化学基础知识在石油勘探、开采、储运及环境保护中的应用；适当介绍学科前沿，将科研成果与课堂教学内容有机结合。每一章后增加了阅读材料，以激发学生的学习兴趣 and 拓展学生的视野。

中国石油大学（华东）《有机化学》课程 2004 年被评为山东省精品课程，2008 年被评为国家级网络教育精品课程，本教材正是在多年教学改革的推动下，实行课程资源一体化建设的重要成果，并在学校非化工类各专业的试用过程中得到了师生的一致好评。与本教材一体化建设的《有机化学》网络课程（国家级网络教育精品课程网址：<http://course.upol.cn/youjihuaxue/index.asp>）提供丰富的教学资源，包括视频讲解、单元学习、仿真实验系统、例题精解系统、分子结构模型等内容，便于教师教学和学生的自主学习。

本教材由姜翠玉教授、夏道宏教授主编。参加编写的同志有姜翠玉（第 1 章、第 2 章）、周玉路（第 3 章、第 14 章、第 15 章）、宋林花（第 4 章、第 6 章）、吕志凤（第 5 章、第 7 章）、项玉芝（第 8 章、第 9 章）、战风涛（第 10 章、第 11 章）、夏道宏（第 12 章、第 13 章）。全书由姜翠玉教授、夏道宏教授统一定稿。限于编者水平有限，书中难免有不足之处，恳请读者批评指正。

编者

2011 年 5 月于黄岛

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 有机化合物和有机化学	1
1.2 有机化合物的特点	1
1.3 共价键及其属性	2
1.3.1 共价键	2
1.3.2 共价键的属性	3
1.3.3 共价键的断裂和有机反应的类型	5
1.4 构造式及同分异构现象	6
1.4.1 构造式及其表示方法	6
1.4.2 同分异构体及同分异构现象	6
1.5 有机化合物的分类	7
1.5.1 按碳骨架分类	7
1.5.2 按官能团分类	8
【阅读材料】研究有机化合物的一般方法	8
习题	9
第 2 章 烷烃和环烷烃	11
2.1 烷烃	11
2.1.1 烷烃的通式、同系列和构造异构现象	11
2.1.2 烷烃的命名	12
2.1.3 烷烃的结构	14
2.1.4 烷烃的构象	15
2.1.5 烷烃的物理性质	17
2.1.6 烷烃的化学性质	19
2.1.7 烷烃的来源	23
2.2 环烷烃	23
2.2.1 环烷烃的分类和命名	23
2.2.2 环烷烃的结构及环的稳定性	25
2.2.3 环己烷及其衍生物的构象	26
2.2.4 环烷烃的物理性质	27
2.2.5 环烷烃的化学性质	27
2.2.6 环烷烃的来源	29
【阅读材料】汽油辛烷值及辛烷值改进剂	29
习题	30
第 3 章 烯烃	32
3.1 烯烃的命名	32
3.1.1 普通命名法	32
3.1.2 衍生命名法	32
3.1.3 系统命名法	32
3.2 烯烃的结构	33
3.2.1 乙烯的结构	33
3.2.2 π 键的形成	33
3.2.3 π 键的特性	34
3.2.4 烯烃的顺反异构及其命名	35
3.3 烯烃的物理性质	36
3.4 烯烃的化学性质	36
3.4.1 加成反应	36
3.4.2 氧化反应	40
3.4.3 聚合反应	41
3.4.4 α -氢的反应	41
3.5 烯烃的来源	42
【阅读材料】石墨烯	42
习题	43
第 4 章 炔烃和二烯烃	45
4.1 炔烃	45
4.1.1 炔烃的命名	45
4.1.2 乙炔的结构	46
4.1.3 炔烃的物理性质	47
4.1.4 炔烃的化学性质	47
4.1.5 乙炔的来源	49
4.2 二烯烃	49
4.2.1 二烯烃的分类	49
4.2.2 二烯烃的命名	49
4.2.3 1,3-丁二烯的结构	50
4.2.4 共轭体系和共轭效应	50
4.2.5 共轭二烯烃的物理性质	52
4.2.6 共轭二烯烃的化学性质	52
4.2.7 重要的二烯烃	54

【阅读材料】 狄尔斯-阿尔德反应的发现	54	习题	55
第 5 章 芳 烃	56		
5.1 芳烃的分类及命名	56	5.5.2 定位规律的理论解释	64
5.1.1 芳烃的分类	56	5.5.3 二取代苯的定位规律	65
5.1.2 芳烃的命名	56	5.5.4 定位规律的应用	66
5.2 苯的结构	58	5.6 稠环芳烃	66
5.2.1 凯库勒结构	58	5.6.1 萘及其衍生物	67
5.2.2 离域结构	58	5.6.2 蒽和菲	68
5.3 单环芳烃的物理性质	58	5.7 芳烃的来源	69
5.4 单环芳烃的化学性质	59	5.7.1 煤的干馏	69
5.4.1 亲电取代反应	59	5.7.2 从石油裂解产品中分离	69
5.4.2 苯环侧链的反应	63	5.7.3 从催化重整产品中分离	69
5.4.3 苯环的加成反应和氧化反应	63	【阅读材料】 苯并芘及其危害	70
5.5 亲电取代反应的定位规律及其应用	64	习题	71
5.5.1 定位基及定位规律	64		
第 6 章 旋光异构	73		
6.1 物质的旋光性和比旋光度	73	6.5 含有两个手性碳原子的旋光异构	78
6.1.1 偏振光和物质的旋光性	73	6.5.1 含有两个不同手性碳原子的旋光异构	78
6.1.2 旋光度和比旋光度	73	6.5.2 含有两个相同手性碳原子的旋光异构	79
6.2 对映异构、手性与对称性	74	6.6 脂环化合物的立体异构	79
6.2.1 对映异构与手性	74	【阅读材料】 生物标志化合物及其在石油中的应用	80
6.2.2 分子的对称因素与手性	75	习题	81
6.3 构型的表示方法和构型的标记法	76		
6.3.1 构型的表示方法	76		
6.3.2 构型的标记法	76		
6.4 含有一个手性碳原子的旋光异构	78		
第 7 章 卤代烃	83		
7.1 卤代烃的分类及命名	83	7.3.3 与金属的反应	87
7.1.1 卤代烃的分类	83	7.4 亲核取代反应历程及其影响因素	87
7.1.2 卤代烃的命名	84	7.4.1 亲核取代反应历程	87
7.2 卤代烃的物理性质	84	7.4.2 影响亲核取代反应的因素	88
7.3 卤代烃的化学性质	85	7.5 重要的卤代烃	89
7.3.1 取代反应	85	【阅读材料】 天然有机卤化物	90
7.3.2 消除反应	86	习题	91
第 8 章 醇、酚、醚	93		
8.1 醇	93	8.2.1 酚的分类及命名	100
8.1.1 醇的分类及命名	93	8.2.2 酚的结构	100
8.1.2 醇的结构	94	8.2.3 酚的物理性质	100
8.1.3 醇的物理性质	95	8.2.4 酚的化学性质	101
8.1.4 醇的化学性质	95	8.2.5 重要的酚	104
8.1.5 重要的醇	99	8.3 醚	105
8.2 酚	100	8.3.1 醚的分类及命名	105

8.3.2 醚的结构	106	8.4.1 硫醇	108
8.3.3 醚的物理性质	106	8.4.2 硫醚	109
8.3.4 醚的化学性质	106	【阅读材料】 油品的氧化及抗氧化 添加剂	110
8.3.5 重要的醚	108	习题	111
8.4 硫醇和硫醚	108		
第9章 醛和酮	113		
9.1 醛和酮的分类及命名	113	9.4.2 α -氢原子的反应	118
9.1.1 分类	113	9.4.3 氧化反应	119
9.1.2 命名	113	9.4.4 还原反应	120
9.2 醛和酮的结构	114	9.4.5 坎尼查罗 (Cannizzaro) 反应	120
9.3 醛和酮的物理性质	115	9.5 重要的醛和酮	121
9.4 醛和酮的化学性质	115	【阅读材料】 黄鸣龙还原法	121
9.4.1 羰基上的亲核加成反应	115	习题	122
第10章 羧酸及其衍生物	125		
10.1 羧酸	125	10.2.1 羧酸衍生物的命名	131
10.1.1 羧酸的分类及命名	125	10.2.2 羧酸衍生物的物理性质	132
10.1.2 羧酸的结构	126	10.2.3 羧酸衍生物的化学性质	132
10.1.3 羧酸的物理性质	126	10.2.4 碳酸衍生物	135
10.1.4 羧酸的化学性质	127	10.2.5 油脂和蜡	135
10.1.5 重要的羧酸	130	【阅读材料】 生物柴油及其制备方法	136
10.2 羧酸衍生物	131	习题	136
第11章 胺及其衍生物	139		
11.1 胺	139	11.3.1 重氮盐的制备——重氮化 反应	146
11.1.1 胺的分类及命名	139	11.3.2 重氮盐的性质及其在有机 合成中的应用	146
11.1.2 胺的结构	140	11.4 重要的含氮化合物	149
11.1.3 胺的物理性质	140	【阅读材料】 含氮化合物的应用	150
11.1.4 胺的化学性质	141	习题	150
11.2 季铵盐和季铵碱	145		
11.3 重氮与偶氮化合物	146		
第12章 杂环化合物	152		
12.1 杂环化合物的分类及命名	152	12.3 杂环化合物的性质	154
12.1.1 杂环化合物的分类	152	12.3.1 五元杂环化合物的性质	154
12.1.2 杂环化合物的命名	153	12.3.2 六元杂环化合物的性质	156
12.2 杂环化合物的结构	153	12.3.3 稠杂环化合物的性质	157
12.2.1 五元杂环的结构	153	12.4 重要杂环化合物的来源	158
12.2.2 六元杂环的结构	153	【阅读材料】 嘌呤和吗啡	159
12.2.3 稠杂环的结构	154	习题	159
第13章 萜类和甾族化合物	160		
13.1 萜类化合物	160	13.1.3 重要的萜类化合物	161
13.1.1 萜类化合物的分类及命名	160	13.2 甾族化合物	163
13.1.2 萜类化合物的结构	161	13.2.1 胆酸	164

13.2.2 甾族激素	164	【阅读材料】 萜类化合物与香精	164
13.2.3 甾醇	164	习题	165
第 14 章 碳水化合物	166		
14.1 碳水化合物的分类	166	14.2.4 单糖的化学性质	169
14.2 单糖	166	14.3 低聚糖	171
14.2.1 单糖的分类	166	14.4 多糖	172
14.2.2 单糖的结构	167	【阅读材料】 费歇尔	174
14.2.3 单糖的物理性质	169	习题	174
第 15 章 氨基酸和蛋白质	176		
15.1 氨基酸	176	15.3 蛋白质	179
15.1.1 氨基酸的结构及分类	176	15.3.1 蛋白质的组成	180
15.1.2 氨基酸的命名	176	15.3.2 蛋白质的性质	180
15.1.3 氨基酸的物理性质	178	【阅读材料】 荧光蛋白	180
15.1.4 氨基酸的化学性质	178	习题	181
15.2 肽	179		
参考文献	182		

第 1 章 绪 论

1.1 有机化合物和有机化学

经过长期的分析和研究，发现为数众多的有机化合物都含有碳元素，因此有机化合物被定义为含碳的化合物。但单质碳、碳的氧化物、碳酸及其盐、氰化物等含碳化合物，因其结构、性质和无机化合物相同，仍称为无机化合物。有机化合物除了含有碳元素外，绝大多数还含有氢，有时还含有 N、O、S、P、Si、卤素等元素。只含碳、氢两种元素的有机化合物称为烃，其他有机化合物都可以看成是烃的衍生物。因此也常把有机化合物定义为烃及其衍生物。

有机化合物与人类的日常生活密切相关。人类赖以生存的三大基础物质——脂肪、蛋白质和碳水化合物是有机化合物；人类赖以生存的能源——煤、石油和天然气是有机化合物；三大合成材料——合成橡胶、合成塑料和合成纤维是有机化合物；人们穿的衣服（棉花、羊毛、蚕丝等），吃的东西（大米、面粉、葡萄糖、水果、维生素等），日常用品（肥皂、洗衣粉等），各种药物、染料及化妆品等几乎都是有机化合物。总之，有机化合物是人类日常生活的必需品。

有机化学是化学的一个重要分支，是研究有机化合物的组成、结构、性质、合成方法、化合物的相互转化及由此归纳出的规律和理论的科学。它与国民经济各个行业的关系十分密切，不论是化学工业、能源工业、材料工业，还是国防、医药、染料等工业都依赖于有机化学的成就。同时，有机化学的基本原理对于掌握和发展其他学科也是必不可少的，有机化学的新理论、新反应、新方法促进了有机化学与生命科学、材料科学、信息科学和环境科学等学科的交叉与渗透。有机化学与生命科学的交叉为研究和认识生命体系中的复杂现象提供了新的方法和手段；有机化学和材料科学的交叉促进了新型有机功能材料的发现、制备和应用，在满足人类的需求方面做出了重要贡献；绿色化学正成为合成化学研究中具有战略意义的前沿领域，将为人类社会的可持续发展，如合理应用资源、解决环境污染等方面起着重要的作用。

1.2 有机化合物的特点

有机化合物与无机化合物间没有明显的界线，有机化学能够成为一门独立的科学，主要原因有两个方面：其一是由于含碳化合物数目庞大，目前已知的有机化合物有 2000 多万种，并且这个数目还在以每年大约 30 万种的速度增加，而其他 100 多种元素形成的无机化合物也只不过几十万种；其二是种类繁多、数目庞大的有机化合物在结构和性质上与无机化合物有着明显的区别，研究有机化合物需要使用一些特殊的研究方法。与无机化合物相比较，有机化合物一般有以下特点。

(1) 结构复杂, 种类繁多

由于组成有机化合物最基本的碳原子的特殊性质, 使得碳原子与碳原子或其他原子间的相互结合能力很强, 而且连接方式又是多种多样的, 它们之间既可以连接成链状 (包括支链), 又可以连接成环状, 两个碳原子间既可以形成一个共价键, 也可以形成两个或三个共价键, 并且参与的碳原子数可多可少, 同时, 同分异构现象的普遍存在也使有机化合物的种类和数量非常庞大。

(2) 容易燃烧

大多数有机化合物都可以燃烧, 有些有机化合物如酒精、汽油等很容易燃烧, 燃烧后的产物为二氧化碳和水, 同时放出大量的热。

(3) 熔、沸点较低, 易挥发

有机化合物的挥发性较大, 在常温下通常以气体、液体或低熔点固体的形式存在。大多数固体有机化合物的熔点一般也较低, 很少超过 400°C 。而一般无机物的熔点都比较高, 如氯化钠的熔点为 808°C 。

(4) 难溶于水, 易溶于有机溶剂

化合物的溶解性通常遵循“相似相溶”规律。水是极性分子, 而有机物多是弱极性或非极性物质, 不溶或难溶于水, 而易溶于有机溶剂, 如苯、乙醚、丙酮、石油醚、乙酸乙酯等。只有某些含氧或含氮的低分子量有机物才溶于水, 有些甚至可以任意比例与水互溶。

(5) 反应速率慢且常伴有副反应

有机化合物的反应速率一般较小, 完成反应常常需要几个到几十个小时。为了加速反应, 通常需要加热、搅拌或加催化剂等手段来促进反应的进行。反应时, 有机分子中多个部位都会受到反应试剂的进攻, 从而导致产物的多样化, 副反应多, 产率较低。

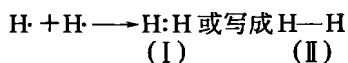
当然以上所述的有机化合物的特点并不是绝对的。例如: 有机化合物四氯化碳不但不燃烧, 而且可用作灭火剂; 酒精和糖极易溶于水; 三硝基甲苯 (TNT) 的反应速率很快, 能以爆炸方式进行。因此, 在认识有机化合物的共性时, 也要注意它们的个性。总之, 有机化合物的这样一些特性, 是由其内在因素——结构所决定的。

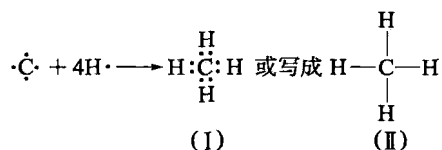
1.3 共价键及其属性

在有机化合物分子中, 主要的、典型的化学键是共价键, 原子间以共价键结合是有机化合物分子基本的、共同的结构特征, 所以, 了解和熟悉有机化合物分子的共价键, 是研究和掌握有机化合物的结构与性质之间辩证关系的关键。

1.3.1 共价键

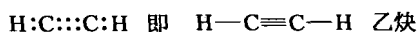
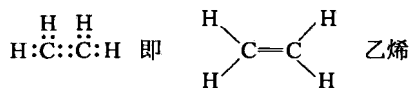
共价键的概念是 G. N. Lewis 于 1916 年提出的。共价键是由两个成键原子各提供相等数目的价电子作为双方原子共用, 而使得两成键原子都能达到稳定的电子构型 (即原子的最外层电子数目为 2 或 8)。例如, 氢原子形成氢分子时, 两个氢原子各提供一个电子, 通过共用一对电子 (电子配对) 而结合成共价键, 这样在氢分子中两个氢原子最外层电子数目都达到 2。甲烷分子是由一个 C 和四个 H 形成四个共价键, 使 C 和 H 的最外层电子数目分别达到 8 和 2, 即稳定的电子构型。





I 称为路易斯 (Lewis) 电子结构式, 简称 Lewis 结构式。II 称为短线式, 其中的短线表示成键电子。

电子的共用是通过电子配对的形式来实现的, 可以是一对电子共用, 形成共价单键, 也可以是两对或三对电子共用形成共价双键或共价三键。例如:



价键理论认为, 共价键的形成是由于成键原子的原子轨道 (也可以说是电子云) 相互重叠的结果, 成键时电子云重叠越多形成的共价键越稳定, 因此电子云必须在各自密度最大的方向上重叠。由于除 s 轨道外, 其他成键的原子轨道都不是球形对称的, 所以共价键具有明显的方向性。另外, 必须是自旋反平行的未成对电子, 才能相互接近而结合成键, 如果一个原子的未成对电子已经配对, 就不能再与其他原子的未成对电子配对, 这就是共价键的饱和性。

根据价键理论的观点, 成键电子是处于以共价键相连原子的区域内, 即成键电子处于成键原子之间, 是定域的。在价键理论的基础上, 后来又提出轨道杂化的概念, 将在相应章节中一一介绍。

1.3.2 共价键的属性

(1) 键长

分子中两成键原子的原子核间平均距离称为键长, 单位为 nm。键长往往是通过光谱或衍射等实验方法加以测定, 一些常见的共价键键长见表 1-1。

表 1-1 一些常见的共价键键长

共价键	键长/nm	共价键	键长/nm
C—H	0.109	C—O	0.143
C—C	0.154	C—F	0.141
C=C	0.134	C—Cl	0.177
C≡C	0.120	C—Br	0.191
C—N	0.147	C—I	0.212

键长与原子半径大小及化学键类型有关, 相同化学键在不同化合物中的键长可能不同。一般说来, 两个原子之间所形成的键越短, 表示键越强、越牢固。

(2) 键角

共价键之间的夹角称为键角。例如:

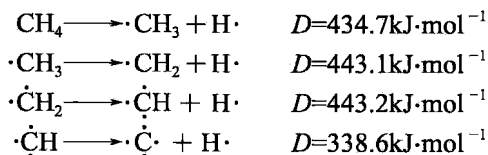


键角反映了分子的空间构型, 显然, 任何一个两价以上的原子与其他原子成键时, 都存在键角。键角的大小与成键的中心原子有关, 也随着分子结构的不同而改变, 因为分子中各原子或基团存在相互影响。

(3) 键能与键离解能

形成共价键的过程中体系释放出的能量，或共价键断裂过程中体系所吸收的能量，称为键能 (E)。

键离解能 (D) 指的是气态时分子中某一指定共价键断裂生成原子或自由基时所吸收的能量。对于双原子分子，键能与离解能在数值上是等同的；对于多原子分子，键能与离解能在数值上并不完全一致。例如甲烷分子中四个 C—H 键的离解能为：



甲烷分子中 C—H 键能为 $(434.7 + 443.1 + 443.2 + 338.6) / 4 = 414.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。因此，离解能是指离解某一分子中某一特定的键所需的能量；键能是指分子中同一类共价键的离解能的平均值。所以对多原子分子来说，绝不能把键离解能与键能相混淆。

键能可作为衡量化学键牢固程度的键参数，键能越大，说明两个原子结合越牢固，即键越稳定。一些常见共价键的键能见表 1-2。

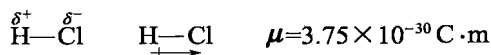
表 1-2 一些常见共价键的键能

共价键	键能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	共价键	键能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
C—H	413.8	C—N	305.1
C—C	346.9	C—O	359.5
C=C	610.3	C—F	484.9
C≡C	836.8	C—Cl	338.6
H—H	434.7	C—Br	284.2
O—H	464.0	C—I	217.4

(4) 共价键的极性、极化性和诱导效应

由两个相同原子形成的共价键，电子云对称分布在两个成键原子之间，这种共价键没有极性，称为非极性共价键，例如 H—H 和 Cl—Cl 等。不相同原子形成的共价键，由于成键原子的电负性不同，其吸引电子的能力不同，使得成键电子云偏向于吸引电子能力较大的那个原子，即电负性较大的原子。例如，H—Cl 键，由于 Cl 的电负性大于 H 的电负性，结果使 Cl 原子带部分负电荷（一般用 δ^- 表示），而 H 原子带部分正电荷（一般用 δ^+ 表示），这种键称为极性共价键。

键的极性是以偶极矩 (μ)（又称键矩）来度量的，偶极矩是电荷 (q) 与正负电荷中心之间的距离 (d) 的乘积，即 $\mu = q \cdot d$ ，单位为 $\text{C}\cdot\text{m}$ （库仑·米）。偶极矩是矢量（向量），是有方向性的，一般用 $\rightarrow$ 表示，箭头所指的方向是从电负性较小的原子到电负性较大的原子。例如：



构成共价键的两个不同原子，其电负性差值越大，键的极性越强。在有机化学中一些常见元素的电负性如下：

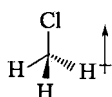
H	Li	C	N	O	F	Cl	Br	I	Mg
2.1	1.0	2.5	3.0	3.5	4.0	3.0	2.8	2.4	1.2

在双原子分子中，键的极性就是分子的极性。但对于多原子分子来说，分子的极性既与键的极性有关，又与分子的立体构型有关。多原子分子的偶极矩，则是整个分子中各个共价

键偶极矩的矢量和。分子偶极矩的方向从正电荷部分指向负电荷部分。例如：



甲烷($\mu=0$)非极性分子

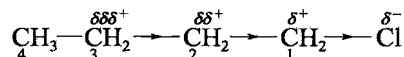


一氯甲烷($\mu=6.47 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$)极性分子

共价键的极性对化学反应有决定性的作用；分子的极性对其熔点、沸点和溶解度等物理性质都有影响。

共价键（极性的或非极性的）受外界电场影响时，成键电子云会发生偏移。不同的共价键对外界电场影响的敏感性也不同，这种敏感性称为极化性。键的极化性用键的极化度度量，极化度表示成键电子被原子核约束的相对程度，成键原子的体积越大、电负性越小，键的极化度越大。

诱导效应 由于分子内成键原子的电负性不同所引起的极性效应，且通过化学键传递到分子的其他部分，这种作用称为诱导效应（inductive effect）。常用“ I ”表示。例如：



氯原子的电负性大于碳，因此 C—Cl 键的共用电子对偏向氯原子，使氯原子带部分负电荷，用“ δ^- ”表示，Cl 带有部分正电荷，用“ δ^+ ”表示。带部分正电荷的 Cl，又通过静电作用使得 Cl—C2 间的共用电子对偏向 Cl，以致 C2 上也带很少的正电荷，用“ $\delta\delta^+$ ”表示，依次影响的结果，C3 上也多少带有部分正电荷（ $\delta\delta\delta^+$ ）。因此诱导效应能通过化学键传递，随着传递的化学键增多，诱导效应迅速减弱，超过三个原子后，影响就极弱了，可以忽略不计。

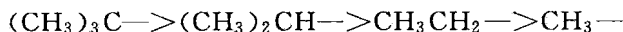
诱导效应是一种永久效应，它对化合物的化学性质影响很大。

诱导效应与原子的电负性有关，一般以氢原子作为比较标准。电负性小于氢的原子或基团表现出供电子性，叫供（推）电子基，具有供（推）电子诱导效应，用“ $+I$ ”表示；反之叫吸电子基，具有吸电子诱导效应，用“ $-I$ ”表示。

常见的具有 $-I$ 效应的基团及其相对强度如下：



具有 $+I$ 效应的基团主要是烷基，其相对强度如下：

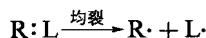


烷基只有当与不饱和碳原子或电负性比碳原子大的原子相连时才具有 $+I$ 效应，且烷基间的 $+I$ 效应差别比较小。

1.3.3 共价键的断裂和有机反应的类型

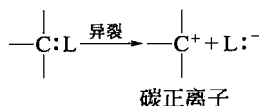
有机化合物分子中各原子之间的键几乎都是共价键，有机反应的发生必然包含着旧共价键的断裂和新共价键的形成。共价键的断裂有均裂和异裂两种方式。

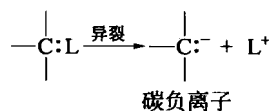
共价键的均裂 就是成键的一对电子平均分给两个成键原子或基团。例如：



按这种方式断裂产生的具有未成对电子的原子或原子团，称为自由基（或游离基）。

共价键的异裂 就是成键两原子之间的共用电子对完全转移到一个原子或基团上，产生正、负离子。例如：





自由基、碳正离子、碳负离子都是在反应过程中暂时生成的、瞬间存在的活性中间体。在有机化学反应中，根据生成的活性中间体的不同，将反应分为自由基反应和离子型反应两大类。通过共价键的均裂生成自由基活性中间体的反应，属于自由基反应。通过共价键异裂生成碳正离子或碳负离子活性中间体的反应，属于离子型反应。离子型反应又根据反应试剂是亲电试剂还是亲核试剂，分为亲电反应和亲核反应。

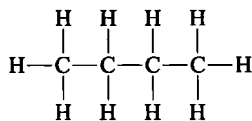
1.4 构造式及同分异构现象

1.4.1 构造式及其表示方法

分子是由原子按照一定的排列顺序，相互影响相互作用而结合在一起的整体，这种排列顺序和相互关系称为分子结构。分子结构通常包括组成分子的原子彼此间的连接顺序，以及各原子在空间的相对位置，即分子结构包括分子的构造、构型和构象（将在以后章节中讨论）。分子中原子间的连接顺序称为构造，表示分子中原子的连接顺序和成键方式的结构表达式，称为构造式。除特别说明或需表示立体结构外，一般用构造式表示化合物的结构，有机化合物的构造式通常有三种表示方式。

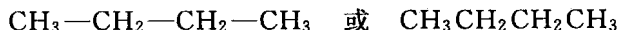
(1) 短线式

将化合物中原子之间共用的一对价电子用一条短线表示的式子。例如，正丁烷用短线式表示为：



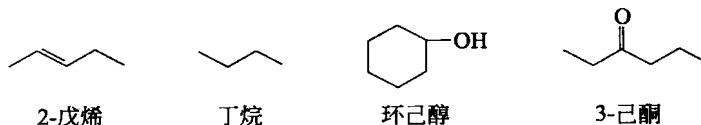
(2) 缩简式

有机化学中最常用的表达有机化合物构造式的方法。例如，正丁烷用缩简式表示为：



(3) 键线式

用键线代表碳原子构成的碳链骨架，写出除氢原子外与碳链相连的其他原子（如 O、N、S、Cl 等）及官能团。例如：



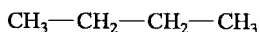
1.4.2 同分异构体及同分异构现象

分子式相同而结构式相异，因而其性质也各异的不同化合物，称为同分异构体，这种现象称为同分异构现象。同分异构可以分为构造异构和立体异构两大类。

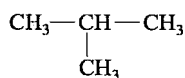
(1) 构造异构

分子中由于原子互相连接的方式和次序不同而产生的同分异构体。它又可以分为以下三种。

① 碳链异构 如正丁烷和异丁烷：

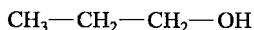


正丁烷

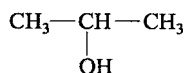


异丁烷

② 官能团位置异构 如正丙醇和异丙醇:

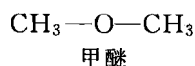
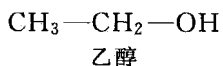


正丙醇



异丙醇

③ 官能团异构 如乙醇和甲醚:



(2) 立体异构

分子的构造相同,但由于分子中原子在空间的排列方式不同而引起的同分异构体,它又分为构象异构和构型异构两种(将在以后章节中讨论)。

同分异构现象在有机化学中普遍存在。因此,在有机化学中,要确切地表示一个有机化合物,必须写出它的结构式,而不能仅写出分子式。

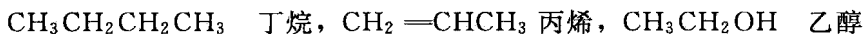
1.5 有机化合物的分类

有机化合物数目庞大,而且还在不断地合成和发现新的有机化合物,为了便于学习和研究,对有机化合物进行分类是十分必要的。常用的分类方法有两种,一种是按碳骨架分类,一种是按官能团分类。

1.5.1 按碳骨架分类

(1) 开链化合物

分子中碳原子相互结合成链状。其中碳原子间可以通过单键、双键或三键相连。例如:



由于长链状化合物最初是在油脂中发现的,所以这类化合物又叫脂肪族化合物。

(2) 碳环化合物

分子中具有完全由碳原子连接而成的环状结构。它们又可以分为以下两类。

① 脂环族化合物 它们的性质与脂肪族化合物相似,因此叫脂环族化合物。例如:



环己烷

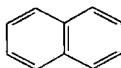


环戊烯

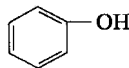
② 芳香族化合物 这类化合物大多数含有苯环,其性质与脂肪族、脂环族化合物不同。例如:



苯



萘



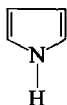
苯酚

(3) 杂环(族)化合物

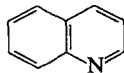
这类化合物分子中含有由碳原子和其他原子(如 O、S、N 等原子)连接而成的环。例如:



呋喃



吡咯

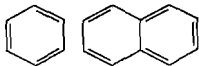


喹啉

1.5.2 按官能团分类

官能团是指有机化合物分子中性质较活泼, 易发生反应的原子或原子团。它常常决定着化合物的主要性质, 反映着化合物的主要特征。含有相同官能团的化合物具有相似的性质, 因此, 常常根据官能团将有机化合物分类。表 1-3 是按官能团分类的一些常见类别。

表 1-3 重要官能团及化合物分类

化合物类别	官能团	官能团名称	举 例
烷烃			CH_3CH_3 乙烷
烯烃	$\text{C}=\text{C}$	碳碳双键	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 乙烯
炔烃	$\text{C}\equiv\text{C}$	碳碳三键	$\text{CH}\equiv\text{CH}$ 乙炔
卤代烃	$\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$	卤素	CH_2Cl_2 二氯甲烷
芳烃		苯环, 萘环(芳环)	$\text{C}_6\text{H}_6, \text{C}_{10}\text{H}_8$ 苯, 萘
醇	$-\text{OH}$	羟基	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 乙醇
酚	$-\text{OH}, \text{Ar}-$	羟基, 芳基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 苯酚
醚	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	醚键	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ 乙醚
醛	$-\text{CHO}$	醛基	CH_3CHO 乙醛
酮	$-\text{CO}-$	羰基	CH_3COCH_3 丙酮
羧酸	$-\text{COOH}$	羧基	CH_3COOH 乙酸
酯	$-\text{COOR}$	酯基	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 乙酸乙酯
酰卤	$-\text{COX}$	卤代甲酰基	CH_3COCl 乙酰氯
酰胺	$-\text{CONH}_2$	氨基甲酰基	CH_3CONH_2 乙酰胺
腈	$-\text{C}\equiv\text{N}$	氰基	CH_3CN 乙腈
硝基化合物	$-\text{NO}_2$	硝基	CH_3NO_2 硝基甲烷
胺	$-\text{NH}_2$	氨基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 苯胺
	$-\text{NHR}$	胺基	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 二甲胺
磺酸	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺酸基	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3\text{H}$ 苯磺酸
醇醚和硫醚	$-\text{SH}$	巯基	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ 乙硫醇

本书是按官能团分类, 把脂肪族与芳香族化合物混合起来编写的。

【阅读材料】

研究有机化合物的一般方法

在人类目前已拥有的 2500 多万种有机化合物中, 大多数是有机化学家合成的, 而且新的有机化合物还在不断涌现。研究一个新的有机化合物, 通常需要以下程序。

(1) 分离提纯

自然界存在的或通过化学反应合成的有机化合物, 一般都含有杂质。在研究有机化合物时, 首先要进行分离提纯。目前一般采用的分离提纯方法有重结晶法、蒸馏法、升华法和色谱分离法等, 其中高压液相色谱分离法是实验室中很有用的一种高效的分离提纯方法。

(2) 纯度鉴定

纯净的有机化合物一般具有固定的物理常数, 如熔点、沸点、折射率等, 而且其熔点或沸点范围很小。因此, 通过物理常数熔点、沸点等的测定, 可以判断有机化合物的纯度, 也可以鉴定单一的有机化合物。另外也可利用薄层色谱分离、色谱分析等检验有机化合物的纯度。

(3) 元素分析和实验式确定

得到的纯净物可以进一步进行元素定性分析,以确定该化合物是由哪些元素组成的。然后可进行元素定量分析,以确定组成各元素的含量。在此基础上,计算化合物的实验式。

(4) 分子式的确定

为了确定化合物的分子式,必须知道化合物的相对分子质量,这样才能在实验式的基础上写出分子式。测定相对分子质量的方法很多,常用的有蒸气密度法、冰点降低法、沸点升高法和渗透压法等,近年来可通过质谱仪准确、快速地测定。

(5) 结构的确定

因为有机物中普遍存在同分异构现象,分子式相同的有机物不止一个。因此必须根据化合物的性质和应用现代物理分析方法如质谱、红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱和X射线衍射等来测定有机化合物的分子结构。

现代物理分析方法能够准确快速地确定有机化合物的结构,因此在近二三十年来得到了较为广泛的应用。

习 题

1. 什么是有机化合物?它有哪些特性?

2. 把下列共价键按照它们的极性大小排列成序。

(1) H—N, H—F, H—O, H—C

(2) C—Cl, C—F, C—O, C—N

3. 判断下列化合物是否为极性分子?

(1) HBr

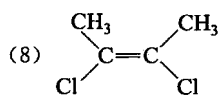
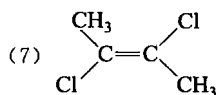
(2) I₂

(3) CCl₄

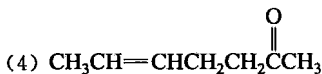
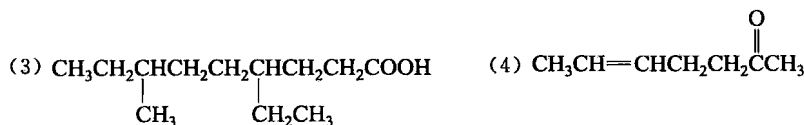
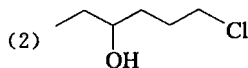
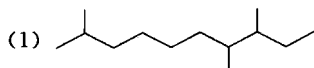
(4) CH₂Cl₂

(5) CH₃OH

(6) CH₃OCH₃



4. 完成下列键线式与结构简式间的转化。



5. 矿物油(相对分子质量较大的烃的混合物)能溶于正己烷,但不溶于乙醇或水,试解释之。

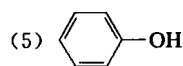
6. 将下列化合物按官能团分类。

(1) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$

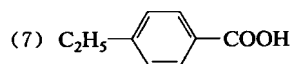
(2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

(3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

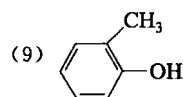
(4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$



(6) $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$



(8) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$



(10) 