

有机化学简明教程

(第二版)

齐 欣 高鸿宾 主编



天津大学出版社

TIANJIN UNIVERSITY PRESS

有机化学简明教程

(第二版)

齐 欣 高鸿宾 主编



天津大学出版社
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

内 容 简 介

根据近年来有机化学和有关学科的发展,本书在高鸿宾主编的《有机化学简明教程》基础上作了适当修改和增删。全书仍按官能团体系,采用脂肪族和芳香族混合系统编写而成。全书共14章。本书仍保留第一版原有特色,即理论问题分散在相关各章中介绍,各章中在适当位置有插题,每章后附有小结、例题和习题。全书内容简明,适用性强,文字通俗便于自学。通过对有机反应的论述,适当增加了一些绿色化学知识,增强学生的环保意识和创新思想。为拓宽知识面,适当增加了一些生产和生活方面有实用价值的内容。红外光谱和核磁共振谱作了较大修改。全书最后附有7个合成实验,实验中所需要的基本操作分散在有关合成实验中介绍,供各校根据自己情况选用。

本书可作为高等学校本科少学时有机化学课程教材,高职、高专有机化学课程教材及大学专科有机化学课程教材。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学简明教程/齐欣,高鸿宾主编.—2版.—天津:
天津大学出版社,2011.6
ISBN 978-7-5618-3971-3

I. ①有… II. ①齐… ②高… III. ①有机化学—教材
IV. ①062

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第107955号

出版发行 天津大学出版社
出 版 人 杨欢
地 址 天津市卫津路92号天津大学内(邮编:300072)
电 话 发行部:022-27403647 邮购部:022-27402742
网 址 www.tjup.com
印 刷 廊坊市长虹印刷有限公司
经 销 全国各地新华书店
开 本 185mm×260mm
印 张 20.5
字 数 594千
版 次 2001年8月第1版 2011年6月第2版
印 次 2011年6月第1次
印 数 1-3 000
定 价 30.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,烦请向我社发行部门联系调换
版权所有 侵权必究

第二版前言

本书自第一版出版以来,已历时 10 年,仍被兄弟院校及我校一些相关专业作为教材使用。为了更好地适应当前有机化学及相关学科的发展,以及当前教育改革的需要,本书根据 2001 年 8 月由天津大学出版社出版的高鸿宾主编《有机化学简明教程》进行了修订。

修订的指导思想是:除延续第一版已实行的指导思想外,还力求加强本书的实用性。通过对有机化学反应的论述,适当增加一些绿色化学知识,加强学生的环保意识。引导学生要有创新思想。

此次修订在保留第一版原有的结构和特色的基础上,在不增加过多篇幅的前提下,对某些内容进行了删改。为拓宽知识面,增加了一些与有机化学相关的在生产和生活方面有实用价值的内容。另外,对少数图形进行了修改,重新绘制。

本书由齐欣、高鸿宾主编,参加修订工作的有齐欣、高鸿宾和高振胜。

限于修订者的水平,错误和不妥之处,敬请兄弟院校师生、同行专家和读者批评指正。

修订者

2011 年 3 月于天津大学

第一版前言

近年来,教育部实施了“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”。为了适应当前有机化学教学改革和培养面向 21 世纪科技人才的需要,编者根据多年来的教学实践,编写了这本有机化学教材。

编写本书的指导思想是:在确保科学性和先进性的同时,加强基本概念、基本反应和基本理论的介绍,突出结构与性质之间的辩证关系,加强理论联系实际的内容,着重培养学生分析和解决问题的能力,内容组织要有利于教和学,力求少而精,文字表述通俗易懂,便于自学。

本书由四部分组成。(1)有机化学教学部分:按官能团体系,采用脂肪族和芳香族合编系统编写。全书共 14 章,其中对映异构以及红外光谱和核磁共振谱独立成章,后者作为第 14 章,各校是否讲授以及何时讲授,依具体情况自行决定。(2)小结:主要以“联络图”形式概括本章和前面有关章节的内容,并指出本章要求掌握的内容、重点和难点,以便于自学和复习巩固需要掌握的知识。(3)例题:各章选出几个以本章内容为主并联系前面有关章节内容的不同类型题进行解答,读者可以学习解题的方法。(4)实验:通过几个比较简单的合成实验,希望在较短的时间内,对常见的基本操作和实验程序等有概括认识;当条件允许时,可分别选做液体化合物和固体化合物的合成,以便学到更多的基本操作。

本书由高鸿宾主编。参加本书编写等工作的还有高振胜、仲重山、王庆文、黄立红和高振意。

本书配有学习指导书,由天津大学出版社出版。

限于编者水平,书中错误和不妥之处,敬请各校师生、同行专家和读者批评指正。

编者

2000 年 10 月于天津大学

目 录

第1章 绪论	(1)	2.4.1 乙烷的构象	(16)
1.1 有机化合物和有机化学	(1)	2.4.2 丁烷的构象	(17)
1.2 有机化合物的一般特点	(1)	2.5 烷烃的物理性质	(17)
1.3 有机化合物中的共价键	(1)	2.5.1 物态	(18)
1.4 共价键的属性	(3)	2.5.2 沸点	(18)
1.4.1 键长	(3)	2.5.3 熔点	(19)
1.4.2 键角	(3)	2.5.4 相对密度	(19)
1.4.3 键离解能和键能	(3)	2.5.5 溶解度	(19)
1.4.4 键的极性和诱导效应	(4)	2.5.6 折射率	(19)
1.5 分子结构和结构式表示法	(5)	2.6 烷烃的化学性质	(19)
1.6 共价键的断裂和反应类型	(6)	2.6.1 取代反应	(20)
1.7 有机化合物的分类	(6)	2.6.2 氧化反应	(22)
1.7.1 按碳架分类	(6)	2.6.3 异构化反应	(22)
1.7.2 按官能团分类	(7)	2.6.4 裂化和裂解	(22)
1.8 有机化合物的天然来源	(8)	2.7 烷烃的天然来源	(23)
1.8.1 石油和天然气	(8)	第2节 环烷烃	(24)
1.8.2 煤	(8)	2.8 环烷烃的构造异构和命名	(24)
1.8.3 农副产品及其他	(8)	2.8.1 环烷烃的构造异构	(24)
1.9 有机化学和有机化学工业的“绿色化”	(9)	2.8.2 环烷烃的命名	(24)
习题	(10)	2.9 环烷烃的结构	(25)
第2章 饱和烃	(11)	2.9.1 环的大小与环的稳定性	(25)
第1节 烷烃	(11)	2.9.2 环丙烷的结构	(25)
2.1 烷烃的通式、同系列和构造异构	(11)	2.10 环己烷和一取代环己烷的构象	(26)
2.2 烷烃的命名	(12)	2.10.1 环己烷的构象	(26)
2.2.1 伯、仲、叔、季碳原子的概念	(12)	2.10.2 一取代环己烷的构象	(27)
2.2.2 烷基	(12)	2.11 环烷烃的物理性质	(27)
2.2.3 普通命名法	(12)	2.12 环烷烃的化学性质	(27)
2.2.4 衍生命名法	(13)	2.12.1 取代反应	(28)
2.2.5 系统命名法	(13)	2.12.2 氧化反应	(28)
2.3 烷烃的结构	(14)	2.12.3 加成反应	(28)
2.3.1 碳原子的 sp^3 杂化轨道	(14)	小结	(29)
2.3.2 烷烃分子的结构	(15)	例题	(30)
2.3.3 烷烃分子的模型	(15)	习题	(31)
2.4 烷烃的构象	(16)	第3章 不饱和烃	(32)
		第1节 烯烃	(32)
		3.1 烯烃的结构	(32)

3.1.1	碳原子的 sp^2 杂化轨道	(32)
3.1.2	乙烯分子的结构	(33)
3.1.3	σ 键和 π 键的比较	(33)
3.2	烯烃的同分异构	(33)
3.3	烯烃的命名	(34)
3.3.1	烯基	(34)
3.3.2	衍生命名法	(34)
3.3.3	系统命名法	(34)
3.4	顺反异构体的命名	(35)
3.4.1	顺反命名法	(35)
3.4.2	Z,E 命名法	(36)
3.5	烯烃的物理性质	(37)
3.6	烯烃的化学性质	(38)
3.6.1	加成反应	(38)
3.6.2	氧化反应	(44)
3.6.3	聚合反应	(46)
3.6.4	α -氢的反应	(46)
3.7	低级烯烃的工业来源	(47)
第2节	炔烃	(47)
3.8	炔烃的结构	(47)
3.8.1	碳原子的 sp 杂化轨道	(47)
3.8.2	乙炔分子的结构	(47)
3.9	炔烃的构造异构和命名	(48)
3.9.1	炔烃的构造异构	(48)
3.9.2	炔烃的命名	(49)
3.9.3	烯炔的命名	(49)
3.10	炔烃的物理性质	(49)
3.11	炔烃的化学性质	(49)
3.11.1	加成反应	(50)
3.11.2	氧化反应	(52)
3.11.3	聚合反应	(52)
3.11.4	炔烃的活泼氢反应	(53)
3.12	乙炔的工业生产	(54)
第3节	二烯烃	(54)
3.13	二烯烃的分类	(54)
3.14	二烯烃的命名	(55)
3.15	1,3-丁二烯的结构	(55)
3.16	共轭体系和共轭效应	(56)
3.17	共振论	(58)
3.18	共轭二烯烃的化学性质	(59)
3.18.1	1,2-加成与1,4-加成	(59)
3.18.2	双烯合成	(60)
3.18.3	聚合反应与合成橡胶	(61)

小结	(62)
例题	(63)
习题	(66)
第4章	芳烃 (69)
4.1	苯分子的结构 (69)
4.2	单环芳烃的构造异构和命名 (70)
4.2.1	构造异构 (70)
4.2.2	命名 (71)
4.3	单环芳烃的物理性质 (72)
4.4	单环芳烃的化学性质 (72)
4.4.1	取代反应 (72)
4.4.2	苯环上亲电取代反应机理 (76)
4.4.3	加成反应 (77)
4.4.4	氧化反应 (77)
4.4.5	聚合反应 (79)
4.5	苯环上亲电取代反应的定位规律 (79)
4.5.1	两类定位基 (79)
4.5.2	定位规律的理论解释 (81)
4.5.3	二取代苯的定位规律 (86)
4.5.4	定位规律的应用 (87)
4.6	萘 (88)
4.6.1	萘分子的结构 (88)
4.6.2	萘的化学性质 (89)
4.7	其他稠环芳烃 (91)
4.8	富勒烯 (92)
4.9	非苯芳烃 (93)
4.10	芳烃的工业来源 (94)
4.10.1	从煤焦油分离 (94)
4.10.2	从石油裂解产物中分离 (94)
4.10.3	催化重整——生产芳烃 (94)
4.11	多官能团化合物的命名 (95)
小结	(96)
例题	(97)
习题	(98)
第5章	对映异构 (101)
5.1	物质的旋光性和比旋光度 (101)
5.1.1	物质的旋光性 (101)
5.1.2	比旋光度 (101)
5.2	分子的手性和对映异构 (102)
5.3	对称因素 (103)
5.3.1	对称面 (103)
5.3.2	对称中心 (103)

5.4 具有一个手性碳原子的对映异构	(104)	7.2 醇的命名	(131)
5.5 分子构型	(104)	7.2.1 普通命名法	(131)
5.5.1 构型的表示方法	(104)	7.2.2 系统命名法	(131)
5.5.2 构型的命名法	(105)	7.3 醇的物理性质 氢键	(132)
5.6 具有两个手性碳原子化合物的对映异构	(107)	7.4 醇的化学性质	(133)
5.6.1 具有两个不相同手性碳原子化合物的对映异构	(108)	7.4.1 酸碱性	(134)
5.6.2 具有两个相同手性碳原子化合物的对映异构	(108)	7.4.2 卤代烷的生成	(134)
5.7 异构体的分类	(109)	7.4.3 脱水反应	(135)
小结	(111)	7.4.4 酯的生成	(136)
例题	(111)	7.4.5 氧化	(137)
习题	(112)	第2节 酚	(138)
第6章 卤代烃	(114)	7.5 酚的分类和命名	(138)
第1节 卤代烷	(114)	7.5.1 分类	(138)
6.1 卤代烷的分类	(114)	7.5.2 命名	(139)
6.2 卤代烷的命名	(115)	7.6 酚的结构	(139)
6.2.1 普通命名法	(115)	7.7 酚的物理性质	(140)
6.2.2 系统命名法	(115)	7.8 酚的化学性质	(140)
6.3 卤代烷的物理性质	(115)	7.8.1 酚羟基中氢原子的反应	(140)
6.4 卤代烷的化学性质	(116)	7.8.2 芳环上的反应	(142)
6.4.1 取代反应	(116)	7.8.3 与三氯化铁的显色反应	(144)
6.4.2 亲核取代反应机理	(118)	7.8.4 缩合反应	(144)
6.4.3 消除反应	(119)	7.8.5 还原	(146)
6.4.4 与金属作用	(121)	7.8.6 氧化	(146)
第2节 卤代烯烃和卤代芳烃	(122)	第3节 醚	(146)
6.5 乙烯型和苯基型卤化物	(122)	7.9 醚的命名	(147)
6.5.1 氯乙烯和氯苯分子的结构	(122)	7.10 醚的物理性质	(147)
6.5.2 卤原子的反应	(123)	7.11 醚的化学性质	(148)
6.5.3 烃基的反应	(123)	7.11.1 锌盐的生成	(148)
6.6 烯丙型和苄基型卤化物	(124)	7.11.2 醚的碳氧键断裂	(149)
第3节 氟代烃	(125)	7.11.3 过氧化物的生成	(149)
小结	(126)	7.12 环醚	(150)
例题	(127)	7.12.1 与水反应	(150)
习题	(127)	7.12.2 与醇反应	(150)
第7章 醇、酚、醚	(130)	7.12.3 与氨反应	(150)
第1节 醇	(130)	7.12.4 与格利雅试剂的反应	(151)
7.1 醇的分类和构造异构	(130)	7.13 冠醚	(151)
7.1.1 醇的分类	(130)	小结	(152)
7.1.2 醇的构造异构	(131)	例题	(154)
		习题	(154)
		第8章 醛和酮	(157)
		8.1 醛和酮的分类和命名	(157)
		8.1.1 分类	(157)
		8.1.2 命名	(158)

8.2	羰基的结构	(159)
8.3	醛和酮的物理性质	(159)
8.4	醛和酮的化学性质	(160)
8.4.1	羰基的加成反应	(160)
8.4.2	α -氢原子的反应	(164)
8.4.3	氧化和还原反应	(167)
8.5	烯酮	(169)
小结		(170)
例题		(171)
习题		(173)
第9章	羧酸及其衍生物	(175)
第1节	羧酸	(175)
9.1	羧酸的分类和命名	(175)
9.1.1	分类	(175)
9.1.2	命名	(176)
9.2	羧基的结构	(177)
9.3	羧酸的物理性质	(177)
9.4	羧酸的化学性质	(179)
9.4.1	羧酸的酸性	(179)
9.4.2	羟基被取代的反应	(181)
9.4.3	还原反应	(183)
9.4.4	脱羧反应	(183)
9.4.5	α -氢原子的卤化反应	(184)
9.4.6	甲酸的特殊反应	(184)
第2节	羧酸衍生物	(185)
9.5	羧酸衍生物的命名	(185)
9.6	羧酸衍生物的物理性质	(186)
9.7	羧酸衍生物的化学性质	(187)
9.7.1	取代反应	(187)
9.7.2	还原反应	(189)
9.7.3	与格利雅试剂的反应	(190)
9.7.4	酯缩合反应	(190)
9.7.5	酰胺的特殊反应	(191)
9.8	丙二酸二乙酯和乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用	(192)
9.8.1	丙二酸二乙酯的特性及其在有机合成中的应用	(192)
9.8.2	乙酰乙酸乙酯的特性及其在有机合成中的应用	(194)
9.8.3	互变异构	(196)
第3节	碳酸衍生物	(197)
9.9	碳酰氯	(198)
9.10	碳酰胺	(198)

9.10.1	碱性	(199)
9.10.2	水解	(199)
9.11	胍	(199)
小结		(200)
例题		(201)
习题		(203)
第10章	有机含氮化合物	(207)
第1节	芳香族硝基化合物	(207)
10.1	芳香族硝基化合物的物理性质	(207)
10.2	芳香族硝基化合物的化学性质	(208)
10.2.1	还原反应	(208)
10.2.2	芳环上的取代反应	(208)
10.2.3	硝基对处于其邻位和对位基团的影响	(209)
第2节	胺	(210)
10.3	胺的分类和命名	(210)
10.3.1	分类	(210)
10.3.2	命名	(211)
10.4	胺的结构	(211)
10.5	胺的物理性质	(212)
10.6	胺的化学性质	(213)
10.6.1	碱性	(213)
10.6.2	烷基化	(214)
10.6.3	酰基化	(214)
10.6.4	磺酰化	(215)
10.6.5	与亚硝酸反应	(216)
10.6.6	氧化反应	(217)
10.6.7	芳环上的取代反应	(217)
10.7	季铵盐和季铵碱	(218)
10.7.1	季铵盐	(218)
10.7.2	季铵碱	(218)
第3节	重氮化合物和偶氮化合物	(219)
10.8	重氮盐的性质及其在合成上的应用	(219)
10.8.1	放出氮的反应	(219)
10.8.2	保留氮的反应	(221)
第4节	腈	(223)
10.9	腈的命名	(223)
10.10	腈的性质	(223)
10.10.1	水解	(223)
10.10.2	还原	(223)

10.11 丙烯腈	(224)	12.1 杂环化合物的分类和命名	(246)
小结	(225)	12.2 五元杂环化合物的结构和芳香性	(248)
例题	(226)	12.3 五元杂环化合物的化学性质 ...	(248)
习题	(227)	12.3.1 亲电取代反应	(248)
第11章 有机含硫化合物、表面活性剂、离子交换树脂、助剂	(230)	12.3.2 加成反应	(249)
第1节 硫醇和硫酚	(230)	12.3.3 五元杂环化合物的颜色反应	(250)
11.1 硫醇和硫酚的命名	(230)	12.4 糠醛	(250)
11.2 硫醇和硫酚的物理性质	(231)	12.5 六元杂环化合物——吡啶和喹啉	(251)
11.3 硫醇和硫酚的化学性质	(231)	12.5.1 吡啶的结构	(251)
11.3.1 酸性	(231)	12.5.2 吡啶的性质	(251)
11.3.2 氧化反应	(232)	12.5.3 喹啉	(252)
第2节 硫醚	(232)	12.6 生物碱	(253)
11.4 硫醚的性质	(232)	12.6.1 烟碱	(253)
11.4.1 氧化反应	(233)	12.6.2 奎宁	(254)
11.4.2 铈盐的生成	(233)	12.6.3 咖啡碱	(254)
第3节 磺酸	(233)	小结	(255)
11.5 磺酸的物理性质	(234)	例题	(255)
11.6 磺酸的化学性质	(234)	习题	(256)
11.6.1 酸性	(234)	第13章 生物分子	(258)
11.6.2 磺(酸)基中羟基的反应 ...	(234)	第1节 类脂化合物	(258)
11.6.3 磺(酸)基的反应	(235)	13.1 油脂	(258)
第4节 表面活性剂	(235)	13.1.1 油脂的组成	(258)
11.7 阴离子表面活性剂	(236)	13.1.2 油脂的性质	(259)
11.7.1 羧酸盐	(236)	13.2 磷脂	(260)
11.7.2 硫酸酯盐	(237)	13.3 蜡	(260)
11.7.3 磺酸盐	(237)	第2节 碳水化合物	(261)
11.8 阳离子表面活性剂	(238)	13.4 碳水化合物分类	(261)
11.9 两性表面活性剂	(239)	13.5 单糖	(261)
11.10 非离子表面活性剂	(239)	13.5.1 葡萄糖的结构	(261)
第5节 离子交换树脂	(240)	13.5.2 果糖的结构	(263)
11.11 阳离子交换树脂	(241)	13.5.3 单糖的化学性质	(264)
11.12 阴离子交换树脂	(241)	13.5.4 核糖和2-脱氧核糖	(266)
第6节 助剂	(242)	13.5.5 氨基糖	(266)
11.13 交联剂	(242)	13.6 二糖	(267)
11.14 阻燃剂	(242)	13.6.1 蔗糖	(267)
11.15 偶联剂	(242)	13.6.2 麦芽糖	(267)
11.16 发泡剂	(243)	13.6.3 纤维二糖	(267)
11.17 增塑剂	(243)	13.7 多糖	(268)
小结	(243)	13.7.1 淀粉	(268)
例题	(244)	13.7.2 纤维素	(269)
习题	(244)		
第12章 杂环化合物	(246)		

第3节 氨基酸和蛋白质	(270)	14.3 核磁共振谱	(282)
13.8 氨基酸	(270)	14.3.1 基本原理	(282)
13.8.1 氨基酸的分类和命名	(270)	14.3.2 化学位移	(282)
13.8.2 氨基酸的性质	(271)	14.3.3 自旋偶合与自旋裂分	(284)
13.9 多肽	(271)	14.3.4 谱图说明举例	(285)
13.10 蛋白质	(272)	小结	(286)
13.10.1 蛋白质的性质	(272)	例题	(286)
13.10.2 蛋白质的结构	(273)	习题	(287)
第4节 核酸	(273)	实 验	(290)
小结	(275)	实验1 溴乙烷的制备	(290)
例题	(275)	实验2 乙酸乙酯的制备	(296)
习题	(276)	实验3 乙酰苯胺的制备	(299)
第14章 红外光谱与核磁共振谱	(278)	实验4 对甲苯磺酸钠的制备	(305)
14.1 分子结构与吸收光谱	(278)	实验5 呋喃甲醇和呋喃甲酸的制备	(308)
14.2 红外光谱	(279)		(308)
14.2.1 基本原理	(279)	实验6 苯甲酸的制备	(310)
14.2.2 谱图说明举例	(280)	实验7 苯乙酮的制备	(312)

第 1 章 绪 论

1.1 有机化合物和有机化学

自然界存在的物质虽然多种多样,但从化学上可将它们分为两大类:无机化合物和有机化合物。例如,氧气(O_2)、水(H_2O)、食盐($NaCl$)等是无机化合物;甲烷(CH_4)、葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)、醋酸($C_2H_4O_2$)、尿素(CH_4N_2O)等是有机化合物。从化合物的组成来看,有机化合物分子中都含有碳元素,因此,含碳元素的化合物称为有机化合物。但一些简单的含碳元素的化合物,如二氧化碳(CO_2)、碳酸盐(Na_2CO_3 、 $CaCO_3$ 等)等,其性质与无机化合物相似,仍归结为无机化合物。

研究有机化合物的化学称为有机化学。研究内容包括来源、结构、制法、性质、用途以及相关理论等问题。有机化学作为一门基础课程,则是许多有关学科的理论基础和/或技术基础,因此学好有机化学对学习有关专业知识非常重要。

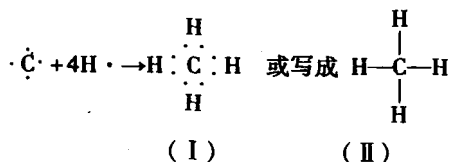
1.2 有机化合物的一般特点

有机化合物与无机化合物并无截然不同的界线,但两者由于结构上的不同,在性质上也有明显差异。有机化合物的主要特性是:①容易燃烧,如酒精、石油等,同时对热的稳定性较差;②熔点和沸点一般较低,有机物的熔点一般低于 $400^\circ C$,例如,醋酸的熔点 $16.6^\circ C$,沸点 $118^\circ C$,而氯化钠的熔点 $801^\circ C$,沸点 $1413^\circ C$;③较难溶于水,较容易溶于非极性的或极性弱的有机溶剂;④反应速率较慢,通常需要加热、加催化剂或在光照下才能使反应进行,而且一般除主反应外还有副反应发生,产物通常是混合物,为得到所需要的产物,还需要进行认真仔细地分离和提纯工作。

有机化合物的上述特性,只是一般情况,例外也不少。例如,四氯化碳(CCl_4)不但不燃,而且可用作灭火剂;酒精可与水无限混溶;2,4,6-三硝基甲苯(梯恩梯,TNT)反应可在瞬间进行,是一种重要的猛烈炸药。其他例子还有不少,在以后学习中将会发现。这也说明了共性与个性之间的关系。

1.3 有机化合物中的共价键

分子中相邻的两个或多个原子之间强烈的相互作用,称为化学键。有机化合物分子中的化学键主要是共价键,所谓共价键是指原子之间通过共用电子而产生的化学结合作用。例如,在由一个碳原子分别与四个氢原子结合而成的甲烷分子中,由于碳原子最外层有四个价电子,氢原子最外层有一个价电子,碳原子分别与四个氢原子通过共用电子对形成八隅体的稳定结构,同时共用电子对还与两个成键原子的原子核相互吸引,分别构成甲烷分子中的共价键。



式中:“ $\cdot$ ”代表原子的价电子;“ $\vdots$ ”代表原子相互结合成分子时构成的共价键;(I)和(II)

均代表甲烷分子的结构式,其中(I)式称为电子式或路易斯(Lewis)式,(II)式称为价键式或凯库勒(Kekulé)式。

对于共价键的形成,常用的理论解释有两种:价键理论和分子轨道理论(本书只简单介绍价键理论)。

价键理论认为,共价键是由两个成键原子的原子轨道最大交盖形成的。所谓原子轨道,是指原子的一个电子在空间可能出现的区域,它有不同的形状,而且以一定的方式围绕在原子核的周围。当两个原子彼此接近形成共价键时,两个原子各用一个原子轨道相互交盖,两个自旋方向相反的电子在原子轨道交盖的区域内运动,为两个原子所共有,因此增加了成键两原子的原子核之间的吸引力,减少了两原子核之间的排斥力,从而降低了体系的能量而结合成键。轨道交盖程度越大,形成的共价键越牢固。例如,氢分子的形成是由两个氢原子的 $1s$ 轨道相互交盖而成,如图 1-1 所示。

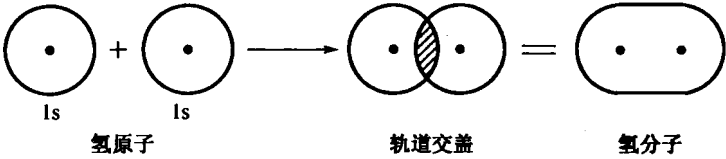


图 1-1 氢原子的 s 轨道交盖形成氢分子

电子在原子核外的运动也可用电子云来描述,因此共价键的形成也可以说是电子云交盖的结果。电子云交盖越多,共价键越牢固。

按照价键理论的观点,成键电子必须是两个自旋方向相反的未成对电子组成,而不能容纳第三个未成对电子,因此价键理论也叫电子配对法,这就是共价键的饱和性。另外,成价电子只处于以共价键相连的区域内,即处于两个成键原子之间,这就是价键理论的定域观点。

由于形成共价键的原子轨道不全是 s 轨道,有的轨道在某个方向上有最大值,如 p 轨道,只有在此方向上两个轨道之间才能最大交盖形成共价键,因此共价键具有方向性。例如,氢原子与氯原子形成的氯化氢分子,是由氢原子的 $1s$ 轨道沿着氯原子具有未成对电子的 $3p_x$ 轨道方向发生最大交盖形成共价键,这就是共价键的方向性,如图 1-2 所示。

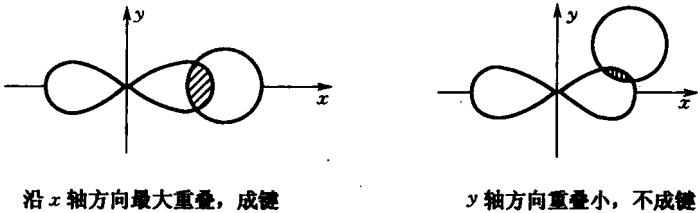


图 1-2 共价键的方向性

像氢分子和氯化氢分子中那样,连接两原子核之间的直线称为键轴。从图 1-1 和图 1-2 可以看出, s 轨道与 s 轨道和 s 轨道与 p 轨道交盖生成的轨道是圆柱形对称的,键轴是它们的对称轴。这样的轨道称为 σ 轨道, σ 轨道上的电子称为 σ 电子,形成的共价键称为 σ 键。

1.4 共价键的属性

1.4.1 键长

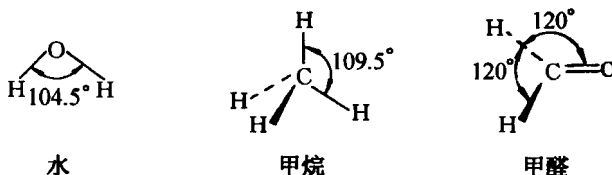
成键两原子的核间距离称为键长。由于成键两原子的原子核吸引共用电子对将两原子连系在一起,距离近,两原子核对共用电子对的吸引力强,但两原子核之间的排斥力也强,因此,键长是两原子核之间最远和最近距离的平均值(平衡距离)。键长的单位用 nm 表示。

表 1-1 有机化合物中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=O	0.122
C=C	0.134	C—F	0.141
C≡C	0.120	C—Cl	0.176
C—N	0.147	C—Br	0.194
C≡N	0.116	C—I	0.214

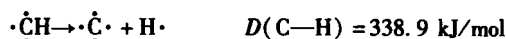
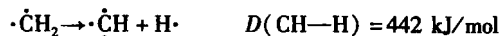
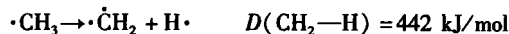
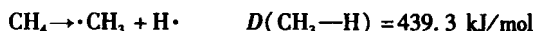
1.4.2 键角

两价和两价以上的原子与其他两个原子形成的共价键之间的夹角,称为键角。例如:



1.4.3 键离解能和键能

在双原子分子中,将 1 mol 气态分子离解为两个气态原子时所需要的能量,称为键离解能 (D)。例如,氢分子 H—H 键的键离解能 $D = 436 \text{ kJ/mol}$ 。对于双原子分子,键离解能就是键能。然而对于多原子分子,分子中含有多个同类型的键,键能则是这些键离解能的平均值,因此键离解能与键能是不同的。例如,甲烷的四个 C—H 键依次离解时的键离解能分别为



甲烷分子中 C—H 键的键能则是 $(439.3 + 442 + 442 + 338.9)/4 = 415.5 \text{ kJ/mol}$ 。有机化合物中一些常见的共价键的键能如表 1-2 所示。

表 1-2 一些共价键的键能

共价键	键能(kJ·mol ⁻¹)	共价键	键能(kJ·mol ⁻¹)
C—C	347	C—O	360
C=C	611	C—F	485
C≡C	837	C—Cl	339
C—H	414	C—Br	285
C—N	305	C—I	218

键能可作为衡量共价键牢固程度的键参数,键能越大,说明键越牢固。

1.4.4 键的极性和诱导效应

1) 键的极性

两个相同原子形成的共价键,如 H—H 中,电子云在两原子之间对称分布着,正电荷与负电荷中心重合,键没有极性,这种键称为非极性键。当两个不同原子形成共价键时,由于两个原子的电负性不同,正负电荷中心不能重合,其中电负性较强的原子一端电子云密度较大,带有部分负电荷(用 δ^- 表示),电负性较弱的原子一端带有部分正电荷(用 δ^+ 表示),这种共价键称为极性共价键。例如在 H—Cl 分子中,Cl 原子的电负性为 3.0, H 原子的电负性为 2.1(差值为 0.9), Cl 原子带部分负电荷, H 原子带部分正电荷, H—Cl 键为极性共价键,用 $\overset{\delta^+}{\text{H}}-\overset{\delta^-}{\text{Cl}}$ 表示。组成共价键的两原子的电负性差值越大,键的极性越强。一些常见元素的电负性如下所示。

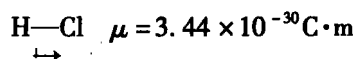
H	C	N	O	F
2.1	2.5	3.0	3.5	4.0
	Si	P	S	Cl
	1.9	2.2	2.5	3.0
			Br	
			2.8	
			I	
			2.5	

键的极性用偶极矩(用 μ 表示)来度量。偶极矩的定义为

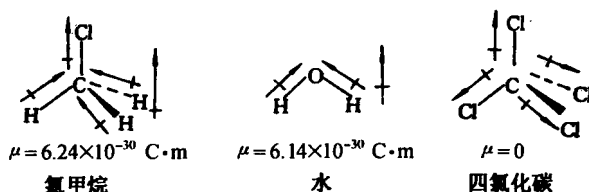
$$\mu = q \cdot d$$

式中: q 为正、负电荷中心之一所带的电荷量(单位为库仑, C); d 为正、负电荷中心之间的距离(单位米, m)。偶极矩的单位为库仑·米(C·m)。

偶极矩是矢量,具有方向性,一般用 $\rightarrow$ 箭头来表示(箭头指向带部分负电荷的原子)。如上述的 H—Cl 分子:



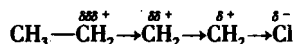
在氯化氢等这种双原子分子中,键的偶极矩就是分子的偶极矩,但多原子分子的偶极矩则是分子中各键偶极矩的矢量和。例如:



键的极性对有机化合物的物理性质和化学性质有明显的影响。

2) 诱导效应

由前面的讨论可知,分子中两个相互连接的原子的电负性不同时,由于原子电负性的影响,电负性大的原子带有部分负电荷(用 δ^- 表示),电负性小的原子带有部分正电荷(用 δ^+ 表示),使两原子之间的共价键产生极性。在多原子分子中,这种极性不仅存在于两个相互结合的原子之间,还影响着分子中不直接相连的其他原子,使得这些键上的电子云密度或多或少向电负性大的原子转移,致使不与电负性较大原子直接相连的原子也呈现较少的部分正电荷。例如,在1-氯丁烷分子中,由于电负性较大的氯原子的影响,不仅C—Cl键之间的电子云密度偏向氯原子,而且C₁—C₂键之间的电子云密度也或多或少偏向于C₁。C₁原子又通过静电诱导作用使C₂—C₃键之间的电子云密度偏向C₂,依此类推。如下所示:

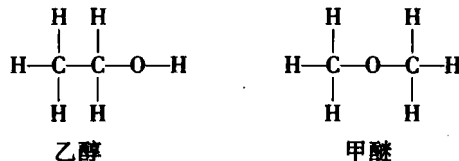


这种原子或基团对电子云偏移的影响沿着分子中的键传递,引起分子中电子云密度分布不均匀,且依原子或基团的性质所决定的方向而转移的效应,称为诱导效应。但这种诱导效应将随着原子或基团的距离不断增大而迅速减弱直至消失,通常经过三个原子后即可忽略不计。

诱导效应是有机化合物中普遍存在的一种电子效应,它影响着有机化合物的性质。

1.5 分子结构和结构式表示法

分子内原子间相互结合的顺序和方式称为分子结构。表示分子结构的化学式称为结构式。一种分子只有一种结构,但有些不同的有机化合物虽然具有相同的组成和分子式,其结构是不同的。例如,乙醇和甲醚组成相同,分子式都是C₂H₆O,但其分子中原子相互结合的顺序和方式不同,它们具有不同的结构,是不同的化合物,性质也不相同。

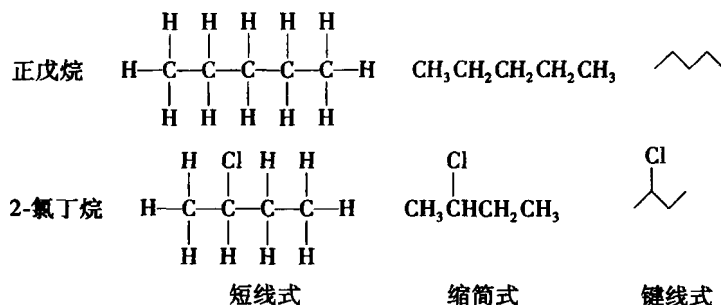


具有不同结构的化合物,其性质不同。结构是本质,性质是现象,结构决定性质。因此,根据分子的结构可以预测分子的性质,反之,根据分子的性质可以确定分子的结构。

需要指出,在一些有机化学教材中,将分子中原子间相互连接顺序称为构造,表示分子构造的化学式称为构造式。将分子中原子间相互连接顺序及各原子(或基团)在空间的排布称为结构,即结构包括的内容较广泛,它包括构造、构型和构象(将在以后讨论)。本书从第2章开始也采用这种说法。表示分子结构的化学式称为结构式。

表示分子结构(按上述说法,此处所说的结构应为构造)的结构(构造)式,通常可用三种

方法表示:短线式、缩简式和键线式。例如,正戊烷和2-氯丁烷可表示如下:

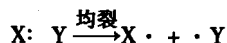


上述键线式是应用近似的键角,只写出碳碳键和除与碳原子相连的氢原子以外的其他原子,如O、S、N、X(卤原子)等。

1.6 共价键的断裂和反应类型

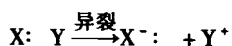
化学反应是旧键的断裂和新键的形成过程。共价键的断裂方式,最常见的有两种方式。

一种是共价键断裂时,成键的一对键合电子分别由两个原子各保留一个,这种断裂方式称为均裂。



均裂产生的带有单电子的原子或基团,称为自由基(亦称游离基)。有机反应中生成的自由基,通常是很活泼的中间体(称为活性中间体),能很快反应生成产物。按这种方式进行的反应,称为自由基型反应。

另一种是共价键断裂时,成键的一对键合电子为两原子之一所占有,形成正、负离子,这种断裂方式称为异裂。



在有机反应中,异裂产生的碳正离子或碳负离子也是很活泼的活性中间体,它们进一步反应生成产物。按这种方式进行的反应,称为离子型反应。

自由基型反应和离子型反应是有机反应中最常见的两种反应类型。除此之外,还有一类反应是旧键的断裂和新键的形成同时进行,经环状过渡态生成产物,没有自由基或离子等活性中间体生成,这类反应称为协同反应或周环反应。

1.7 有机化合物的分类

有机化合物数目繁多,形态各异。为了更好地进行研究,从结构上进行比较,通常按以下两种方法进行分类,以便系统地进行研究和学习。

1.7.1 按碳架分类

1) 开链化合物

分子中的碳原子连接成链状。由于脂肪类化合物具有这种结构,故这类化合物亦称脂肪族化合物。例如:

