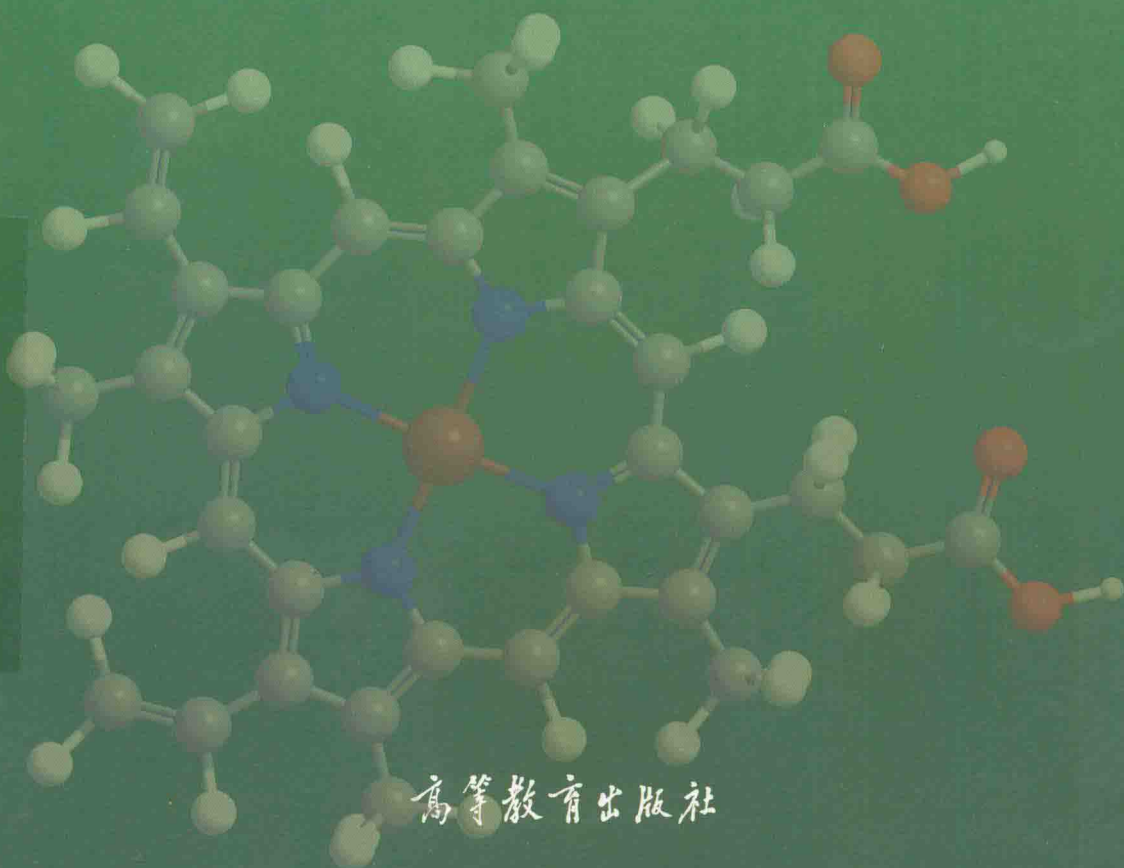


高等学校教材

简明有机化学教程

天津大学有机化学教研室 编
郑 艳 王洪星 聂 晶 张文勤



高等教育出版社

062
389

高等学校教材

简明有机化学教程

Jianming Youji Huaxue Jiaocheng

天津大学有机化学教研室 编
郑艳 王洪星 聂晶 张文勤

高等教育出版社·北京

内容简介

本书是天津大学有机化学教研室编《有机化学》(第五版)的简明版教材。全书共11章,在内容上仍以官能团为主线,采用脂肪族和芳香族混合编写体系。与《有机化学》(第五版)相比,本书更突出官能团的主导作用,精简了章节,将醇、酚、醚并为一章,羧酸、羧酸衍生物及 β -二羰基化合物并为一章,将糖类归入醛和酮一章,含氮杂环化合物和氨基酸归入含氮化合物中,波谱分析一章置于全书末尾。

本书可作为高等学校本科化工、材料、环境等专业的少学时有机化学课程教材,也可作为大学专科、高自考、高职等有机化学课程的参考教材,并可供其他社会读者阅读。

图书在版编目(CIP)数据

简明有机化学教程 / 郑艳等编. -- 北京: 高等教育出版社, 2015.11

ISBN 978-7-04-043852-9

I. ①简… II. ①郑… III. ①有机化学—高等学校—教材 IV. ①O62

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第214924号

策划编辑 付春江
插图绘制 杜晓丹

责任编辑 付春江
责任校对 陈 杨

封面设计 杨立新
责任印制 田 甜

版式设计 马敬茹

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印 刷 北京铭传印刷有限公司
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 18
字 数 440千字
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landracom.com>
<http://www.landracom.com.cn>
版 次 2015年11月第1版
印 次 2015年11月第1次印刷
定 价 24.70元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 43852-00

前 言

本书是天津大学有机化学教研室编《有机化学》(第五版)的简明版教材,亦是中国大学资源共享课“有机化学”的系列配套教材之一。

本书保持了《有机化学》(第五版)注重基础、侧重应用、瞻望前沿等特色,在内容上仍以官能团为主线,采用脂肪族和芳香族混合编写体系。但在具体内容和章节安排上进行了适当的调整:① 加强基础,重点阐述基本概念和基本理论,强调基本反应及反应机理,突出结构与性质间的辩证关系;② 删减一些实用性不大的反应,如烯烃的臭氧化-还原水解、频哪醇重排、Claisen重排等;③ 突出官能团的主导作用、精简章节,将醇、酚、醚并为一章,羧酸、羧酸衍生物及 β -二羰基化合物并为一章,将天然化合物按其结构特点归入基本有机化合物分类中(如将糖类归入醛和酮一章中,含氮杂环化合物和氨基酸归入含氮化合物中等);④ 重视实用性,强调一些重要有机化合物的工业制法;⑤ 保证学科领域的前沿性,介绍绿色化学与有机化学学术研究的新成就(如石墨烯,碳酸二甲酯的应用,烯烃复分解反应等);⑥ 将波谱分析这一难点内容放在全书末尾,既不影响教材的完整性,又可供不同学时时的具体教学要求选用。

本书第一至三章、第五章由张文勤完成,第四章由聂晶完成,第六章、第十章由王洪星完成,第七至九章、第十一章由郑艳完成。全书由张文勤、郑艳统稿和定稿。

本书是在天津大学有机化学教研室的共同努力下完成的;安阳师范学院秦丙昌教授认真审阅了书稿并提出了许多宝贵的修改意见;高等教育出版社的付春江编辑对本书的出版给予了大力支持和帮助。本书编者在此对所有关心和支持本书编写的老师、同学一并致以衷心感谢!

限于编者水平,书中错误或不妥之处在所难免,敬请兄弟院校师生、同行专家和广大读者批评指正。

编 者

2015年3月于天津大学

目 录

第 1 章 绪论	1	2.5 烷烃和环烷烃的化学性质	28
1.1 有机化合物和有机化学	1	2.5.1 自由基取代反应	28
1.2 共价键	1	2.5.2 氧化反应	31
1.2.1 共价键的形成	2	2.5.3 异构化反应	31
1.2.2 共价键的属性	4	2.5.4 裂化反应	32
1.2.3 共价键的断裂和有机反应的类型	7	2.5.5 小环烷烃的加成反应	32
1.3 有机化合物的结构	7	2.6 烷烃和环烷烃的主要来源	34
1.4 有机化合物的分类	9	习题	34
1.4.1 按碳架分类	9	第 3 章 不饱和烃与共轭效应	36
1.4.2 按官能团分类	9	3.1 烯烃和炔烃的结构	36
1.5 分子间作用力	10	3.1.1 碳碳双键的组成	36
1.5.1 氢键	10	3.1.2 碳碳三键的组成	37
1.5.2 偶极-偶极相互作用	11	3.1.3 π 键的特性	38
1.5.3 色散力	11	3.1.4 烯烃和炔烃的同分异构	38
1.6 酸碱理论	12	3.2 烯烃和炔烃的命名	39
1.6.1 Brønsted 酸碱理论	12	3.2.1 烯基和炔基	39
1.6.2 Lewis 酸碱理论	14	3.2.2 烯烃和炔烃的系统命名	39
1.6.3 硬软酸碱原理	14	3.3 烯烃和炔烃的物理性质	42
习题	15	3.4 烯烃和炔烃的化学性质	42
第 2 章 烷烃和环烷烃	17	3.4.1 催化氢化反应	43
2.1 烷烃和环烷烃的构造异构	17	3.4.2 离子型加成反应	45
2.2 烷烃和环烷烃的命名	18	3.4.3 自由基加成反应	53
2.2.1 伯、仲、叔、季碳原子和伯、仲、叔 氢原子	18	3.4.4 协同加成反应	55
2.2.2 烷基和环烷基	18	3.4.5 催化氧化反应	57
2.2.3 烷烃的命名	19	3.4.6 聚合反应	57
2.2.4 环烷烃的命名	20	3.4.7 α -氢原子的反应	58
2.3 烷烃和环烷烃的结构	22	3.4.8 炔烃的活泼氢反应	60
2.3.1 σ 键的形成及其特性	22	3.5 共轭二烯烃与共轭效应	61
2.3.2 环烷烃的结构与环的稳定性	23	3.5.1 1,3-丁二烯的结构	61
2.3.3 烷烃的构象	25	3.5.2 π, π -共轭	61
2.4 烷烃和环烷烃的物理性质	27	3.5.3 p, π -共轭	62
		3.5.4 共振论	63

II 目录

3.5.5 共轭二烯烃的化学性质	65	4.7.3 并联环系	93
3.6 不饱和烃的工业来源和制法	68	4.7.4 芳香性杂环化合物	94
3.6.1 低级烯烃的工业来源	68	4.7.5 芳香离子	95
3.6.2 烯烃的制备方法	68	4.7.6 富勒烯与石墨烯	95
3.6.3 乙炔的工业生产	69	习题	97
3.6.4 炔烃的制备方法	69	第5章 立体化学	100
3.6.5 1,3-丁二烯的工业制法	69	5.1 同分异构体的分类	100
3.6.6 2-甲基-1,3-丁二烯的 工业制法	70	5.2 对映异构	101
3.6.7 环戊二烯的工业来源和 化学性质	71	5.2.1 手性和对映异构	101
习题	72	5.2.2 对称因素	102
第4章 芳烃 芳香性	76	5.2.3 旋光性与光学活性	102
4.1 苯的结构	76	5.2.4 构型的表示法	104
4.2 单环芳烃的构造异构和命名	77	5.2.5 构型的标记法	104
4.2.1 构造异构	77	5.3 脂肪族化合物的对映异构与 非对映异构	106
4.2.2 命名	78	5.4 环己烷及其衍生物的构象	107
4.3 单环芳烃的物理性质	78	5.4.1 环己烷的构象	107
4.4 单环芳烃的化学性质	79	5.4.2 取代环己烷的构象	109
4.4.1 苯环上的亲电取代反应及机理	79	5.5 脂环化合物的顺反异构	110
4.4.2 催化氢化反应	83	5.6 脂环化合物的对映异构与非 对映异构	111
4.4.3 氧化反应	83	5.7 不对称合成	111
4.4.4 聚合反应	83	习题	113
4.4.5 芳烃侧链(烷基)上的反应	84	第6章 卤代烃	115
4.5 苯环上亲电取代反应的 定位规则	85	6.1 卤代烃的分类和命名	115
4.5.1 两类定位基	85	6.2 卤代烃的物理性质	117
4.5.2 苯环上亲电取代反应定位规则 的理论解释	86	6.3 卤代烃的化学性质	117
4.5.3 二取代苯亲电取代的定位规则	88	6.3.1 亲核取代反应	119
4.5.4 亲电取代反应定位规则在有机 合成上的应用	89	6.3.2 消除反应	120
4.6 稠环芳烃	90	6.3.3 与金属镁反应	121
4.6.1 稠环芳烃的结构	90	6.4 亲核取代反应机理	122
4.6.2 稠环芳烃的化学性质	91	6.4.1 双分子亲核取代反应(S_N2) 机理	123
4.7 非苯芳香族化合物	92	6.4.2 单分子亲核取代反应(S_N1) 机理	123
4.7.1 芳香性与 Hückel 规则	92	6.4.3 分子内亲核取代反应机理 邻基 参与	125
4.7.2 轮烯	93	6.5 消除反应机理	126

6.5.1 双分子消除反应(E2)机理	126	7.4 酚的化学性质	150
6.5.2 单分子消除反应(E1)机理	127	7.4.1 酚的酸性	150
6.6 影响亲核取代和消除反应		7.4.2 酚醚的生成	151
竞争的因素	127	7.4.3 酚酯的生成	151
6.6.1 烃基结构的影响	128	7.4.4 酚芳环上的亲电取代反应	152
6.6.2 亲核试剂的影响	128	7.4.5 酚的氧化和还原	156
6.6.3 离去基团的影响	129	7.5 醚和环氧化合物的化学性质	157
6.6.4 溶剂的影响	129	7.5.1 铎盐的生成	157
6.6.5 反应温度的影响	130	7.5.2 酸催化醚键断裂	158
6.7 乙烯型和苯基型卤代烃的		7.5.3 环氧化合物的开环反应	158
化学性质	130	7.5.4 环氧化物与 Grignard 试剂	
6.7.1 苯基型卤代烃的亲核取代反应	130	的反应	159
6.7.2 苯基型卤代烃亲核取代反应的		7.5.5 过氧化物的生成	159
加成-消除机理	131	7.5.6 冠醚	160
6.7.3 乙烯型卤代烃的消除反应	132	7.6 醇、酚、醚的制法	161
6.7.4 与金属反应	132	7.6.1 醇的制法	161
6.8 卤代烃的制备	133	7.6.2 酚的制法	163
6.8.1 烃的卤代	133	7.6.3 醚和环氧化合物的制法	164
6.8.2 不饱和烃的加成	133	习题	165
6.8.3 由醇制备	134	第 8 章 醛和酮	168
6.8.4 卤原子交换反应	134	8.1 醛和酮的命名	168
6.8.5 卤甲基化	134	8.1.1 普通命名法	168
6.8.6 由重氮盐制备	134	8.1.2 系统命名法	169
习题	134	8.2 醛和酮的物理性质	169
第 7 章 醇、酚、醚	138	8.3 醛和酮的化学性质	170
7.1 醇、酚、醚的分类和命名	138	8.3.1 羰基的亲核加成反应	171
7.1.1 醇的分类和命名	138	8.3.2 α -氢原子的反应	176
7.1.2 酚的分类和命名	140	8.3.3 缩合反应	178
7.1.3 醚的分类和命名	141	8.3.4 氧化和还原反应	180
7.2 醇、酚、醚的物理性质	142	8.4 α, β -不饱和醛、酮	182
7.2.1 醇和酚的物理性质	142	8.5 乙烯酮	184
7.2.2 醚的物理性质	142	8.6 醛和酮的制法	184
7.3 醇的化学性质	143	8.6.1 醛和酮的工业合成	184
7.3.1 醇的酸性和成醚反应	143	8.6.2 伯醇和仲醇的氧化	185
7.3.2 醇的碱性和成酯反应	144	8.6.3 芳环的酰基化	185
7.3.3 卤代烃的生成	145	8.7 糖类	186
7.3.4 脱水反应	147	8.7.1 单糖	186
7.3.5 氧化反应	148	8.7.2 二糖	191

IV 目录

8.7.3 多糖	192	习题	225
习题	193	第 10 章 有机含氮化合物	229
第 9 章 羧酸及其衍生物	197	10.1 胺的分类和命名	229
9.1 羧酸及其衍生物的命名	198	10.1.1 胺的分类	229
9.1.1 羧酸的命名	198	10.1.2 胺的命名	230
9.1.2 羧酸衍生物的命名	198	10.2 胺的结构和物理性质	231
9.2 羧酸及其衍生物的物理性质	199	10.2.1 胺的结构	231
9.2.1 羧酸的物理性质	199	10.2.2 胺的物理性质	232
9.2.2 羧酸衍生物的物理性质	200	10.3 胺的制法	232
9.3 羧酸的化学性质	201	10.3.1 硝基化合物的还原	232
9.3.1 羧酸的酸性	201	10.3.2 氨和胺的烃基化	233
9.3.2 羧酸衍生物的生成	204	10.3.3 醛和酮的还原胺化	233
9.3.3 羰基的还原反应	206	10.3.4 酰胺和腈的还原	233
9.3.4 脱羧反应	206	10.3.5 酰胺降解	234
9.3.5 二元酸的受热反应	206	10.3.6 Gabriel 合成法	234
9.3.6 α -氢原子的反应	207	10.4 胺的化学性质	234
9.3.7 羟基酸	207	10.4.1 碱性	235
9.4 羧酸衍生物的化学性质	209	10.4.2 N-烃基化	235
9.4.1 酰基上的亲核取代反应	209	10.4.3 酰基化	235
9.4.2 酰基上的亲核取代反应机理及 相对反应活性	211	10.4.4 磺酰化	237
9.4.3 还原反应	212	10.4.5 与亚硝酸反应	237
9.4.4 与金属有机试剂的反应	213	10.4.6 胺的氧化	238
9.4.5 酰胺的特性	214	10.4.7 芳环上的亲电取代反应	238
9.5 β -二羰基化合物	215	10.5 季铵盐和季铵碱	240
9.5.1 酮-烯醇互变异构	215	10.6 偶氮和重氮化合物	241
9.5.2 乙酰乙酸乙酯的合成—— Claisen 酯缩合反应	216	10.6.1 重氮盐的制备——重氮化 反应	242
9.5.3 乙酰乙酸乙酯的性质及其在 合成上的应用	218	10.6.2 重氮盐的反应及其在合成中的 应用	242
9.5.4 丙二酸二乙酯的合成及其应用	219	10.7 含氮杂环化合物	246
9.5.5 Knoevenagel 缩合和 Michael 加成	220	10.7.1 吡咯和吡啶	246
9.6 羧酸的制法	221	10.7.2 吡啶和喹啉	248
9.7 碳酸衍生物	222	10.7.3 嘧啶和嘌呤	249
9.7.1 碳酰氯	223	10.7.4 生物碱	251
9.7.2 碳酰胺	223	10.8 氨基酸	251
9.7.3 碳酸二甲酯	224	10.8.1 氨基酸的性质	253
		10.8.2 氨基酸的制法	254
		习题	255

第 11 章 有机化合物的波谱分析	258	11.3.2 化学位移	266
11.1 分子吸收光谱和分子结构	258	11.3.3 自旋耦合与自旋裂分	268
11.2 红外吸收光谱	259	11.3.4 ^1H NMR 谱图举例	269
11.2.1 分子的振动和红外光谱	259	11.3.5 综合利用红外光谱和核磁共振 氢谱进行结构推断举例	271
11.2.2 有机化合物基团的特征频率	260	习题	273
11.2.3 有机化合物红外光谱举例	261	参考资料	277
11.3 核磁共振谱	265		
11.3.1 核磁共振的产生	265		

第 1 章

绪 论

1.1 有机化合物和有机化学

有机化合物在组成上一般都含有碳和氢两种元素,如甲烷、苯、乙醇、醋酸等,因此可将碳氢化合物看作有机化合物的母体,而将其他的有机化合物看做是碳氢化合物分子中的氢原子被其他原子或基团取代后得到的衍生物,因此,有机化合物可定义为碳氢化合物及其衍生物。

有机化学是研究有机化合物的组成、结构、性质及其变化规律的科学,是化学的重要分支。

有机化合物数量庞大,一般具有易燃、熔点低、难溶于水、易溶于有机溶剂、反应速率低、副反应较多等特性,而无机化合物则相反。当然这些并不是绝对的。例如,四氯化碳不但不能燃烧,而且可用作灭火剂;蔗糖和乙醇极易溶于水;三硝基甲苯(TNT)在引爆时分解速率很快。但这些特性仅是少数有机化合物的特殊性质。

有机化合物与人们的衣、食、住、行等日常生活密切相关。食物中的脂肪、蛋白质和糖类是三大类重要的有机化合物;天然气和石油的主要成分是有机化合物;各种药物、香料、染料、油漆及化妆品的主要成分是有机化合物;作为生命遗传基础的核酸也是有机化合物。可以说,有机化合物是人们日常生活及生命过程中一刻也离不开的物质。

1.2 共价键

含有碳碳、碳氢等共价键是有机化合物基本的、共同的结构特征,所以,了解和熟悉共价键,

是研究和掌握有机化合物的结构与性质之间关系的关键。

1.2.1 共价键的形成

(1) 价键理论 价键理论认为共价键的形成是由于成键原子的原子轨道(电子云)相互交盖的结果。两个原子轨道中自旋反平行的两个电子,在轨道交盖区域内为两个原子所共有,共用电子对与成键两原子核的吸引作用,降低了体系的能量而成键。例如,氢分子的形成如图 1-1 所示。

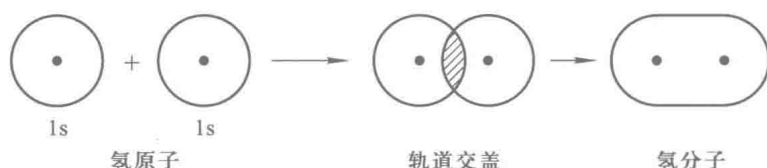


图 1-1 氢原子的 s 轨道交盖形成氢分子

除 s 轨道外,其他成键的原子轨道都不是球形对称的,所以有机分子的共价键具有明显的方向性。另外,只有自旋反平行的未成对电子,才能相互接近而结合成键。一个原子的未成对电子与另一个原子的未成对电子结合(配对),就不能再与第三个电子配对,这就是共价键的饱和性。

根据价键理论的观点,成键电子处于成键的原子核之间及周围,是定域的。在价键理论的基础上,后来又相继提出轨道杂化概念和共振论,它们是价键理论的延伸和发展。

(2) 轨道杂化理论 该理论认为,虽然孤立的碳原子的外层电子构型是 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$,但碳原子成键时,首先吸收能量,2s 轨道中的一个电子跃迁到空的 $2p_z$ 轨道中,形成 $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ (激发态),然后外层能量相近的 2s 轨道和一个或几个 2p 轨道进行杂化(叠加重组),组成能量相等的几个新轨道,称为杂化轨道。杂化轨道的数目和参与杂化的原子轨道的数目相同,每个杂化轨道中有一个未成对电子,故能与含有未成对电子的轨道成键。

碳原子的轨道杂化一般有三种方式,即 sp^3 杂化、 sp^2 杂化和 sp 杂化。下面分别进行讨论。

(a) 碳原子轨道的 sp^3 杂化。处于激发态碳原子的 2s 轨道和三个 2p 轨道进行杂化,形成四个能量相等的杂化轨道,称为 sp^3 杂化轨道,如图 1-2 所示。

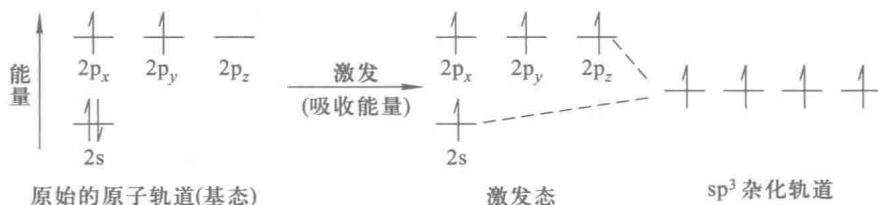


图 1-2 碳原子的 sp^3 杂化

每个 sp^3 杂化轨道中都有一个未成对电子,故碳原子是四价的。 sp^3 杂化轨道的能量稍高于 2s 轨道,而稍低于 2p 轨道。每一个 sp^3 杂化轨道含有 $1/4$ 的 s 轨道成分和 $3/4$ 的 p 轨道成分,

其形状如图 1-3(a)所示。

为了使成键电子之间的排斥力最小,四个 sp^3 杂化轨道以碳原子核为中心,分别指向正四面体的四个顶点,使 sp^3 杂化轨道具有方向性,每两个轨道对称轴之间的夹角为 109.5° ,如图 1-3(b)所示。

(b) 碳原子轨道的 sp^2 杂化。处于激发态碳原子的 $2s$ 轨道和两个 $2p$ 轨道(如 $2p_x$ 和 $2p_y$)进行杂化,组成三个能量相等的杂化轨道,称为 sp^2 杂化轨道,另有一个 $2p_z$ 轨道未参与杂化。如图 1-4 所示。

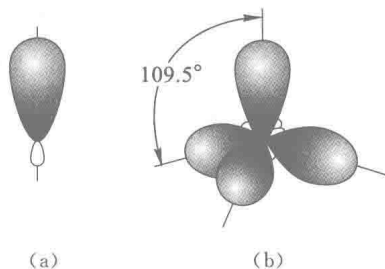


图 1-3 碳原子的 sp^3 杂化轨道

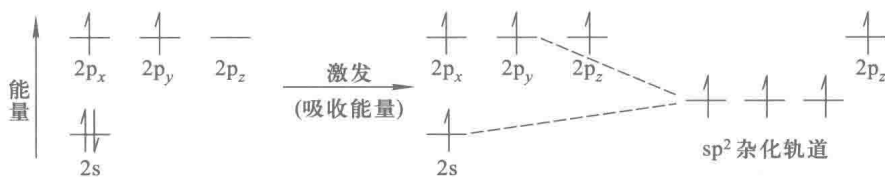


图 1-4 碳原子的 sp^2 杂化

三个 sp^2 杂化轨道和未参与杂化的一个 $2p_z$ 轨道中各有一个未成对电子,因此碳原子仍表现为 4 价。三个 sp^2 杂化轨道的能量,稍高于 $2s$ 轨道而稍低于 $2p$ 轨道。每个 sp^2 杂化轨道包含 $1/3$ 的 s 轨道成分和 $2/3$ 的 p 轨道成分,其形状与 sp^3 杂化轨道相似,但比 sp^3 杂化轨道略“胖”,如图 1-5(a)所示。三个等价的 sp^2 杂化轨道对称地分布在碳原子核的周围,且处于同一平面上,对称轴之间的夹角为 120° ,如图 1-5(b)所示。碳原子余下的一个未参与杂化的 $2p_z$ 轨道,其对称轴垂直于 sp^2 杂化轨道对称轴所在的平面,如图 1-5(c)所示。

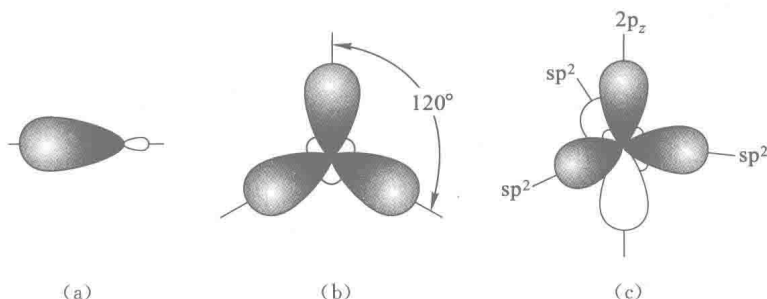
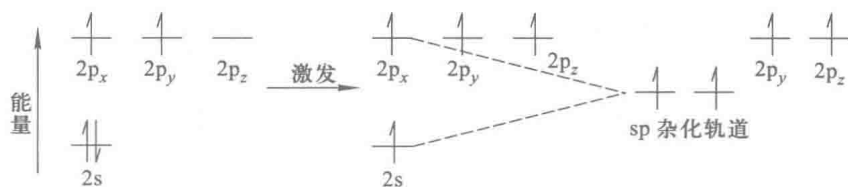


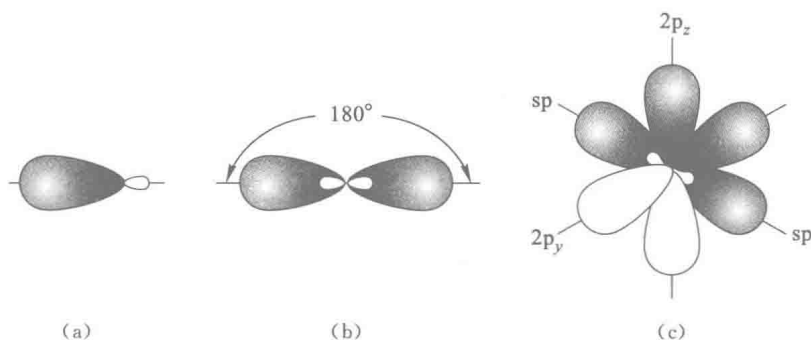
图 1-5 碳原子的 sp^2 杂化轨道与 sp^2 杂化碳原子

(c) 碳原子轨道的 sp 杂化。在 sp 杂化中,处于激发态碳原子的 $2s$ 轨道和一个 $2p$ 轨道进行杂化形成两个能量相等的杂化轨道,称为 sp 杂化轨道。如图 1-6 所示。

两个 sp 杂化轨道和两个未参与杂化的 $2p$ 轨道中,各有一个未成对电子,碳原子也表现为四价。 sp 杂化轨道的能量介于 $2s$ 轨道和 $2p$ 轨道之间。每个 sp 杂化轨道包含 $1/2$ 的 s 轨道成分和 $1/2$ 的 p 轨道成分,其形状比 sp^2 杂化轨道“胖”一些,如图 1-7(a)所示。两个 sp 杂化轨道的对称轴呈 180° 夹角,其在空间分布的几何形状是直线形的,如图 1-7(b)所示。两个未参与杂化

图 1-6 碳原子的 sp 杂化

的 $2p$ 轨道的对称轴相互垂直,且都垂直于 sp 杂化轨道所在的直线。假如两个 $2p$ 轨道各沿 y 和 z 轴定位,则两个 sp 杂化轨道以相反方向处于 x 轴上。如图 1-7(c) 所示。

图 1-7 碳原子的 sp 杂化轨道与 sp 杂化碳原子

通常将进行了 sp^3 , sp^2 和 sp 轨道杂化的碳原子分别称为 sp^3 杂化碳原子、 sp^2 杂化碳原子和 sp 杂化碳原子。

1.2.2 共价键的属性

在有机化学中,经常用到的键参数有键长、键能、键角和键的极性(偶极矩),这些物理量用来表征共价键的性质,它们可利用近代物理方法测定。

(1) 键长 成键原子核之间的平均距离,称为键长。因为共价键在分子中不是孤立的,而是受其他键的影响,所以不同分子中的同一种化学键或者同一种分子内不同位置的同种化学键,其键长也不尽相同。一些常见共价键大致键长如表 1-1 所示。

表 1-1 一些共价键的键长

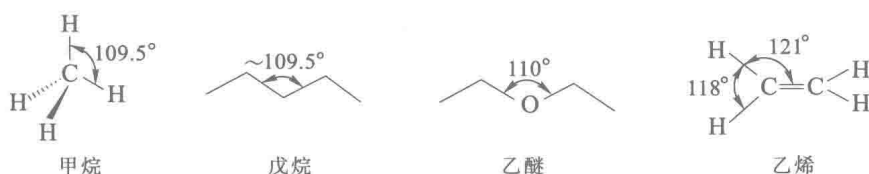
共价键	键长/nm	共价键	键长/nm
C—C	0.154	C—Cl	0.177
C—H	0.109	C—Br	0.191
C—N	0.147	C—I	0.212
C—O	0.143	C=C	0.134
C—F	0.139	C≡C	0.120

(2) 键能 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吸收的能量,称为键能。键能反映了共价键的强度,是决定一个反应能否进行的基本参数。通常键能越大,键越牢固。不同分子中的同一种化学键或者同一种分子内不同位置的化学键,其键能也不尽相同。一些常见分子中共价键的键能如表 1-2 所示。

表 1-2 一些常见分子中共价键的键能

共价键	键能/(kJ·mol ⁻¹)	共价键	键能/(kJ·mol ⁻¹)
H ₃ C—CH ₃	377	H ₃ C—NH ₂	360
H ₃ C—CH=CH ₂	426	H ₃ C—F	460
H—CH ₃	439	H ₃ C—Cl	350
H—CH ₂ CH ₃	420	H ₃ C—Br	294
H—CH(CH ₃) ₂	410	H ₃ C—I	240
H—C(CH ₃) ₃	400	H ₂ C=CH ₂	728
HO—CH ₃	385	HC≡CH	954

(3) 键角 某原子与另外两个原子所形成的共价键之间的夹角称为键角。例如:



键角反映了分子的空间结构。键角的大小与成键的中心原子有关,也随着分子结构不同而改变,因为分子中各原子或基团是相互影响的。

(4) 键的极性、电负性和诱导效应 由两个处于相同化学环境中的原子形成的共价键,电子云对称地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,如 H—H 键、乙烷中的 C—C 键、丁烷中的 C₂—C₃ 键等。而不同原子或不同化学环境中的同种原子形成的共价键,由于成键原子吸引电子的能力不同,即电负性不同,使电负性较大的原子一端电子云密度较大,呈现部分负电荷(一般用 δ^- 表示),而另一端则电子云密度较小,呈现部分正电荷(一般用 δ^+ 表示),这种键具有极性,称为极性共价键,如 H—Cl 键、H—C 键、氯乙烷中的 C—C 键等。

键的极性是以偶极矩(μ)来度量的,偶极矩是电荷量与正、负电荷中心之间距离的乘积($\mu = q \cdot d$),单位为 C·m(库[仑]·米)。偶极矩是矢量,具有方向性,一般用箭头(\rightarrow)表示由正端指向负端。例如:



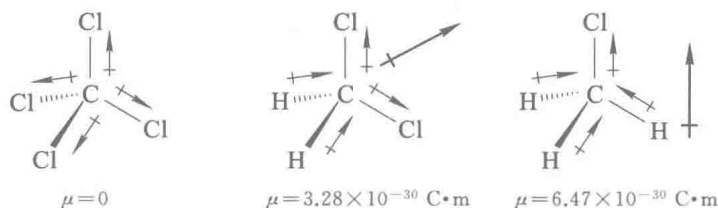
构成共价键的两个原子,其电负性差值越大,键的极性通常越强。电负性反映了原子吸引电子能力的相对强弱,它决定了化学键的极化状态和电子的流向,是判断反应类型和反应机理的基本参数。在有机化学中一些较常见元素的电负性值列于表 1-3 中。

表 1-3 有机化学中较常见元素的电负性值

H						
2.1						
Li	Be	B	C*	N	O	F
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca					Br
0.8	1.0					2.8
						I
						2.6

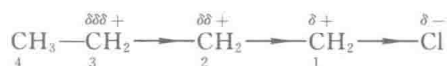
* 不同杂化状态下的碳原子电负性也不尽相同, sp^3 , sp^2 和 sp 杂化碳原子电负性分别为 2.5, 2.7 和 3.3。

在双原子分子中, 键的偶极矩即是分子的偶极矩。但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。例如:



偶极矩为零的分子是非极性分子; 反之, 偶极矩不等于零的分子是极性分子。分子的偶极矩越大, 其极性越强。

在多原子分子中, 当两个直接相连原子的电负性不同时, 由于电负性较大的原子吸引电子的结果, 不仅两原子之间的电子云偏向电负性较大的原子(用 \rightarrow 表示电子云的“偏移”), 使电负性较大的原子带有部分负电荷, 与之相连的电负性较小的原子则带有部分正电荷, 而且这种影响沿着分子链诱导传递, 使与电负性较大原子间接相连的原子也受到一定影响。但这种影响随着分子链的增长而迅速减弱。例如, 在 1-氯丁烷分子中:



由于氯原子的电负性比碳原子大, $\text{Cl}-\text{Cl}$ 之间的电子云密度偏向氯原子, 氯原子带有部分负电荷(δ^-), Cl 带有部分正电荷(δ^+); 由于 Cl 带有部分正电荷, 它吸引电子的结果, $\text{Cl}-\text{C}1$ 之间的电子云也产生一定“偏移”, 使得 $\text{C}2$ 上也带有较少的正电荷($\delta\delta^+$), 同样依次影响的结果, $\text{C}3$ 上也带有更少正电荷($\delta\delta\delta^+$)。像 1-氯丁烷这样, 由于分子内成键原子的电负性不同, 而引起分子中电子云密度分布不均匀, 且这种影响可沿分子链以静电诱导的方式传递下去, 这种分子内原子间由于静电诱导作用而引起的电荷沿分子链的转移或偏移, 称为诱导效应(inductive effect), 常用 I 表示。电负性相对较大的原子或基团的诱导作用使分子体系其余部分的电子云密度降低, 称该电负性大的原子或基团具有吸电子诱导效应, 用 $-I$ 表示; 而电负性相对较小的原子或基团的诱导作用使分子体系其余部分的电子云密度升高, 称该电负性小的原子或基团具有给电

子诱导效应,用+I表示。

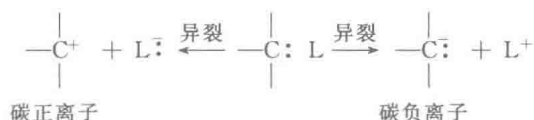
1.2.3 共价键的断裂和有机反应的类型

化学反应是旧键断裂、新键生成的过程。根据共价键断裂方式可以把有机反应分为不同的类型。

如果共价键在断裂时成键的一对电子平均分给两个成键的原子或基团,这种断裂方式称为均裂,其中,中性分子均裂可产生含有未成对电子的原子或基团,即自由基:



如果共价键在断裂时成键的一对电子完全为成键原子中的一个原子或基团所占有,这种断裂方式称为异裂,其中,中性分子异裂可同时产生正离子和负离子。酸、碱或极性溶剂有利于共价键的异裂。当成键两原子之一是碳原子时,异裂既可生成碳正离子,也可生成碳负离子:



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,根据共价键的断裂方式不同,可将反应分为自由基反应、离子型反应和协同反应三类。通过共价键均裂生成自由基活性中间体而进行的反应,属于自由基反应;通过共价键异裂而进行的反应,属于离子型反应;反应过程中旧键的断裂和新键的生成同时进行,不经过活性中间体而只经过环状过渡态,这类反应称为协同反应。

1.3 有机化合物的结构

结构复杂是多数有机化合物的一个显著特点,有机化合物的结构决定其物理性质、化学性质及生物学特性,因此学习和了解有机化合物的结构具有重要意义。

分子是由其组成原子按照一定的键合顺序和空间排列相互结合在一起的整体,这种键合顺序和空间排列关系称为分子结构。由于分子内原子间的相互作用,分子的物理性质和化学性质不仅取决于其组成原子的种类和数目,更取决于分子的结构。通常把分子式相同、结构不同的化合物称为同分异构体。而仅仅是由于分子内原子间的键合顺序不同而产生的同分异构体称为构造异构体。例如,乙醇和二甲醚组成相同,分子式都是 C_2H_6O ,但分子中原子相互键合的顺序和方式不同,即分子构造不同,因而物理性质和化学性质各异,是两种不同的化合物。



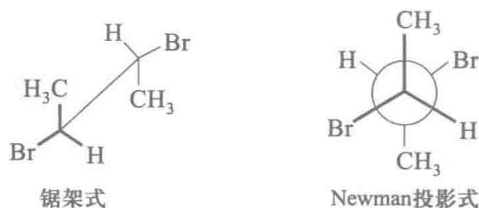
分子结构通常用构造式表示。构造式是分子结构的化学表示式。一般描述分子结构的构造式有短线式(如上面乙醇和二甲醚的表示式)、缩简式和键线式(如表 1-4 所示)。短线式书写不便,一般只在说明反应规律或机理时才使用。对于开链的化合物,习惯用缩简式表示;环状化合物通常用键线式表示;如果结构中同时含有碳链和碳环,一般采用缩简式和键线式相结合的构造表达式,如表 1-4 中的乙基环己烷和苯甲醇所示。

表 1-4 几种常见的构造表达式

化合物	缩简式	键线式	缩简式-键线式
正戊烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$		
1-丁烯	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$		
正丙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 或 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$		
2-丁酮	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$		
丁酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 或 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$		
乙基环己烷			
苯			
苯甲醇			

需要指出,构造式用键线式表示时,键线代表分子骨架,拐角和线端是省略的碳原子,除碳原子及其所连的氢原子外,其他原子(如 O, N, S 等)或基团均需写出。如表 1-4 中的正丙醇和丁酸所示。

如果构造相同,只是分子内原子或基团在空间的位置不同而产生的异构体属于立体异构体,描述分子立体异构体的表示式有锯架式、Newman 投影式等。例如:



其中,锯架式中三条粗实线表示离读者近的三个键,四条细实线表示离读者远的四个键;New-