

山东省高等师范专科学校统编教材

有机化学

主编 郭耀昕·石油大学出版社

K

Mg

Na

O

S

H

山东省高等师范专科学校统编教材

有机化学

主 编 郭耀昕
副主编 丛恩同 周奎三
姜风恩 田春良

江苏工业学院图书馆
藏书章

石油大学出版社

山东省师范专科学校
化学专业教材编写委员会

主任委员:许绍鹏

副主任委员:王允民 邵敏 郭耀听 董升山

委 员:丛恩同 刘书银 刘绪良 宋永生 辛衍怀
周西臣 顾尉中

有 机 化 学

郭耀听 主编

*

石油大学出版社出版

(山东省东营市)

新华书店发行

泰安师专印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 26 印张 662 千字

1996 年 8 月第 1 版 1996 年 8 月第 1 次印刷

印数 1-2450 册

ISBN 7-5636-0882-6/0·42

定价:27.00 元

前 言

为了适应社会主义现代化建设和培养九年义务教育师资的需要,以及改变师范专科学校化学专业缺乏适用教材的状况,在山东省教委的领导和高教处的帮助下,成立了由全省师范专科学校化学系主任组成的“山东省师范专科学校化学专业教材编委会”。经过充分的调查研究和分析论证,决定编写几种急需的教材。为了保证教材的质量,由教材编委会和各校推荐学术水平较高,教学经验丰富并一直从事教学工作的教授、副教授担任主编,并报省教委审批。

有机化学是化学教育专业的一门基础理论课。本书是山东省师专化学专业教材编写委员会确定编写的教材之一,它是根据国家教委颁布的师范专科学校化学专业有机化学教学大纲,并按照官能团体系讲授各类化合物的结构、性质和合成方法进行编排而编写的,全书共分二十章。本书可供师范专科学校化学专业使用,也可供其他院校使用或参考。

本书主要根据分子轨道理论、现代价键理论和电子效应来阐明各类化合物的结构和性质,各类反应历程结合在各类化合物的反应中进行讨论。为了适应当前经济建设的需要,适当地增加了一些内容,例如在第十五章对当前农村常见农药做了简单介绍,在第二十章对目前常见的高分子化合物分类做了介绍,力求做到为经济建设服务。

本书是山东省师范专科学校的有机化学课的统编教材。参加具体编写工作的有郭耀听、田瑞廷(菏泽师专)、田春良(济宁师专)、丛恩同(滨州师专)、李相仁(青岛大学师范学院)、仇明祥(淄博师专)、周奎三(胜利油田师专)、姜凤恩(泰安师专)、孔键(昌潍师专)、王志玲(济南联合大学)、张文圣(德州师专)、周峰岩(枣庄师专)、范雪娥(洛阳师专)。参加审稿的有郭耀听(菏泽师专)、丛恩同(滨州师专)、周奎三(胜利油田师专)、姜凤恩(泰安师专)。本书初稿经审稿会审查,会上大家对书稿提出了详细的修改意见。会后由郭耀听根据审稿会的意见,统一整理、补充、修改、定稿。

本书在编写和出版过程中得到了山东省教委高教处和石油大学出版社的大力支持和帮助,山东师范大学化学系吴志广教授在百忙中认真进行了审稿,提出了许多宝贵意见,临沂师专也做了大量工作,在此一并表示衷心感谢。

由于我们水平所限,书中难免有乖谬之处,恳请各位同行和读者批评指正。

编 者
一九九六年

目 录

第一章 绪论	1	二、卤代烷脱卤化氢	44
一、有机化合物和有机化学	1	三、邻二卤代烷脱卤素	44
二、有机化合物的特点	2	第五节 重要的烯烃	44
三、共价键的属性	2	一、乙烯	44
四、研究有机化合物的一般方法	6	二、丙烯	45
五、有机化合物的分类	8	第四章 炔烃和二烯烃	47
第二章 烷烃	10	第一节 炔烃	47
第一节 烷烃的同系列及同分异构	10	一、乙炔的分子结构	47
一、烷烃的同系列	10	二、炔烃的异构现象与命名	48
二、烷烃的同分异构现象	10	三、炔烃的物理性质	49
三、碳原子的分级	11	四、炔烃的化学性质	49
第二节 烷烃的命名	11	五、乙炔的制备、性质和用途	54
一、普通命名法	11	第二节 二烯烃	55
二、烷基及其命名	11	一、二烯烃的分类和命名	55
三、系统命名法	12	二、共轭二烯烃的结构和共轭效应	56
第三节 烷烃的结构	13	三、共轭二烯烃的化学性质	57
一、碳原子的四面体概念及分子模型	13	四、重要的二烯烃	59
二、碳原子的 sp^3 杂化	14	第五章 脂环烃	62
三、烷烃分子的形成(见图 2-5)	15	第一节 脂环烃的分类和命名	62
四、烷烃的构象	16	一、脂环烃的分类	62
第四节 烷烃的性质	18	二、脂环烃的命名	62
一、物理性质	18	第二节 脂环烃的结构	64
二、化学性质	19	一、环烷烃的结构和张力学说	64
第五节 卤代反应历程	22	二、环己烷的构象	65
一、甲烷的氯化反应历程	23	三、脂环烃的顺反异构	67
二、过渡态	23	第三节 脂环烃的性质	68
三、烷烃对卤代反应的相对活性与烷基游离基的稳定 性	24	一、脂环烃的物理性质	68
第六节 烷烃的天然来源、制备和用途	25	二、环烷烃的化学性质	68
一、烷烃的天然来源	25	第四节 重要化合物	70
二、烷烃的制备	25	一、环己烷	70
三、烷烃的用途	26	二、环戊二烯	70
第三章 单烯烃	28	第六章 芳香烃	74
第一节 烯烃的结构	28	第一节 单环芳烃	74
第二节 烯烃的同分异构和命名	30	一、单环芳烃的分类、同分异构和命名	74
一、烯烃的同分异构	30	二、苯分子的结构	76
二、烯烃的命名	31	三、单环芳烃的物理性质	78
第三节 烯烃的性质	33	四、单环芳烃的化学性质	78
一、烯烃的物理性质	33	五、苯环亲电取代反应的定位规律	86
二、烯烃的化学性质	34	六、重要的单环芳烃	93
第四节 烯烃的来源和制法	44	第二节 稠环芳烃	93
一、醇的脱水	44	一、萘	93
		二、蒽和菲	96

三、其他稠环芳烃	97	第五节 重要的卤代烃	142
第三节 非苯芳烃	98	一、三氯甲烷	142
一、休克尔规则	98	二、四氯化碳	143
二、非苯芳烃	99	三、氯苯	143
第四节 芳烃的来源	100	四、氯乙烯	143
一、由炼焦副产物回收	100	五、二氯二氯甲烷	144
二、石油的芳构化	101	六、四氯乙烯	144
第七章 对映异构	106	第九章 测定有机物结构的近代物理方法	148
第一节 物质的旋光性	106	第一节 电磁波谱的一般概念	148
一、平面偏振光和物质的旋光性	106	第二节 红外光谱	149
二、旋光仪和比旋光度	107	一、红外光谱图的表示法	149
第二节 对映异构与分子结构的关系	108	二、红外光谱的产生与有机化合物分子	
一、手性和对称因素	108	结构的关系	149
二、产生旋光性的原因	110	三、重要官能团的特征吸收峰	151
第三节 含手性碳原子化合物的对映异构	111	四、典型简单有机化合物的红外光谱图的解释	153
一、含一个手性碳原子化合物的对映异构	111	第三节 核磁共振谱	156
二、含两个手性碳原子化合物的对映异构	114	一、基本知识	156
第四节 环状化合物的对映异构	116	二、屏蔽效应和化学位移	157
一、环丙烷衍生物	116	三、自旋偶合与自旋裂分	158
二、环己烷衍生物	116	四、典型简单核磁共振谱图解释	160
第五节 不含手性碳原子化合物的对映异构	117	第四节 紫外光谱和质谱简介	161
一、丙二烯型化合物	117	一、紫外光谱	161
二、单键旋转受阻的联苯型化合物	118	二、质谱	163
第六节 外消旋体的拆分	118	第十章 醇 酚 醚	167
第七节 立体化学在研究反应历程中的应用	119	第一节 醇	167
一、烷烃的卤代反应	119	一、醇的结构、分类和命名	167
二、烯烃的加成反应	120	二、醇的物理性质	168
第八章 卤代烃	124	三、醇的化学性质	170
第一节 卤代烃的分类、同分异构和命名	124	四、消除反应历程	176
一、分类	124	五、醇的制法	181
二、同分异构	124	六、重要的醇	182
三、命名	124	第二节 酚	183
第二节 卤代烃的性质	125	一、酚的结构和命名	183
一、卤代烷的物理性质	125	二、酚的物理性质	184
二、卤代烷的化学性质	126	三、酚的化学性质	185
三、一卤代烯烃和一卤代芳烃的特性	130	四、重要的酚	189
第三节 亲核取代反应的历程	132	第三节 醚	190
一、两种反应历程 S_N1 和 S_N2	133	一、醚的结构、分类和命名	190
二、亲核取代反应的立体化学	134	二、醚的物理性质	191
三、影响亲核取代反应活性的因素	137	三、醚的化学性质	192
第四节 卤代烃的制法	140	四、醚的制法	193
一、由烃制备	140	五、重要的醚	194
二、由醇制备	141	第十一章 醛 酮	199
三、卤代物的互换	142	第一节 醛、酮的结构、分类和命名	199
		一、醛、酮的结构	199

二、醛、酮的分类	200	六、己二酸	245
三、醛、酮的命名	200	七、苯二甲酸	245
第二节 醛、酮的性质	201	第十三章 羧酸衍生物	249
一、物理性质	201	第一节 羧酸衍生物	249
二、化学性质	202	一、分类和命名	249
第三节 羰基亲核加成反应历程	215	二、羧酸衍生物的物理性质	250
一、简单的亲核加成反应历程	215	三、羧酸衍生物的化学性质	251
二、加成消除反应历程	215	四、乙酰乙酸乙酯和丙二酸酯在合成上的应用	254
三、影响羰基亲核加成反应活性的因素	215	第二节 油脂和合成洗涤剂	257
第四节 醛、酮的制法	217	一、油脂	257
一、氧化法或脱氢法	217	二、肥皂和合成洗涤剂	259
二、偕二卤代物水解法	218	第三节 碳酸衍生物	261
三、芳烃的付-克酰基化法	218	一、碳酸酐	261
四、炔烃水合和烯烃羧化法	219	二、碳酸胺	262
第五节 重要的醛、酮	220	三、氨基甲酸酯	263
一、甲醛	220	第十四章 含氮化合物	266
二、乙醛	221	第一节 硝基化合物	266
三、苯甲醛	221	一、硝基化合物的分类、结构和命名	266
四、丙酮	222	二、硝基化合物的物理性质	267
五、环己酮	222	三、硝基化合物的化学性质	268
第六节 不饱和羰基化合物	222	四、几种重要的硝基化合物	271
一、乙烯酮	223	第二节 胺	272
二、 α,β -不饱和醛、酮	223	一、胺的分类、结构和命名	272
三、醌	224	二、胺的物理性质	274
第十二章 羧酸	229	三、胺的化学性质	275
第一节 羧酸的结构、分类和命名	229	四、胺的制法	280
一、羧酸的结构	229	五、季铵盐和相转移催化	281
二、羧酸的分类	229	六、重要的胺	283
三、羧酸的结构	230	第三节 重氮化合物和偶氮化合物	284
第二节 羧酸的性质	230	一、芳香族重氮化反应	284
一、物理性质	230	二、芳香族重氮盐的性质	285
二、化学性质	231	三、重氮甲烷和偶氮二异丁腈	288
第三节 取代羧酸	236	四、染料	289
一、羟基酸的分类	236	第十五章 含硫和含磷有机化合物	296
二、醇酸的制法	236	第一节 硫、磷原子的成键特征	296
三、醇酸的性质	237	一、价电子构型的特点	296
四、个别的羟基酸	239	二、成键特征	296
第四节 羧酸的制法	241	第二节 含硫有机化合物	297
一、氧化法	241	一、结构类型和命名	297
二、水解法	242	二、硫醇和硫酚	299
三、由金属有机试剂合成羧酸	242	三、硫醚、亚砷和砷	300
第五节 重要的羧酸	242	四、磺酸及其衍生物	302
一、甲酸	242	第三节 含磷有机化合物	304
二、乙酸	243	一、分类和命名	304
三、苯甲酸	243	二、有机磷化合物的重要反应	306
四、乙二酸	243		
五、丁烯二酸	244		

第四节 有机磷农药	308	二、淀粉	349
一、有机磷杀虫剂的结构类型	308	第十八章 氨基酸、蛋白质和核酸	353
二、重要的有机磷杀虫剂的合成方法	308	第一节 氨基酸	353
三、常用的有机磷杀虫剂	309	一、氨基酸的分类、结构和命名	353
第十六章 杂环化合物	314	二、氨基酸的性质	355
第一节 杂环化合物的分类和命名	314	三、氨基酸的制法	357
第二节 五元杂环化合物	316	第二节 多肽	359
一、呋喃、吡咯、噻吩的结构	316	一、多肽和肽键	359
二、呋喃、吡咯、噻吩的性质	318	二、多肽结构的测定	359
三、糠醛	321	三、多肽的合成	361
四、噻唑及其衍生物	322	四、重要的多肽	362
五、吡啶及其衍生物	322	第三节 蛋白质	362
六、吡嗪化合物	323	一、蛋白质的分类、组成和功能	362
第三节 六元杂环化合物	324	二、蛋白质的结构	363
一、吡啶	324	三、蛋白质的性质	365
二、嘧啶及其衍生物	327	第四节 核酸简介	367
三、嘌呤及其衍生物	327	一、核苷酸	367
四、嘧啶及其衍生物	329	二、核酸的结构	371
第四节 生物碱	330	三、核酸的生物功能	371
一、生物碱的一般性质	330	第十九章 萜类和甾族化合物	374
二、生物碱的提取方法	331	一、萜类	374
三、几种重要生物碱	331	二、甾族化合物	380
第十七章 碳水化合物	335	第二十章 合成高分子化合物	384
第一节 单糖	335	第一节 基本概念	384
一、单糖的构造式	336	一、高分子化合物的分子量	384
二、单糖的立体构型	336	二、高分子化合物的特点	385
三、单糖的环状结构	337	三、高分子化合物的分类和命名	385
四、单糖的物理性质	340	第二节 高分子化合物的结构和性能的关系	387
五、单糖的反应	340	一、高分子化合物的两种基本结构及性能特点	387
六、重要的单糖	345	二、高分子化合物的聚集状态	387
第二节 双糖	345	第三节 高分子化合物的合成	389
一、蔗糖	346	一、加聚反应	389
二、麦芽糖	346	二、缩聚反应	393
三、纤维二糖	347	第四节 重要的高聚物	398
四、乳糖	347		
第三节 多糖	348		
一、纤维素及其应用	348		

第一章 绪 论

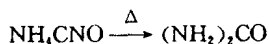
一、有机化合物和有机化学

物质就其组成和性质可以分为无机物和有机物两大类。有机化合物大量存在于自然界,如粮食、油脂、丝毛、棉、麻、药材等。但是,人们对有机化合物的认识是在长期的劳动实践中逐渐深入的。最早人们发现那些从动植物躯体中得到的物质与生命有着密切的关系,而与那些从矿藏中得到的物质有着很大的区别,而且认为属于两种截然不同的范畴。于是把前者叫做有机物,后者叫做无机物。19世纪初,有机物都是从生物体中分离出来的,有机物的涵义是“有生机之物”。到了19世纪中期,人工合成了不少有机物。人们就把不论是从生物体中取得的还是合成得来的,统称为有机物。

经过有机分析,人们发现有机化合物均含有碳,绝大多数还含有氢,此外,很多化合物尚含有氧、氮等元素。从分子内部构造上看,可以把碳氢化合物看成是有机化合物的基本化合物,而把其他化合物看成是碳氢化合物的衍生物。有机化合物都含有碳,所以也可以把有机化合物称为碳的化合物。

有机化学是化学学科的一个分支。有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学,也就是研究碳的化合物的化学——研究它们的组成、性质、合成方法、应用以及它们之间的相互关系。从而归纳出一般的规律并抽象为理论,再根据这些理论去指导实践。

有机化学的产生和发展都是与当时社会生产水平和科学水平相联系的。18世纪欧洲工业革命之后,由于社会的需要,科学的进步,分离提纯有机化合物的技术发展很快,先后分离出酒石酸(1769)、乳酸(1780)、奎宁(1820)等。而且测出了不少有机化合物的组成,这对于认识有机化合物无疑是一个重要阶段。但是还未能用人工合成的方法合成出有机化合物。直到1828年乌勒(Wohler, F.)蒸发氰酸铵溶液得到了尿素,



人们才第一次合成出了有机化合物。

氰酸铵是无机物,尿素却是一种有机化合物。尿素的合成提供了一个从无机物人工合成有机物的例证。此后又陆续合成了不少有机物,如1845年柯尔贝(Kolbe, A. W. H.)合成了醋酸,1854年柏赛罗(Berthelot, P. E. M)合成了属于油脂的物质等。这样人们就确信人工合成有机物是完全可能的。

从19世纪初至19世纪50年代有机化学成为一门独立的学科。自乌勒首次人工合成尿素至今不过一百多年,有机化学发展日新月异,形成了各种各样的化学合成工业体系,提供人类生活所必须的塑料、合成纤维、合成橡胶、染料、农药和医药等化学产品。有机化学已延伸到国民经济的各个领域,成为与人们衣、食、住、行密切相关的一门科学。与此同时,有机化学理论的研究也进展很快。有机结构理论和有机反应历程的研究充实了有机化学的理论基础。

目前,许多天然高分子和生物高分子如核酸、蛋白质的合成揭开了人们认识生命奥秘的序幕,标志着有机化学已经发展到一个新水平。

我国正积极进行四个现代化建设,坚持改革开放,必须准备迎接世界范围的新技术革命的

浪潮。一定要进一步综合开发各种资源,设法研制各种新材料,向海洋进军,向空间进军,这些都需要有机化学更进一步的发展。我们殷切希望广大读者努力学好有机化学,完成历史赋予我们的任务。

二、有机化合物的特点

有机化合物与无机化合物比较有以下特点:

(1) 一般有机化合物都容易燃烧,这与有机化合物中所含的碳和氢有关。例如酒精、汽油、乙炔、纤维素都是容易燃烧的,而无机物一般是不易燃烧的。因此,人们常用引燃的方法来判断一种化合物是有机化合物还是无机化合物。

(2) 有机化合物难溶于水。有机化合物分子中的化学键多为共价键,极性小或没有极性,因此难溶于极性强的水中,而易溶于非极性或极性小的有机溶剂中。

(3) 有机化合物熔点低。大多数无机化合物依正负离子排列成一定晶格,正负离子靠静电相吸引,破坏这种排列,需要较多的能量克服晶格能,因此大多数无机化合物熔点较高。固体有机化合物是分子间排列,这种分子间排列是靠范德华力(Vanderwaals-force)来维持的,破坏有机化合物的晶格所需要的能量小,因此有机化合物较无机化合物的熔点低。一般不高于400℃。

(4) 有机化合物的反应速度慢。有机化合物中的共价键在进行反应时不像无机化合物分子中的离子键那样容易离解成离子,因此反应速度较无机化合物慢。一般常需加热或加催化剂来加速反应。

(5) 有机化合物的反应复杂,常有副反应发生。反应条件常是控制反应方向的重要手段。

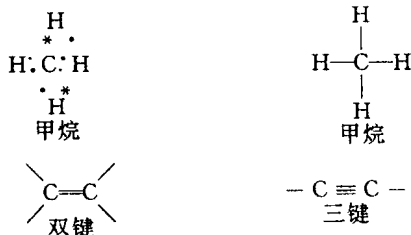
以上讨论的只是有机化合物的一般特性,并不是绝对的标志。某些有机化合物如四氯化碳不但不燃烧,而且可灭火。又如糖、酒精、醋酸是易溶解于水的。某些有机化合物反应速度很快,甚至以爆炸形式进行。因此,在认识有机化合物的共性时,也要注意它们的个性。

三、共价键的属性

有机化合物分子中的原子大都以共价键结合起来。对共价键本质的研究,常用的有价键理论和分子轨道理论。

1. 价键理论 价键理论的主要内容有以下几点:

(1) 价键的形成可以看成是原子轨道的重叠或电子配对的结果。成键的电子只要处在以此化学键相连的原子的区域内,两个原子如果都有未成键电子,并且自旋相反,就能配对,也就是原子轨道可重叠形成共价键。重叠的部分越大,所形成的共价键越牢固。由一对电子形成的共价键叫单键,用一条短直线表示。如果两个原子各有两个或三个未成键电子,所构成的共价键则为双键或三键。



(2) 共价键的饱和性。一般情况下,原子的价键数等于它的未成键电子数。当原子的一个未成键电子与某原子的一个电子配对之后就不能再与第三个电子配对了,这就是共价键的饱和性。

(3) 共价键的方向性。共价键的形成是原子轨道重叠或电子云重叠的结果。原子轨道重叠的程度越大,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,这就决定了共价键具有方向性(见图 1-1)。

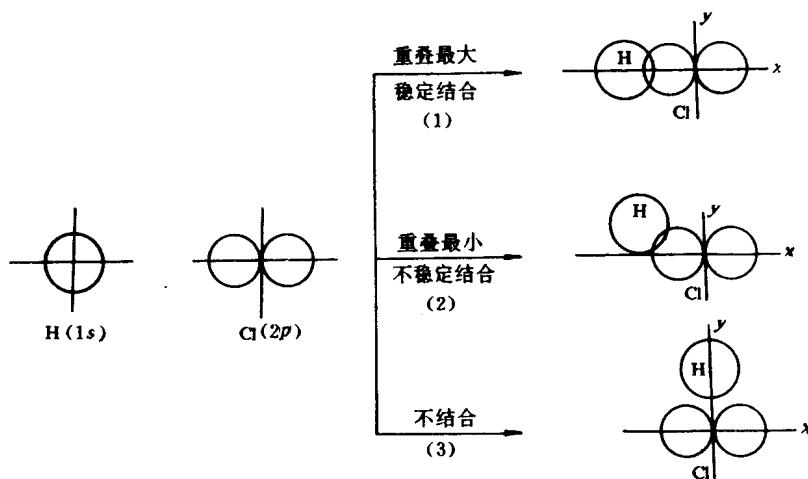


图 1-1 s 和 p 电子原子轨道的三种重叠情况

2. 分子轨道理论 分子轨道理论把组成分子的所有原子作为一个整体考虑。分子中的电子如同原子中的一样,处于一系列不连续的运动状态。在分子中,电子在空间的运动状态称为分子轨道。分子轨道用 ψ 表示,每一个分子轨道有一个相应的能量 E , E 近似地表示这个轨道上电子的电离能。各分子轨道所对应的能量称为分子轨道的能级,分子轨道的总能量为各电子占据着的分子轨道能量的总和。

分子轨道可以看成是由原子轨道互相作用,重新组合而成的,分子轨道的波函数可以通过所属原子轨道的线性组合得到。当任何数目的原子轨道重叠时,就可以形成同样数目的分子轨道。定域键重叠的原子轨道数如果是两个,结果就组成两个分子轨道,其中一个比原来的原子轨道的能量低,叫成键轨道,另一个叫反键轨道。现以氢分子形成过程为例说明。如果氢分子是由 H_A 原子的原子轨道 ψ_A 和 H_B 原子的原子轨道 ψ_B 线性组合成氢分子轨道 ψ_1 和 ψ_2 ,可近似表示如下:

$$\psi_1 = C_1\psi_A + C_2\psi_B$$

$$\psi_2 = C_1\psi_A - C_2\psi_B$$

在 ψ_1 轨道中,氢原子 A 和 B 的原子轨道 ψ_A 和 ψ_B 的符号相同,即波函数的位相相同,这样两个波函数作用时可以互相叠加(如图 1-2),结果使两个原子核之间的波函数值

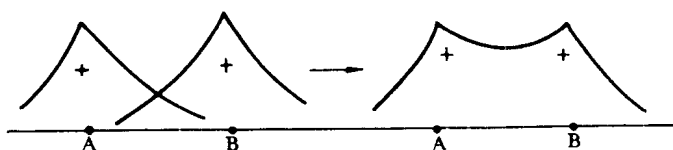


图 1-2 位相相同的波函数相互作用结果的示意图

增加,电子几率密度增大,原子轨道达到了最大程度的重叠,从而把两个原子结合起来。这样形成的分子轨道叫成键轨道,它的能量较原来的原子轨道的能量低,比较稳定。

当氢原子 A 和 B 的原子轨道 ψ_A 和 ψ_B 的符号相反时,即波函数的位相不同,这两个波函数作用时会互相削弱(如图 1-3),使两个原子核之间波函数值减小(或抵消),这就出现了节点。在节点上电子几率密度几乎为零,也就是说,两个原子核之间没有电子结合它们,两个原子轨道不能重叠,故不能成键,这样的分子轨道叫反键轨道。它的能量较原来的原子轨道能量高,

不稳定。

由于成键轨道 ψ_1 的能量低于氢原子的 $1s$ 电子的能量,而反键轨道 ψ_2 的能量则高于氢原子的 $1s$ 电子的能量(如图 1-4),所以氢原子在形成氢分子时,一对自旋相反的电子进入能量较低的成键轨道,使体系能量降低,即可形成共价键。每个分子轨道内最

多只能容纳两个自旋相反的电子,从最低能级的分子轨道开始,逐个填充电子。同理,两个原子的 $2p$ 轨道之间也可以组成分子轨道。

综上所述,由原子轨道组成分子轨道时,必须符合三个条件。

(1) 对称匹配的条件。组成分子轨道的符号(即位相)必须相同,才能匹配组成分子轨道,否则不能组成分子轨道。

(2) 原子轨道重叠的部分要最大的条件。原子轨道达到最大程度的重叠,才能形成稳定的共价键。

(3) 能量相近的条件。成键的原子轨道的能级要相近,能量差愈小愈好,这样才能有效地组成分子轨道,才能解释不同原子轨道所形成的共价键的稳定性。

由上述可见,分子轨道理论并不象价键理论那样,认为价电子只在两个成键原子之间的区域内运动,分子轨道理论认为成键电子在整个分子的区域内运动。这两种理论在讨论各种共价键的形成时都会用到。

3. 共价键的键参数 共价键的键参数表现于键长、键角、键能和键矩等物理量。

(1) 键长。形成共价键的两个原子核之间存在一定的吸引力和斥力,使两个原子核保持一定的距离,这个距离称为键长。键长的单位用纳米(nm)表示。不同原子形成的共价键的键长是不同的,即使同一类型的共价键的键长在不同的化合物中也略有不同,因为它要受到分子中其他原子或基团的影响。

表 1-1 常见共价键的键长

键 型	键 长 (nm)	键 型	键 长 (nm)
C-H	0.109	C=C	0.134
C-C	0.154	C=O	0.122
C-Cl	0.176	C≡C	0.120
C-Br	0.194	C=N	0.130
C-I	0.214	C≡N	0.116
N-H	0.103	C-N	0.147
O-H	0.097		

(2) 键角。两种以上的原子与其他原子成键时,两个共价键之间的夹角称为键角。如甲烷分子中每两个 C-H 键之间的夹角都是 $109^{\circ}28'$,又如水分子中的键角为 104.5° 。

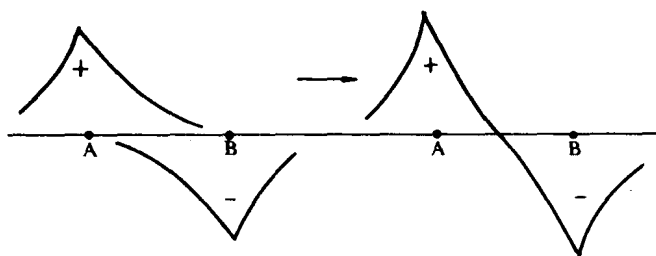


图 1-3 位相不同的波函数互相作用结果的示意图

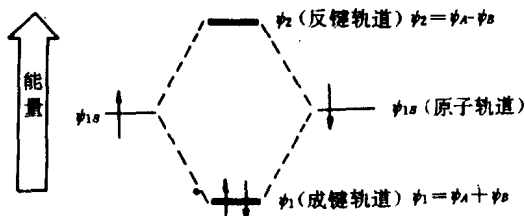
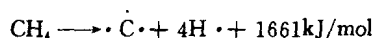
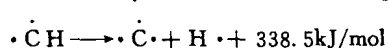
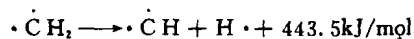
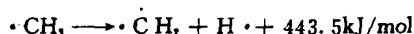
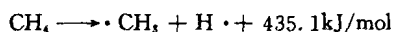


图 1-4 氢分子轨道能级示意图

(3) 键能。原子结合成分子时放出的能量或分子拆开成原子时吸收的能量,均称为键能。键能的单位为 kJ/mol。例如,使 1mol 氢气离解成 2mol 氢原子时所需要的能量为 436kJ,这个数值就是 H—H 键的离解能,也就是 H—H 键的键能。共价键断裂时,需吸热, ΔH 为正值。形成共价键时放热, ΔH 为负值。



对于多原子分子,共价键的键能一般是指同一类共价键离解能的平均值。如甲烷分子中有四个 C—H 键,它们的离解能分别为:

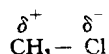


所以甲烷分子中 C—H 键的键能为 $\frac{1661}{4}\text{kJ/mol} = 415.3\text{kJ/mol}$

表 1-2 一些共价键的键能

键 型	键 能 (kJ/mol)	键 型	键 能 (kJ/mol)
C—C	347	C—N	304.6
C=C	611	C—F	485.3
C≡C	837	C—Cl	338.9
C—H	415.3	C—Br	284.5
C—O	357.7	C—I	217.6

(4) 偶极矩(键矩)。两个相同的原子之间形成的共价键,成键电子云对称地分布在两个原子核之间,正电荷的中心和负电荷的中心完全重合在一起,我们称这种共价键为非极性共价键。当有两个不相同的原子之间成键时,由于电负性的不同,电子云偏向电负性较大的原子一方,造成共价键的正、负电荷中心分离,而形成一个偶极。电负性较大的原子带部分负电荷,用 δ^- 表示。电负性较弱的原子则带部分正电荷,用 δ^+ 表示。如 C—Cl 键的电子云偏向氯原子。



共价键的极性大小是以偶极矩(或键矩)来度量的,而偶极矩的大小是用偶极一端的电荷与正、负电荷中心之间的距离的乘积来表示的。

$$\mu = ed$$

式中 μ ——偶极矩,可用 $10^{-30}\text{C} \cdot \text{m}$ 表示;

e ——电子的带电量, $e = 1.602 \times 10^{-19}\text{C}$;

d ——偶极一端的电荷与正负电荷中心的距离。

偶极矩为一矢量,通常规定其方向由正到负,用箭头表示。

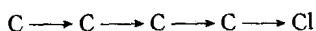
表 1-3 一些共价键的偶极矩

单位: $10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$

键 型	偶 极 矩	键 型	偶 极 矩
C—H	1.334	N—H	4.336
C—O	2.468	H—O	5.002
C—Cl	4.869	C—N	0.734
C—Br	4.602	C=O	7.671
C—I	3.969	C≡N	11.673

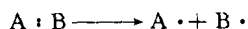
共价键的偶极矩越大,表明键的极性越大。在多原子分子中包括许多共价键,整个分子的偶极矩为所有共价键偶极矩的矢量和。其和为零的分子,虽然分子中某些键有极性,但整个分子并无极性。例如 CH_4 、 CCl_4 、 CO_2 等分子,其中的共价键是极性共价键,但分子却无极性。

共价键极性的产生与成键原子的电负性有密切的关系。如 C—Cl 键,由于氯原子的电负性较大,键上的电子云偏向氯原子。当氯原子取代碳链上的氢时,氯原子的电负性不只影响 C—Cl,而且可以影响不直接相连的部分,这种影响沿分子的碳链依次传递,向电负性决定的方向转移。如下式:

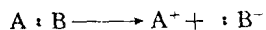


这种影响随距离增大而迅速下降乃至消失,经过三个原子,影响就极弱了,超过五个原子,影响就没有了。由于原子的电负性不同而引起的极性效应通过静电诱导而影响到分子的其他部分,这种作用称为诱导效应。诱导效应是一种静电效应,是一种永久性效应,在没有外电场的影响时也存在。

4. 共价键的断裂 共价键的断裂有两种方式,一种是成键的一对电子平均分给两个原子或原子团。



这种断裂方式为均裂。均裂生成的带单电子的原子或原子团称为游离基或称为自由基。凡是通过均裂生成游离基的反应称为游离基反应。共价键的另一种断裂方式是异裂,断裂的共用电子对完全转移到其中一个原子或原子团上,异裂后产生了正、负离子。凡是通过异裂生成离子的反应称为离子型反应。



在有机化学反应中,凡是共价键发生异裂的反应,都属于离子型反应,凡是产生游离基中间体的反应都属于游离基反应。在酸、碱催化下进行的反应一般属离子型反应,在光或高温条件下进行的反应一般属游离基反应。绝大部分有机化学反应都属于这两大类反应。

四、研究有机化合物的一般方法

研究一种新的化合物一般要经过下列步骤:

1. 分离提纯 研究任何一种化合物之前,必须保证该化合物是单一的纯净物质。分离提纯的方法很多,常用的有重结晶法、升华法、蒸馏法、色层分析法及离子交换法。

2. 纯度的检验 一种纯的化合物都有固定的物理常数,如熔点、沸点、相对密度和折射率等。因此,常用测定有机化合物的物理常数的方法检验物质的纯度。

3. 实验式和分子式的确定 提纯后的有机化合物可以进行定性分析,确定它是由哪些元素组成的。接着进行元素定量分析,再通过计算,就可以得出它的实验式,然后进一步测定其分

子量,就可确定它的分子式。

例如,3.26g样品燃烧后,得到4.74gCO₂和1.92gH₂O,实验测得分子量为60。

首先计算出碳、氢、氧的质量和所占的百分比。

$$\text{碳质量} = \text{CO}_2 \text{ 质量} \times \frac{\text{C 原子量}}{\text{CO}_2 \text{ 原子量}} = 4.74 \times \frac{12}{44} = 1.29\text{g}$$

$$\text{C}\% = \frac{\text{碳质量}}{\text{样品质量}} \times 100 = \frac{1.29}{3.26} \times 100 = 39.6$$

$$\text{氢质量} = \text{H}_2\text{O 质量} \times \frac{\text{H 原子量} \times 2}{\text{H}_2\text{O 分子量}} = 1.92 \times \frac{2}{18} = 0.213\text{g}$$

$$\text{H}\% = \frac{\text{氢质量}}{\text{样品质量}} \times 100 = \frac{0.213}{3.26} \times 100 = 6.53$$

$$\text{O}\% = 100 - (39.6 + 6.53) = 53.8$$

然后计算出原子数目比。

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{39.6}{12} : \frac{6.53}{1} : \frac{53.8}{16} = 3.3 : 6.53 : 3.37 = 1 : 2 : 1$$

由此得出这个样品的实验式为CH₂O,已测得其分子量为60,设该分子由n个CH₂O组成,则

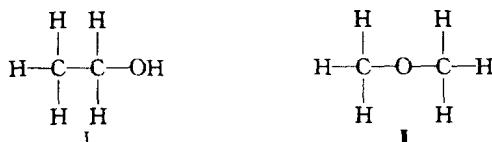
$$(\text{CH}_2\text{O})_n = 60$$

$$n = \frac{60}{12 + 1 \times 2 + 16} = 2$$

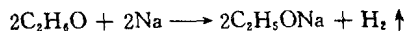
故该有机物的分子式为C₂H₄O₂。

4. 结构式的确定 有机化合物同分异构现象十分普遍,因此知道了分子式还不能确定它是什么物质,还必须确定它的化学结构,测定有机物化学结构的方法一般有两种。

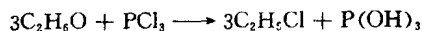
(1) 化学方法。由于有机化合物的性质是其化学结构的反映。因此,可以根据某一化合物的化学性质来推测它的结构。如分子式为C₂H₆O的化合物有两种不同的排列方式:



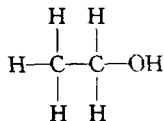
我们观察这一物质在室温下为液体,它可以和金属钠反应,放出氢气,同时生成醇钠。



从这个反应中看出该物质分子中六个氢中有一个氢和其它五个氢是不同的。这种物质与三氯化磷反应,生成氯乙烷。



说明分子中一个氢和一个氧被取代了,由此确认该物质的结构式为:



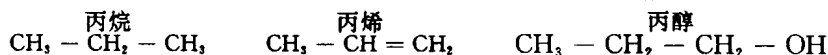
(2) 物理方法。用化学方法推测复杂的有机化合物的结构式是非常困难的。近年来常采用物理分析方法,如X射线分析法、电子衍射法、各种光谱法、核磁共振谱和质谱,能够迅速准确地确定有机化合物的结构。这样就大大丰富了鉴定有机化合物的手段,明显地提高了确定有机化合物结构的水平。在实际工作中,物理方法和化学方法需要结合起来,才能确定一种有机化合物的结构。

五、有机化合物的分类

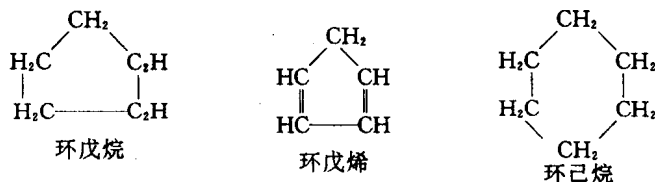
有机化合物的分类方法一般有两种，一是按碳的骨架分类，二是按官能团分类。

1. 按碳的骨架分类

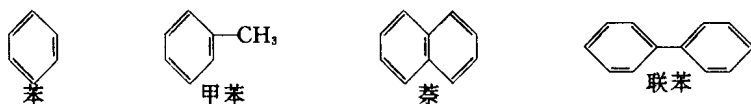
(1) 开链化合物。这类化合物的碳架成链状，而不是环状。例如：



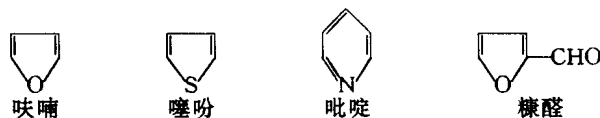
(2) 脂环族化合物。这类化合物含有由碳原子组成的环，其化学性质与脂肪族开链化合物相似。例如：



(3) 芳香族化合物。这类化合物分子中都有一个或多个苯环，它们的性质特殊，不同于脂肪族化合物。例如：



(4) 杂环化合物。杂环化合物分子中的环是由碳原子和其他原子组成的。例如：



2. 按官能团分类 所谓官能团，是指有机化合物分子中特别能起化学反应的一些原子或原子团。它们常决定化合物的主要性质。一般说来，含有相同官能团的化合物能起相似的化学反应，因此常把它们归为一类化合物进行研究。几类比较重要的化合物及它们所含的官能团见表 1-4。

表 1-4 重要官能团的名称及结构

化合物类别	官能团		实例	
	结构	名称	结构式	名称
烯烃	$\text{C}=\text{C}$	双键	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	乙烯
炔烃	$\text{C}\equiv\text{C}$	三键	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	乙炔
卤烃	$-\text{X}$	卤素	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	溴乙烷
醇	$-\text{OH}$	羟基	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	乙醇
酚	$-\text{OH}$	羟基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	苯酚
醚	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	醚键	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	乙醚
醛	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{H} \end{array}$	醛基	CH_3-CHO	乙醛
酮	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \end{array}$	羰基	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$	丙酮
羧酸	$-\text{COOH}$	羧基	CH_3-COOH	乙酸
酯	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{OR} \end{array}$	酯基	$\text{CH}_3-\text{COOC}_2\text{H}_5$	乙酸乙酯
硝基化合物	$-\text{NO}_2$	硝基	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$	硝基苯
胺	$-\text{NH}_2$	氨基	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$	苯胺
重氮和偶氮化合物	$-\text{N}=\text{N}-$	偶氮基	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	偶氮苯

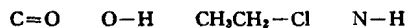
习 题

1. 解释下列名词

① 有机化学和有机化合物;② 共价键;③ 同分异构体;④ 分子轨道;⑤ 键长、键角和键能;⑥ 极性键;⑦ 离子型反应和游离基反应

2. 元素定量分析结果,表明某一化合物的实验式为 CH ,测得其分子量为 78,问它的分子式是什么?

3. 根据元素电负性的大小,用 δ^+ 和 δ^- 标明下列键或分子中带部分正电荷和带部分负电荷的原子。



4. 下列化合物的偶极矩,哪些等于零? 哪些不等于零? 若不等于零,指出其方向。



5. 价键理论和分子轨道理论在描述共价键时有何区别?

6. 某气体物质,经分析含碳为 83.06%,含氢 16.85%。1L 该气体在标准状态下质量为 3.2413g,求该物质的分子式和正确的碳氢百分含量。