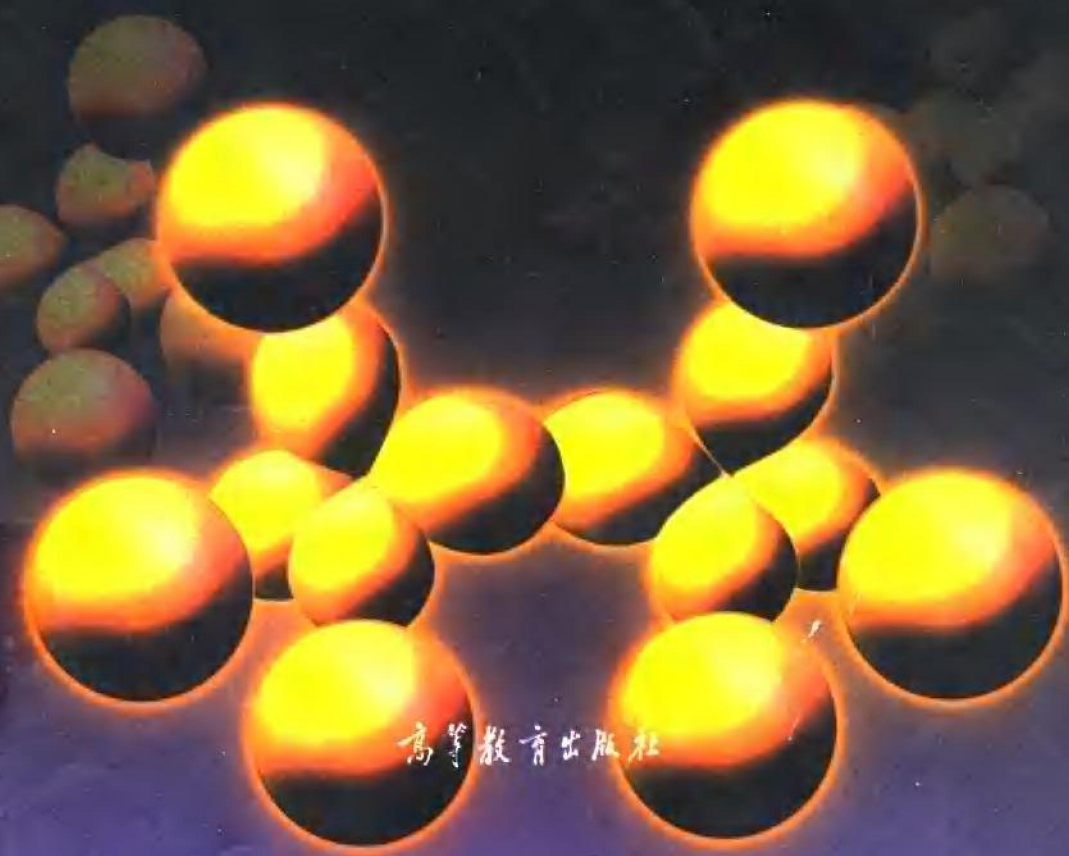


高等学校教材

普通有机化学

刘 庄 丁辰元 主编



高等教育出版社

高等学校教材

普通有机化学

刘庄 丁辰元 主编

高等教育出版社

(京)112 号

内 容 提 要

本书是根据 1995 年国家教委审定的《高等工业学校有机化学课程教学基本要求》编写的。本书按照官能团系统,将脂肪族、芳香族与杂环化合物混合编写。全书共分 15 章,将烷烃和环烷烃、烯烃和炔烃、芳烃和酚合并成专章,波谱(第三章)和立体化学(第五章)提前,杂环化合物不列专章。理论问题尽可能早地分散在各章中介绍。各章后均列出所要求掌握的重要术语和概念。本书强化了有关生命科学和生物工程的内容,习题量较大,书后附有参考答案。

本书用作高等工科大学少学时有机化学教材,也可供其它有关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

普通有机化学/刘庄,丁辰元主编. —北京:高等教育出版社,1998.5
高等学校教材
ISBN 7-04-006440-5

I. 普… II. ①刘… ②丁… III. 有机化学—高等学校—教材 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 24057 号

*

高等教育出版社出版
北京沙滩后街 55 号
邮政编码:100009 传真:64014048 电话:64054588
新华书店总店北京发行所发行
国防工业出版社印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 25.75 字数 640 000
1998 年 5 月第 1 版 1998 年 5 月第 1 次印刷
印数 0 001—1 215

定价 20.50 元

凡购买高等教育出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题者,请与当地图书销售部门联系调换

版权所有,不得翻印

前 言

本书是根据 1995 年国家教委审定的《高等工业学校有机化学课程教学基本要求》编写的,供高等工业学校少学时有机化学作为教材使用。

为了编写出能适应当前有机化学教学改革深入发展的需要和为培养跨世纪科技人才需要的教材,在全国工科有机化学课程教学指导小组扩大会上对本书的编写大纲进行了认真的讨论,提出了宝贵的修改建议。

为了贯彻少而精的原则,有利于精简学时,使学生易于掌握共性与个性的关系,本书按照官能团系统将脂肪族、芳香族与杂环族化合物混合编写。例如将烷烃与环烷烃、烯烃与炔烃、芳烃与酚等合并成专章。本书的分子结构采用简便直观的价键理论进行解释;以共振论作为补充来解释共轭烯烃、苯的结构及有关的反应。讲授有机化学的结构、反应及其机理时,经常涉及波谱和立体化学,所以编排时将这部分内容分别列于书中的第三章和第五章,便于较早地掌握这些最基本的概念和知识,了解其作为基本的研究方法用于探讨实际问题的重要性,并在不断地应用中加深理解。杂环化合物不作专章讨论,将其基本知识分散到有关的章节中讨论,以突出重点。鉴于生命科学和生物工程的迅速发展,对生物有机化合物列有碳水化合物、氨基酸和蛋白质两章。教师使用本书时可根据各专业的教学要求进行增删。

考虑到有利于自学和复习巩固所应掌握的知识内容,各章后均简要列出了重要的术语和概念,以及较大量的习题,书后附有参考答案。

参加本书编写的同志是:刘庄(清华大学)第一、二、四章;杨增家(清华大学)第三、十二章;丁辰元(首都师范大学)第五、六、七、八章;王芹珠(清华大学)第九、十、十一、十三章;刘建(清华大学)第十四、十五章。全书由刘庄、丁辰元主编,负责制订编写大纲,统稿和定稿。

本书承蒙北京化工大学张黯教授审稿,并提出了许多宝贵的意见,编者谨向张黯教授以及全国工科有机化学课程指导小组的全体委员和关心帮助本书出版的所有同志致以诚挚的谢意!

限于编者的水平,错误和不妥之处,敬请读者予以批评指正。

编者

1997 年 6 月于北京

责任编辑	白淑琴
封面设计	王 睢
责任绘图	李维平
版式设计	马静如
责任校对	秦凤英
责任印制	宋克学

目 录

第一章 绪论	1	2. 衍生物命名法	24
§ 1.1 有机化合物和有机化学	1	3. 系统命名法	25
§ 1.2 有机化合物的特点	1	§ 2.4 环烷烃的构造和命名	27
1. 有机化合物结构上的特点	2	§ 2.5 烷烃和环烷烃的构象	28
2. 有机化合物性质上的特点	2	1. 烷烃的构象	28
§ 1.3 有机化合物中的共价键	2	(1) 烷烃分子中 C—C σ 键的形成	28
1. 价键理论	3	(2) 乙烷的构象	28
2. 分子轨道理论	4	(3) 丁烷的构象	30
3. 轨道杂化	5	2. 环烷烃分子的形成与构象	31
(1) sp^3 杂化轨道	6	(1) 环丙烷分子的形成与环丁烷、环戊烷的 构象	31
(2) sp^2 杂化轨道	7	(2) 环己烷的构象	32
(3) sp 杂化轨道	8	(3) 一取代环己烷的构象	34
4. 共振论	9	§ 2.6 环烷烃的构型异构	34
§ 1.4 共价键的属性	11	§ 2.7 烷烃和环烷烃的物理性质	36
1. 键长	11	§ 2.8 烷烃和环烷烃的化学性质	37
2. 键角	11	1. 卤代反应	37
3. 键离解能和键能	12	2. 卤代反应机理——自由基链(式)反应	39
4. 键的极性和诱导效应	13	3. 氧化反应	40
(1) 非极性键和极性键	13	4. 小环的开环加成反应	42
(2) 偶极矩	14	(1) 加氢	42
(3) 诱导效应	14	(2) 加溴	42
§ 1.5 有机反应中共价键的断裂方式与反应 类型	15	(3) 加卤化氢	42
§ 1.6 有机化合物的分类	15	§ 2.9 烷烃的来源	43
1. 按碳架分类	16	1. 天然气	43
2. 按官能团分类	16	2. 石油	43
重要的术语和概念	17	3. 煤	44
习题	18	重要的术语和概念	45
第二章 烷烃和环烷烃	20	习题	45
§ 2.1 烷烃的通式和同系列	20	第三章 紫外光谱、红外光谱和核磁共振谱	48
§ 2.2 烷烃的构造异构	20	§ 3.1 电磁辐射	48
1. 分子的构造和构造式	20	§ 3.2 分子吸收光谱	49
2. 烷烃的构造异构	21	§ 3.3 紫外光谱	50
3. 伯、仲、叔、季碳原子和伯、仲、叔氢原子	22	§ 3.4 红外光谱	52
§ 2.3 烷烃的命名法	23	§ 3.5 核磁共振谱	55
1. 习惯命名法	23		

1. 化学位移	56	1. 二烯烃的分类	80
2. 峰面积	58	(1) 隔离双键二烯烃	80
3. 峰的裂分	58	(2) 累积双键二烯烃	80
4. 简单谱图解析	59	(3) 共轭双键二烯烃	80
重要的术语和概念	60	2. 1,3-丁二烯的结构——共轭 π 键和共轭效应	81
习题	61	(1) 1,3-丁二烯的结构	81
第四章 烯烃和炔烃	62	(2) 共轭 π 键的类型	82
§ 4.1 烯烃和炔烃的结构	62	(3) 共轭效应	83
1. 烯烃	62	3. 共轭二烯烃的化学性质	84
2. 炔烃	63	(1) 1,2-加成与 1,4-加成	84
3. 碳碳单键、双键和叁键的强度	63	(2) Diels-Alder 反应——共轭二烯烃的 1,4-环加成	86
§ 4.2 烯烃和炔烃的命名	63	§ 4.8 烯烃的聚合	87
1. 不饱和烃基的命名	64	1. 乙烯和取代乙烯的聚合	87
2. 衍生物命名法	64	2. 共轭二烯烃的聚合和合成橡胶	88
3. 系统命名法	64	§ 4.9 炔烃的化学性质	89
§ 4.3 烯烃的顺反异构	65	1. 亲电加成	89
1. 烯烃的顺反异构	65	(1) 加卤素	89
2. 烯烃顺反异构体的命名	66	(2) 加卤化氢	89
(1) 顺-反命名法	66	(3) 加水	90
(2) E-Z 命名法	66	2. 催化加氢	90
3. 环烯烃的顺反异构	67	3. 亲核加成	91
4. 二烯烃和多烯烃的顺反异构	67	4. 氧化反应	91
§ 4.4 烯烃和炔烃的物理性质	68	5. 炔氢的反应	92
§ 4.5 烯烃和炔烃的光谱性质	69	§ 4.10 乙烯和乙炔	93
1. 烯烃的光谱性质	69	1. 乙烯	93
2. 炔烃的光谱性质	70	2. 乙炔	94
§ 4.6 烯烃的化学性质	70	重要的术语和概念	94
1. 加成反应	70	习题	95
(1) 加溴或加氯(卤化反应)	71	第五章 手性和对映异构	100
(2) 加卤化氢(氢卤化反应)	71	§ 5.1 含有一个手性中心的分子	100
(3) 加水(水合反应)	72	1. 手性分子和对映异构体	100
(4) 亲电加成反应机理	72	2. 非手性分子	102
(5) 硼氢化反应	75	3. 对称平面与对称中心	102
(6) 催化氢化	77	§ 5.2 实验室中检测对映异构体的方法	103
2. 双键的氧化反应	78	1. 平面偏振光	103
(1) 生成邻位二醇	78	2. 旋光仪	104
(2) 双键的氧化裂解	78	3. 比旋光度	105
(3) 臭氧解	79	§ 5.3 构型的表示方法	105
3. α -氢原子的反应	80	1. 透视式	105
(1) 卤代反应	80	2. Fischer 投影式	105
(2) 氧化反应	80		
§ 4.7 具有两个或两个以上双键的烯烃	80		

§ 5.4 构型的标记方法	107
1. D-L 标记法——相对构型的标记	107
2. R-S 标记法——绝对构型的标记	108
§ 5.5 外消旋体	109
§ 5.6 具有多个手性中心的分子	110
1. 对映异构体和非对映异构体	110
2. 内消旋体	112
§ 5.7 手性在生物世界中的意义	112
1. 生物分子的手性	113
2. 酶如何区分一个分子和它的对映体	113
重要的术语和概念	114
习题	114
第六章 卤代烃	117
§ 6.1 卤代烃的分类和命名	117
1. 卤代烃的分类	117
2. 卤代烃的命名	117
§ 6.2 卤代烃的制备	119
1. 由醇制备	119
2. 由烯烃制备	120
§ 6.3 卤代烃的物理性质	121
§ 6.4 卤代烃的光谱性质	121
1. 红外光谱	121
2. 核磁共振谱	122
§ 6.5 卤代烃的亲核取代反应及机理	123
1. 取代反应	123
(1) 与水或碱反应	123
(2) 醚的生成	123
(3) 与氰离子反应	123
(4) 与氨(胺)反应	123
(5) 与硝酸银反应	124
2. 饱和碳原子上亲核取代反应机理	124
§ 6.6 卤代烃的消除反应及机理	127
§ 6.7 有机金属试剂	129
§ 6.8 烯丙基卤和乙烯基卤	131
§ 6.9 多卤代烃	132
1. 四氯化碳	132
2. 多氯代联苯	132
§ 6.10 有机氟化物	132
1. 氟利昂	133
2. 四氟乙烯	133
重要的术语和概念	134
习题	134

第七章 醇、醚和硫醇、硫醚	137
§ 7.1 醇和醚的结构	137
§ 7.2 醇和醚的分类与命名	138
1. 醇的分类与命名	138
2. 醚的分类与命名	140
§ 7.3 醇和醚的物理性质	141
1. 醇的极性	141
2. 醚的极性	141
3. 结构和物理性质间的关系	142
§ 7.4 醇和醚的光谱性质	143
§ 7.5 醇的化学性质	144
1. 与活泼金属反应	144
2. 醇的酸性	145
3. 醇的碱性	146
4. 羟基被卤素取代 从醇制卤代烃	146
5. 醇分子内脱水生成烯烃 消除反应	148
6. 酯化反应	149
7. 一级醇与二级醇的氧化	150
§ 7.6 重要的醇	151
1. 甲醇	151
2. 乙醇	151
3. 乙二醇	152
4. 丙三醇	152
§ 7.7 醚	153
1. 制备	153
2. 化学性质	154
§ 7.8 环醚和冠醚	155
1. 环醚	155
2. 冠醚	156
§ 7.9 硫醇和硫醚	156
1. 结构	156
2. 命名	157
3. 物理性质	157
4. 硫醇的酸性	158
5. 硫醇和硫醚的氧化	158
重要的术语和概念	159
习题	159
第八章 芳烃和酚	163
§ 8.1 苯的结构	163
1. 苯的 Kekulé 式	163
2. 苯的共振式	164

3. 苯的结构近代观点	164	2. 系统命名法	196
§ 8.2 芳烃的异构和命名	165	§ 9.3 醛和酮的物理性质	198
§ 8.3 芳烃的光谱性质	167	§ 9.4 醛和酮的光谱性质	199
§ 8.4 芳烃的催化加氢 苯的共振能	169	1. 红外光谱和紫外光谱	199
§ 8.5 芳烃的侧链氧化和卤化	169	2. 核磁共振谱	200
1. 侧链氧化	169	§ 9.5 醛和酮的化学性质	201
2. 侧链卤化	170	1. 亲核加成	201
§ 8.6 芳烃的亲电取代	170	(1) 加氢氰酸	202
1. 亲电取代反应	170	(2) 加亚硫酸氢钠	202
(1) 卤化	171	(3) 加 Grignard 试剂(RMgX)	203
(2) 硝化	171	(4) 加水	204
(3) 磺化	172	(5) 加醇	205
(4) 烷基化	172	2. 与氨的衍生物缩合	206
(5) 酰基化	173	(1) 与一级胺(R-NH ₂)生成 Schiff 碱	206
(6) 氯甲基化	174	(2) 与肼及其衍生物反应	207
2. 苯环亲电取代反应的定位规则	174	(3) 与羟氨反应	208
3. 定位规则的解释	177	3. 醛和酮的氧化	209
§ 8.7 芳香性 Hückel 规则	180	(1) 醛的氧化	209
§ 8.8 稠环芳烃	182	(2) 酮的氧化	209
1. 萘	182	4. 醛和酮的还原	210
2. 蒽、菲及其它稠环芳烃	184	(1) 催化氢化	210
§ 8.9 酚	186	(2) 金属氢化物的还原	210
1. 结构和命名	186	(3) 羰基还原成亚甲基	211
2. 物理性质和波谱性质	186	5. 歧化反应	211
3. 化学性质	187	6. α -氢原子的反应	212
(1) 酸性	187	(1) α -氢原子的酸性	212
(2) 芳醚的生成	188	(2) 酮-烯醇互变异构	212
(3) 与氯化铁的显色反应	188	(3) 羟醛缩合	213
(4) 苯环的亲电取代反应	188	(4) 卤代与卤仿反应	215
(5) 酚醛树脂与环氧树脂的合成	189	§ 9.6 工业上重要的醛和酮	217
(6) 氧化反应	190	1. 甲醛	217
4. 酚的来源与制备	190	2. 乙醛	218
(1) 从煤焦油中分离	190	3. 丙酮	219
(2) 芳香族卤化物的水解	191	重要的术语和概念	219
(3) 磺酸盐碱熔	191	习题	220
(4) 异丙苯法	191	第十章 羧酸	224
重要的术语和概念	192	§ 10.1 羧酸的结构	224
习题	192	§ 10.2 羧酸的命名	224
第九章 醛和酮	195	§ 10.3 羧酸的物理性质	226
§ 9.1 醛和酮的结构	195	§ 10.4 羧酸的光谱性质	228
§ 9.2 醛和酮的命名	196	1. 红外光谱	228
1. 习惯命名法	196	2. 核磁共振谱	228

§ 10.5 羧酸的化学性质	229
1. 酸性	229
(1) 诱导效应的影响	229
(2) 共轭效应的影响	230
2. 羟基被取代的反应	232
(1) 酰卤的生成	232
(2) 酸酐的生成	232
(3) 酯的生成	233
(4) 酰胺的生成	234
3. 羧基中羰基的还原反应	234
4. 脱羧反应	235
5. α -氢原子的卤代反应	236
6. 芳环的亲电取代	237
§ 10.6 羧酸的制备	237
1. 氧化法	237
2. 水解法	238
(1) 从油脂水解	238
(2) 从腈水解	238
3. Grignard 试剂与 CO_2 作用	238
§ 10.7 醋酸	238
重要的术语和概念	239
习题	239
第十一章 羧酸衍生物	242
§ 11.1 羧酸衍生物的命名	242
§ 11.2 羧酸衍生物的物理性质	244
§ 11.3 羧酸衍生物的光谱性质	245
§ 11.4 羧酸衍生物的化学性质	248
1. 羰基上的亲核取代反应	248
(1) 水解反应	248
(2) 醇解反应	248
(3) 氨解反应	249
2. 还原反应	249
3. 羧酸衍生物与 Grignard 试剂反应	251
4. 酰胺的脱水反应与 Hofmann 降级反应	252
(1) 酰胺脱水反应	252
(2) Hofmann 酰胺降级反应	252
5. Claisen 酯缩合反应—— β -酮酸酯的合成	252
6. 乙酰乙酸乙酯与丙二酸二乙酯在有机合成中的应用	254
(1) 乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用	254
(2) 丙二酸二乙酯在有机合成中的应用	256
§ 11.5 羧酸衍生物的高聚物	257

1. 聚酰胺	257
2. 聚对苯二甲酸乙二醇酯	258
3. 聚甲基丙烯酸甲酯	259
§ 11.6 脲和硫脲	260
1. 脲	260
(1) 成盐	260
(2) 水解	260
(3) 酰基化	260
(4) 受热后的变化	260
(5) 与甲醛作用	261
(6) 形成包合物	261
(7) 合成丙二酰脲及其衍生物	262
2. 硫脲	262
重要的术语和概念	263
习题	263
第十二章 类脂	266
§ 12.1 脂肪和油	266
1. 脂肪酸	266
2. 油脂的组成	267
3. 油脂的物理性质	269
4. 油脂的化学性质	270
(1) 水解	270
(2) 氧化	270
(3) 加成反应	270
(4) 油脂的酸值	270
(5) 干性油	270
§ 12.2 肥皂	270
1. 肥皂的结构和制法	270
2. 肥皂的去污原理	271
3. 合成洗涤剂	271
§ 12.3 磷脂	272
§ 12.4 甾族化合物	273
1. 胆固醇	273
2. 甾族激素	274
(1) 肾上腺皮质激素	274
(2) 性激素	275
§ 12.5 萜类	275
§ 12.6 蜡	276
重要的术语和概念	277
习题	277
第十三章 胺	278

§ 13.1 胺的分类、结构和命名	278	§ 14.1 单糖	300
1. 胺的分类	278	1. 单糖的结构	300
2. 胺的结构	279	2. 单糖的命名	301
3. 胺的命名	280	3. 单糖的手性, 构型的确定	302
(1) 习惯命名法	280	4. 氨基糖	303
(2) 系统命名法	280	5. 单糖的环状结构和变旋现象	303
(3) 杂环胺的命名	280	6. 单糖的物理性质	305
§ 13.2 胺的物理性质	281	7. 单糖的化学性质	305
§ 13.3 胺的光谱性质	283	(1) 糖苷的形成	305
1. 红外光谱	283	(2) 磷酸酯的形成	305
2. 核磁共振谱	283	(3) 糖的还原	306
§ 13.4 胺的化学性质	284	(4) 糖的氧化	306
1. 碱性	284	§ 14.2 二糖和低聚糖	307
2. 酰基化反应	285	1. 麦芽糖	307
3. 磺酰化反应	285	2. 乳糖	307
4. 与亚硝酸反应	286	3. 蔗糖	308
5. 芳胺苯环上的取代反应	287	4. 碳水化合物抗菌素	308
(1) 卤化	287	§ 14.3 多糖	309
(2) 硝化	287	1. 淀粉	309
(3) 磺化	288	2. 糖原	310
§ 13.5 重氮盐的制备、性质和反应	288	3. 纤维素	310
1. 重氮盐的制备——重氮化反应	288	4. 纤维素纤维	311
2. 重氮盐的物理性质	289	重要的术语和概念	311
3. 重氮盐的反应及其在有机合成上的应用	289	习题	312
(1) 重氮基被卤素取代	289	第十五章 氨基酸和蛋白质	314
(2) 重氮基被氰基取代	289	§ 15.1 氨基酸的结构、分类和命名	314
(3) 重氮基被羟基取代	290	1. 氨基酸的结构和手性	314
(4) 重氮基被氢原子取代	290	2. 由蛋白质衍生出来的 α -氨基酸的分类和命名	314
(5) 还原成芳胺的反应	290	(1) 非极性侧链氨基酸	316
(6) 偶联反应	291	(2) 不带电荷的极性侧链氨基酸	316
§ 13.6 偶氮染料与指示剂	292	(3) 带电荷的极性侧链氨基酸	316
1. 物质的颜色和发色团	292	3. 其它的 L-氨基酸和 D-氨基酸	317
2. 偶氮染料和偶氮指示剂	293	§ 15.2 α -氨基酸的性质	318
(1) 安安蓝	293	1. 两性 and 等电点	318
(2) 甲基橙	293	2. 与亚硝酸反应	319
§ 13.7 季铵盐和季铵碱	294	3. 与水合茚三酮反应	319
§ 13.8 杂环胺类化合物与生物碱	295	§ 15.3 多肽	319
1. 杂环胺	295	1. 三肽中氨基酸的排列顺序	320
2. 生物碱	296	2. 多肽的降解	321
重要的术语和概念	296	(1) Edman 降解法——多肽键的化学分解	321
习题	297	(2) 酶的催化分解	321
第十四章 碳水化合物	300		

§ 15.4 多肽和蛋白质的结构	322	4. 盐析	327
1. 一级结构	322	5. 变性作用	327
2. 二级结构	322	§ 15.6 核酸	327
3. 三级结构	324	1. 核酸的组成	328
4. 四级结构	326	2. 核酸的结构和生物功能	329
§ 15.5 蛋白质的性质	326	重要的术语和概念	331
1. 两性和等电点	326	习题	331
2. 缩二脲反应	326	习题参考答案	334
3. 黄色反应	327		

第一章 绪 论

§ 1.1 有机化合物和有机化学

有机化合物在组成上都含有碳,绝大多数有机化合物具有由碳和氢两种元素组成的母体,当母体碳氢化合物(简称烃)中的氢原子被其它原子或基团取代时,就组成了由碳氢化合物衍生得到的产物——包括分子中含有氧、氮、卤素、硫、磷或其它元素组成的各类有机化合物。所以有机化合物的定义是含碳化合物或碳氢化合物及其衍生物。

“有机”化合物是沿用历史遗留下来的名词。19 世纪初期,科学家根据物质的来源把化合物分成两类:一类来自无生命的矿物质,叫做无机化合物;另一类来自有生命的动、植物体,叫做有机化合物。有机(organ)这个词的原意就是器官。受“生命力”学说的影响,那时认为有机化合物只能借“生命力”的作用,在生物体内生成,而不能在实验室中由无机物合成。1828 年 Wöhler 加热氰酸铵的水溶液首先制得了尿素,其后不少化学家利用煤、水、空气等无机原料合成出许多重要的有机化合物,例如醋酸、油脂、糖等等,最终彻底否定了生命力学说,证实了无机物和有机物遵循着同样的化学规律,二者之间没有不可逾越的鸿沟。一氧化碳、二氧化碳、碳酸及其盐类等尽管组成上都含有碳,但性质上与一般的无机化合物相似,所以习惯上放在无机化合物中讨论,在无机物和有机物之间没有绝对的界限。

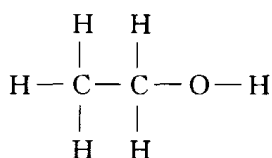
有机化学是研究含碳化合物的化学,其内容包括结构、命名、制备、物理性质与化学性质、官能团之间的相互转化、应用,以及在此基础之上建立起来的规律和理论。有机化学是有机化学工业的科学基础,并推动着有机化学工业的发展。当代建立起来的庞大有机化学工业为我们提供了高品质的各种化工原料,性能优良的合成材料、涂料、染料、农药、医药以及食品添加剂等等,对科技进步、美化环境与提高健康水平等起着重要的作用。此外,有机化学的研究还推动着生命科学的发展,一些具有重要生理活性的物质已被合成出来,例如叶绿素、胰岛素等;对核酸的研究正在分子水平上探讨生命遗传的奥秘。蓬勃发展的有机化学工业确实给人类带来了繁荣,但由于每年有近亿吨的合成物质(其中主要是有机物)深入社会生活的各个角落,由此而带来的三废(废水、废渣、废气)和环境中及生物体内有机物的蓄积也构成了对环境的污染和对健康的危害。有机化学需要对这一重要课题给以足够的重视和研究,从而保护生态环境。有机化学是化学的一个重要分支。有机化学课程是许多相应学科的理论基础与技术基础,学好这门课程是十分重要的。

§ 1.2 有机化合物的特点

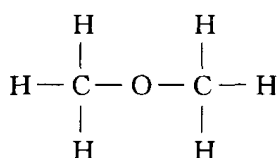
有机化合物既然和无机化合物之间没有绝对的界限,为什么还要区别开来呢?这是因为有机化合物数量庞大,应用广泛;从分子的结构与性质上都和无机化合物有明显的差别。

1. 有机化合物结构上的特点

有机化合物虽然仅由碳和少数几种元素所组成,但有机化合物的数量已远远超过由其它元素所组成的无机化合物的总和。这是由于碳原子在周期表中位于第二周期第ⅣA族,使碳原子能以较强的共价键和碳原子或其它元素的原子相结合。有机化合物中碳原子间相互结合的方式是多种多样的,可以通过单键、双键、叁键相互连接成直链、支链的链状分子或连成具有环状的分子;碳原子的数量也几乎是没有限制的,可以是一个、几个、几十个甚至成千上万个。具有同一分子式的分子,由于分子中原子相互连接的方式、顺序不同,和分子中各原子间立体位置的不同,即结构的不同而形成了性质不同的化合物,这种现象叫做同分异构现象。具有相同分子式,结构和性质不同的化合物相互间称为同分异构体。例如,分子式为 C_2H_6O 的有机化合物,按照每个元素的化合价,可以分别形成下面两种不同的原子间相互连接的顺序,从而构成了两个物理性质和化学性质完全不同的化合物——乙醇和甲醚。



乙醇



甲醚

随着有机分子中碳原子数的增加,同分异构体的数目会迅速增长。根据计算,分子式为 $C_{30}H_{62}$ 的烷烃就可能有 $4\,111 \times 10^9$ 个同分异构体。

同分异构现象在有机化合物中普遍存在,这是有机化合物数目庞大的重要原因。据1990年统计,已知的有机化合物已接近1 000万种,并以每年近30万种的速度继续增长。

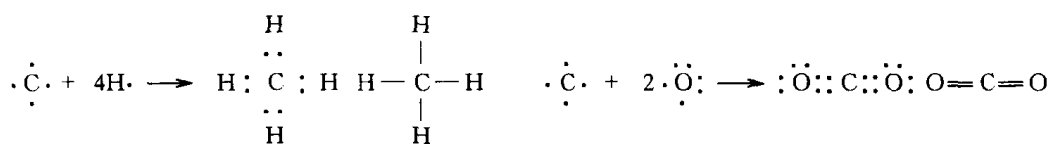
2. 有机化合物性质上的特点

有机化合物都含有碳,大多数含有氢,所以容易燃烧,对热的稳定性较差,在 $200 \sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 受热易分解;有机化合物大多为共价化合物,熔点较低,通常在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以下;大多数有机化合物难溶于水,易溶于极性很小或非极性溶剂中;反应速率较慢,通常需要加热、光照或加入催化剂以加快反应的进行;有机分子中原子的数量多,体积大,有特定的结构,因而被试剂进攻的部位不止一个,并有不同的活性,使主反应进行的同时伴生着副反应,所得的产物往往是复杂的混合物,因而既需要控制反应条件以减少副反应的发生,又需要对产品进行仔细的分离和纯化等等。这些是有机化合物的综合特性,对于一些个别的化合物,在某些性能上有时会出现特殊性,例如,四氯化碳可以做灭火剂;乙醇可以与水无限混溶;三硝基甲苯可用作炸药等等。

§ 1.3 有机化合物中的共价键

含碳化合物中普遍存在共价键,从而构成了有机化合物的上述特性,共价键是研究有机化合物的结构与性质的关键。

碳原子是第ⅣA族的第一个元素,当碳原子与其它元素的原子成键时,很难得到或失去电子,而总是通过与其它原子以共用电子对的方式来形成化学键,这种化学键就是共价键。例如,碳原子可以和四个氢原子形成四个共价键,生成甲烷。碳原子与两个氧原子结合生成二氧化碳。



式中 $\cdot$ 表示原子的价电子; $:$ 表示原子相互结合成分子时所形成的共价键,这样得到的结构式叫 Lewis(结构)式或电子式。如果用一根短线代替共用电子对($:$)得到的结构式叫 Kekulé 式,或叫价键式。每个原子在式中的共价键数就是这个原子在这个分子中的化合价。

正确地书写 Lewis 结构式必须遵守如下规则:

(i) 结构式中共用电子数和未共用电子数的总和,必须等于构成分子的中性原子的价电子数的总和。如果是离子则在原子的固有电子数总和上再加上(对负离子)或减去(对正离子)电荷数。

(ii) 除简单分子或离子外,必须以实验为依据,将分子中的原子相互连接成序。

(iii) 将原子按序以共价单键相连,将剩余的电子成对地排布在分子或离子中各原子的周围,使其最外层电子全充满,按照八隅体规则,每一个氢原子围绕着 2 个电子,每一个碳、氧、氮、卤原子围绕着 8 个电子。

(iv) 单键中两个原子共用 1 对电子,双键中共用 2 对电子,叁键中共用 3 对电子。

习题 1.1 写出下列分子的电子式与价键式:

(1) H_2O (2) NH_3 (3) C_2H_2 (4) C_2H_4 (5) CH_2O (6) H_2CO_3

Lewis 结构式是描述分子结构的基础,但是并没有给出电子共用的明确概念和共价键的本性。直到 1927 年 Heitler 和 London 利用 Schrödinger 方程处理氢分子,才为价键理论的发展建立了量子化学的基础。

1. 价键理论

价键理论是用量子力学近似处理氢分子结果的推广。其主要内容如下:

根据价键法,当两个原子相互接近形成共价键时,是两个原子轨道相互重叠的结果,自旋相反的两个电子在原子轨道重叠的区域内为两个原子所共有,这样相互作用的结果使体系的能量降低,重叠的部分越大,所形成的共价键越牢固。例如,两个氢原子的 1s 轨道相互重叠形成氢分子,见图 1.1。

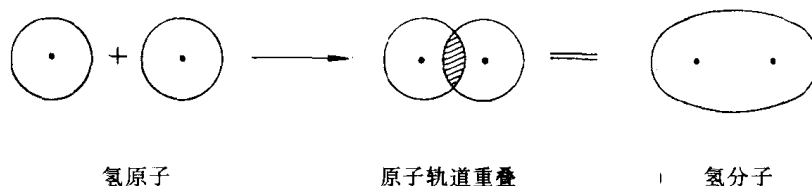
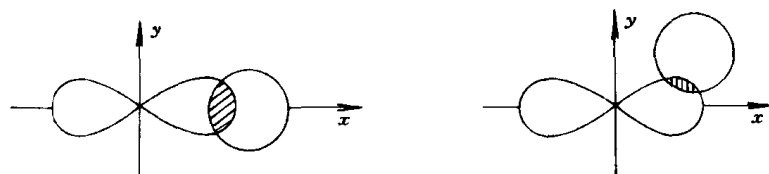


图 1.1 氢分子的形成

根据价键理论的观点,成键电子是定域于成键原子之间的。一个原子有几个未成对电子,就可以与几个自旋相反的电子配对,其原子轨道相互重叠成键。因此一个原子有几个未成对电子,

其化合价就是几。同时认为一个电子已与另一个电子配对,就不能再与第三个原子的电子配对,这叫共价键的饱和性。共价键还常常具有方向性,因为除 s 轨道是球形对称外,所有原子轨道都具有方向性,因此只有两个原子轨道以某一方向接近相互间有最大重叠时,才能形成稳定的共价键。例如 1s 轨道与 $2p_x$ 轨道只有沿 x 轴方向才能实现最大重叠,形成稳定的共价键,而 s 轨道与 $2p_x$ 轨道在 y 轴方向不能有效的重叠,见图 1.2。



沿 x 轴方向最大重叠,成键

y 轴方向重叠小,不成键

图 1.2 共价键的方向性

目前对共价键本质的阐述,除价键理论外,还有分子轨道理论。由于价键理论描述直观形象,因此应用较广。

2. 分子轨道理论

分子轨道理论认为,成键电子的运动不局限于两个成键原子之间,而是在整个分子的区域内,即在整个分子体系的三维空间内,都有一定的分布概率(ψ^2),成键电子运动是离域的。在分子中价电子的运动状态用分子轨道 ψ 描述。在众多近似求解化合物分子轨道的方法中,较为简单和常用的是原子轨道线性组合法。将原子轨道线性组合为分子轨道时,形成的分子轨道数与组成该分子轨道的原子轨道数相等。对应于每一分子轨道都有相应的能级。以最简单的氢分子为例,当两个氢原子 H_a 和 H_b 相互接近时,由原来的两个原子轨道波函数 ϕ_a 和 ϕ_b 线性组合成两个分子轨道 ψ_1 和 ψ_2 :

$$\psi_1 = \phi_a + \phi_b$$

$$\psi_2 = \phi_a - \phi_b$$

ψ_1 由两个符号相同(即波相相同)的原子轨道波函数相加而成; ψ_2 由两个符号相反(即波相相反)的原子轨道波函数相减组成。波函数波相相同的,相互加强(见图 1.3)。



图 1.3 波相相同的波函数相互加强

波函数波相相反的,相互减弱(见图 1.4)。

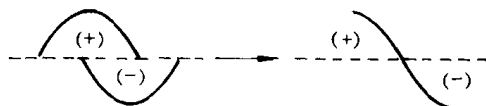


图 1.4 波相不同的波函数相互减弱

ψ_1 中,两个原子核之间波函数增大,电子云密度(ψ^2)也增大,其能量低于对应的两个原子轨道,叫做成键轨道。 ψ_2 中,两个原子核之间的波函数减小,电子云密度也减小,能量高于相应的两个原子轨道,叫做反键轨道。

氢分子形成时的两个分子轨道如图 1.5 所示。相应的能级变化如图 1.6 所示。

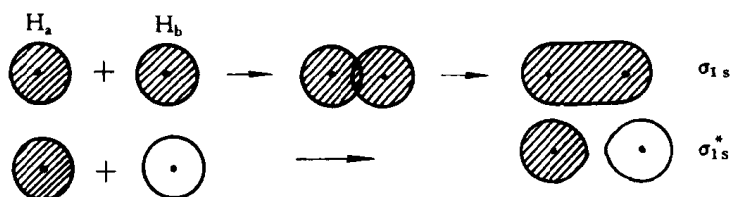


图 1.5 氢分子轨道示意图

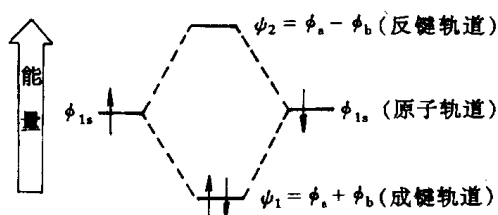


图 1.6 氢分子轨道能级图

分子中的电子根据能量最低原理、Pauli 原理和 Hund 规则“填充”在分子轨道上。因此形成氢分子时,电子首先充满能级较低的成键轨道。释放出 $436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 能量,这就是 H—H 键的键能。

由氢以外的原子参与组成的分子,其原子轨道的数目是很多的。由于决定分子化学性质的主要是原子的价电子,所以,在讨论分子轨道时,只考虑原子的价电子所在的原子轨道组合形成的分子轨道。

虽然,分子轨道理论的电子离域观点,对价电子在分子中运动形态的描述更为确切,并能很好地解释共轭分子的特性,但除共轭分子外,其它分子中电子的离域程度很小,仍可以方便地采用价键理论满意地解释问题,所以非必需情况下很少应用分子轨道理论,本书中也只采用价键理论。

3. 轨道杂化

价键理论在用于解决具体问题时还存在着一些矛盾,例如碳原子在 CH_4 , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 和 $\text{HC}\equiv\text{CH}$ 等有机化合物中都是 4 价的,但在甲烷、乙烯和乙炔中碳原子却分别以单键、双键和叁键与另一个碳原子相连。碳原子的外层电子构型为 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$,一般原子外层的未成对电子数就是这个原子的化合价,那么在有机化合物中碳为什么不是 2 价而是 4 价,并且在两个碳原子间又是怎样构成了性质不同的单键、双键与叁键呢? 1931 年 Pauling 和 Slater 提出的轨道杂化理论对此做出了合理的解释。

轨道杂化理论认为,在形成分子的瞬间,碳原子首先从基态吸收能量,经电子跃迁到激发态:

