

高等学校教学用书

有机化学

冶金工业出版社

高等学校教学用书

有机化学

朱建光、林 静、戚本诚、许俊黄 编

JY11143/24



冶金工业出版社

高等学校教学用书

有机化学

朱建光、林 静、戚本诚、许俊英 编

*

冶金工业出版社出版

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/16 印张 12 3/4 字数 306 千字

1979年9月第一版 1979年9月第一次印刷

印数00,001~17,000册

统一书号: 15062·3425 定价1.45元

前 言

《有机化学》是根据冶金工业部制定的选矿、有色金属冶炼、稀有金属冶炼及冶金物理化学等专业教育计划编写的。为了适用于各专业的需要，本书按50课时编排有关基本内容，并选择了一些结合专业或较为深入的内容，各校可根据各专业的需要及条件选择讲授。

本书按官能团系统进行编写，内容以脂肪族化合物为主。在介绍各类化合物时，着重分析讨论有关化合物的结构与化学性质的内容，对于化合物的制备方法一般不作单独阐述。对专业特殊需要的内容，如含磷、含砷及含硫化合物，设立了专章。书中内容还注意了从微观、定量的角度阐述有机物的结构和变化，并介绍了国内外在选矿、冶金等方面应用有机物的新成就。

本书是由中南矿冶学院四位教师集体编写的。其中第一、六、八章由成本诚执笔；第二、五、十二章由林静执笔；第三、四、十三章由许俊黄执笔；第七、九、十、十一章由朱建光执笔。最后由朱建光、成本诚定稿。

本书初稿完成后，曾请有关院校的老师进行了讨论和审查，对本书提出了许多宝贵意见，在此表示感谢。

由于编者水平有限，时间仓促，一定有许多缺点和错误，欢迎大家批评指正。

编 者

1978年9月

目 录

前言

第一章 绪论1

第一节 有机化合物和有机化学1

第二节 有机化合物的结构3

第三节 有机化合物的分类9

第二章 脂肪烃11

第一节 烷烃11

第二节 烯烃20

第三节 石油26

第四节 炔烃30

第五节 二烯烃33

第三章 脂环烃和芳烃37

第一节 脂环烃37

第二节 芳烃41

第四章 醇、酚、醚57

第一节 醇57

第二节 酚64

第三节 醚67

第五章 醛和酮71

第一节 概述71

第二节 醛和酮的性质73

第三节 重要的醛和酮78

第六章 羧酸及其衍生物82

第一节 羧酸82

第二节 重要的羧酸88

第三节 油脂91

第四节 取代羧酸94

第五节 氯化石蜡97

第六节 羧酸萃取剂的结构和萃取性能 的关系98

第七章 碳水化合物100

第一节 单糖100

第二节 多糖102

第三节 淀粉103

第四节 纤维素106

第八章 含氮化合物111

第一节 胺111

第二节 酰胺118

第三节 羟肟120

第四节 异羟肟酸122

第五节 氮杂络合剂124

第六节 含氮的选矿药剂127

第九章 含硫化合物130

第一节 硫醇和硫醚131

第二节 烷基磺酸和烷基硫酸钠132

第三节 黄药类捕收剂及其衍生物135

第四节 “硫逐”类捕收剂137

第五节 “硫氮”类捕收剂及其衍生物139

第六节 胺醇黄药141

第十章 含磷、砷的化合物143

第一节 烷基膦酸143

第二节 酸性磷(膦)酸酯145

第三节 中性有机磷化合物149

第四节 黑药及其衍生物151

第五节 烷基胂酸154

第十一章 杂环化合物159

第一节 杂环化合物的分类和命名159

第二节 重要的杂环化合物160

第十二章 高分子化合物163

第一节 概述163

第二节 高分子化合物的制备方法及其用途173

第三节 离子交换树脂176

第四节 离子交换膜183

第十三章 测定有机化合物结构的物理方法188

第一节 吸收光谱的类型188

第二节 红外光谱189

第三节 电子光谱(紫外及可见光谱)195

第四节 核磁共振谱198

第一章 绪 论

第一节 有机化合物和有机化学

一、有机化合物的定义和特性

人类使用有机化合物已有很久的历史。人们为了生活的需要,在和自然界斗争的实践中,早就认识了各种物质。最初,人们把自然界的物质按其来源分为三大类:来自动物的称为动物物质,来自植物的称为植物物质,来自地壳的称为矿物物质。有机物质原来的意思是指由动植物有机体内取得的物质。但是,随着生产和科学技术的发展,人类对客观物质世界的认识不断深化,这一有机物质概念也就发生了变化。人们在分析这些有机物质的组成时,发现毫无例外地都含有一个共同的元素“碳”。因此,化学上把含碳的化合物叫有机化合物或有机物。把研究含碳化合物的化学叫有机化学。

实际上,绝大多数有机化合物除含碳外,也都含有氢。从有机化合物的特性来看,是与碳和氢这两种元素的同时存在分不开的。因此,更确切些说,有机化合物就是碳氢化合物及其衍生物。有机化学也就是研究碳氢化合物及其衍生物的学科。

在无机化学中曾经学习过的一些碳的化合物,如碳的氧化物,碳酸及其盐,氰化物等,它们的结构、性质和变化规律,跟其他非金属所组成的氧化物、酸类、盐类是属于同一类型。因此,把它们合并无机物里学习,是比较适宜的。相对有机物来说,凡是不含碳的化合物都叫无机化合物或无机物。必须指出,有机物和无机物的划分,只是为了人们学习化学的方便,并不是它们之间存在着截然的界限。

除碳和氢外,有机化合物有时还含有氧、氮、硫、磷、砷、卤素等元素。这些元素的原子或原子团取代碳氢化合物中的氢原子以后生成的产物,称为碳氢化合物的衍生物,它们组成了数目众多的有机化合物。

既然有机物与无机物之间没有明显的界限,那么,为什么要把有机化学作为一门独立学科来研究呢?很多事实告诉我们,对于这两类化合物来说,不论在数量上或性质上都还有着一定程度的差别。有机化合物与无机化合物相比有以下特性:

1. **数目众多** 目前有机物已达三百万种以上,其数目远远超过仅几万种的无机物。同时,有机物的数量还在不断迅速地增加着。

有机物数目特别多的原因,首先是由于碳原子互相结合的能力特别强,一个分子中可以含有碳原子的数目,几乎没有限制。例如,在聚乙烯分子中可以含有二十万个以上的碳原子。其次是由于碳化合物中同分异构现象(见第二章第一节)非常普遍。如分子式为 $C_{10}H_{22}$ 的一种有机物,就有75个性质不同的异构体。

2. **一般有机物都容易燃烧** 常见的有机物如乙炔、酒精、汽油、苯等都容易燃烧。而一般无机物不易燃烧。

3. **熔点和沸点较低** 有机物的挥发性较大,通常是以气体、液体或低熔点固体形式存在的,大多数固体有机物的熔点不超过 400°C 。一般无机物在 400°C 以下很难熔化。

4. **大多数有机物难溶于水** 易溶于有机溶剂,而无机物一般是易溶于水的。

5. 有机反应速度缓慢，副反应多 多数无机物在水溶液中因电离作用生成离子，它们的反应在瞬间完成。有机物则不易生成离子，反应速度很慢，通常需要加热，才能使反应加快。并且，常有副反应发生，产率很少能达到100%，能达到85~90%已经是很好的了。

但是，有机物与无机物的不同，只是相对的，这些特性不能作为绝对的条件。例如，有的有机物难燃烧或熔点较高，有的有机物可以爆炸式地进行反应。然而这些相对性的差异加在一起，却可以在较大程度上反映有机化合物的特殊性。

有机物所以具有这些特性，是与作为有机化合物骨干的碳原子的性质有关。因此在整个化学领域中，对含碳化合物的研究，应该放在相当重要的地位，也就是说，把有机化学分开成为一门独立的学科来研究是完全必要的。

二、有机化学的产生和发展

有机化学和其他科学一样，也是随着社会生产的发展和人类对物质世界认识的深化而产生和发展起来的一门学科。

人类在生活和生产活动中，首先是制取和使用有机物的混合物。随着生产力的提高，化学的发展进入了新阶段，逐渐能制取一些比较纯的有机物。在提取或分离纯有机物的过程中，确定了有机物的组成，并深入研究了各有机物的性质。在这些工作的基础上，发现了有机物与无机物之间的差异。到十九世纪中叶，逐渐形成了有机化学这一门学科（有机化学这个名词是十九世纪初提出的）。因此，有机化学只有一百多年的历史。

在有机化学的发展过程中，充满着唯物主义和唯心主义、辩证法和形而上学之间的激烈斗争。由于十九世纪初科学事业的落后，一时不能用人工的方法从无机物合成有机物。一些唯心主义者就认为有机物是由生物物体中一种神秘的“生命力”影响下形成的。这种生命力学说受到了当时统治阶级的支持，因此在较长时期里它阻碍着有机化学的发展。随着生产力的提高和科学事业的发展，有机物一个个相继被合成，特别是较复杂的有机物如脂肪、糖的合成，给生命力学说以致命的打击，并彻底摧毁了生命力学说的统治，促进了有机化学及有机化学工业的蓬勃发展。

我国的科学工作者，在毛主席革命路线指引下，在世界上第一次用人工的方法合成了一种具有生命力的蛋白质——胰岛素。这一杰出的成就，标志着人类在揭开生命之谜的伟大历程中迈进了一大步，为生命起源的唯物辩证学说取得了有力的新论据。有机合成达到了创造生命基本物质的水平，这在生命科学研究史上是一个划时代的贡献。

三、有机化学的重要性及其与选矿、冶金的关系

有机化学在国民经济中占着重要的地位；从农业、工业、国防和尖端科学各行各业到人民的衣、食、住、行，都和有机化学有着密切的联系。

在有机化学工业中，产量较大、用途最广的产品是塑料、合成纤维、合成橡胶，三者通称三大合成材料。这些新的合成产物，往往是自然界所没有的，从而弥补了天然有机物的不足，而且某些方面的性能比天然产物优越，使用价值更大。例如，塑料除日常民用外，已成为机械制造工业、国防工业上多种金属的代用品；选矿和湿法冶金方面的一些设备和零件就是用塑料制成的。

有机化学与选矿、冶金的关系亦十分密切。

浮选所用的药剂大多是有机化合物。常用矿化捕收剂黄药，是醇的衍生物；白药是苯

胺的衍生物；黑药是醇或酚的衍生物。作为氧化矿捕收剂的油酸、亚油酸、松脂酸、大豆油脂肪酸、米糠油脂肪酸、氧化石蜡皂、达尔皂、胺类等均为有机化合物。

起泡剂如二号油、四号油、甲酚酸、重吡啶、醇醚起泡剂、烷基磺酸钠等都是有机化合物。

抑制剂有单宁酸、没食子酸、淀粉、糊精、甲基羧基纤维素等。

从以上这些常用的有机浮选药剂可以看出，作为一个浮选工作者是很需要有机化学知识的。

在湿法冶金方面，不仅只是稀有金属，而且在某些重金属以及轻金属的分离提取中，越来越多地用到有机化学的知识。

从矿石浸出液中提取金属，分离性质相近的金属元素以及制备纯的金属化合物，日益广泛地应用有机溶剂萃取。而萃取冶金中用的各类萃取剂，如仲辛醇、甲基异丁基酮、混合脂肪酸、环烷酸、磷酸三丁酯及各种磷酸酯、胺、羟肟、异羟肟酸、烷基酰胺等都是有机化合物。

以离子交换法制备高纯金属化合物所用到的离子交换树脂是有机高分子化合物；在交换分离过程中用到的淋洗剂如羧酸络合剂等也是有机化合物。

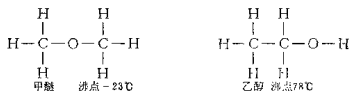
无论对选矿工作者或冶金工作者，为了正确使用有机试剂或寻找具有一定性能的新的有机试剂，以达到分离有用矿物或提取分离有色金属的目的，学习和掌握一些基本的有机化学知识是很必要的。

第二节 有机化合物的结构

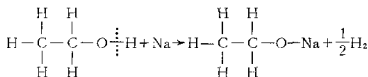
有机化学的中心问题，主要是寻找及合成我们所需要的有机物，研究有机化合物的结构和性能的关系。如某些药物就是结构和生理性能的关系；橡胶就是结构和物理性能的关系；有机萃取剂就是结构和萃取性能的关系；选矿药剂就是结构和某种选矿性能的关系等。现在有机合成的技巧几乎可以按不同的需要而合成结构不同的化合物。数目众多的染料、药物高分子化合物以及一些萃取剂和选矿药剂，大多数在自然界中是不存在的，都是在结构理论的指导下用人工合成的。

一、有机结构理论的基本概念

1. 同分异构现象 我们应用一个有机物，就必须知道它的性质。那么一个物质的性质取决于什么呢？我们知道，组成分子的元素种类不同，或元素的种类虽同而原子的数目不同，它们表现出来的性质也是不同的。如 H_2O 和 H_2S 的性质就不同； H_2O 和 H_2O_2 的性质也不相同。总之，它们的分子式不同，性质也就各异。但是有同一分子式 C_2H_6O 却有着两个在性质上完全不同的物质，一个叫甲醚，室温下是气体；另一个叫乙醇，是液体。前者和金属钠不发生化学变化，后者和金属钠作用放出氢气。它们组成元素的原子在种类和数目上完全一样，为何在性质上有如此大的差别呢？经过分析研究确定，原来是组成元素的原子相互之间的结合顺序不同，可用下列方式来表示：



从这里可以看出，甲醚中的氧原子是和二个碳原子结合的，即 $C-O-C$ ；乙醇中的氧原子是以 $C-O-H$ 方式连接的。在乙醇中和氧相结合的氢和与碳相结合的氢性质不同，它可以被金属钠置换，放出氢气：



由此可见，分子中原子的结合顺序不同，它们的性质根本不同。这种表示分子内原子连结的方式和次序的式子叫结构式。有相同的分子式而有不同的结构式，这种现象叫同分异构现象。具有同一分子式的不同的化合物称为同分异构体。甲醚和乙醇有相同分子式 C_2H_6O ，存在着上述不同的结构式，这就是同分异构现象，而甲醚和乙醇则互为异构体。

2. 早期的有机化学结构理论 从上述事实的分析中，总结出一个最重要的概念是：物质分子的性质取决于分子中组成原子的种类、数目及彼此间结合的方式和次序。这就是化学结构的基本概念。1861年，布特列洛夫第一次应用了“化学结构”这一术语。

1860年前后，在积累了大量有机化学实验事实的基础上，克库勒 (Kekulé) 和布特列洛夫等人进行了分析、综合和概括，得出最重要的几条结论，综述如下：

(1) 碳原子是四价的。

(2) 碳原子和碳原子之间可以通过一价、二价或三价结合成链状或环状化合物。剩下的价则可以与其他元素的原子结合。

(3) 物质的性质由其分子的组成和化学结构所决定；通过研究物质的性质可以确定它的化学结构，即物质的性质和结构存在着对应关系。

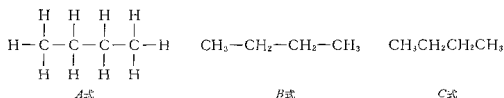
(4) 在分子中，组成该分子各原子或基团之间存在着相互影响。直接相连的原子间相互影响最大，而不直接相连的原子间互相影响要弱得多。

这些重大成果就组成了早期有机化学结构理论的基本内容。它促进了有机化学知识的系统化，推动着有机化学和有机化学工业的迅速发展，奠定了有机化学的理论基础。

当然，由于历史条件的限制，比如当时还未发现电子，因此还不可能说明分子中原子间相互结合的实质，也不能具体说明分子中的原子在空间究竟如何配置。然而，早期化学结构学说的这些基本观点，是符合辩证唯物论的，正确地反映了自然规律，所以对有机化学的发展至今还起着指导作用。

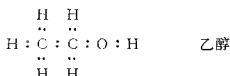
3. 结构式的写法 对无机物来说，通常一个分子式就可以代表一种物质，因此，我们学会分子式的写法一般就可以了。对有机化学来说，因同分异构很普遍，同一分子式却可能代表着很多种结构不同和性能不同的物质。因此，在有机化学中必须学会结构式的写法。

有机物结构式的写法，是以上述结构理论为依据的，主要的是根据碳是四价和碳碳之间可以互相结合这两点。有机物分子中原子间的结合，通常一个键用一条短线表示（见A式），但这种方法写起来不甚方便，因此常用简化的结构式代替。简化式中把C和H之间的短线省去了，和C连结着的H的数目用阿拉伯字代表，而碳与碳之间往往用短线连接（如B式）。或者碳与碳之间的短线也省去了（如C式）。下列化合物可用三种不同的方式表示：



早期的有机结构理论称为经典结构理论，根据经典结构理论写出的上述结构式也就称为经典结构式或普通结构式。

对于经典结构式中原子之间的一根短线有什么物理意义，当时并不清楚。自从1897年发现电子之后，至20世纪初，才知道一根短线是表示共用（或叫共享）一对电子。以电子共享方式所实现的化合价称为共价。共价的概念是在1916年由路易斯（L.ewis）提出的。由共价所形成的化学键称为共价键。根据这种化合价的电子理论，乙醇的结构式可以表示如下（一对电子用两点表示）：



化合价的电子学说是化学结构理论的重大发展之一，它较深入地揭示了化学键的本质，具体地反映出分子中的电子分布情况，指出了决定分子性质的内在原因。用电子观点来描述分子结构的化学式，称为电子结构式。因为电子结构式书写很不方便，所以习惯上仍用普通结构式。只是为了说明某些有机反应活性时，才在结构式的局部范围用电子结构式表示。

上述经典结构式不能说明分子的几何形象和分子的空间排列方式。因此，近来有些书上把表示分子中原子互相连接的方式和次序的式子，叫做构造式，而不叫结构式，这是应该注意的。本书仍采用经典结构式。

二、原子轨道和分子轨道

有机化合物是含碳的化合物，它的特性和碳原子的结构密切相关。碳是处于周期表中间的元素，它失去电子或取得电子的倾向都不强。于是当碳原子形成化合物时，一般都是以共价键结合的。共价键的理论比较成熟，对有机化合物的物理和化学性质也最能说明问题，这里简单介绍一些有关共价键的现代理论问题，主要是原子轨道和分子轨道的基本概念，为后续有关章节较深入的学习打下初步的基础。

1. 原子轨道 原子核外一定空间内是电子运动的区域，电子是怎样运动的呢？比较老的看法，认为电子是围绕原子核在一固定的轨道上运转，老的理论把电子运动与宏观世界物体运动等同起来，这是不符合实际情况的。一个宏观物体的机械运动可以用牛顿运动定律为中心内容的经典力学来描述它，它们运动的轨道可以用一个线性方程来表达。但是，根据海森堡（Heisenberg）的测不准原理，原子中某一瞬间电子所在的位置和运动速度是无法同时精确测定的。因此，以牛顿定律为中心的经典力学不适用于像电子这样微观世界中粒子的运动，这就导致了量子力学的产生。量子力学是研究电子、原子、分子等微观粒子运动的统计规律的科学。

物理学对电子射线的衍射实验证明，高速运动的电子也能产生衍射环纹（又称衍射

图)。衍射是波动的特性,电子束能发生衍射现象,表明电子也有波动性。已知电子是有质量的,它具有粒子的所有属性。这些都证明了,电子和光的性质一样,它具有粒子性和波动性的双重性质。这种高速运动着的微粒子出现的波动和粒子二象性,正是表明了微观粒子的运动规律与宏观物体的运动规律有质的区别。微观粒子是既有波动性又有粒子性的对立统一体。它们运动时所遵循的定律和波在传播时所遵循的定律有很多共同之点。所以量子力学也叫波动力学,它所建立的一个最重要的波动方程,就是著名的薛定谔(Schrodinger)方程。它是描述具有波动性的微粒的运动方程。薛定谔方程的解是一个包含空间坐标 x 、 y 、 z 的函数式,叫做波函数 ψ 。这个波函数 ψ 用来描述原子中电子的运动状态时,称之为原子轨道函数,简称原子轨道。 ψ 的具体形式由求解波动方程而得,但需要进行复杂的数学运算,因此这里只简述它的物理意义。

波函数 ψ 是描写核外电子运动的函数式,到目前为止还很难给出明显的直观物理意义,但波函数绝对值的平方 $|\psi|^2$ 却可以给出明确的物理含义。它代表原子核外空间某处找到电子的几率,它在某一点的数值 $|\psi|^2$ 愈大,电子在这一点周围小体积内出现的机会也愈大。我们常用电子云密度来表达这种几率的大小,电荷在任一点的密度与 $|\psi|^2$ 成正比。在 $|\psi|^2$ 值最大的地方,电子云的密度最大,找到电子的机会最多。因此根据量子力学的计算,电子不是沿着一个固定的轨道运动;它在原子核周围运动是具有统计性质的。虽然理论上电子可以在离原子核很远的地方出现,但根据量子力学的计算指出,波函数 ψ 的值是随离原子核距离增大而迅速减小的,离核心远于 $2\text{ \AA}$ 左右时,就小到微不足道了。也就是说,离原子核远于 $2\text{ \AA}$ 左右时,电子出现的几率已极其微小。

原子轨道函数 ψ 是薛定谔方程的解,这就可以把在原子中运动的电子在各处的 $|\psi|^2$ 求出,然后按其值的大小,画出电子云密度分布图,这种画法提供了一种直观图象,也就是电子云的形状。原子轨道的图象是这样来表示的,就是根据电子云密度在空间各点的大小,用界面来划出一个区域,使电子在这个区域内出现的几率很大,如占总几率的 $90\sim 95\%$,在界面以外发现电子的几率则极其微小。通常是用这种电子云的界面图来表示各种轨道的形状。

在有机化合物中所含的元素,主要是在周期表的前面两个周期中。因此,比较常遇到的是 s 电子和 p 电子。根据波函数的计算结果作图, s 轨道是一种以原子核为中心的球面对称的轨道(见图1-1)。 p 轨道则伸展成哑铃状,它的切面呈“8”字形(见图1-1)。三个 p 轨道具有相同的形状,具有相等的能量,但它们伸展的方向是互相垂直的(注意:本书中省去了原子轨道的正、负号)。

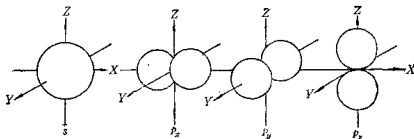


图 1-1 s 轨道和 p 轨道

每一个原子轨道都具有一定的能量，轨道的能量愈低，其电子云密度最大的地方离原子核也愈近。例如， $2s$ 电子比 $2p$ 电子更靠近原子核。原子中的电子首先占据能级较低的轨道（能量最低原理）。

每一个原子轨道上最多只能容纳两个自旋方向相反的电子。当同时有几个能量相等的轨道（如三个 p 轨道）时，几个电子倾向于排列在不同的轨道里。

2. 分子轨道 分子轨道是用来表达分子内电子的运动规律的。分子中的电子有一系列可能的运动状态，每一个这样的运动状态也可以用一波函数 ψ 来表示，称之为分子轨道函数，简称分子轨道。这就犹如在原子中描述电子运动状态的函数叫做原子轨道一样。

原子轨道是单中心的，电子云分布在一个原子核周围；而分子轨道则是多中心的，电子云分布在两个或两个以上的原子核周围。电子在分子中运动的状态，也可以用电子云来描述；波函数的平方 $|\psi|^2$ 则表示电子在各点出现的几率大小，叫做电子云密度。分子轨道也可以用相应的界面图形表示其大略。在界面所划的区域以外，电子云的密度极其微小。

每一个分子轨道各有其对应的能量，电子首先占据能级较低的轨道。每一个分子轨道中最多可以容纳两个自旋方向相反的电子。

分子轨道 ψ 的具体形式由求解单个电子在分子的核骨架及其他电子的作用势场中的薛定谔方程得到。因为分子是由原子组成的，比较复杂，这个方程的解也就过于繁杂。因此，分子轨道是用量子力学的近似计算方法，即原子轨道的线性组合求得。用原子轨道的线性组合来表示分子轨道的方法，就是通常所谓的分子轨道法。根据这个方法的计算，可以得出下述重要结论。

当原子组成分子后，原子轨道发生了变化，即电子云的形状与方向都发生变化，组成了分子轨道。并不是任一原子轨道都能够组成有效的分子轨道，只有那些能量大致相近、具有相同对称性的原子轨道才具备组成分子轨道的条件。并且原子轨道相互交盖（或重叠）愈大，组成的分子轨道（成键的）能量也愈低，这样成键也愈牢固。

如果用电子云来进行描述，共价键的形成是由于原子间的电子云发生相互作用相互重叠的结果。电子云的重叠，使原子之间有较大电子云密度。电子云的重叠强度愈大，所形成的共价键也愈牢固。这叫做电子云最大重叠原理。有时也叫最大重叠原则。

现举一个最简单的例子——氢分子的生成，来说明分子轨道的形成和它的意义。氢原子只有一个 s 电子，所以只有一个 s 原子轨道。两个氢原子结合成氢分子时，若两个原子轨道波函数 ψ 的位相相同，它们之间的相互作用得到加强，即在两个原子核之间波函数的值增大。电子云密度大，价电子的运动使两个带正电荷的原子核结合在一起而形成化学键。这时，由两个单独的原子轨道，在一定条件下彼此重叠或交盖起来，形成了成键的分子轨道。氢分子的生成过程及其分子轨道的形状图如图 1-2 所示。

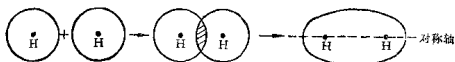


图 1-2 氢分子的生成

在氢分子轨道里只能有两个电子。氢分子轨道的界面呈橄榄状（即 σ 轨道的形状，见第二章第一节），是以连接两个原子核的直线为轴而对称分布的，电子云密度最大的地方是在两个原子核之间。当两个氢原子未形成分子以前，每一个电子的运动范围只能围绕着一个原子核；而在形成分子以后，是围绕着两个原子核运动。原来一个电子只被一个原子核吸引着，现正是一对电子同时吸引两个原子核，使两个原子核保持一定的距离，可以形成键，比两个单独的原子更为稳定。

应用分子轨道理论来研究电子在分子中的运动状态，不仅考虑到两个原子之间一对电子的问题，而且也考虑到整个分子中的原子以及它们所有的价电子。把它们看成为一个互相联系的整体，这是分子轨道理论的优点。分子轨道的形式有多种，它可以由两个原子轨道组成，也可以由多个原子轨道所组成。因此，近年来分子轨道法应用在描述比较复杂的有机分子方面比较成功。当描述电子在 π 键和共轭体系中运动的情况时，比其他方法更为合理。它的具体运用将在有关章节中讨论。

三、共价键的性质

有机化合物中绝大部分是共价键，因此应当对共价键的性质作进一步的讨论，以加深对共价键的认识。

1. 键长 两个直接相连的原子核间距离称为键长。近代物理学的发展提供了许多测试原子核间距离的方法，如光谱法、X射线法和电子衍射法。这些物理方法测试的结果告诉我们，一般在不同的化合物里，两个原子以同一类型的键（单键、双键或叁键）相互结合时，它们之间的距离是很接近的，并且环境的改变对于键长的影响一般很小。比如C—C键长在烷烃中和环烷烃中分别为1.54 Å和1.52 Å，二者相差甚小。一些共价键的键长如下：

键	键长	键	键长
C—C	1.54 Å	C—F	1.41 Å
C—N	1.47 Å	C—Cl	1.77 Å
C—O	1.43 Å	C—Br	1.91 Å
C—H	1.09 Å		

2. 键角 离子的电场分布在离子的周围，因此，对于离子键来说，无所谓方向的问题。 s 电子呈球形对称，也没有方向问题。但是，对于非球形对称的电子云来说，如 p 电子云等在形成共价键时，电子云密度最大的部份决定着键的方向。因此，任何一个二价以上的原子，在它与其他原子所形成的共价键之间，有着一个角度，这个角称为键角。例如水分子中的键角是105°，甲烷分子中的键角是109°28'。键角的准确数值通常是用物理学方法测定的。

3. 键能 当一克分子的化合物中某一个键被破坏时所需的能量，称为该键的键能。任何一个键的键能，可用热化学的方法计算出来。键能的大小，用每克分子的千卡数来表示。键能愈大，键的强度愈大，表示键愈稳固。下面是几个键能的数据（由于实验设备和技术处理之差，键能的数据并不一致）：

键	键能（千卡/克分子）	键	键能（千卡/克分子）
C—C	62.77	C—F	116
C—H	99	C—Cl	80
C—N	68	C—Br	68
C—O	85	C—I	52

4. 键的极性和极化性 当共价键所连接的两个原子相同时(如乙烷中的C—C键),电子云在两个原子间均匀地分布,正电荷中心和负电荷中心相重合,不产生偶极,这种键没有极性。在大多数情况下,共价键连接着两个电负性不同的原子,这时电子云偏移到了电负性大的原子一边,就产生了偶极,共价键就有了极性。极性的 大小用偶极矩来衡量。偶极矩(μ)用 电荷(q)和正负电荷之间的距离(d)的乘积 $q \cdot d$ 来表示,其单位为德拜(D)。

由于两原子间电负性不同所引起的键的极性,是键的内在性质。这种极性是键的永久极性。

另外一种情况,当共价键在外界电场的影响下,引起键内电子云的重新分配,从而改变了键的极性。外界电场移去后,键的极性状态又恢复原状。不同键对于外界电场的敏感性也不相同,这种敏感性称为键的极化性。共价键的极化性依赖于键内电子云的流动性,电子云的流动性愈大,则键的极化性也愈大。

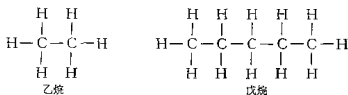
共价键的极性和极化性,在决定分子的反应性能方面,起着重要作用;对于萃取性能或选矿性能也有很大影响。

第三节 有机化合物的分类

有机化合物的种类繁多,数目庞大,为了便于研究起见,需要有一个完善的分类方法。化学结构的概念和理论使有机化合物纳入严整的系统,奠定了有机化合物的分类基础。按分子中碳骨架的不同而分成下列几类:

一、开链化合物或脂肪族化合物

这类化合物的分子链是张开的,因脂肪里含有这种张开链的结构,所以又称脂肪族化合物。如:



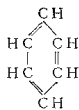
二、环状化合物

这类化合物分子中含有完全由碳原子组成的碳环。它分成两类:

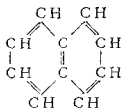
1. 脂环族化合物 不含苯环的环状化合物属于这一类,它们的性质和脂肪族化合物相似,因此叫做脂环族化合物。



2. 芳香族化合物 它们的分子结构中都含有由六个碳原子所组成的苯环。



苯



萘

三、杂环化合物

这类化合物分子中都含有碳原子和别的原子所组成的杂环。成环的原子除碳以外都称杂原子，常见的杂原子为氧、硫和氮。



呋喃



噻吩



吡咯

碳氢化合物是有机化合物中的基本化合物。其它的有机化合物，可以看作是碳氢化合物中的氢原子被某些原子或原子团取代后所得的产物。这些原子或原子团，如卤素原子、羟基、羧基等（见表1-1）。在决定有机化合物的化学性质上起着很重要的作用，通常称它们为官能团。

另一种分类方法是以官能团为基础的，把含有相同官能团的化合物当作一类。一些常见的官能团的名称和式子如表1-1所示：

官能团的式子和名称

表 1-1

化合物的类别	官 能 团		化合物的类别	官 能 团	
	式 子	名 称		式 子	名 称
烯 烃	>C=C<	双 键	羧 酸	$-\text{COOH}$	羧 基
炔 烃	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	叁 键	硝基化合物	$-\text{NO}_2$	硝 基
卤 化 物	X (F, Cl, Br, I)	卤 素	胺	$-\text{NH}_2$	氨 基
醇 或 酚	$-\text{OH}$	羟 基	硫醇或硫酚	$-\text{SH}$	巯 基
醚	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	醚 键	磺 酸	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺 酸 基
醛 或 酮	>C=O	羰 基			

一般是把这两种方法结合起来，如先按照碳骨架分类，在每一族中再按官能团分类。本书以官能团作为分类基础。

第二章 脂 肪 烃

由碳氢两种元素组成的化合物叫做碳氢化合物，简称烃（音听）。我们首先研究烃类，不仅是因为烃类在化学组成上最为简单，而且还可以把烃看作是其它有机化合物的母体，换句话说，其它的有机化合物是烃的衍生物。

根据烃分子中碳原子连接的方式，可将烃类分成两大类：

1. **开链状烃类** 分子中碳原子相互连接成不闭合的链状结构。由于脂肪是这类烃的衍生物，故开链烃又称为脂肪烃。

2. **环状烃类** 分子中碳原子连成闭合的环状结构。根据所成环的不同，又可分为脂环烃及芳香烃两大类。

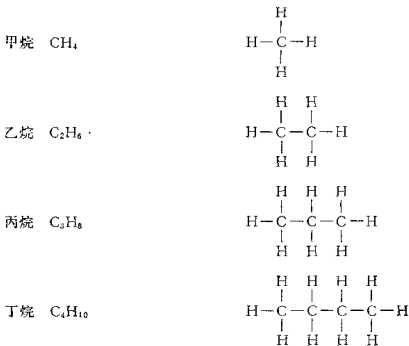
本章只讨论脂肪烃。

第一节 烷 烃

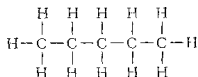
根据脂肪烃分子中碳氢的比例及结构，可把它分成饱和烃和不饱和烃两大类。饱和烃分子中含氢最多，和碳结合的氢原子数目已达最高限度，不能再增加，因此饱和烃又称烷烃。而不饱和烃分子中所含氢原子数目较烷烃为少，根据其缺少的程度又可将不饱和烃分为烯烃、炔烃等。

一、烷烃的通式、同系列和同分异构

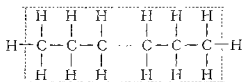
烷烃（俗称石蜡烃）分子中碳原子都由单键互相连接，其余的化合价全部为氢原子所饱和。烷烃包括一系列化合物，最简单的是甲烷，它含有一个碳原子和四个氢原子。随着碳原子数目的增加，氢原子数目也增加。如：



戊烷 C_5H_{12}



从以上实例看出，在任何一个烷烃分子中，碳原子和氢原子在数量上有着一定的关系。假定碳原子的数目是 n ，则氢原子的数目是 $2n+2$ 。因此我们可以用一个共同的式子 C_nH_{2n+2} 来表示烷烃的组成。这个式子称为烷烃的通式。我们还可利用烷烃的结构式来说明这个通式的意义。在一个含有 n 个碳原子的直链烷烃分子中，如：

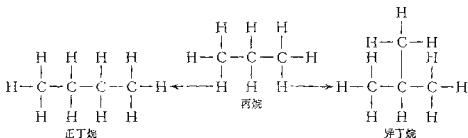


除了每一个碳原子都连有两个氢原子外，两端的两个碳原子还各与一个氢原子连接着，所以氢原子的总数是 $2n+2$ 。

在上述所举的几个烷烃例子中，还可看出任何两个相邻的烷烃，在组成上都是相差一个 CH_2 原子团（称亚甲基），不相邻的两个烷烃相差两个或多个 CH_2 。象这样在组成上相差一个或多个 CH_2 而且具有同一个通式的一系列化合物称为同系列。同系列中每个化合物都称为同系物。相邻两个同系物在组成上的差值（即 CH_2 ）称为系差。

同系物间由于具有相似的结构，必然具有相似的化学性质。它们的物理性质，常常是随着分子量的改变而显示出规律性的变化。因此，当我们知道了其中某些化合物的性质时，就可以推知同系列中其他同系物的性质，使我们在研究上得到许多方便。

同系列中每一个同系物可看作是由低一级（少一个碳原子）烷烃中的一个氢原子被原子团 CH_3 （称甲基）取代而得。在甲烷、乙烷分子中，所有的氢原子都是一样的，用甲基取代其中任何一个氢原子，将得到同样的结果，故甲烷、乙烷、丙烷没有异构体。丙烷分子中的氢就不完全一样了，用甲基取代丙烷两端碳原子上的氢，能得到一种具有直链的丁烷。如果取代中间碳原子上的氢原子，则得到一种带有支链的异丁烷。因此丁烷具有两种异构体。



同理，由丁烷的两个异构体可导出戊烷的三个异构体：