



高等学校教材

有机化学

东北电力学院 孔祥林 主编





1729902

高等学校教材



有机化学

东北电力学院 孔祥林 主编

TJ1156/12



中国电力出版社



北航文图 8133011

内 容 提 要

全书共分十四章,其内容是:绪论;饱和烃;不饱和烃;芳香烃;卤代烃;醇、酚、醚;醛、酮、醌;羧酸及取代酸;羧酸衍生物;含氮化合物;杂环化合物;旋光异构;碳水化合物、氨基酸及蛋白质;电厂应用的高分子材料;水处理有机药剂和溶剂。在章节安排上将饱和烃中的烷烃、环烷烃,不饱和烃中的烯烃、炔烃、二烯烃分别纳入两章,采用混编的形式加以讨论,这样既简明扼要,又便于对比学习。各章后均有习题,书后附有习题答案和有机化学用字表。

本书不仅适合高校电厂化学专业使用,也适合其他工科院校有关专业使用,同时还可作为函授及培训教材,也可供有关科技人员参考和自学。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/孔祥林主编. -北京:中国电力出版社,1997
高等学校教材

ISBN 7-80125-171-7

I. 有… II. 孔… III. 有机化学-高等学校-教材 N. 062

中国版本图书馆CIP数据核字(96)第10805号



中国电力出版社出版

(北京三里河路6号 邮政编码100044)

北京市红光印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

1997年5月第一版 1997年5月北京第一次印刷

787毫米×1092毫米 16开本 23.5印张 530千字

印数0001 1140册 定价21.60元

版 权 专 有 翻 印 必 究

(本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换)

前 言

本书是根据原能源部 1993~1995 年高校教材编审出版计划和教材编写组“要在基础教学中渗入应用意识和工程意识”的有关精神，结合编者多年来的教学经验和专业知识编写而成的。

本书是按官能团体系，采用脂肪族和芳香族混编的方法，利用现代价键理论，电子效应、立体效应等理论，系统地叙述了有机化合物的结构、性质、基本反应及反应历程，并阐述了有机化合物的结构与性质的关系。本书注重有机化合物的命名和合成方法与生产实践相结合，选用的典型实例也多为现代化工生产的实际反应。在选材和内容安排上，注重该学科的系统性、逻辑性、完整性及先进性，同时做到删繁就简，循序渐进，深入浅出，便于学生自学。

本书由武汉水利电力大学、东北电力学院、上海电力学院三院校组织人力编写，由孔祥林主编，那澍霖主审。具体参加编写的人员（以章节先后为序）：孔祥林（第一~四章、第十一~十四章及附录）；汪迪贤（第五~七章）；朱希珍（第八~十章）。

姚继贤教授、袁士平副教授、袁斌副教授等参与了本书编写大纲、目录等的讨论并提出了一些宝贵意见；在编写过程中得到了武汉水利电力大学钱达中教授、钟金昌教授等大力支持和关怀。编者在此谨向上述各位同仁致以衷心的感谢。

由于仓促结稿，编者水平有限，错误和不妥之处在所难免，敬请读者提出宝贵意见，以便再版时修订。

编 者

1995.9 于吉林

目 录

前 言

第一章 绪论..... 1

- 一、有机化合物及有机化学 二、有机化合物的特性 三、有机化合物的分类 四、有机化合物的结构理论 五、有机化合物共价键的断裂与有机化学反应类型

第二章 饱和烃..... 9

第一节 饱和烃的概念、通式、同系列及同分异构现象..... 9

- 一、饱和烃的概念和通式 二、饱和烃的同系列和同分异构现象

第二节 饱和烃的命名..... 11

- 一、碳原子和基的名称 二、烷烃的命名 三、环烷烃的命名

第三节 饱和烃的结构..... 14

- 一、烷烃的结构 二、烷烃的构象 三、环烷烃的结构与其稳定性

第四节 饱和烃的物理性质..... 21

- 一、烷烃的物理性质 二、环烷烃的物理性质

第五节 饱和烃的化学性质..... 24

- 一、烷烃的化学性质 二、环烷烃的化学性质

第六节 饱和烃的来源和制法..... 30

- 一、烷烃的来源和制法 二、环烷烃的来源和制法

第七节 甲烷(天然气)的综合利用..... 32

习题..... 33

第三章 不饱和烃..... 36

第一节 不饱和烃的概念、异构体和命名..... 36

- 一、烯烃的概念、异构体和命名 二、炔烃的概念、异构体和命名 三、二烯烃的概念、异构体和命名

第二节 不饱和烃的结构..... 40

- 一、烯烃的结构 二、炔烃的结构 三、二烯烃的结构和共轭效应

第三节 不饱和烃的物理性质..... 45

- 一、烯烃的物理性质 二、炔烃的物理性质 三、二烯烃的物理性质

第四节 不饱和烃的化学性质..... 48

- 一、烯烃的化学性质 二、炔烃的化学性质 三、二烯烃的化学性质

第五节 不饱和烃的来源和制法..... 63

- 一、烯烃的来源和制法 二、炔烃的来源和制法 三、二烯烃的来源和制法

第六节 不饱和烃的综合利用..... 66

一、烯烃的综合利用 二、乙炔的综合利用 三、1, 3-丁二烯的综合利用	
习题	68
第四章 芳香烃	72
第一节 单环芳香烃	72
一、芳香烃的概念、分类和命名 二、苯的结构 三、单环芳香烃的物理性质 四、单环芳香烃的化学性质 五、苯环上的亲电取代反应定位规律 六、单环芳香烃的来源和制法 七、单环芳香烃的综合利用	
第二节 稠环芳香烃	94
一、萘的命名 二、萘的结构 三、萘的物理性质 四、萘的化学性质 五、萘亲电取代反应定位规律 六、萘的来源、制法及综合利用	
第三节 非苯芳香烃	99
一、休克尔规则与环多烯烃 π 分子轨道 二、带电荷的非苯芳香烃 三、轮烯	
习题	101
第五章 卤代烃	104
一、卤代烃的分类、命名和同分异构体 二、卤代烷烃的物理性质 三、卤代烷烃的化学性质 四、一卤代烯烃和一卤代芳香烃的性质 五、卤代烃的制法 六、重要的卤代烃	
习题	116
第六章 醇、酚、醚	119
第一节 醇	119
一、醇的概念、分类和命名 二、醇的物理性质 三、醇的结构与化学性质 四、醇的制法 五、重要的醇	
第二节 酚	131
一、酚的概念、分类和命名 二、酚的物理性质 三、酚的结构和化学性质 四、酚的制法 五、重要的酚	
第三节 醚	139
一、醚的概念、分类和命名 二、醚的物理性质 三、醚的化学性质 四、醚的制法 五、重要的醚 —— 环氧乙烷	
习题	144
第七章 醛、酮、醌	147
一、醛、酮的分类、命名和同分异构体 二、醛、酮的物理性质 三、醛、酮的结构与化学性质 四、醛、酮的制备方法 五、醌 六、重要的醛和酮	
习题	170
第八章 羧酸及取代酸	173
第一节 羧酸	173
一、羧酸的概念、分类及命名 二、羧酸的物理性质 三、羧酸的结构与化学性质 四、羧酸的制法 五、几种重要的羧酸	
第二节 取代酸	184
一、羟基酸 二、羧基酸	

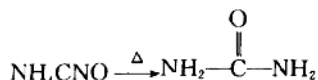
习题	188
第九章 羧酸衍生物	190
第一节 羧酸衍生物	190
一、羧酸衍生物的结构和命名 二、羧酸衍生物的物理性质 三、羧酸衍生物的化学性质	
第二节 丙二酸二乙酯和乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用	199
一、丙二酸二乙酯在有机合成中的应用 二、乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用	
第三节 多官能团化合物的命名	202
第四节 油脂和表面活性剂	203
一、油脂 二、肥皂及其去污原理 三、表面活性剂	
习题	209
第十章 含氮化合物	212
第一节 硝基化合物	212
一、硝基化合物的概念、分类、结构和命名 二、硝基化合物的物理性质 三、硝基化合物的化学性质 四、硝基化合物的制法	
第二节 胺	219
一、胺的概念、分类、结构和命名 二、胺的物理性质 三、胺的化学性质 四、胺的制法	
五、季铵盐和季铵碱	
第三节 重氮化合物和偶氮化合物	231
一、重氮化合物和偶氮化合物的概念及命名 二、重氮化反应 三、重氮盐的性质及其在有机合成上的应用	
第四节 腈和异腈	234
一、腈 二、异腈	
习题	236
第十一章 杂环化合物	239
第一节 单杂环化合物	239
一、杂环化合物的概念、命名及分类 二、单杂环化合物的结构及芳香性 三、单杂环化合物的物理性质 四、单杂环化合物的化学性质 五、单杂环化合物的制法 六、呋喃甲醛	
第二节 稠杂环化合物	251
一、稠杂环化合物的命名 二、喹啉的结构 三、喹啉的性质 四、喹啉的制法 五、生物碱	
习题	253
第十二章 旋光异构、碳水化合物和氨基酸及蛋白质	256
第一节 旋光异构	256
一、物质的旋光性 二、分子的手性和对称性 三、含有一个手性碳原子的化合物 四、构型的表示方法 五、含有两个或两个以上手性碳原子的化合物 六、不含手性碳原子化合物的对映异构体 七、对映异构体的性质	
第二节 碳水化合物	260
一、碳水化合物的概念及分类 二、单糖 三、低聚糖 四、多糖	
第三节 氨基酸和蛋白质	267

一、氨基酸和肽 二、蛋白质和核酸	
习题	271
第十三章 电厂应用的高分子材料	273
第一节 高分子化合物概论	273
一、高分子化合物的概念、分类及命名 二、高分子化合物的结构及其与性能的关系 三、高分子化合物的制备 四、高分子化合物的性能 五、高分子化合物的化学反应 六、高分子化合物的应用	
第二节 离子交换树脂	280
一、离子交换树脂的概念及其发展 二、离子交换树脂的分类和命名 三、离子交换树脂的结构和制备 四、离子交换树脂的物理性能 五、离子交换树脂的化学性能 六、离子交换树脂的交换与再生 七、离子交换树脂的鉴别 八、离子交换树脂的应用	
第三节 离子交换膜	290
一、离子交换膜的概念及分类 二、离子交换膜在水处理中的应用	
习题	291
第十四章 水处理有机药剂和溶剂	293
第一节 水处理有机药剂	293
一、水处理有机药剂的概念、分类及发展 二、阻垢剂 三、缓蚀剂 四、混凝剂 五、除氧剂 六、杀生剂	
第二节 有机指示剂	304
一、有机指示剂的概念、分类及颜色变化 二、酸碱指示剂 三、氧化还原指示剂 四、金属离子指示剂 五、吸附指示剂	
第三节 有机溶剂	311
一、常用的有机溶剂 二、用在高分子化合物上的有机溶剂 三、有机溶剂偶可互混互溶性	
习题	313
习题参考答案	314
附录 有机化学用字表	360

第一章 绪 论

一、有机化合物及有机化学

19 世纪初期,人们把物质粗略地分为两大类:一类是无机化合物,它主要来源于矿物;一类是有机化合物,它主要来源于有生命的动、植物。当时认为有机化合物是有生机之物,它只能来源于生物体或由生物体制造,不能用其他物质合成。这种神秘莫测的理论称之为“生命力学说”。“生命力学说”在以后相当长的一段时间里占据统治地位,并影响和束缚了人们对有机化合物的正确认识与了解。直到 1828 年德国科学家魏勒才第一次利用无机化合物氰酸铵人工合成了动物体内的排泄物——尿素,



在这以后,1842 年齐宁合成了苯胺;1845 年柯尔伯合成了醋酸;1854 年伯赛罗合成了油脂;1861 年布特列洛夫合成了糖类;1850~1900 年间以煤焦油产品为原料又制取出了很多种类的染料、染料中间体、药物和化工产品等。无数大量事实证明,有机化合物可以用其他物质合成,从而彻底结束了“生命力学说”的统治地位,这时对有机化合物认识的误解也宣告结束。从此有机化合物学科才有了很大的发展。科学家凯库勒经过大量分析研究,称含碳的化合物为有机化合物。有机化合物中除了含碳以外,还含有氢等,科学家肖马莱认为:有机化合物是含有碳氢化合物及其衍生物的总称。从上面有机化合物的定义来看,“有机”这一名词已远远不是它原来的内含,但由于历史和习惯的关系,还沿用至今。

有机化学是研究有机化合物的一门化学,它是化学的一个重要分支。它主要研究有机化合物的组成、结构、性质、合成方法、应用,以及它们之间的相互转变和内在联系,并从中归纳出一般规律和理论。根据这些理论能动地认识复杂的物质、生命现象,控制遗传,征服顽症,改造世界,为人类造福。

二、有机化合物的特性

有机化合物和无机化合物之间并没有一个截然的界线,它们遵循着共同的变化规律,但在组成和性质等方面确存在着不同之处。

(1) 有机化合物数目众多、种类繁多。在科学飞速发展的当今世界里,合成新的化合物非常迅速,每年都有很多新产品问世,其中大多数是有机化合物。到目前为止,有机化合物总数估计约有 700 万种以上,而无机化合物总数估计只有 50 万种左右。有机化合物如此众多,是与它们应用广泛,碳和碳易结合及存在同分异构体有着极其密切的关系的。

(2) 有机化合物定性组成比较单纯,但结构复杂。在众多的有机化合物中,在组成上

都含有碳，大部分还含有氢，有的还含有氧、氮、硫、磷等。由这几种元素组成了形形色色结构复杂的有机化合物，这和碳与碳易结合是分不开的，同时它们还可以组成大分子和复杂分子化合物。

(3) 有机化合物一般容易燃烧。有机化合物容易燃烧和它们的组成元素有一定关系。它们在组成上主要有碳和氢，而这两种物质都可以燃烧。例如：乙醇、汽油、乙炔等。无机物一般不易燃烧。所以常用点燃方法来初步鉴定未知物是有机物还是无机物。

(4) 有机化合物一般难溶于水、易溶于有机溶剂。有机化合物分子中的化学键多为共价键，其极性小或无极性。根据“相似相溶原理”，它们很难溶于极性很强的水中，但易溶于弱极性（或无极性）的有机溶剂中，如乙醇、乙醚、苯等。

(5) 有机化合物的熔点、沸点低。有机化合物的分子间是靠微弱的范德华力（分子间力）来维持的，所以很少的能量就能破坏分子间力，加热就能使之融化或沸腾。有机化合物的熔点一般不超过 300°C ，沸点一般不超过 350°C ；而无机物氯化钠熔点 800°C ，沸点 1440°C ；金属钨熔点高达 3410°C 。

(6) 有机化合物反应速度慢。有机化合物的反应不是离子反应，而是分子间反应，在瞬间即可完成。大多数有机反应需要一定的时间、一定的温度才能进行，这和有机化合物共价键有关。为了提高反应速度，往往通过加热和催化剂来实现。一般温度每升高 10°C ，反应速度增加 $1\sim 2$ 倍。

(7) 有机化合物反应复杂，常有副反应发生。有机化合物的分子一般是由很多的原子结合而成的复杂分子。当它与试剂发生反应时，很难限定在分子某一特定部位发生反应，而在分子多处部位发生反应，所以常有副反应发生。为了减少副反应的发生，提高产率，往往采取改变反应条件，使用不同的试剂，选择最有利的合成路线等手段来实现。

以上几点特性是有机化合物的一般共性，但不是绝对的。对于每种有机化合物，它还有自己的个性。例如：有机化合物易燃烧，而有机化合物四氯化碳可作灭火剂；有机化合物难溶于水，但是乙醇可与水相溶；有机化学反应慢，但有机物类炸药可在瞬间反应，发生爆炸等。为此，在了解有机化合物共性的同时，也不能忽视它们的个性。

三、有机化合物的分类

对数以百万计的有机化合物，如果不能很好地、科学地分类，必然造成混乱，无法进行研究和学习，所以对它们的分类是非常重要的。

一般分类方法有两种：按碳骨架分类和按官能团分类。

(一) 按碳骨架分类

1. 开链化合物

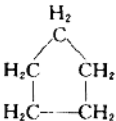
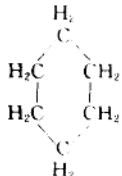
这类化合物的特点是：无环，碳骨架为开链。因为脂肪具有这样的结构，所以又称脂

肪族化合物。例如：丁烷 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ，异丁烷 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$ 。

2. 碳环化合物

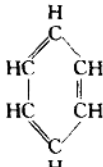
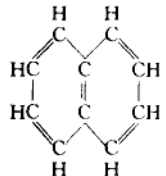
这类化合物的特点是由碳原子组成碳环，根据碳环的特点又可分为两类：

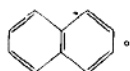
(1) 脂环族化合物。这类化合物的性质与脂肪族化合物性质相似，在结构上可以看作

是脂肪族化合物闭环而成。例如：环戊烷  可简写为 , 环己烷  简

写为 。

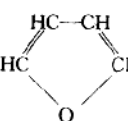
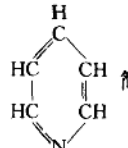
(2) 芳香族化合物。这类化合物的特点是有由碳原子组成的特殊环状结构, 它有大 π 键,

具有一些特殊的性质。例如：苯  简写为 , 萘  简写为



3. 杂环化合物

这类化合物的特点是有由碳原子和其他原子组成环状结构, 其他原子称杂原子, 常见

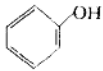
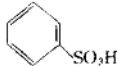
的有氧、硫、氮等。例如：呋喃  简写为 , 吡啶  简写为 .

(二) 按官能团分类

官能团是指在有机化合物分子中, 常能够决定化合物的主要性质, 并比较活泼, 易发生反应的原子或原子团, 在有机化合物分子中, 具有相同的官能团才具有相似的性质, 所以按官能团分类是比较方便和科学的。它可以分为三种：无官能团化合物；单官能团化合物；复官能团化合物。主要官能团分类见表 1-1。

表 1-1 主要官能团分类

化合物名称	官能团名称	官能团结构	代表化合物
烷 烃	无	无	乙 烷 CH_3-CH_3
烯 烃	双 键		乙 烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$
炔 烃	叁 键	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	乙 炔 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
芳香烃	苯 基	C_6H_5-	甲 苯 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$
卤代烃	卤 素	$\text{X}-$ ($-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$)	氯乙烷 $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$

化合物名称	官能团名称	官能团结构	代表化合物
醇	醇羟基	$-\text{OH}$	乙醇 $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$
酚	酚羟基	$\text{Ar}-\text{OH}$	苯酚 
醚	醚基	$-\text{O}-$	乙醚 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
醛	醛基		乙醛 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{H}$
酮	酮基		丙酮 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{CH}_3$
羧酸	羧基		乙酸 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{OH}$
胺	氨基	$-\text{NH}_2$	乙胺 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
硝基化合物	硝基	$-\text{NO}_2$	硝基甲烷 CH_3-NO_2
腈	氰基	$-\text{CN}$	乙腈 CH_3-CN
磺酸	磺酸基	$-\text{SO}_3\text{H}$	苯磺酸 

本书主要按官能团与碳骨架分类相结合的方式，对各类有机化合物加以讨论。

四、有机化合物的结构理论

(一) 有机化合物的经典结构理论

(1) 有机化合物分子中的碳原子几乎都是四价的。在有机化合物分子中，无论是结构简单的，还是复杂的，碳原子总是表现为四价，这四价都要得到饱和，不应有剩余的价，这给描写有机化合物结构带来一定的依据和方便。例如：甲烷有一个碳原子，它是四价的，用

四个氢原子来与它结合，满足碳原子四价的要求，形成甲烷分子，即 $\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}}-\text{H}$ 。

(2) 碳原子可自相结合成键。有机化合物碳原子自相结合成键时，它以单键、双键、叁键形式连结成碳链或碳环。由于键之间夹角一般不是 180° ，所以形成的碳链不是直线形，而是曲折锯齿形或碳环。

(3) 有机化合物的性质取决于它的分子组成和结构。有机化合物的性质是由它的分子组成和结构决定的。根据有机化合物的性质能推测出它的结构。有时即使组成相同而结构不同，其性质也不同。例如：乙醇和甲醚的组成和分子式都相同 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)，但它们的结构

不同（乙醇 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ ；甲醚 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ ），其性质是截然不同的。由此可知，有机化合物的化学结构是非常重要的。人们把分子中原子的种类、数目、排列顺序和连接方式称为化学结构。结构这个名词可以从不同的角度和深度去理解，比如：把分子看作是一个由各种原子结合起来的建筑物，原子好像是木架、砖石等，它们彼此连接不仅有一定的顺序，而且由它们结合起来的建筑物也具有一定的式样和形状，这样一个统一整体代表它的结构。

（4）有机化合物分子中各原子或原子团是相互作用和相互影响的。这种相互作用与影响也决定着化合物的性质。

（二）有机化合物的共价键理论

共价键是有机化合物中典型的化学键，所以讨论共价键是非常重要的。共价键是由电子的共享而形成的。两个相同或不同的原子各提供一个电子而形成两个原子共有的电子对，从而把两个原子结合起来而形成的化学键称为共价键，一般用短直线“—”表示。

从原子轨道理论来看，由于电子围绕原子核作高速运动，根据海森堡的测不准原理和电子具有的微粒和波动二象性，人们利用波动方程中的波函数 ϕ 来描述电子在原子核外高速运动状态，这种用来描述核外电子运动状态的波函数称之为原子轨道，简称 AO。一个电子在空间最可能出现的区域称之为轨道。原子轨道有不同的类型、不同的形状、不同的能量。当两个原子中未成对而且自旋方向相反的电子配对时就形成共价键，也就是两个原子轨道偶合配对，其结果使体系能量降低，形成稳定的组合。当一个未成对电子一旦经配对成键，就不能再与其它未配对电子配对，所以共价键具有饱和性。一般，原子未成对电子数就是它的化合价或价键数。当两个自旋方向相反的未配对电子配对时，也就是两个原子轨道进行重叠（或称交盖）时，它们重叠部分愈大，形成的共价键愈牢固。根据这一原理，原子轨道只有在一定方向上，也就是在电子云密度最大的方向上，才能得到最大的重叠，形成牢固的共价键。由此看来，共价键还具有方向性。

从分子轨道理论来看，分子轨道理论是从分子整体出发考虑问题的，认为共价键的形成是成键原子的原子轨道相互接近、相互作用而重新组合成整体的分子轨道的结果。分子中价电子的运动状态即分子轨道，简称 MO，用波函数 ψ 来描述。分子轨道由原子轨道通过线性组合而形成，形成的分子轨道数和参与组成原子轨道数相等。例如：由两个氢原子轨道可以通过线性组合形成两个不同的氢分子轨道，其中一个氢分子轨道是由符号相同（波相相同）的两个氢原子轨道的波函数相加而成的，即： $\psi_1 = \phi_1 + \phi_2$ ，此时两个氢原子核之间的波函数增大，电子云密度也增大，这种氢分子轨道的能量较原来两个氢原子轨道的能量低，称为成键轨道；另一个氢分子轨道则是由符号不同（波相不同）的两个氢原子轨道的波函数相减而成的，即： $\psi_2 = \phi_1 - \phi_2$ ，两个氢原子核之间波函数减少，电子云密度也减少，这种氢分子轨道的能量比原来两个氢原子轨道能量反而增加，称为反键轨道，参见图 1-1。

每一个分子轨道只能容纳两个自旋方向相反的电子，电子总是先进入能量低的分子轨道，当此轨道已占满时，电子再进入能量较高的分子轨道。而当两个氢原子形成氢分子时，两个电子均进入能量低的成键轨道，使体系能量降低，形成稳定的共价键。

关于杂化轨道理论，将在以后各章有关部分讨论。

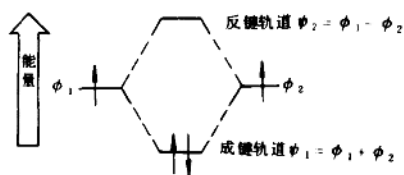


图 1-1 两个氢原子轨道组成的
不同氢分子轨道

(三) 有机化合物共价键的性质

有机化合物共价键的性质有以下几点。

1. 键长

键长是指形成共价键的两个原子核之间的距离，单位用 nm 表示。不同的共价键具有不同的键长。一般，键长越短，键越强、越牢固。但应注意即使同一种共价键，在不同的化合物分子

中，它的键长也可能稍有不同，这主要是原子之间相互影响的结果。常见共价键键长参见表 1-2。

2. 键能

在共价键形成过程中，体系要放出能量；反之，当共价键断裂时，体系要吸收能量，这些能量称之为键能，常用单位是 kJ/mol。双原子分子的键能与其离解能（一个共价键离解时所需的能量）相等，而多原子分子键能和离解能不等。例如：甲烷 C—H 的键能平均为 415 kJ/mol，而甲烷分解成四个氢原子和一个碳原子时，每离解出一个氢原子的离解能都是不同的，其各步离解能为： $\text{CH}_4 \longrightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{H} \cdot \quad \Delta H = 435.1 \text{ kJ/mol}$ ； $\cdot\text{CH}_3 \longrightarrow \cdot\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{H} \cdot \quad \Delta H = 443.5 \text{ kJ/mol}$ ； $\cdot\dot{\text{C}}\text{H}_2 \longrightarrow \cdot\dot{\text{C}}\text{H} + \text{H} \cdot \quad \Delta H = 443.5 \text{ kJ/mol}$ ； $\cdot\dot{\text{C}}\text{H} \longrightarrow \cdot\dot{\text{C}} + \text{H} \cdot \quad \Delta H = 338.9 \text{ kJ/mol}$ 。由此可见，键能和键的离解能是有差别的，一般，键能都是指平均键能，参见表 1-2。

表 1-2 常见共价键的键长和键能

键 型	键 长 (nm)	键 能 (kJ/mol)	键 型	键 长 (nm)	键 能 (kJ/mol)
C—C	0.154	347.3	C—I	0.213	213.4
C—H	0.112	415.3	C=C	0.133	610.9
C—N	0.147	305.4	C≡C	0.120	836.8
C—O	0.143	359.8	C=O	0.122	醛 736.4 酮 748.9
C—S	0.182	272.0	C=N	0.130	615.0
C—F	0.142	485.3	C≡N	0.116	891.2
C—Cl	0.177	338.9	O—H	0.096	464.4
C—Br	0.191	284.5	N—H	0.100	389.1

另外还有一些较常见的共价键键能 (kJ/mol) H—H/436、N—N/163.2、N=N/418.4、N≡N/944.7、N—O/200.8、S—H/347.3、S—O/497.9、F—F/154.8、H—F/564.8、Cl—Cl/242.2、H—Cl/431、Br—Br/188.3、H—Br/368.2、I—I/150.6、H—I/298.7 等。

3. 键角

共价键具有方向性，任何一个两价以上的原子在与其他原子形成共价键时，键与键之

间都要形成夹角，这个夹角称之为键角。例如：甲烷分子中四个 H—C—H 键的键角都是 109.5°。

4. 键的极性

两个相同的原子形成的共价键，由于电子云对称分布在两个原子核之间，正电中心和负电中心重合，其键无极性，称为非极性共价键。例如：H—H 键和 Br—Br 键等。对于不同的原子形成的共价键，由于成键原子的电负性不同（参见表 1-3），原子核对电子的吸引能力也不同，在成键原子之间电子云不能对称分布，在靠近电负性较强的原子一端，电子云密度较大，带部分负电荷，一般用 δ^- 表示；另一端电子云密度较小，带部分正电荷，一般用 δ^+ 表示，此时正、负电中心不能重合，键具有极性，称为极性共价键。例如：

$\overset{\delta^-}{\text{H}} \text{---} \overset{\delta^+}{\text{Cl}}$ 。电负性差（一般相差 0.6~1.7 之间）越大，共价键极性也就越大。共价键的极性是用偶极矩 (μ) 来度量的，偶极矩 (μ) 等于正电中心或负电中心的电荷 (q) 与两个电荷中心之间的距离 (d) 的乘积，即 $\mu=qd$ ，单位为德拜，用 D 表示。偶极矩有方向性，一般用符号 “ $\text{---}\rightarrow$ ” 来表示，箭头表示从正电荷到负电荷的方向。在两个原子组成的分子中，键的极性就是分子的极性，而在多原子组成的分子中，分子的极性是该分子中各个键的偶极矩的向量和。例如： $\text{CH}_3\text{---Cl}$ $\mu=1.87\text{D}$ ； $\text{H---C}\equiv\text{C---H}$ $\mu=0$ 。

表 1 3 部分元素的电负性

H						
2.2						
Li	Be	B	C	N	O	F
0.95	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	1.9	2.1	2.6	3.1
K	Ca					Br
0.8	1.0					2.9
						I
						2.6

键长、键能、键角、键的极性是表征共价键性质的物理量，又称键的参数，是共价键的重要属性，在研究有机化合物结构等方面有着重要作用。

五、有机化合物共价键的断裂与有机化学反应类型

有机化合物在发生化学反应时，总要发生部分共价键的断裂和新的共价键的形成。共价键断裂有两种方式：均裂和异裂，从而形成不同的有机反应类型。

1. 共价键的均裂

共价键均裂是指两个原子之间共用电子对均匀分裂，两个原子各保留一个电子的断裂方式。例如： $\text{A}:\text{B}\longrightarrow\text{A}\cdot+\text{B}\cdot$ ； $\text{Cl}:\text{Cl}\longrightarrow\text{Cl}\cdot+\text{Cl}\cdot$ 。共价键均裂的结果是产生带不成对（单电子）电子的原子或原子团，它们称为自由基（又称游离基）。自由基很活泼，易引发化学反应。由自由基引起的化学反应称为自由基反应。自由基反应是有机化学中的

个重要反应，它分为两种：自由基取代反应，如烷烃的卤代反应；自由基加成反应，如烯烃过氧化物效应的反应。

2. 共价键异裂

共价键断裂时，两个原子间的共用电子对完全转移到其中的一个原子上，这种断裂方式称为异裂。例如： $A:B \longrightarrow A^+ + B^-$ ； $Cl:Cl \longrightarrow Cl^+ + Cl^-$ 。共价键异裂的结果是产生了两种离子，即带正电荷的正离子和带负电荷的负离子。由这两种离子引起的化学反应称为离子型反应。它不同于无机化学的离子反应，离子型反应一般发生在极性分子间，反应时形成离子型中间体而后生成产物。离子型反应分为两种：亲电反应和亲核反应。

(1) 亲电试剂和亲电反应。若试剂缺乏电子（带正电荷），则在反应中进攻反应物电子云密度大的地方，接受反应物供给的电子对而形成共价键，这种具有亲电能力的试剂叫亲电试剂。由亲电试剂进攻而引起的反应称为亲电反应。亲电反应又可分为两种：亲电加成反应，如烯烃与溴的加成反应等；亲电取代反应，如苯的硝化反应等。

(2) 亲核试剂和亲核反应。若试剂带有孤立电子对（多电子带负电荷），在反应中总是进攻反应物中电子云密度较小的地方，供给反应物一对电子而形成共价键，这种具有亲核能力的试剂叫亲核试剂。由亲核试剂进攻而引起的化学反应称为亲核反应。亲核反应也分为两种：亲核加成反应，如醛酮与氰化氢的加成反应等；亲核取代反应，如卤代烃的水解反应等。

另外在有机反应中还有消除反应，即从分子中消去两个原子或基的反应，如醇脱水反应。还有氧化-还原反应，它是通过电子偏移而实现的，与无机化学氧化-还原反应不同（由电子得失而实现的）。凡是有机物分子中加氧或去氢的反应称为氧化反应；反之，加氢去氧的反应称为还原反应。如醇转变为醛或酮的反应即是氧化反应，烯烃加氢就是还原反应。还有重排反应，即反应物在试剂、加热或其他因素的影响下，分子中某些基团发生转移或分子内碳骨架发生改变的反应。除此以外还有一些其他类型的反应，如协同反应（周环反应），双烯合成就是此类型反应。

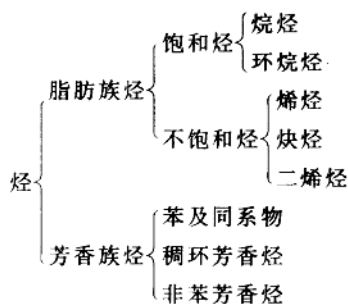
第二章 饱和 烃

本章主要讨论烷烃和环烷烃。

只由碳和氢两种元素组成的有机化合物称为碳氢化合物，简称烃。烃字是取碳中的“火”和氢中的“圣”而组成的，故烃的内含也就是碳和氢的意思。

烃是最简单的有机化合物。当烃分子中的氢原子被其他原子或基取代后，会生成很多烃的衍生物，为此可以把烃看作是这些衍生物的母体。

烃主要可分以下几类：



本教材按上述分类系统进行讨论。

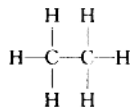
第一节 饱和烃的概念、通式、同系列及同分异构现象

一、饱和烃的概念和通式

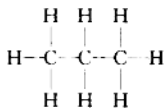
1. 烷烃

在有机化合物中碳原子以单键相连，其余价键都被氢原子饱和，这类烃称为烷烃，又称石蜡烃。例如：

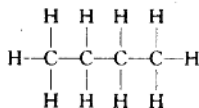
乙烷 (C_2H_6)



丙烷 (C_3H_8)



丁烷 (C_4H_{10})



从上述三种烷烃可以看出：一个C上下都各连一个H，而两端还各有一个H。若设C的个数为 n ，则H的总数为 $2n+2$ ，所以烷烃的通式应为 C_nH_{2n+2} 。知道了烷烃的通式就可以写出任何一种烷烃的分子式，如十一烷的分子式为 $C_{11}H_{24}$ 。

2. 环烷烃

由碳氢两种元素组成的环状碳氢化合物，其性质与开链脂肪族烃的相似，这种烃称为脂环烃。饱和的脂环烃称为环烷烃。由于环烷烃成环，这样与相应的烷烃比较就少两个氢，