

高等学校试用教材

# 有机化学

汪小兰 编

人民教育出版社

高等学校试用教材

# 有机化学

汪小兰 编

\*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

湖南省新华印刷二厂印刷

\*

开本787×1092 1/16 印张：17.5 字数：402,000

1979年1月第1版 1979年6月第1次印刷

印数：1—50,000册

书号：13012·0266 定价 1.30 元

## 序

本书是根据 1977 年 10 月在武昌召开的全国高等学校理科化学类教材编写会议上制订的生物系各专业用的《有机化学》教材编写大纲编写的。

由于近年来有机化学及分子生物学的迅速发展, 1965 年所编的生物系用《有机化学简明教程》已不能满足当前的需要, 也不是在原基础上稍加修改就能适用的, 因而, 此次编写作了较大的变动。

书中突出了结构与性质的关系, 由结构的角​​度阐述各类化合物的物理化学性质。对于一些成熟的电子理论、反应机理如共轭效应、诱导效应、亲电加成、亲核加成、亲电取代、亲核取代等都作了一定的介绍; 增加了瓦尔登转化、外消旋化、构象等立体化学的内容; 并且尽量联系到有机物或有机反应与生物体间的关系。关于有机物的合成方法, 除在讲述某些反应时适当提及外, 没有单独讨论。

考虑到教材除应适应教学计划的需要外, 还应对学生有一定参考价值, 因此书中所编内容较目前教学学时为多, 各校可根据需要自行取舍。

本书在编写过程中得到北京大学张谤教授、南开大学高振衡教授、王积涛教授, 南开大学有机化学教研室周秀中、唐士雄、薛价猷、苏正元、蒿怀桐、王长凤以及生物系的许多老师的指导与帮助。由复旦大学丁新腾、孙猛, 中山大学郑懿雅、胡蕪慧, 四川大学陈翌清、陈希颖, 武汉大学张静卿, 南京大学区兆华等老师组成的审稿小组对本书初稿进行了仔细的审阅。此外, 山东大学、山西大学、新疆大学、内蒙古大学、厦门大学、辽宁大学、暨南大学、天津师范学院、河北师范大学、无锡轻工业学院以及厦门水产学院的许多老师也参加了审稿会, 并提出了许多宝贵的修改意见, 谨在这里向他们表示衷心的感谢。

限于水平, 加之时间紧迫, 书中难免存在错误及不足之处, 望读者提出批评指正。

汪小兰

1978. 12 天津

# 目 录

|   |  |
|---|--|
| <b>第一章 绪论</b> .....1                        | <b>II. 芳香烃</b> .....33   |
| 有机化学的研究对象.....1                             | <b>一、单环芳烃</b> .....35  |
| 有机化合物的结构与性质.....2                           | 苯的结构.....35  |
| 1. 化学键与分子结构(2) 2. 有机化合物的特点(3) 3. 共价键的键参数(4) | 物理性质.....36  |
| 研究有机化学的方法.....5                             | 化学性质.....36  |
| 有机化学反应的基本类型.....6                           | 1. 取代反应(37) 2. 加成反应(38) 3. 氧化(39)                                  |
| 有机化合物的分类.....6                              | 取代反应的历程.....39   |
| <b>第二章 开链烃(脂肪烃)</b> .....9                  | 苯环上取代基的定位规律.....40   |
| <b>I. 烷烃</b> .....9                         | 定位规律与电子效应.....42   |
| 同系列和同分异构.....9                              | <b>二、稠环芳烃</b> .....44  |
| 命名.....10                                   | 萘.....45   |
| 烷烃的结构.....11                                | 1. 萘的取代反应举例(45) 2. 加氢(46) 3. 氧化(46)                                |
| 物理性质.....14                                 | 致癌烃.....46   |
| 化学性质.....15                                 | <b>III. 煤焦油和石油</b> .....47   |
| 1. 氯化(15) 2. 氧化和燃烧(16)                      | <b>第四章 卤代烃</b> .....49   |
| 天然界的烷烃.....17                               | 命名.....49  |
| <b>II. 烯烃</b> .....17                       | 物理性质.....50  |
| 乙烯的结构.....17                                | 化学性质.....50  |
| 命名和异构.....18                                | 1. 卤原子的取代反应(51) 2. 消除反应(51) 3. 与金属的反应(52) 4. 与硝酸银的作用(52)           |
| 物理性质.....20                                 | 饱和碳原子上亲核取代反应的历程.....53   |
| 化学性质.....21                                 | 重要代表物.....54   |
| 1. 加成反应(21) 2. 聚合(23) 3. 氧化(24)             | <b>第五章 醇、酚、醚</b> .....57   |
| 天然界的烯烃.....24                               | <b>I. 醇</b> .....57  |
| <b>III. 炔烃</b> .....24                      | 命名.....57  |
| 乙炔的结构.....24                                | 物理性质.....58  |
| 命名和异构.....25                                | 化学性质.....59  |
| 物理性质.....25                                 | 1. 似水性(59) 2. 醇的无机酸酯的生成(60)  |
| 化学性质.....26                                 | 3. 失水反应(61) 4. 氧化或脱氢(61)   |
| 1. 加成反应(26) 2. 金属炔化物的生成(26)                 | 重要代表物.....62   |
| <b>IV. 双烯烃</b> .....27                      | <b>II. 酚</b> .....64   |
| 丁二烯-1,3的结构.....27                           | 命名.....65  |
| 1,4-加成作用.....28                             | 物理性质.....65  |
| 异戊二烯和橡胶.....28                              | 化学性质.....65  |
| <b>第三章 环烃</b> .....30                       | 1. 酸性(65) 2. 酚醚的生成(67) 3. 与三氯化铁的呈色反应(67) 4. 氧化(67) 5. 芳环上的取代反应(68) |
| <b>I. 脂环烃</b> .....30                       | 重要代表物.....69   |
| 环烷的结构.....31                                |  |
| 脂环烃的性质.....32                               |  |
| 1. 催化氢化(32) 2. 与溴的作用(32)                    |  |

|  |            |
|--|------------|
| III. 醚.....  | 70         |
| 命名.....  | 70         |
| 物理性质.....  | 72         |
| 化学性质.....  | 72         |
| 1. 形成过氧化物(72) 2. 形成锌盐与络合物(73)  |            |
| 3. 醚键的断裂(73)   |            |
| 环氧乙烷.....  | 73         |
| <b>第六章 醛、酮、醌.....</b>  | <b>75</b>  |
| I. 醛和酮.....  | 75         |
| 命名.....  | 75         |
| 物理性质.....  | 76         |
| 化学性质.....  | 77         |
| 1. 羰基上的加成反应(77) 2. 还原(81) 3. 氧化(82) 4. 烃基上的反应(83) 5. 歧化作用(86)          |            |
| 重要代表物.....   | 86         |
| II. 醌.....   | 88         |
| 命名.....  | 88         |
| 结构与性质.....   | 89         |
| 天然界的醌.....   | 90         |
| <b>第七章 羧酸及其衍生物.....</b>  | <b>92</b>  |
| I. 羧酸.....   | 92         |
| 命名.....  | 92         |
| 物理性质.....  | 93         |
| 化学性质.....  | 94         |
| 1. 酸性(94) 2. 羧基中羟基的置换反应(95) 3. 还原(97) 4. 烃基上的反应(97) 5. 脂肪二元羧酸的受热反应(97) |            |
| 羧酸的结构对酸性的影响.....   | 98         |
| 重要代表物.....   | 99         |
| II. 羧酸的衍生物.....  | 103        |
| 命名.....  | 103        |
| 物理性质.....  | 104        |
| 化学性质.....  | 104        |
| 1. 水解(104) 2. 醇解和氨解(105) 3. 酯缩合反应(106) 4. 酰胺的酸碱性(106)                  |            |
| 天然界的羧酸衍生物.....   | 107        |
| III. 碳酸的衍生物.....   | 108        |
| 尿素.....  | 109        |
| <b>第八章 取代酸.....</b>  | <b>111</b> |
| I. 羟基酸.....  | 111        |
| 一、醇酸.....  | 111        |
| 物理性质.....  | 112        |
| 化学性质.....  | 112        |
| 1. 酸性(112) 2. $\alpha$ -羟基酸的氧化作用(112)                                  |            |

|   |            |
|---|------------|
| 3. $\alpha$ -羟基酸的分解反应(112) 4. 脱水反应(112) |            |
| 天然界的醇酸.....                             | 113        |
| 二、酚酸.....                               | 114        |
| II. 羧基酸.....                            | 116        |
| 1. 乙醛酸(116) 2. 丙酮酸(116) 3. 乙酰乙酸(117)    |            |
| <b>第九章 含氮化合物.....</b>                   | <b>120</b> |
| I. 胺.....                               | 120        |
| 固氮及氮的循环.....                            | 120        |
| 命名.....                                 | 121        |
| 物理性质.....                               | 123        |
| 化学性质.....                               | 124        |
| 1. 碱性(124) 2. 烷基化(125) 3. 酰基化(125)      |            |
| 4. 磺酰化(126) 5. 与亚硝酸的作用(127)             |            |
| 6. 氧化(128)                              |            |
| 重要代表物.....                              | 128        |
| II. 硝基化合物.....                          | 130        |
| 物理性质.....                               | 131        |
| 化学性质.....                               | 131        |
| 1. 还原(131) 2. 脂肪硝基化合物的酸性(131)           |            |
| 3. 硝基对芳环上邻、对位基团的影响(132)                 |            |
| III. 偶氮化合物及染料.....                      | 132        |
| 颜色与结构的关系.....                           | 133        |
| 染料和指示剂举例.....                           | 135        |
| <b>第十章 含硫和含磷有机化合物.....</b>              | <b>139</b> |
| I. 含硫有机化合物.....                         | 139        |
| 一、硫醇、硫酚、硫醚及二硫化物.....                    | 141        |
| 物理性质.....                               | 141        |
| 化学性质.....                               | 141        |
| 1. 硫醇、硫酚的酸性(141) 2. 氧化(142)             |            |
| 天然界的硫醇和硫醚.....                          | 142        |
| 二、磺酸.....                               | 142        |
| 物理性质.....                               | 142        |
| 化学性质.....                               | 143        |
| 1. 羟基的取代反应(143) 2. 磺酸基的取代反应(143)        |            |
| 对氨基苯磺酰胺及磺胺类药物.....                      | 143        |
| 三、离子交换树脂.....                           | 144        |
| II. 含磷有机化合物.....                        | 145        |
| 有机磷杀虫剂举例.....                           | 147        |
| <b>第十一章 旋光异构和构象.....</b>                | <b>150</b> |
| I. 旋光异构.....                            | 150        |
| 偏振光和旋光活性.....                           | 150        |
| 旋光度和比旋光度.....                           | 151        |

|   |     |
|---|-----|
| 分子的对称性、手征性与旋光活性   | 152 |
| 含一个手征性碳原子的化合物   | 153 |
| 构型与构象的标定  | 155 |
| 含两个不相同手征性碳原子的化合物  | 158 |
| 含两个相同手征性碳原子的化合物   | 159 |
| 旋光异构体的性质  | 160 |
| 瓦尔登转化与外消旋化  | 161 |
| 外消旋体的拆分   | 162 |
| 手征性合成   | 163 |
| <b>II. 构象</b>   | 164 |
| 乙烷的构象   | 164 |
| 丁烷的构象   | 166 |
| 环己烷及其衍生物的构象   | 166 |
| 十氢化萘的构象   | 168 |
| <b>第十二章 碳水化合物</b>   | 169 |
| <b>I. 单糖</b>  | 170 |
| 单糖的构型   | 170 |
| 单糖的环形结构   | 173 |
| 物理性质  | 178 |
| 化学性质  | 178 |
| 1. 氧化(179) 2. 成脎反应(180) 3. 差向异构化(181) 4. 莫利施反应(182)                                       |     |
| 重要的单糖及其衍生物  | 182 |
| <b>II. 糖苷</b>   | 184 |
| <b>III. 双糖</b>  | 186 |
| <b>IV. 多糖</b>   | 188 |
| <b>第十三章 氨基酸、多肽与蛋白质</b>  | 192 |
| <b>I. 氨基酸</b>   | 192 |
| 氨基酸的构型  | 192 |
| 物理性质  | 194 |
| 化学性质  | 194 |
| 1. 两性(194) 2. 氨基或羧基的反应(195) 3. 氨基酸的受热分解反应(196) 4. 茚三酮反应(196) 5. 失羧作用(197) 6. 失羧和失氮作用(197) |     |

|   |     |
|---|-----|
| 重要代表物                                       | 197 |
| <b>II. 多肽</b>                               | 199 |
| <b>III. 蛋白质</b>                             | 202 |
| <b>第十四章 油脂和类脂化合物</b>                        | 205 |
| <b>I. 油脂</b>                                | 205 |
| 物理性质  | 207 |
| 化学性质  | 207 |
| 1. 皂化(207) 2. 加成(207) 3. 干性(207) 4. 酸败(208) |     |
| <b>II. 类脂化合物</b>                            | 208 |
| 蜡   | 208 |
| 磷脂  | 209 |
| <b>III. 肥皂及合成表面活性剂</b>                      | 210 |
| 肥皂的组成及乳化作用                                  | 210 |
| 合成表面活性剂举例                                   | 211 |
| <b>第十五章 萜类和甾体化合物</b>                        | 213 |
| <b>I. 萜</b>                                 | 213 |
| 单萜  | 214 |
| 倍半萜   | 217 |
| 二萜  | 217 |
| 三萜  | 219 |
| 四萜  | 219 |
| <b>II. 甾体化合物</b>                            | 221 |
| <b>III. 萜类与甾体化合物的生物合成</b>                   | 225 |
| <b>第十六章 杂环化合物</b>                           | 227 |
| 分类和命名                                       | 228 |
| 几种重要环系的结构与性质                                | 229 |
| 1. 呋喃、噻吩、吡咯、吡啶等的结构(229)                     |     |
| 2. 呋喃、噻吩、吡咯、吡啶的性质(230)                      |     |
| 与生物有关的杂环化合物及其衍生物举例                          | 232 |
| 生物碱   | 241 |
| <b>习题</b>                                   | 245 |
| <b>中英名称对照表</b>                              | 262 |

# 第一章 绪 论

## 有机化学的研究对象

化学是研究物质的组成、结构、性质及其变化的一门科学。物质可以就其组成和性质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、糖、药材等。两千多年以前，人们就知道利用和加工这些由自然界取得的有机物，例如，我国古代就有关于酿酒、制醋、制糖及造纸术等的记载。十九世纪初期，当化学刚刚成为一门科学的时候，由于那时的有机物都是从动植物——有生命的物体中取得的，而它们与由矿物界得到的矿石、金属、盐类等物质在组成及性质上又有较大的区别，更主要的是当时人们对生命现象的本质没有认识，因而便赋予有机化合物以一种神秘的色彩，认为它们是不能用人工的方法合成的，而是“生命力”所创造的。“有机”这个名称也就是由此而来的，意思是指“有生机之物”。随着生产斗争和科学实验的发展，不仅许多天然产物可以用人工方法合成，而且还可以将由石油或煤焦油中得到的许多简单的有机物，经过化学加工制成塑料、合成纤维、药物、农药、人造橡胶以及染料等工农业生产和人民生活的必需品。

如此包罗万象的有机物，在本质上的特点是它们都含有碳原子，所以现代有机化学的定义是“含碳的化合物的化学”，但一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐以及金属氰化物等含碳的化合物仍属无机物范围。

有机化合物的另一个特点是数目繁多。已知的含碳化合物的数目远远超过由其它一百多种元素组成的化合物。例如，已知的由氧与氢两种元素组成的化合物至今只有两种—— $H_2O$  及  $H_2O_2$ ，而仅由碳和氢两种元素组成的有机物已知的就至少有 3000 种。

组成有机物的元素以碳和氢为主，许多分子中也常含有氧、氮、硫或卤素等其它元素，所以也常把有机化学叫做“碳氢化合物及其衍生物的化学”。

组成生物体的物质除了水和一些无机盐以外绝大部分是有机物，它们在生物体中有着各种不同的功能，例如，构成动植物结构组织的蛋白质与纤维素，植物的果实内及动物体中贮藏的养分——淀粉、肝糖、油脂，花、叶、以及昆虫翅膀上各种鲜艳的颜色，花或水果的香气，黄鼠狼放出的臭气，葱、蒜的特殊气味，昆虫之间传递信息的物质等等，都在有机化学的研究范围之内。

更为重要的是，在生物的生长过程中，包含着许多有机物的合成与分解的过程，正是这些连续不断并且互相依赖的化学变化构成了生命现象。这些化学变化的总和在生物学上就叫做新陈代谢。生物体中进行的这些化学变化与实验室中进行的有机反应在一定程度上有其相似性。借助于有机化学的研究方法，已经阐明了生物体呼吸作用的机理，糖、脂肪、蛋白质的代谢过程，激素、维生素在体内的作用等。

近年来由于生物学的发展，对于复杂的生命现象的研究已进入分子的水平，也就是说将生命现象归结为分子的形成、运动及变化的过程，这些分子主要是有机分子，例如，作为生命现象的物

质基础的蛋白质是结构极为复杂的有机高分子化合物。又由于物理及化学方面的成就，对蛋白质结构的研究有了很大的进展，研究表明，蛋白质在遗传信息传递的控制、高等动物的记忆活动等方面的特殊作用，都与其结构有关。彻底揭开蛋白质结构的奥秘，将对生物学的研究有着极为重要的意义。因此，研究有机化学的深远意义之一是在于研究生物体及生命现象。

### 有机化合物的结构与性质

#### 1. 化学键与分子结构

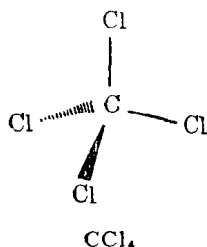
无机物的一部分是以离子键形成的化合物。如氯化钠是典型的离子化合物，在氯化钠晶体中， $\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-$  分别存在，每一个钠离子被六个氯离子包围，同样，每一个氯离子又被六个钠离子包围着(见图 1-1)。“ $\text{NaCl}$ ”这个式子，只代表在晶体中有等量的正离子( $\text{Na}^+$ )及负离子( $\text{Cl}^-$ )，即只代表其组成而不是氯化钠的分子式。

有机分子中的原子主要是以共价键相结合的。一般说来，原子核外未成对的电子数，也就是该原子可能形成的共价键的数目。例如，氢原子外层只有一个未成对的电子，所以它只能与另一个氢原子结合形成双原子分子，而不可能再与第二个氢原子结合，这就是共价键的饱和性。

量子力学的价键理论认为，共价键是由成键原子电子云重叠形成的，电子云重叠越多，则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，这就决定了共价键有方向性。

共价键的饱和性和方向性决定了每一个有机分子都是由一定数目的某几个元素的原子按特定的方式结合形成的，所以它们不同于氯化钠晶体，每一个有机分子都有其特定的大小及立体形状。分子的立体形状与分子的物理、化学以至生理活性都有很密切的关系。有机化合物中的立体化学是近代有机化学的重要研究课题之一。

各种元素的电负性不同，相同元素的原子形成的共价键没有极性。不同元素的原子形成的共价键由于共用电子对偏向于电负性较强的元素的原子而具有极性。对于双原子分子来说，键的极性就是分子的极性；而在多原子分子中，由极性共价键形成的化合物，整个分子并不一定具有极性，这与分子的立体形状有关，例如， $\text{CCl}_4$  分子中  $\text{C}-\text{Cl}$  键虽有极性，但由于分子呈对称的正四面体型，所以整个分子是非极性的，而  $\text{CHCl}_3$  (三氯甲烷)则是极性分子。



当两种元素的电负性相差极大时，则形成离子化合物较形成共价化合物为易。所以极性共价键实际上是离子键与共价键之间的一种过渡性的化学键。离子型化合物与共价化合物由于它们化学键的本质不同，所以在性质上有较大的区别；而在共价化合物中，极性化合物与非极性化合物表现在物理及化学性质上也有所差异。



## 2. 有机化合物的特点

以共价键形成的化合物,虽然有的具有极性,但不是离子型的物质,而是中性分子,分子之间只存在着较弱的范德华力,而不是正、负离子间的较强的静电引力。基于结构上的这种差异,有机物与无机物在物理性质(如熔点、沸点、溶解度等)方面有较大区别。总的说来,由离子形成的结晶具有较大的硬度,相当高的熔点及水溶性,这就是一般无机盐的通性。而有机化合物中液体较多,固体有机物的晶体较软,熔点较低,水溶性较差。

在晶体中,作为结构单元的质点是有规则的排列着的。例如,氯化钠晶体中,这种质点就是 $\text{Na}^+$ 及 $\text{Cl}^-$ 。每一个离子都被六个具有相反电荷的离子包围着,它们彼此依靠较强的静电引力相互约束在一定的位置上。当将晶体加热时,质点吸收的热能大到足以克服约束它们成规则排列的作用力时,这种有秩序的排列就被破坏,晶体便熔化而成液态。显然要克服离子间的较强的静电引力是需要相当高的温度的,如氯化钠的熔点便是 $800^\circ\text{C}$ 。

对于非离子型的有机物晶体来说,作为结构单元的质点是分子,分子之间只有较弱的范德华力,要克服这种分子之间的作用力不需很高的能量,所以一般有机物的熔点较低,大多在 $300^\circ\text{C}$ 以下。

离子化合物在液态时它的单元仍是离子,虽然它们排列得并不规则,而且运动比较自由,但正、负离子之间仍然相互制约着,所以要克服液态内这种作用力仍然需要相当的能量,如氯化钠的沸点就高达 $1440^\circ\text{C}$ 。而非离子型化合物在液态时其单元是分子,所以它们的沸点要比离子型化合物的低很多。在非离子型化合物中,极性分子间的作用力要比非极性分子强,所以极性分子的沸点较高,如甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ )的沸点( $65^\circ\text{C}$ )比非极性的甲烷( $\text{CH}_4$ , 沸点 $-161.7^\circ\text{C}$ )要高226度。有机物的沸点最高不过 $350^\circ\text{C}$ 左右,若温度再高时,分子内部的共价键便开始断裂,分子分解。

“相似相溶”是物质溶解性能中的一个经验规律,其本质是结构相似的分子之间的作用力比结构上完全不同的分子之间的作用力强。例如,氯化钠可溶于水而不溶于汽油中,但石蜡则不溶于水而溶于汽油,这是由于水是极性分子,它可以借助于偶极的力量去拆散氯化钠晶格(图1-1),而汽油是非极性分子,它不具备拆散离子晶格的能力。但汽油分子之间的作用力与石蜡分子之间的作用力相似,所以石蜡分子之间的作用力可被汽油与石蜡之间的作用力所代替,从而可以使石蜡分子分散于汽油中。由此可见,有机物的溶解性能主要取决于它们的极性,极性强的化合物易溶于极性强的溶剂中,而弱极性或非极性化合物则易溶于弱极性或非极性的溶剂中,例如,乙醇可以溶于水中,而甲烷则能溶于四氯化碳中。但乙醇在水中的溶解过程与氯化钠在水中的溶解过程不同,前者呈分子状态,而后者则被水拆成正、负离子(图1-1)。

在化学性质方面,典型的离子化合物在水溶液中以离子存在,离子之间的反应速度快,例如, $\text{Ag}^+$ 遇 $\text{Cl}^-$ 立刻形成氯化银沉淀;而大多数有机物以分子状态存在,分子之间发生化学反应,必须使分子中的某个键破裂才能进行。所以一般说来,大多数有机反应速度慢,需要一定的时间,有的可长达几十小时才能完成。此外,由于有机物分子大都是由多个原子形成的复杂分子,所以当与另一试剂作用时,分子中易受试剂影响的部位较多,而不是只局限于某一特定部位,因此在

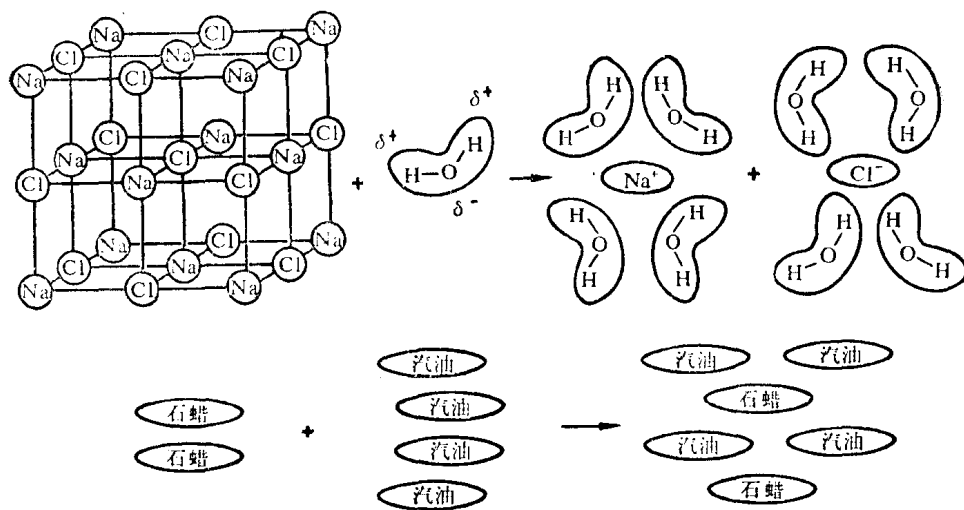


图1-1 氯化钠在水中及石蜡在汽油中的溶解情况

主反应之外，常伴随着不同的副反应，从而得到的产物往往是混合物，这就给研究有机反应及制备纯的有机化合物带来了许多麻烦。

有机物与无机物的另一点区别是有机物对热不稳定，受热后往往容易分解以至炭化而变黑，而多数无机物虽加热至几百度高温也无变化。此外，绝大部分有机物可以燃烧，燃烧时，分子中的碳变成二氧化碳，氢生成水；不含金属元素的有机物燃烧后不留残渣。所以常常利用这种性质来区别有机物与无机物。

### 3. 共价键的键参数

键长、键角、键能、键的极性等表征共价键性质的物理量，叫做“键参数”，现分述如下：

(1) 键长 键长是指成键原子的核间距离。键长单位常以  $\text{\AA}$  ( $10^{-10}$  米) 表示。

两个原子形成共价键，是由于两个原子借助于原子核对共用电子对的吸引而连系在一起的，但两个原子核之间还有很强的斥力，使两原子核不能无限靠近，而保持一定的距离。实际上成键的吸引力与核间的斥力是相互竞争的，这就使得两核之间的距离有时较远，有时较近，这种变化叫做键伸振动。键长是两核之间最远与最近距离的平均值，或者说是两核之间的平衡距离。同一种键，在不同化合物中，其键长的差别是很小的。

(2) 键角 分子中某一原子与另外两个原子形成的两个共价键在空间所夹的角度叫做键角。键长与键角决定着分子的立体形状。由图1-2可看出，在不同化合物中由同样原子形成的键角不一定完全相同(但差别不是很大)，这是由于分子中各原子或基团相互影响所致。

(3) 键能 将1摩尔氢气分解成氢原子需要吸收104千卡热，这个数据就是H—H键的键能。对于多原子分子来说，例如，将1摩尔甲烷分解为4个氢原子及一个碳原子需要吸收398千卡热；而甲烷分子中含有4个等同的C—H键，所以可以简单地将每一个C—H键的键能认为是  $\frac{398}{4} = 99.5$  千卡。键能是化学键强度的主要标志之一，它在一定程度上反映了键的稳定性，同类型的键中，键能越大，键越稳定(见表1-1)。

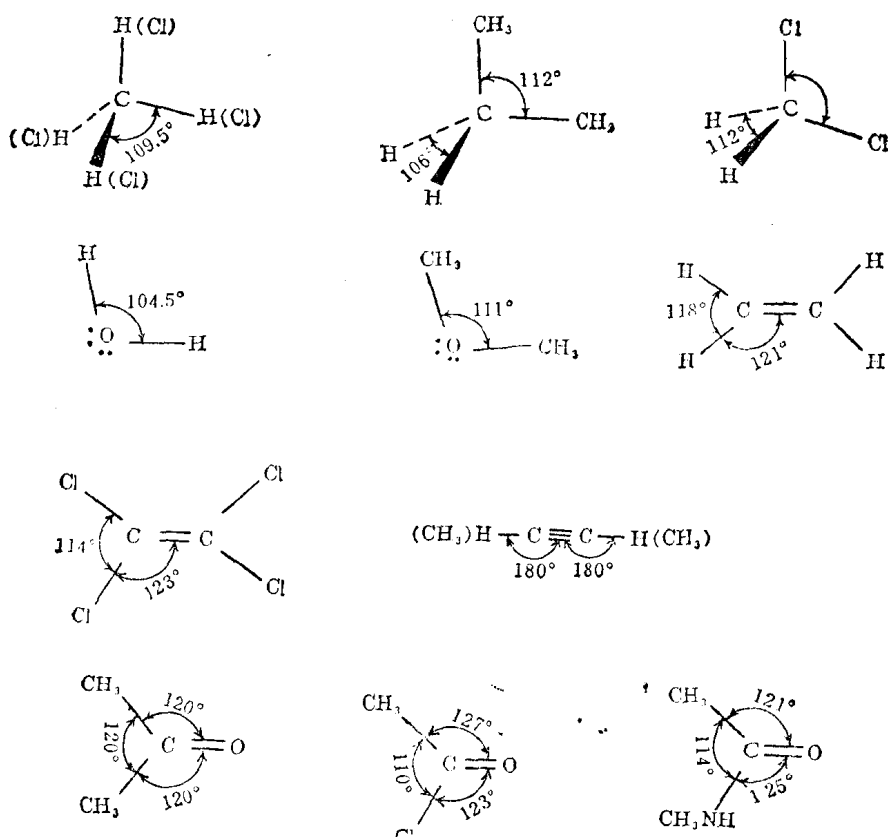


图 1-2 某些分子中的键角

表 1-1 常见的共价键的键长与键能

| 键    | 键长(Å) | 键能<br>(千卡/摩尔键) | 键   | 键长(Å) | 键能<br>(千卡/摩尔键) |
|------|-------|----------------|-----|-------|----------------|
| C—H  | 1.09  | 99             | C—C | 1.54  | 83             |
| C—N  | 1.47  | 73             | C=C | 1.34  | 146            |
| C—O  | 1.43  | 86             | C≡C | 1.20  | 200            |
| C—S  |       | 65             | C=O | 1.22  | 179*           |
| C—F  |       | 116            | C=N | 1.30  | 147            |
| C—Cl | 1.76  | 81             | C≡N | 1.16  | 213            |
| C—Br | 1.94  | 68             | O—H | 0.96  | 111            |
| C—I  | 2.14  | 51             | N—H | 1.00  | 93             |

\* 指酮中的 C=O, 醛中 C=O 的键能为 1.76。

### 研究有机化学的方法

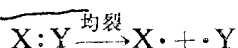
从事有机化学研究工作,不外由自然界取得或是用人工方法合成我们所需要的有机物,研究它们的性质,测定它们的结构等。但由自然界或是合成得到的有机物总是掺杂着许多其它物质的混合物,首先必须经过分离提纯,才能得到需要的物质。分离提纯的方法很多,根据不同的需要,可以选择重结晶、蒸馏、升华、层析等方法。得到了纯的有机物后,如果是未知物,则需要研究其物理、化学性质并确定其结构。结构的测定是相当复杂的,首先要通过元素定性及定量的方法求出

未知物的分子式，更重要的是要知道分子中各原子的结合方式。这就要通过各种化学反应来确定分子中可能存在的基团，这是相当繁琐的工作。近年来由于将近代实验物理方法应用于化学分析，给有机物结构的测定带来了比较简便而准确的方法。例如，利用红外光谱分析，可以确定分子中某些基团的存在；通过紫外光谱可以确定化合物中是否有共轭体系； $H^1$ -核磁共振谱可以提供分子中氢原子的结合方式；质谱分析可以推断化合物的结构等。无论是物理方法或化学方法都各有一定的局限性，所以在实际工作当中，物理和化学分析法常要结合运用，才能确定一个物质的结构。因而从事有机化学研究，必须掌握合成及分析的手段。

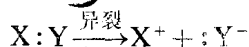
### 有机化学反应的基本类型

化合物分子之间发生化学反应，必然包含着这些分子中某些化学键的断裂和新的化学键的形成，从而形成新的分子。

有机化合物绝大多数是共价化合物。共价键的断裂方式有两种，一种叫做均裂，也就是一个共价键断裂时，组成该键的一对电子由键合的两个原子各留一个：



另一种断裂方式是，成键的一对电子保留在一个原子上，这叫异裂：



断裂方式决定于分子结构和反应条件。

均裂产生的带单电子的原子(或基团)叫游离基(或自由基)，异裂产生的则是离子。按均裂进行的反应叫游离基反应，按异裂进行的反应叫离子型反应。一般的有机反应多按这两种方式之一进行。

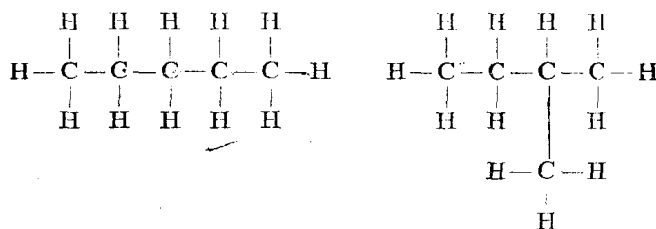
应该指出的是，不同于无机物的瞬间的离子反应，有机化学中的“离子型”反应一般是发生在极性分子之间，通过共价键的异裂形成一个离子型的中间体而完成的。这将在以后有关章节再加以讨论。

### 有机化合物的分类

数以百万计的有机物，可以按照它们的结构分成许多类。一般的分类方法有两种，即根据分子中碳原子的连接方式(碳的骨架)，或按照决定分子主要化学性质的特殊原子或基团(官能团)来分类。

根据碳的骨架可以把有机物分成以下三类：

1. 开链化合物 这类化合物中的碳架成正链(即不带有支链)，或为带有支链的开链，例如：



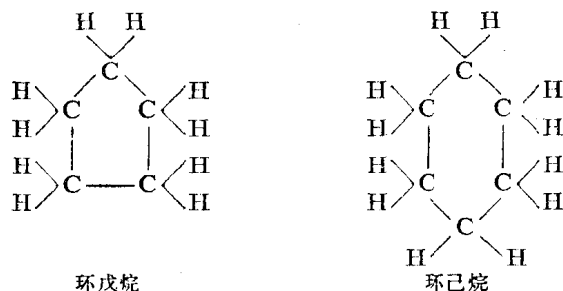
戊烷

2-甲基丁烷

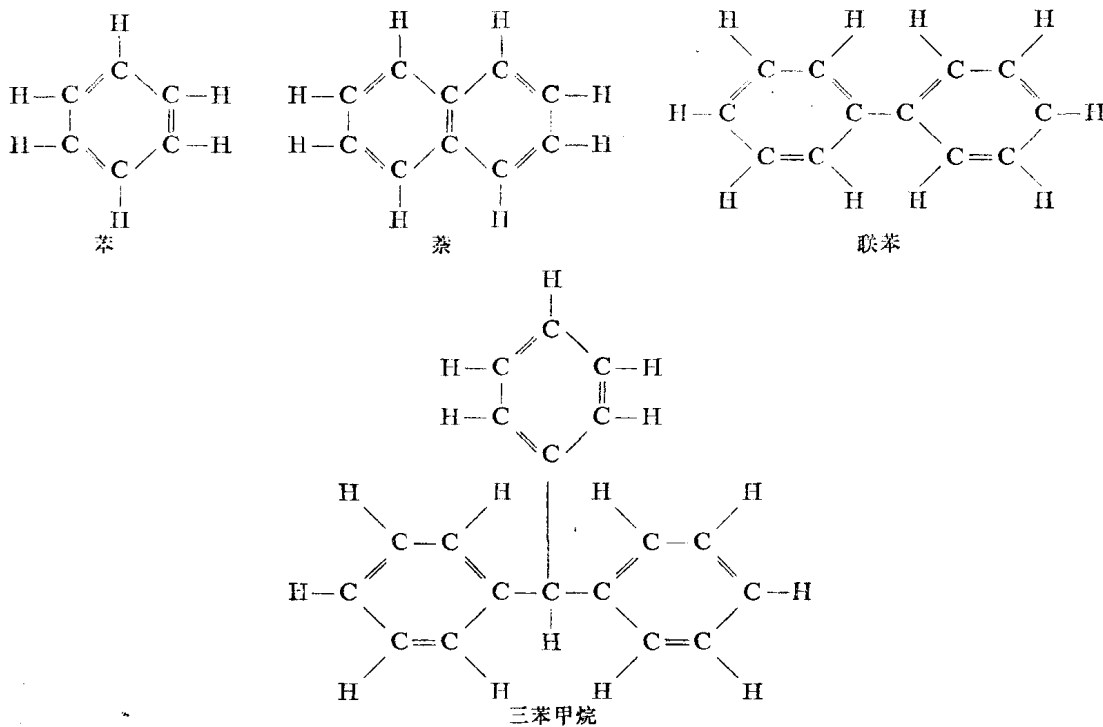
由于长链状的化合物最初是在油脂中发现的，所以开链化合物也叫脂肪族化合物。

2. 碳环化合物 这类化合物分子中含有完全由碳原子组成的环。根据碳环的特点它们又分为以下两类：

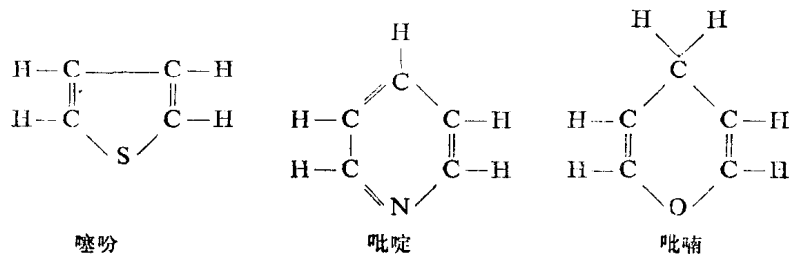
(1) 脂环族化合物 性质与脂肪族化合物相似，在结构上也可看作是由开链化合物关环而成的。例如：



(2) 芳香族化合物 分子中都有一个或多个苯环，它们在性质上与脂肪族化合物有较大区别。例如：



3. 杂环化合物 这类化合物分子中的环是由碳原子和其它元素的原子组成的。例如：



按官能团分类的方法,是将含有同样官能团的化合物归为一类,因为一般说来,含有同样官能团的化合物在化学性质上是基本相同的。几类比较重要的化合物和它们所含的官能团(表 1-2 中框出的部分)列于表 1-2 中。

表 1-2 主要的官能团及其结构

| 化合物类别 | 官能团   | 具体化合物  |
|-------|-------|--|
| 烯烃    | 碳-碳双键 | $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$   |
| 炔烃    | 碳-碳叁键 | $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$   |
| 卤代烃   | 卤素    | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{X} \quad (\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$   |
| 醇及酚   | 羟基    | $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{H}$   |
| 醚     | 醚键    | $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\   & &   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   & &   \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$  |
| 醛     | 醛基    | $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \end{array}$   |
| 酮     | 酮基    | $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$  |
| 羧酸    | 羧基    | $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{H} \end{array}$  |
| 胺     | 氨基    | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$  |
| 硝基化合物 | 硝基    | $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H}-\text{C} & & \text{C}-\text{N} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{array} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}-\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ |

一般都是将两种分类方法结合起来。本书是按官能团分类的体系讨论各类有机物,在每一类中,有必要时再依骨架的不同分别讨论。

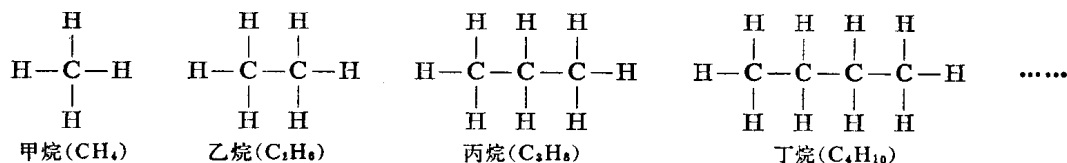
## 第二章 开链烃(脂肪烃)

由碳和氢两种元素形成的有机物叫做烃,也叫碳氢化合物。根据分子中的碳架,可以把烃分成开链烃与环烃两大类。前者是指分子中的碳原子相连成链状(非环状)而形成的化合物,开链烃也叫脂肪烃。

开链烃又可分为饱和烃与不饱和烃两类。

### I. 烷 烃

烷烃是指分子中的碳原子以单键相连,其余的价键都与氢结合而成的化合物。例如:

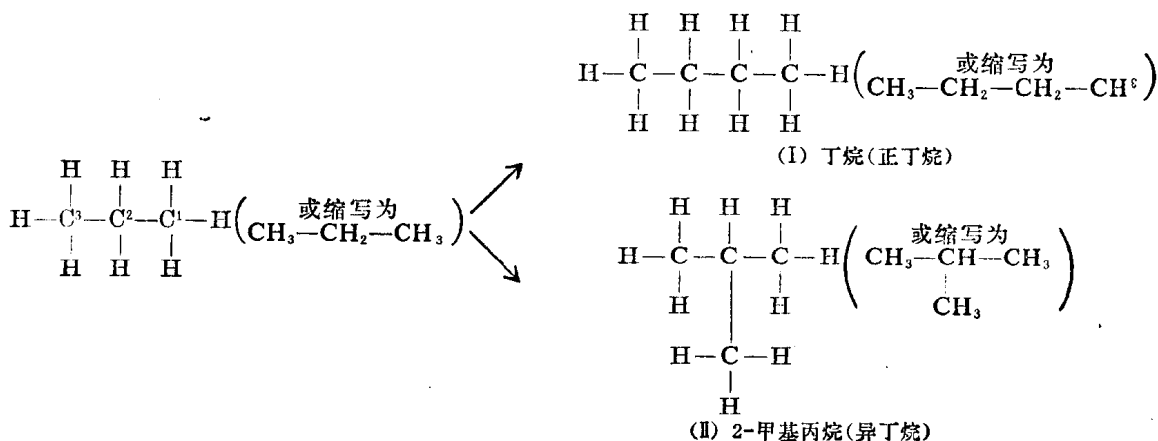


烷烃属于饱和烃,饱和意味着分子中的碳原子达到了与其它原子结合的最大限度。

#### 同系列和同分异构

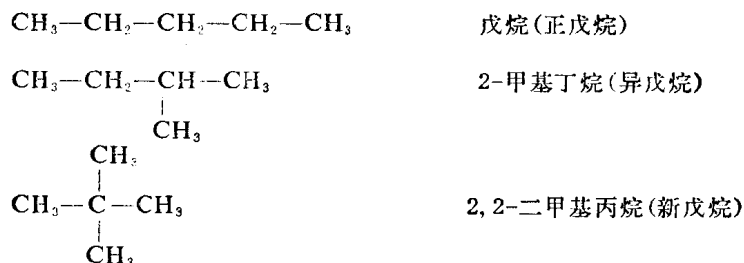
烷烃中最简单的是含一个碳原子的化合物,叫做甲烷,分子式是 $\text{CH}_4$ 。含两个碳原子的是乙烷,分子式为 $\text{C}_2\text{H}_6$ 。碳原子数目逐渐增多,可以得到一系列的化合物。由上述化合物可以看出,从甲烷开始,每增加一个碳原子,就相应地增加两个氢原子。因此可以用 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 这样一个式子来表示这一系列化合物的组成,这个式子就叫做烷烃的通式。这些结构相似,而在组成上相差 $\text{CH}_2$ 或它的倍数的许多化合物,组成一个系列,叫同系列。同系列中的各化合物叫做同系物。

如果把甲烷分子中的任一个氢去掉而换成碳,这个碳上其余的价键再与氢相连,就得到乙烷。用同样方法从乙烷可以导出一个含三个碳原子的烷烃叫做丙烷。但从丙烷再按这种方法导出含四个碳的丁烷时,便会发现,碳取代第一或第三两个碳原子上的任一个氢,得到(I),而取代当中碳原子上的氢则得(II):



(I)是正链的化合物,(II)则带有支链,它们的分子式相同(或组成相同)而结构不同,叫做同分异构体,常简称异构体。有机化合物的异构现象有多种形式,这种正链和支链的异构是其中之一,叫做碳链异构。

由两种不同的丁烷,再按上述方法可以导出三种含五个碳原子的烷烃:



由此可见,组成烷烃的碳原子数目增加,异构体的数目也随之增多。含十个碳原子的烷烃。理论上可有 75 个异构体,但常见的只是其中少数几个。

### 命名

有机化合物的命名方法较多,有俗名(根据它的来源或某种性质命名的)、习惯命名法、系统命名法等。

1. 习惯命名法 用甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸十个字分别表示十个以下碳原子的数目,十个以上的碳原子就用十一、十二、十三…等数目字表示,用正、异、新等字区别同分异构体,然后加上“烷”字就是全名。如上节中列举的两个丁烷和三个戊烷括号中的名称就是按习惯命名法命名的。习惯命名法中,“正”代表不含支链的化合物,分子中碳链的一端带有一个  $\text{CH}_3$  侧链的化合物用“异”字表示,而“新”字是指含有一个与四个碳相连的碳原子的化合物。这种命名方法只适用于含碳较少的烷烃。

2. 系统命名法 系统命名法采用的是国际上通用的 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry 国际纯粹与应用化学联合会)命名原则,但对有机物的名称有我国自己的规定。

正链烷烃的系统命名与习惯命名法相同,只是把“正”字取消。对于结构复杂的烷烃,则按以下原则命名:

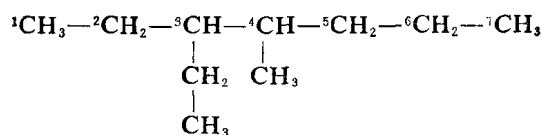
(1) 在分子中选择一个最长的碳链作主链,根据主链所含的碳原子数叫做某烷。将主链以外的其它烷基看作是主链上的取代基(或叫支链)。

所谓烷基是指由烷烃分子中除去一个氢原子后余下的部分,通常用  $\text{R}-$  表示。对于具体的烷基,则按相应的母体烷烃命名,例如,  $\text{CH}_3-$  叫甲基,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-$  叫乙基等。

(2) 由距离支链最近的一端开始,将主链上的碳原子用阿拉伯数字编号,支链所在的位置就以它所连接的碳原子的号数表示。

(3) 支链写在母体名称的前面,主链上连有多个不同支链时,按照由小至大的顺序排列。例如:

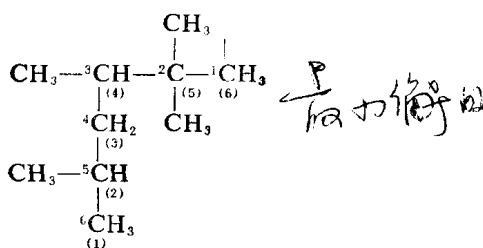




4-甲基-3-乙基庚烷

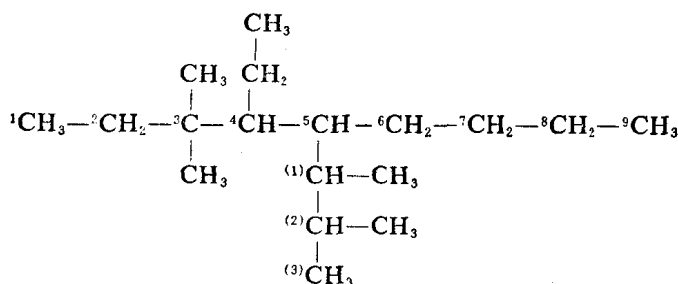
最长的碳链是含七个碳原子的链，所以叫做庚烷。编号应由左向右。支链甲基和乙基分别连在第四和第三个碳原子上，这个化合物的全名是 4-甲基-3-乙基庚烷。

假如从碳链的任一端开始，第一个取代基的位置都相同时，则应采取这样的编号方法，也就是要求表示所有取代基位置的数字之和是最小数。在下例中，按照不加括号的序号编号时，取代基的位置分别是 2、2、3、5，其和是 12；如果按括号中的序号编号，取代基的位置就是 (2)、(4)、(5)、(5)，其和是 16。所以后一种编号方法是错误的。



2, 2, 3, 5-四甲基己烷

如果支链上还有取代基时，如下例，则再将支链按括号中的数目字表示的由与主链相连的碳原子开始编号，注明支链上取代基的位置及名称，把支链上的取代基连同支链作为一个整体写在括号之内，括号外冠以支链的位置，



3, 3-二甲基-4-乙基-5-(1, 2-二甲基丙基)壬烷

命名中阿拉伯数字表示取代基的位置，汉文数字表示取代基的数目，两者不可混淆。同时阿拉伯数字与汉字之间以及基团与基团之间必须用短划分开。

### 烷烃的结构

前面所写化合物的结构式，只能告诉我们分子中原子之间的连接次序或相互关系。例如，甲烷的结构式只能说明分子中有四个氢与碳直接相连，而没有表示出氢原子与碳原子在空间的相

