

有机化学

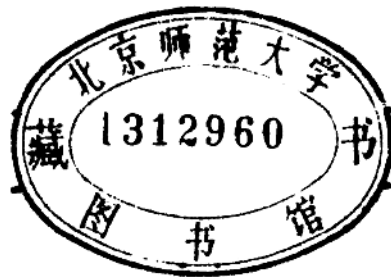
高等学校试用教材 汪巩编



高等学校试用教材

有机化学

汪 玗 编



高等教育出版社

高等学校试用教材

有机化学

汪 玘 编

化学工业出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京市大白楼印刷厂印

开本 787×1092 1/16 印张 18.75 字数 430,000

1985年4月第1版 1985年11月第1次印刷

印数 00,001—14,200

书号 13010·01144 定价 3.15 元

JY11/45/26

前 言

本书是根据 1980 年 5 月在上海召开的高等学校工科化学教材编审委员会扩大会议审订的《高等工业学校有机化学教学大纲(草案)》(70 学时, 讲课 45 学时)编写而成, 可作为高等工业学校工科各专业少学时有机化学课程的教材。

本书中某些章节, 按大纲规定附有星号, 不在讲授时数之内。此外, 为了适应工科各专业的不同要求和便于因材施教与自学参考, 尚有少量内容以小字体排印, 各校教师可根据具体情况加以取舍。

本书内容, 特别是基本理论方面, 虽较多学时类型有较大的差别, 不作过多的介绍, 但仍保持一定的系统性, 并突出了结构与性质的关系, 从结构的角度阐述各类化合物的物理和化学性质。全书还适当地介绍了基本的有机反应、合成方法和应用, 从而可使修读少学时有机化学的学生, 对有机化学的基础知识, 有比较全面的了解。本书附有习题及参考答案。

本书初稿承北京化工学院张黯教授初审, 并经高等学校工科化学教材编审委员会有机化学编审小组扩大会议复审, 提出了许多宝贵意见。参加审稿的单位有天津大学、浙江大学、成都科学技术大学、大连工学院、北京化工学院、华南工学院、华东石油学院等。最后由编委徐寿昌教授和杨士林教授审定。编者谨向参加审稿的全体同志致以衷心的感谢。

本书初稿还承华东化工学院有机化学教研组部分同志校阅、试用和指正, 并承部分同志撰写, 特此表示感谢。

限于编者水平, 错误与不妥之处在所难免, 敬希各校教师和读者予以批评指正。

汪 珏

1984.12

于华东化工学院

目 录

第一章 结论1	3.5.2 氧化反应.....32
1.1 有机化合物的定义.....1	3.5.3 聚合反应.....32
1.2 有机化合物的来源及其重要性.....1	3.6 重要代表物34
1.3 有机化合物的结构、特性.....2	3.6.1 乙烯和聚乙烯.....34
1.3.1 有机化合物的特性.....2	3.6.2 丙烯和聚丙烯.....34
1.3.2 有机化合物的结构.....3	第四章 二烯烃36
1.4 有机化合物的分类.....5	4.1 二烯烃的定义、分类和命名.....36
第二章 烷烃8	4.2 1,3-丁二烯的结构.....37
2.1 烷烃的来源.....8	4.3 共轭二烯烃的性质.....38
2.2 烷烃的定义、通式、同系列和构造异构.....8	4.3.1 加成反应.....38
2.2.1 定义.....8	4.3.2 聚合反应.....39
2.2.2 通式、同系列和构造异构.....9	4.4 1,3-丁二烯的来源和制法.....40
2.3 烷烃的命名.....10	4.4.1 由丁烷或丁烯制备.....40
2.4 烷烃的结构.....12	4.4.2 由乙醇脱水脱氢制备.....40
*2.5 乙烷的构象.....14	4.5 天然橡胶和合成橡胶.....40
2.6 烷烃的物理性质.....15	4.5.1 天然橡胶.....40
2.7 烷烃的化学性质.....17	4.5.2 合成橡胶.....41
2.7.1 氯化反应.....17	第五章 炔烃43
2.7.2 氧化反应.....18	5.1 炔烃的定义、通式、构造异构和命名.....43
2.7.3 热裂.....18	5.2 乙炔的制法.....44
2.8 甲烷(天然气)的利用.....19	5.2.1 从碳化钙(电石)制备.....44
第三章 烯烃21	5.2.2 从天然气热裂或部分氧化制备.....44
3.1 烯烃的定义、通式、构造异构和命名.....21	5.3 乙炔的结构.....44
3.2 烯烃的来源和制法.....22	5.4 炔烃的物理性质.....46
3.2.1 从石油裂解.....22	5.5 炔烃的化学性质.....46
3.2.2 由醇脱水.....23	5.5.1 加成反应.....46
3.3 烯烃的结构.....23	5.5.2 氧化反应.....48
3.3.1 sp^2 杂化轨道和 π 键.....23	5.5.3 聚合反应.....48
3.3.2 顺反异构现象.....25	5.5.4 金属炔化物的生成.....49
*3.3.3 Z/E 命名法.....26	5.6 乙炔的用途.....50
3.4 烯烃的物理性质.....26	第六章 脂环烃51
3.5 烯烃的化学性质.....27	6.1 脂环烃的定义、分类和命名.....51
3.5.1 加成反应.....27	6.2 脂环烃的来源和制法.....52

6.3 环的稳定性	52	8.2.1 烷烃卤化	81
*6.4 环己烷的构象	54	8.2.2 芳烃卤化	81
6.5 脂环烃的物理性质	55	8.2.3 烯烃加卤化氢	81
6.6 脂环烃的化学性质	56	8.2.4 从醇制备	82
6.6.1 加成反应	56	8.3 卤烃的物理性质	82
6.6.2 取代反应	57	8.4 卤烃的化学性质	82
6.6.3 氧化反应	57	8.4.1 取代反应	83
第七章 芳烃	58	*8.4.2 卤烷的亲核取代反应历程简介	84
7.1 芳烃的分类及苯同系物的构造异构和命名	58	8.4.3 消除反应(去卤化氢)	86
7.2 苯的结构	59	*8.4.4 消除反应历程简介	87
7.2.1 凯库勒式	59	8.4.5 与金属镁作用	88
7.2.2 共振结构式	60	8.5 重要的卤烃	89
7.2.3 分子轨道的描述	60	8.5.1 氯甲烷	89
7.3 芳烃的来源及制法	62	8.5.2 1,2-二氯乙烷	89
7.3.1 煤的干馏	62	8.5.3 卤仿	90
7.3.2 从石油裂解产品分离	63	8.5.4 四氯化碳	90
7.3.3 石油的芳构化	63	8.5.5 氯乙烯和聚氯乙烯	91
7.4 芳烃的物理性质	63	8.5.6 氯苯	93
7.5 芳烃的化学性质	64	8.6 氟代烃	93
7.5.1 取代反应	64	8.6.1 氟里昂(二氟二氯甲烷)	94
*7.5.2 苯环上亲电取代反应历程简介	66	8.6.2 四氟乙烯和聚四氟乙烯	94
7.5.3 加成反应	67	第九章 醇、酚、醚	96
7.5.4 氧化反应	68	(一) 醇	96
7.5.5 苯环上取代反应的定位规律(定位效应)	68	9.1 醇的分类、构造、构造异构和命名	96
7.6 重要的单环芳烃	72	9.1.1 醇的分类	96
7.6.1 苯	72	9.1.2 醇的构造	97
7.6.2 甲苯	72	9.1.3 醇的构造异构和命名	97
7.6.3 二甲苯	72	9.2 醇的制法	98
7.6.4 苯乙烯及其聚合物	73	9.2.1 从烯烃水合	98
7.7 稠环芳烃	73	9.2.2 从卤烷水解	99
7.7.1 萘	73	9.3 醇的物理性质	99
7.7.2 蒽	75	9.4 醇的化学性质	100
7.8 离子交换树脂	77	9.4.1 与活泼金属作用	101
第八章 卤烃	79	9.4.2 与氢卤酸作用	101
8.1 卤烃的分类和命名	79	9.4.3 脱水反应	101
8.1.1 卤烃的分类	79	9.4.4 酯的生成	102
8.1.2 卤烃的命名	79	9.4.5 氧化反应	103
8.2 卤烃的制法	81	9.5 重要的醇	103
		9.5.1 甲醇	103
		9.5.2 乙醇	104
		9.5.3 乙二醇	104

9.5.4	丙三醇	105
9.5.5	季戊四醇	105
9.5.6	苯甲醇	105
*9.6	硫醇	106
9.6.1	制法	106
9.6.2	性质	106
*9.7	硅醇及其衍生物	107
9.7.1	硅油	107
9.7.2	硅橡胶	108
9.7.3	硅树脂	108
(二)	酚	109
9.8	酚的构造、分类和命名	109
9.9	酚的制法	109
9.9.1	从苯酚制备	110
9.9.2	从异丙苯制备	110
9.10	酚的物理性质	110
9.11	酚的化学性质	111
9.11.1	酚羟基的反应	111
9.11.2	芳环上的反应	113
9.11.3	与三氯化铁的颜色反应	115
9.12	重要的酚	116
9.12.1	苯酚	116
9.12.2	对苯二酚	116
(三)	醚	117
9.13	醚的分类、构造、构造异构和命名	117
9.14	醚的制法	118
9.14.1	从醇去水	118
9.14.2	从卤烷与醇金属作用(威廉森合成法)	118
9.15	醚的物理性质	118
9.16	醚的化学性质	119
9.16.1	钙盐的生成	119
9.16.2	过氧化物的生成	119
9.17	乙醚	119
9.18	环醚	120
9.18.1	环氧乙烷的制法	120
9.18.2	环氧乙烷的性质	120
*9.19	冠醚	121
*9.20	硫醚,亚砷和砷	122

9.20.1	硫醚的结构和命名	122
9.20.2	硫醚的制法	123
9.20.3	硫醚的性质	123
*9.20.4	亚砷和砷	123

第十章 醛和酮

10.1	醛和酮的分类、构造和命名	124
10.1.1	醛和酮的分类	124
10.1.2	醛和酮的构造	124
10.1.3	醛和酮的命名	125
10.2	醛和酮的制法	126
10.2.1	从醇制备	126
10.2.2	从乙炔制备	127
10.2.3	巯基合成	128
10.3	醛和酮的物理性质	128
10.4	醛和酮的化学性质	129
10.4.1	羰基上的加成反应	129
*10.4.2	亲核加成反应历程简介	131
10.4.3	与氮衍生物的加成缩合	133
10.4.4	α -氢的反应	134
10.4.5	聚合反应	136
10.4.6	氧化和还原反应	136
10.5	重要的醛和酮	138
10.5.1	甲醛	138
10.5.2	乙醛	139
10.5.3	丙酮	139
10.5.4	乙烯酮	140
10.5.5	苯甲醛	141
10.5.6	环己酮	142
10.6	酚醛树脂	142
10.7	环氧树脂	143

第十一章 羧酸及其衍生物

(一)	羧酸	145
11.1	羧酸的构造、分类和命名	145
11.1.1	羧酸的构造	145
11.1.2	羧酸的分类和命名	145
11.2	羧酸的制法	146
11.2.1	从伯醇或醛氧化制备	146
11.2.2	从烃氧化制备	146
11.2.3	从腈水解制备	147
11.3	羧酸的物理性质	147

11.4 羧酸的化学性质	148
11.4.1 酸性	148
11.4.2 羧酸的还原反应	150
11.4.3 脱羧反应	150
11.4.4 α -卤化反应	150
11.4.5 羧酸衍生物的生成	152
11.5 重要的羧酸	152
11.5.1 甲酸	152
11.5.2 乙酸	153
11.5.3 乙二酸	153
11.5.4 己二酸	154
11.5.5 邻苯二甲酸	154
11.5.6 对苯二甲酸和涤纶	154
(二) 羧酸衍生物	155
11.6 羧酸衍生物的制法	156
11.6.1 酰卤的制法	156
11.6.2 羧酸酐的制法	156
11.6.3 羧酸酯的制法	157
11.6.4 酰胺的制法	157
11.7 羧酸衍生物的物理性质	158
11.8 羧酸衍生物的化学性质	158
11.8.1 羧酸衍生物的水解	158
11.8.2 羧酸衍生物的醇解	159
11.8.3 羧酸衍生物的氨解	159
11.8.4 羧酸衍生物与格利雅试剂的反应	159
11.8.5 羧酸衍生物的还原	160
11.9 不饱和酸酯和不饱和醇酯	160
11.9.1 α -甲基丙烯酸甲酯	160
11.9.2 乙酸乙烯酯	161
11.10 己内酰胺	162
11.11 蜡和油脂	162
11.11.1 蜡	162
11.11.2 油脂	163
*11.12 表面活性剂概念	164
11.13 碳酸衍生物	166
11.13.1 碳酸酐	166
11.13.2 碳酸胺	167
第十二章 含氮化合物	169
(一) 胺	169
12.1 胺的构造、分类和命名	169

12.1.1 胺的构造	169
12.1.2 胺的分类	170
12.1.3 胺的命名	170
12.2 胺的制法	171
12.2.1 从硝基化合物还原	171
12.2.2 卤烃胺化	172
12.3 胺的物理性质	174
12.4 胺的化学性质	174
12.4.1 碱性	174
12.4.2 烷基化	176
12.4.3 酰基化	176
12.4.4 芳环上的取代反应	177
12.5 季铵盐和季铵碱	178
12.6 重要的二元胺	179
12.6.1 乙二胺	179
12.6.2 己二胺和尼龙-66	179
(二) 腈	180
12.7 腈的构造和命名	180
12.8 腈的制法	180
12.9 腈的性质	180
12.10 丙烯腈及其聚合物	181
(三) 重氮化合物和偶氮化合物	181
12.11 重氮化合物和偶氮化合物的构造和命名	181
12.12 重氮盐的制备	182
12.13 重氮盐的性质	182
12.13.1 放出氮的反应	182
12.13.2 保留氮的反应	183
第十三章 杂环化合物	186
13.1 杂环化合物的定义、分类和命名	186
13.1.1 定义	186
13.1.2 分类和命名	186
13.2 咪唑	188
13.2.1 咪唑的制法	188
13.2.2 咪唑的性质和用途	189
13.3 糠醛(α -咪唑甲醛)	190
13.3.1 来源和制法	190
13.3.2 性质和用途	190
13.4 噻吩	191
13.4.1 噻吩的存在和制法	191

13.4.2 噻吩的性质	192	14.8.2 纤维素及其衍生物	212
13.5 吡咯	192	*第十五章 氨基酸 蛋白质 核酸	215
13.5.1 吡咯的存在和制法	193	(一) 氨基酸	215
13.5.2 吡咯的性质	193	15.1 氨基酸的分类和命名	215
13.6 吡啶	194	15.2 氨基酸的性质	217
13.6.1 吡啶的结构	194	15.2.1 两性 and 等电点	217
13.6.2 吡啶的存在和制取	195	15.2.2 氨基酸受热后的反应	218
13.6.3 吡啶的性质	195	15.2.3 茚三酮反应	219
13.7 喹啉	196	15.3 多肽	219
*第十四章 旋光性概念和碳水化合物	198	(二) 蛋白质	221
(一) 旋光性概念	198	15.4 蛋白质的组成和分类	221
14.1 偏振光和旋光性	198	15.4.1 单纯蛋白质	221
14.2 旋光度和比旋光度	199	15.4.2 结合蛋白质	221
14.3 对映异构和手性分子	199	15.5 蛋白质的结构	221
(二) 碳水化合物	200	15.6 蛋白质的性质	223
14.4 碳水化合物的涵义和分类	200	15.6.1 盐析作用	223
14.5 单糖	201	15.6.2 变性作用	223
14.5.1 葡萄糖的结构	201	15.6.3 颜色反应	223
14.5.2 果糖的结构	206	15.6.4 水解	224
14.5.3 核糖的结构	206	(三) 核酸	224
14.6 单糖的化学性质	207	15.7 核苷酸	225
14.6.1 氧化	207	15.7.1 有机碱(或称碱基)	225
14.6.2 还原	207	15.7.2 核苷	225
14.6.3 与苯肼作用	208	15.7.3 核苷酸	227
14.6.4 苷的生成	208	15.8 核酸的结构	227
14.7 低聚糖	209	习题	229
14.7.1 不含苷羟基的二糖[非还原(性)糖]	209	习题参考答案	250
14.7.2 含苷羟基的二糖[还原(性)糖]	209	索引一	284
14.8 多糖	210	索引二	291
14.8.1 淀粉	210		

第一章 绪 论

1.1 有机化合物的定义

人类从长期的生产劳动实践中,很早就会利用自然界中的动植物物质来制取生活上所需要的生产资料和消费资料。例如:用米酿酒、制醋;用棉、麻纤维织布、造纸;用茧缫丝;用茜草根染色;用甘蔗制糖;用麝香作香料、药物等等,不胜枚举。勒穆^①把从矿物中得到的化合物,叫做无机物;把从动植物中得到的化合物,叫做有机物。拉瓦锡^②对许多动植物物质进行了分析,发现所有的植物物质的成分几乎都是由碳、氢、氧三种元素所组成,而动物物质除含有这三种元素外,并常含有氮,有时含磷和硫。在十九世纪初,许多化学家还认为有机物只能在有生机的,即具有生命力的生物体中制造出来,而不可能用人工方法合成。但随着人们的生产实践和科学研究的不断发展,许多有机化合物,例如尿素^③、醋酸^④、糖类^⑤等等,都相继地被化学家用人工方法从无机物合成出来。有机化合物与无机化合物之间并没有明显的绝对的界限。在大量的科学事实面前,化学家才彻底摒弃了生命力学说,使有机化合物的合成研究工作得到了迅速的发展。

有机化合物的特征是它们都含有碳原子,因此,“有机化合物就是碳的化合物”。有机化合物这个名词,虽然现在仍继续沿用,但已失去它原有的涵义。此外,如一氧化碳、二氧化碳以及碳酸盐等,虽然它们也是碳的化合物,但与无机化合物的关系密切,仍属于无机化合物的范畴,在无机化学中讨论。

组成有机化合物的元素,以碳和氢为主。从结构上看,可把碳氢化合物看作是有机化合物的母体,其它有机化合物,可以看作是这个母体中的氢原子被其它原子或基团所取代而衍生得到的化合物。因此,也可以说:“有机化合物就是碳氢化合物及其衍生物”。研究有机化合物的组成、结构、性质、合成及其应用与理论,已成为一门独立的学科,即有机化学。

1.2 有机化合物的来源及其重要性

有机化合物广泛存在于动、植物物体中。从动、植物中,可提炼或加工而得到许多工业原料或工业品,例如油脂、蛋白质、染料、药物、香料、橡胶等等。虽然今天有机合成工业已飞跃发展,绝大部分有机化合物都可合成,但象我国土地这样辽阔的国家,天然资源和农副产品极为丰富,合理地综合开发利用还是有其巨大的经济价值。

① N. Lemery(法国化学家)1675年提出。

② A. L. Lavoisier(法国化学家)1781年工作。

③ F. Wöhler(德国化学家)1828年从无机物氰酸铵合成尿素。

④ H. Kolbe(德国化学家)1845年合成醋酸。

⑤ A. M. Бутлеров(俄国化学家)1861年合成糖类。

煤是有机化合物的重要来源之一。煤的干馏产物煤焦油、焦炉气和焦炭都是有机合成中的重要原料。将煤焦油和焦炉气进行加工处理,可以获得苯、甲苯、二甲苯、萘、苯酚、甲烷、合成气等。这些基本有机原料可用来生产化肥、药物、染料、炸药等等。焦炭可用来炼钢和生产电石及水煤气。从电石可制备乙炔,用作塑料(如聚氯乙烯)、合成纤维(如维尼龙)的原料。从水煤气可合成醇、醛等化工产品。

石油是有机化合物的一大重要来源。新中国成立后,党和政府十分重视我国石油资源的勘探和开发,许多大油田相继发现和开采。石油经过加热裂解和分离等工艺程序,可以得到烷烃、烯烃和芳烃等基本有机原料。这些原料可用来生产合成橡胶、合成纤维、合成树脂和塑料等等工业产品。

天然气也是有机化合物的重要来源之一。我国天然气的蕴藏量很丰富,它是低级碳氢化合物的混合物,主要成分是甲烷,可用来制造乙炔、甲醇、甲醛等有机化工原料。

从上述有机化合物的来源及其应用可以看出,这些有机化合物对有机合成工业和国民经济的发展,对进行社会主义四个现代化建设,都具有极其重要的意义。

1.3 有机化合物的结构、特性

1.3.1 有机化合物的特性

有机化合物的种类繁多,目前已知的有机化合物约有几百万种,而且每年还不断有新的有机化合物被发现和合成出来。

“有机”和“无机”虽已没有明显的界限,但由于碳原子处于周期表的第二周期,恰在电负性^①很强的卤素和电负性很弱的碱金属之间,这个特殊的位置,就决定了碳化合物所具有的一些特殊性质。一个化合物的性质,主要取决于原子在分子中相互结合所形成的是哪种键。碳原子最外层的电子构型是 $2s^2 2p^2$,不容易得到或失去电子而形成离子,它和其它元素的原子,一般是以共价键相结合。分子间只存在着较弱的范德华力(van der Waals forces),而不是正负离子间的较强的静电引力。因此,有机化合物与无机化合物的物理性质存在着明显的差异。有机化合物主要的特性有:

(1) 容易燃烧 有机化合物对热很不稳定,受热后往往容易分解炭化,当达到着火点时,就可燃烧(例如酒精和蜡都可燃烧,只有 CCl_4 等少数有机物例外),而大多数无机化合物都不能燃烧(例如 $NaCl$ 不能燃烧)。

(2) 熔点、沸点较低 有机化合物的熔点一般低于 $300^\circ C$ 。因有机化合物一般是分子晶体,晶体中晶格点上的分子是靠微弱的范德华力来联结的(约 $8-42 kJ/mol$),晶格容易破坏。同样,沸点也较低,因在液态时,它的单元仍是分子,在这种情况下,分子间作用力比离子化合物小,因此,要破坏这种作用力所需的能量也较小。例如,醋酸的熔点为 $16.6^\circ C$,沸点为 $118^\circ C$;而氯化钠的熔点为 $800^\circ C$,沸点为 $1440^\circ C$,它的熔点和沸点比醋酸高得多。

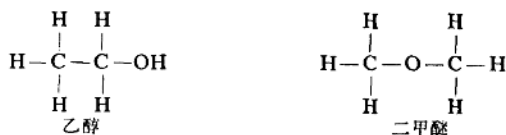
^① 元素的电负性表示元素的原子在分子中吸引电子的能力。

(3) 难溶于水, 易溶于有机溶剂 有机化合物的溶解性能主要取决于它们的极性。水是一种极性强的液体, 对极性物质易溶, 而有机化合物的极性一般较弱, 或者是非极性物质, 因此, 不易溶于水, 而易溶于非极性或极性弱的溶剂。结构相似的分子可以相溶, “相似者溶解相似者”(相似相溶)是物质溶解的一个经验规律。例如, 石蜡可溶于汽油; 乙醇可溶于水。物质溶解是一个较复杂的过程, 这里不作详细讨论。

(4) 反应速度慢, 常伴有副反应 无机盐类的离子反应非常迅速, 例如硝酸银与氯化钠作用, 立即生成氯化银沉淀。有机化合物的反应一般是分子之间的反应, 共价键不象离子键那样容易离解, 因此反应速度较慢, 反应所需的时间较长。一般需要加热以加速分子的碰撞, 或加入催化剂以使分子活化。而且由于有机化合物的分子比较复杂, 反应时并不限定在某一部位发生反应, 因此, 常常伴有副反应, 以致产量较低。反应条件不同, 产物也往往不同, 所以有机化学反应一般需要严格控制适宜的反应条件。

1. 3. 2 有机化合物的结构^①

有机化合物的分子是由几种原子所组成, 这些原子在分子内按一定的顺序排列, 相互影响, 相互作用, 结合成为一个整体。习惯上, 把分子中原子的排列顺序和连接的方式叫做“化学结构”。分子的性质, 不仅决定于所组成的元素的性质和数量, 而且也决定于分子的化学结构。例如, 乙醇和二甲醚的组成和分子式都是 C_2H_6O , 但它们的化学结构不同:



它们是两种性质不同的化合物。化合物的结构决定化合物的性质。反过来, 根据化合物的性质可以推断化合物的结构。

分子中的原子是以一定的化合价按一定的顺序相连结。一种化合物只有一种结构, 可用一个合理的结构式来表示。

共价键的饱和性和方向性 有机化合物分子中的原子主要是以共价键相结合。碳原子是四价元素。碳原子彼此之间, 不仅可以单键相结合, 而且也可以用双键 $\text{>C}=\text{C}<$ 或叁键 $\text{-C}\equiv\text{C-}$ 相连结而形成碳链或碳环。当碳原子和氢原子形成分子时, 碳可提供四个未成对的电子 (即价电子), 和四个氢原子的未成对电子相配对, 形成四个共价键而生成甲烷。除此之外, 碳不可能再提供价电子和其它氢原子的未成对电子配对成键, 这就是共价键的饱和性。

按照量子力学的价键理论, 共价键是由成键原子轨道重叠形成的。重叠部分越大, 所形成的共价键就越牢固。我们知道, 绕原子核高速运动着的电子, 就象蒙在核外的带负电的云——电子云。形成共价键的电子, 必须在各自电子云密度最大的方向上重叠成键, 因此, 共价键有方向性。

^① 结构亦称构造, 按《有机化学教学大纲》(草案)中两词并用, 不作统一。

键的极性和键的偶极矩 各种元素的电负性不同(参见表 1-1)。两个相同的元素的原子所形成的共价键,由于电子云在两个原子之间对称分布,正、负电荷中心相重合,所以没有极性。不同元素的原子,电负性相差在 0.6—1.7 之间的,它们所形成的共价键,由于共用电子对偏向于电负性较强的元素的原子,正、负电荷中心不能相重合,因而具有极性,有一定的偶极矩^①。当两种元素的电负性相差很大时(1.7 以上),即以带正、负电荷的离子形式,借静电引力而形成离子键。如果两原子间的一对共用电子完全由单方面原子所供给,这种原子间的键就叫做配价键。离子键和共价键是两种极限情形,配价键可看作是过渡性的化学键。例如:

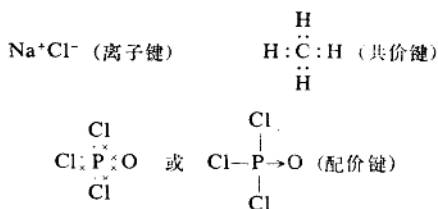


表 1-1 某些元素的电负性

H						
2.15						
Li	Be	B	C	N	O	F
0.95	1.5	2.0	2.6	3.0	3.5	3.9
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

由于化学键的本性不同,因此,反映在化合物的物理、化学性质上也就各异。共价键的性质,一般可从它的键长、键角、键能等物理数据体现出来(参见表 1-2)。

(1) 键长 形成共价键的两原子的原子核之间的距离称为键长。不同共价键具有不同的键长。一般地说,两原子之间所形成的键越短,就表示键越强、越牢固。

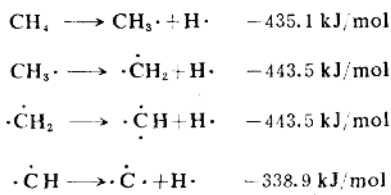
(2) 键角 一个两价以上的原子在与其它原子形成共价键时,键与键之间有一个夹角,这个夹角称为键角。

(3) 键能 在形成共价键的过程中,体系所放出的能量,或断裂共价键时所吸收的能量,称为键能。双原子分子的键能也就是键的离解能^②。多原子分子的键能与键的离解能并不一致。例如甲烷分解成四个氢原子和一个气态的碳原子所吸收的热为 1661kJ/mol,因此,每一个 C—H

^① 正、负电荷中心的距离 d 和电荷 e 的乘积,叫做偶极矩(μ), $\mu = e \times d$ 。它的单位为 D(德拜)。偶极矩的国际单位制的单位是 $\text{C} \cdot \text{m}$, $1\text{D} = 3.33564 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 。偶极矩是一个向量,用箭头指向负电荷一端来表示。例如 CH_3-Cl 偶极矩越大,键的极性也越大。

^② 键的离解能即在 101.325kPa 和 25°C 下,使一摩尔化合物(气)离解成原子(气)所需的能量。

键的平均键能为 415.3 kJ/mol。但甲烷的各步离解能为:



由此可见键能与离解能是有差别的。一般所说的键能都是指平均键能。

表 1-2 一些共价键的键长和键能

键	键长 ^a /nm	键能/kJ·mol ⁻¹	键	键长/nm	键能/kJ·mol ⁻¹
C—C	0.154	347.3	C—I	0.213	213.4
C—H	0.112	415.3	C=C	0.134	610.9
C—N	0.147	305.4	C≡C	0.120	823.8
C—O	0.143	359.8	C=O	0.122	748.9(酮)
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	383.1

^a 应注意,即使是同一类型的共价键,在不同的化合物分子中它的键长也可能稍有不同。

甲烷的结构(如图 1-1 所示) 碳原子处在一个正四面体的中心, 它的四个价键对称地分布在它的周围, 从这个中心指向正四面体的四个顶点, 两个价键之间所成的夹角为 109.5°。

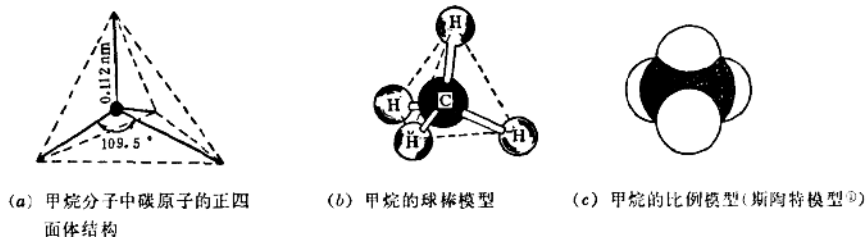


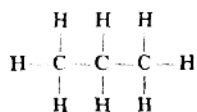
图 1-1 甲烷的结构和模型

1.4 有机化合物的分类

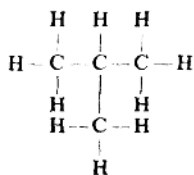
按碳原子相互结合的方式不同,一般可把有机化合物分为三大族。

(1) 无环化合物(开链化合物或脂肪族化合物) 分子中碳原子与碳原子相连接, 成为开链的碳链, 而无环状结构。例如:

^① 斯陶特模型(Stuart model)与真实分子的原子半径和键长的比例为(2×10³):1。



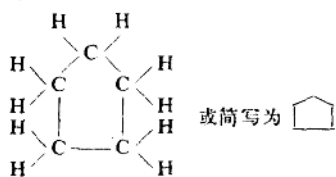
正丙烷




异丁烷

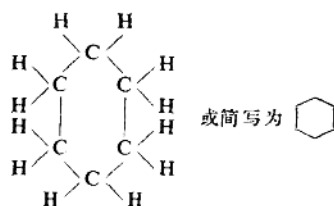
(2) 碳环化合物 分子中具有由碳原子相连接而成的环状结构。根据碳环的特点，又可分为两类：

(A) 脂环化合物 这类化合物可看作是由开链化合物以首尾两端的碳原子相连接而闭合成环。它们的性质与脂肪族化合物相似，故称为脂环化合物。例如：




环戊烷

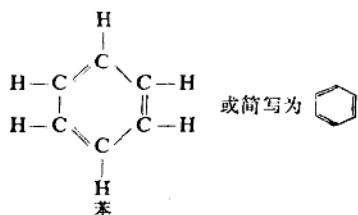
或简写为 




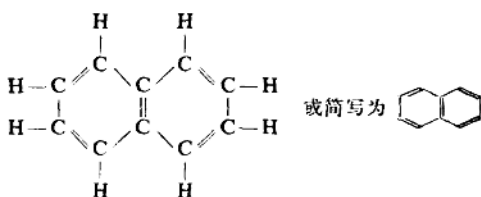
环己烷


或简写为 

(B) 芳香族化合物 这类化合物一般具有由碳原子组成的特殊的苯环结构，并显示某些特殊的性质。例如：



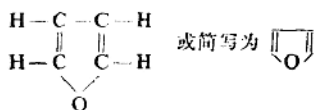
或简写为 




或简写为 

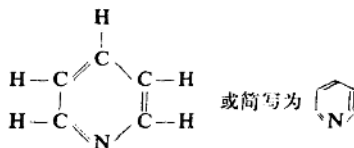
萘


(3) 杂环化合物 这类化合物具有由碳原子和其它元素的原子，如氧、硫、氮等共同组成的环状结构。例如：



或简写为 

呋喃



或简写为 

吡啶

每一族内又可按结构和所含官能团的不同而分成为若干类。所谓官能团，是指分子中比较活泼而易发生反应的原子或基团。官能团可决定化合物的性质。具有相同官能团的化合物，其性质相似。例如：含有羟基(—OH)官能团的，称为醇类，这一类化合物都具有醇的特性。含有羧基(—COOH)官能团的，称为羧酸类，这类化合物都具有羧酸的特性。本书以后各章将按官能团(参见表 1-3)的分类分章讨论。

表 1-3 主要的官能团

类 别	官能团名称	官能团结构	化合物
烯烃	碳-碳双键	>C=C<	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 乙烯
炔烃	碳-碳叁键	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\text{CH}\equiv\text{CH}$ 乙炔
卤代烃	卤素	$-\text{X}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{Br}$ 溴乙烷
醇	醇羟基	$-\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$ 乙醇
酚	酚羟基	$-\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$ 苯酚
醚(或氧化物)	醚键(或氧基)	$-\text{O}-$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ 乙醚
醛	醛基	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}=\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{O} \end{array}$ 乙醛
酮	酮基	>C=O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_3$ 丙酮
羧酸	羧基	$-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$ 乙酸
胺	氨基	$-\text{NH}_2$	CH_3-NH_2 甲胺
腈	氰基	$-\text{CN}$	CH_3-CN 乙腈
硝基化合物	硝基	$-\text{NO}_2$	CH_3-NO_2 硝基甲烷
磺酸	磺基(磺酸基)	$-\text{SO}_3\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3\text{H}$ 苯磺酸

第二章 烷 烃

2.1 烷烃的来源

烷烃的天然来源主要来自天然气和石油。

天然气的主要成分是甲烷。存在于沼气(池沼腐烂植物受微生物作用而产生)、坑气(煤坑裂隙处冒出)、油田气(油田开采时逸出)中。产地不同,其组成和含量也各异。天然气一般可分为干气和湿气两种。干气含甲烷 86—99% (体积)。湿气含甲烷 40—60%, 还含有乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷等。

石油是多种烃类(烷烃、环烷烃、芳烃)的复杂混合物,其组成随产地而异。我国玉门、大庆、四川、西北的石油,主要是烷烃基石油。开采出来未加工的,称为原油,是黑褐色粘稠液体,须经加工炼制才成为各种石油产品。一般是首先把溶解在石油中的气体烃类分离出来后,再根据不同需要,按一定的沸点范围,把石油分馏成若干馏分,以适应各种不同用途。如图 2-1 所示。

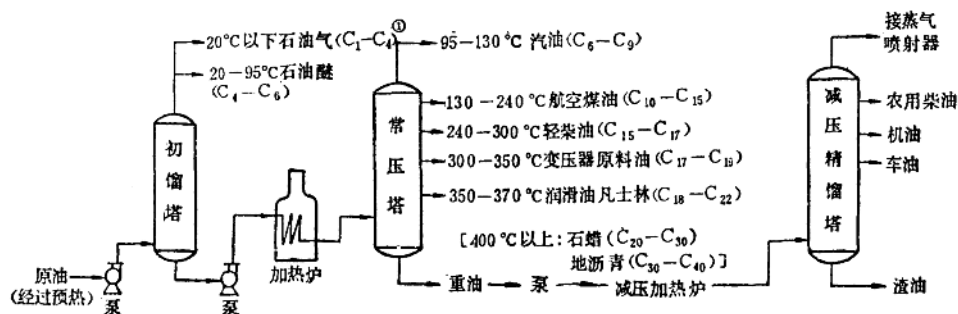


图 2-1 石油分馏馏分和组成

2.2 烷烃的定义、通式、同系列和构造异构

2.2.1 定义

由碳和氢两种元素所形成的碳氢化合物叫做烃。烃是有机化合物的基本化合物。烃的种类很多,烃分子中的氢原子可被其它原子或基团取代而生成一系列的各种衍生物。因此,可以把烃类看作是有机化合物的母体。开链的碳氢化合物叫做脂肪烃。在脂肪烃分子中,如果碳和碳都以单键相连接,其余的碳价都与氢结合而完全饱和的,叫做饱和烃或称烷烃,也叫做石蜡烃。

① 本书以 C_n 表示碳原子数目,以 C^* 表示碳原子的位置($n=1, 2, 3, \dots$)。