

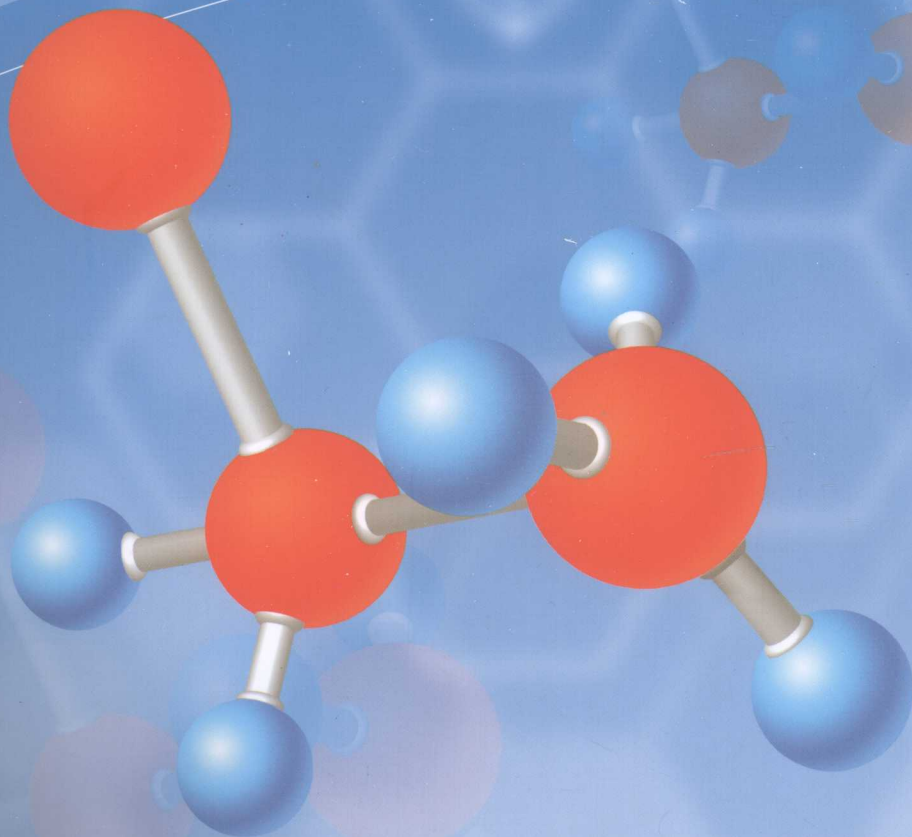


普通高等教育“十二五”规划教材

ORGANIC CHEMISTRY

有机化学

■ 赵建庄 尹立辉 主编



中国林业出版社

014013341

062-43
91

普通高等教育“十二五”规划教材

有机化学

赵建庄 尹立辉 主编



中国林业出版社



北航

C1700337

062-43
91

内容简介

本书是普通高等教育“十二五”规划教材,是根据全国高等教育农业院校有机化学教学研讨会(浙江)所制定的教学大纲编写的,可作为植物生产类、动物生产类、生命科学类和食品科学与工程类专业本科生的教材。教材以基础与前沿、理论与应用相结合为原则,精选内容,重点突出。

全书共分15章,内容包括烃类、天然有机化合物及波谱学的基础知识。系统地阐述了各类有机化合物以及重要天然有机化合物的结构和性质,重点介绍了有机化学基本理论和基础知识。书中对各种典型的反应机理、诱导效应、共轭效应等理论及各种类型的立体异构现象均分别加以论述。本书有与之配套的教材《有机化学习题集》和《有机化学实验》。

本书可作为高等农林院校各相关专业本科生有机化学教材,也可供相关科技工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/赵建庄,尹立辉主编. —北京:中国林业出版社,2014.1
普通高等教育“十二五”规划教材
ISBN 978-7-5038-7248-8

I. ①有… II. ①赵…②尹… III. ①有机化学—高等学校—教材 IV. ①062
中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第254053号

中国林业出版社·教材出版中心

策划、责任编辑:康红梅 高红岩

电 话:83280481 83220109 传 真:83220109

出版发行 中国林业出版社(100009 北京市西城区德内大街刘海胡同7号)

E-mail: jiaocaipublic@163.com 电话:(010) 83224477

http://lycb.forestry.gov.vn

经 销 新华书店
印 刷 北京市昌平百善印刷厂
版 次 2014年1月第1版
印 次 2014年1月第1次印刷
开 本 850mm×1168mm 1/16
印 张 22
字 数 562千字
定 价 39.00元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有 侵权必究

《有机化学》编写人员

主 编 赵建庄 尹立辉

副主编 (以姓氏拼音为序)

次仁德吉 贾临芳 潘 虹

吴昆明 徐晓萍

编写人员 (以姓氏拼音为序)

次仁德吉 (西藏大学农牧学院)

韩兴年 (西藏大学农牧学院)

贾临芳 (北京农学院)

李 萍 (天津农学院)

刘 涛 (西藏大学农牧学院)

明 媚 (天津农学院)

潘 虹 (天津农学院)

吴昆明 (北京农学院)

徐晓萍 (天津农学院)

尹立辉 (天津农学院)

赵建庄 (北京农学院)

主 审 夏宗建 (北京农学院)

序

Foreword

高等农业院校如何培养出能适应 21 世纪农业发展的复合型人才，这是我国高等农业教育所面临的严峻任务。在现代高等教育体系中加强实施化学教育，使学生通过学习“有机化学”等课程，对今后掌握先进的农业技术，特别是现代生物技术，了解自然界复杂的生命现象，增强农业生态环境意识都具有特别重要的意义。

现代有机化学的发展日新月异，由于波谱学及现代测试手段的飞跃发展，越来越深刻地揭示了有机化学反应的微观历程，从而大大促进了有机立体化学及有机合成化学的发展，人们能更多、更主动地合成出许多复杂有机化合物，尤其是与生命现象相关的有机化学命题，日益受到更多的有机化学家的重视，为更深层次揭示自然界奥妙提供了理论与方法。化学对生命科学发展的重要性正如诺贝尔奖获得者美国的 A. Kornberg 教授曾大声疾呼的那样：“将生命理解为化学！”

为农科大学的学生编写出具有特色，又能适合自学，调动学生学习积极性及主动性的有机化学教材，确非易事。赵建庄、尹立辉两位老师在多次编写教材的基础上，联合主编的这本有机化学教材，适应 21 世纪高等农林院校植物生产类、动物生产类、生命科学类和食品科学与工程类专业需求，在有限的篇幅中，简要阐明有机化学结构理论与酸碱概念后，系统地讨论了各类化合物的结构与性质；深入浅出地揭示了基本有机化学反应历程；结合生物界介绍了许多生物的有机化合物实例；对于四大天然有机化合物的讨论内容翔实，为学生学习生物化学打下良好的基础。这本教材内容简练、结构合理、论述清晰、文笔流畅，是编者多年教学实践与教学改革结晶，是一本易于教与学的好教材。赵建庄教授是北京市教学名师，担任 2013—2017 年教育部大学化学课程教学指导委员会委员，主持完成的“农科有机化学教材及配套多媒体课件”曾获得北京市高等教育优秀教学成果一等奖、主编的普通高等教育“十一五”国家级规划教材《有机化学》（高等教育出版社，2007）被评为 2008 年度北京市精品教材和 2008 年国家级精品教材、主讲的“有机化学”课程被评为北京市首批精品课程。

祝愿这本教材受到广大农科大学莘莘学子的欢迎，衷心希望在今后的教学改革实践中，这本教材还能不断完善，不断更新，使之成为具有鲜明特色的高等农林院校本科教学使用的有机化学教材。

夏宗建

2013 年 12 月

前言

Preface

近年来有机化学以及与之相关的生物科学迅速发展,有机化学教材的内容既要与这种发展同步,又要适应教学改革的需要。为此我们根据全国高等教育农业院校有机化学教学研讨会(浙江)所制定的教学大纲的要求编写了本教材,供植物生产类、动物生产类、生命科学类和食品科学与工程类等专业的本科生使用,也可供相关科技工作者参考。

全书共分15章,内容包括烃类、天然有机化合物及波谱学的基础知识。系统地阐述了各类有机化合物以及重要天然有机化合物的结构和性质,重点介绍了有机化学基本理论和基础知识。在编排上力图做到重点突出,文字简练。对诱导效应、共轭效应等电子理论;自由基、亲电、亲核反应等反应机理;顺反异构、旋光异构、构象异构等各种立体异构现象都分别作为独立的部分或穿插结合在讲授各类化合物的反应时加以介绍,以利于学生深入理解化合物的结构与反应机理。本书注意到了与前修课程“普通化学”以及后续课程“生物化学”、“生理学”等的联系。

为了帮助学生学好有机化学,适应考教分离的形式,同时也使各专业的教学在作业上有选择余地,本书的习题较多,特地编写了与之配套的《有机化学习题集》。同时本书还有配套的《有机化学实验》。

本书由北京农学院、天津农学院、西藏大学农牧学院的有机化学教师共同编写。初稿完成后,在北京召开了审稿会,会后编者根据各校的意见和建议,进行了认真的修改和调整,最后由赵建庄统稿、定稿。

本书得到北京高等学校青年英才计划项目(Beijing Higher Education Young Elite Teacher Project)(YETP1725)的资助。在编写过程中也得到了参编学校院(部)、教务处及教材科的领导和有关教师的关怀和支持。在此谨向他们表示衷心的感谢。

限于编者的水平,书中不足之处祈望读者批评指正。

编者

2013年12月

目 录

Contents

序 前 言

第 1 章 绪论	1
1.1 有机化合物和有机化学	1
1.2 有机化合物的特点	2
1.2.1 组成和结构上的特点	3
1.2.2 性质上的特点	3
1.3 有机化合物中的共价键	3
1.3.1 原子轨道	4
1.3.2 共价键理论	4
1.3.3 杂化轨道理论	5
1.3.4 共价键的基本属性	6
1.4 共价键的断裂方式和有机化 学反应的类型	8
1.5 有机化学中的酸碱概念	9
1.5.1 酸碱的质子概念	9
1.5.2 酸碱电子论概念	10
1.6 有机化合物的研究方法	11
1.6.1 分离提纯	11
1.6.2 实验式与分子式的确定	11
1.6.3 结构式的确定	11
1.7 有机化合物的分类	12
1.7.1 按碳架分类	12
1.7.2 按官能团分类	12
习 题	13

第 2 章 饱和脂肪烃	15
-------------------	----

2.1 烷烃的通式和同系列及 同分异构	15
2.2 烷烃的命名	16
2.2.1 烷基的概念	16
2.2.2 烷烃的命名法	17
2.3 烷烃的结构	19
2.3.1 甲烷和乙烷的分子结构	19
2.3.2 乙烷及其同系列的构象	20
2.4 烷烃的理化性质	23
2.4.1 烷烃的物理性质	23
2.4.2 烷烃的化学性质	25
2.5 烷烃的来源和用途	27
烷烃的主要反应	28
习 题	29

第 3 章 不饱和烃	30
3.1 单烯烃	30
3.1.1 单烯烃的结构	30
3.1.2 单烯烃的异构现象	31
3.1.3 单烯烃的命名	32
3.1.4 单烯烃的物理性质	33
3.1.5 单烯烃的化学性质	33
3.1.6 亲电加成反应历程	37
3.1.7 诱导效应	38
3.1.8 乙烯和聚乙烯	40
3.2 炔烃	41
3.2.1 炔烃的分子结构	41
3.2.2 炔烃的命名	42

3.2.3 炔烃的物理性质	42	5.2.1 卤代烯烃和卤代芳烃的 分类和命名	94
3.2.4 炔烃的化学性质	42	5.2.2 卤代烃结构与化学活性 的关系	95
3.3 二烯烃	45	5.3 重要的卤代烃	96
3.3.1 二烯烃的分类和命名	45	5.3.1 卤代甲烷	96
3.3.2 共轭二烯烃的结构与 共轭效应	45	5.3.2 氯乙烯和聚氯乙烯	97
3.3.3 共轭二烯烃的性质	46	5.3.3 几种重要的含氟化合物	97
3.4 蒽类化合物	48	卤代烃的主要反应	98
3.4.1 蒽的概念和分类	48	习 题	99
3.4.2 单蒽	49		
3.4.3 倍半蒽	50		
3.4.4 二蒽	51	第 6 章 旋光异构	102
3.4.5 四蒽	51	6.1 物质的旋光性	102
烯烃和炔烃的主要反应	52	6.1.1 平面偏振光和旋光性	102
习 题	54	6.1.2 旋光仪和比旋光度	103
		6.2 手性与对称因素	104
第 4 章 环烃	56	6.2.1 手性与手性分子	104
4.1 脂环烃	56	6.2.2 对称因素	105
4.1.1 脂环烃的分类和命名	56	6.3 含一个手性碳原子化合物 的对映异构	106
4.1.2 环烷烃的物理性质	58	6.3.1 对映体	106
4.1.3 环烷烃的化学性质	58	6.3.2 分子构型表示方法	106
4.1.4 环烷烃的分子结构	60	6.3.3 分子构型的命名方法	107
4.2 芳香烃	63	6.4 含两个手性碳原子化合物 的对映异构	109
4.2.1 芳香烃的分类	63	6.5 不含手性碳原子化合物 的对映异构	110
4.2.2 单环芳烃	63	6.5.1 丙二烯型化合物	111
4.2.3 稠环芳烃	73	6.5.2 联苯型化合物	111
4.2.4 非苯芳烃	77	6.6 手性化合物的制备	112
环烷烃的主要反应	79	6.6.1 由天然产物提取	112
习 题	80	6.6.2 拆分外消旋体	112
		6.6.3 不对称合成	113
第 5 章 卤代烃	83	习 题	115
5.1 卤代烷烃	83		
5.1.1 卤代烃的分类和命名	83	第 7 章 醇、酚、醚	117
5.1.2 卤代烷的物理性质	84	7.1 醇	117
5.1.3 卤代烷的化学性质	85	7.1.1 醇的分类	117
5.1.4 亲核取代反应历程	89		
5.1.5 消除反应历程	91		
5.2 卤代烯烃和卤代芳烃	94		

7.1.2	醇的命名	117
7.1.3	醇的结构	118
7.1.4	醇的物理性质	118
7.1.5	醇的化学性质	119
7.1.6	几种重要的醇	124
7.2	酚	126
7.2.1	酚的分类与命名	126
7.2.2	酚的结构	127
7.2.3	酚的物理性质	127
7.2.4	酚的化学性质	128
7.2.5	几种重要的酚	131
7.3	醚	133
7.3.1	醚的分类与命名	133
7.3.2	醚的结构	134
7.3.3	醚的物理性质	134
7.3.4	醚的化学性质	135
7.3.5	环醚	136
7.4	含硫化合物	137
7.4.1	含硫化合物的分类与命名	137
7.4.2	硫醇、硫酚和硫醚的物理性质	138
7.4.3	硫醇、硫酚和硫醚的化学性质	138
7.4.4	磺酸	140
7.4.5	磺胺类药物	140
	醇的主要反应	141
	酚的主要反应	142
	醚的主要反应	143
	习 题	144

第8章 醛、酮、醌 146

8.1	醛、酮	146
8.1.1	醛、酮的分类和命名	146
8.1.2	醛、酮的结构	147
8.1.3	醛、酮的物理性质	148
8.1.4	醛、酮的化学性质	149
8.1.5	几种重要的醛、酮	158

8.2	醌	159
8.2.1	醌的结构和命名	159
8.2.2	醌的化学性质	160
8.2.3	几种重要的醌及醌类衍生物	161
	醛和酮的主要反应	163
	习 题	165

第9章 羧酸及其衍生物和取代酸 167

9.1	羧 酸	167
9.1.1	羧酸的分类和命名	167
9.1.2	羧基的结构	168
9.1.3	羧酸的物理性质	169
9.1.4	羧酸的化学性质	170
9.1.5	几种重要的羧酸	175
9.2	羧酸衍生物	178
9.2.1	羧酸衍生物的命名	178
9.2.2	羧酸衍生物的物理性质	179
9.2.3	羧酸衍生物的化学性质	180
9.3	取代酸	184
9.3.1	羟基酸	184
9.3.2	羧基酸	186
9.3.3	几种重要的取代酸	189
	羧酸的主要反应	192
	习 题	193

第10章 含氮及含磷有机化合物 195

10.1	胺	195
10.1.1	胺的分类和命名	195
10.1.2	胺的结构	198
10.1.3	胺的物理性质	198
10.1.4	胺的化学性质	199
10.1.5	几种重要的胺	205
10.2	重氮盐和偶氮化合物	207

10.2.1 重氮盐的生成	207	习 题	251
10.2.2 重氮盐的反应	208		
10.3 酰 胺	214	第 12 章 油脂和类脂化合物	253
10.3.1 酰胺的结构、分类 和命名	215	12.1 油 脂	253
10.3.2 酰胺的物理性质	215	12.1.1 油脂的存在和用途	253
10.3.3 酰胺的化学性质	217	12.1.2 油脂的组成与结构	253
10.3.4 碳酸的酰胺	219	12.1.3 油脂的性质	255
10.4 硝基化合物	223	12.2 类脂化合物	257
10.4.1 硝基化合物的结构和 命名	223	12.2.1 磷脂	257
10.4.2 硝基化合物的物理 性质	224	12.2.2 蜡	259
10.4.3 硝基化合物的化学 性质	224	12.2.3 甾体化合物	259
10.5 含磷有机化合物	224	12.3 肥皂及表面活性剂	263
10.5.1 有机磷化合物的主 要类型	224	油脂的主要反应	265
10.5.2 有机磷农药	226	习 题	265
胺类的主要反应	229		
习 题	231	第 13 章 糖类	267
第 11 章 杂环化合物及生物碱 ...	233	13.1 概 述	267
11.1 杂环化合物	233	13.2 单 糖	267
11.1.1 杂环化合物的分类和 命名	233	13.2.1 单糖的分类	267
11.1.2 杂环化合物的结构和 芳香性	234	13.2.2 单糖的链状结构	268
11.1.3 杂环化合物的化学 性质	236	13.2.3 单糖的环状结构	269
11.1.4 重要杂环化合物及 其衍生物	239	13.2.4 单糖的化学性质	272
11.2 生物碱	246	13.2.5 重要的单糖及其 衍生物	276
11.2.1 概述	246	13.3 二 糖	282
11.2.2 生物碱的一般性质	246	13.3.1 还原性二糖	282
11.2.3 生物碱的提取方法	246	13.3.2 非还原性二糖	284
11.2.4 几种重要的生物碱	247	13.4 多 糖	285
单杂环化合物的主要反应	249	13.4.1 淀粉	285
		13.4.2 纤维素	287
		13.4.3 糖原	287
		单糖的主要反应	288
		习 题	290
		第 14 章 氨基酸、蛋白质与 核酸	292
		14.1 α -氨基酸	292
		14.1.1 α -氨基酸的结构、命名	

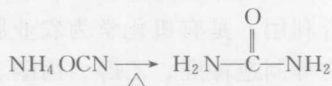
和分类	292	15.2.1 紫外光谱 (UV)	
14.1.2 氨基酸的构型	293	及其产生	315
14.1.3 α -氨基酸的化学性质 ...	294	15.2.2 紫外光谱图	316
14.1.4 氨基酸的制备	298	15.2.3 紫外光谱与有机化	
14.2 多肽	299	合物分子结构的关系 ...	318
14.2.1 肽和肽键	299	15.3 红外光谱	318
14.2.2 肽的命名	299	15.3.1 基本原理	318
14.2.3 多肽的性质	299	15.3.2 基团或化学键的特征	
14.3 蛋白质	300	吸收频率	321
14.3.1 蛋白质的分类	300	15.4 核磁共振谱	324
14.3.2 蛋白质的结构	300	15.4.1 基本原理	324
14.3.3 蛋白质的性质	303	15.4.2 屏蔽效应和化学位移 ...	325
14.4 核 酸	304	15.4.3 自旋偶合和自旋裂分 ...	327
14.4.1 核酸的组成	305	15.4.4 一级图谱的耦合裂	
14.4.2 核酸的结构	306	分规律	328
14.4.3 核酸的性质	309	15.4.5 核磁共振谱解析	329
14.4.4 核酸的生物功能	309	15.5 质 谱	330
α -氨基酸的主要反应	310	15.5.1 基本原理	330
习 题	312	15.5.2 质谱仪	330
第 15 章 有机化合物波谱知识		15.5.3 质谱图及其应用	331
简介	313	15.5.4 质谱中的离子类型	332
15.1 光谱学基本知识	313	15.5.5 质谱应用举例	334
15.1.1 电磁波的概念	313	习 题	334
15.1.2 电子波谱	314	参考文献	337
15.2 紫外光谱	315		

第 1 章

绪 论

1.1 有机化合物和有机化学

人类应用有机化合物的历史可以追溯到非常久远的年代。在有历史记载之前,人们就开始利用并制造许多有机物质,像染料、香料、草药、酒、醋等。随着人类社会的发展、科学技术的进步,人们具备了获得有机化合物纯品的条件。18 世纪后期,瑞典人席勒(Scheele)先后从动、植物中分离出较纯的有机化合物,如酒石酸、柠檬酸、乳酸和草酸等,并在前人和自己实践经验的基础上总结出一套纯制有机化合物的方法,从而相继得到了许多有机化合物纯品,如从尿中分离出尿素、从类脂物质中分离出胆固醇、从植物中分离出生物碱等。其后尽管已经分离和提纯了不少有机化合物,也了解了它们的组成,但由于当时这些有机化合物的来源还只限于动、植物有机体,对有机化合物到底如何形成的问题尚不得其解,致使当时的唯心论者提出了“生命力”学说,认为有机化合物是由有机体内的一种生命力综合而成。此论点把有机化合物本质神秘化,陷入了哲学上的不可知论,从而极大地阻遏了人类对有机化合物的研究发展。那么究竟什么是有机化合物呢?100 多年前,人们把来源于生物体的化合物叫作有机化合物,简称有机物,即有生机的化合物,以区别于矿石等无机化合物。1828 年,德国化学家维勒(Wöhler)蒸发氰酸铵溶液时得到了尿素:



而氰酸铵又是一种无机化合物,它可以利用氯化铵和氰酸银反应得到:



这一发现,说明了在实验室中用无机化合物为原料可以人工合成出有机化合物而不必依赖神秘的“生命力”,这无疑给“生命力”学说以致命的打击。到 19 世纪中叶,先后又人工合成醋酸、油脂等复杂的有机化合物,“生命力”学说终于被彻底否定。但有机化合物这个名称仍沿用下来,只不过它的含义已经不同。

利用现代分析方法对众多有机化合物进行研究发现,有机化合物都含有碳原子,所以现代有机化学的定义是研究“碳化合物的化学”。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化学研究的范畴。有机化合物除含碳外,绝大多数含有氢,有的还含有卤素、氧、硫、氮等元素。因此有机化合物可以定义为碳氢化合物(烃)及其衍生物。所谓衍生物是指碳氢化合物中的一个或几个氢原子被其他原子或基团取代而产生的化合物。所以也

常把有机化学叫作“碳氢化合物及其衍生物的化学”。

有机合成的发展推动了有机结构理论的发展和完善。结构理论明确了有机化合物结构与性质的依存关系,不仅解释了许多现象,而且预言了一些新事物,在有机化学发展中起着指导作用。量子力学的应用,使人们对原子和分子结构的认识更加深化。近代波谱技术的发展使鉴定有机化合物结构的工作进展迅速。实验手段的改善和反应机理的阐明等都极大地促进有机化学蓬勃发展。

近年来,由于生物科学的快速发展,对于复杂的生命现象的研究已进入分子水平。在探索生命奥秘的工作中,我国科学家做出了卓越的贡献。1965年9月,我国在世界上首次人工合成了具有生理活性的结晶蛋白质——牛胰岛素。1981年又完成了酵母丙氨酸转移核糖核酸的人工合成。这使我国在有机化学和生物化学研究领域达到了世界领先水平,在人工合成生命物质领域迈开了新的一步。有机化学的飞速发展,为生物科学和农业科学的发展开拓了广阔的前景。

近代自然科学发展趋势之一就是各学科之间相互交叉和渗透,因此有机化学作为学习农林科学的一门基础课的重要性,也就随着农林科学技术的现代化而日渐凸显。

农林业生产的任务在于不断地提高产品的产量和改善产品的品质。为此,人们就必须有效地促进和控制各种作物、林木和畜类等的生长发育,为其创造良好的生活条件,以使其朝着人们所期望的方向发展。这就涉及多种多样的问题。例如,人们需要了解组成生物体的各种有机化合物的结构和性质以及它们在生物体内的合成、分解和转化机理;各种肥料和饲料的营养价值及它们进入有机体前后的转化情况;各种药剂的结构、性质及其对机体的影响等等。人们只有在认识了这些过程的本质和规律后,才能通过各种途径主动地去影响和控制它们。由于在这些过程中涉及的大多数是有机化合物,因此,只有掌握相关有机化学的知识和技能才能有效地完成这些任务。当前,生物学已经发展到将生命现象归结为分子的形成、运动和变化的过程,而这些分子主要是有机化合物分子。

举世瞩目的生物工程迅速发展,如采用基因重组、细胞融合、细胞培养等生物工程方法培养出能抵抗病、虫、干旱、霜冻和盐碱等能力的新品种,大大促进了农业生产的发展,这些生物技术需要有机化学作为基础。而生物技术的进步又大大促进了农业和化学技术的发展。

农产品加工及副产品的综合利用,是有机化学为农业服务的重要方面。如利用米糠、玉米芯、棉秆皮、甘蔗渣和野生植物等制造糠醛、乙醇、丙酮、丁醇和人造纤维等有价值的工业产品。这不仅提高了农业经济效益,也为有机化学工业提供了原料。

有机合成的发展,也为农林生产不断提供新型的生产资料。如肥料、塑料、农膜、农药、生长素和信息素等,从而促进了农业、林业的优质丰产。

由此可见,有机化学与农林科学有着密切的关系。有机化学既是学习农林科学的基础,又是进行农林科学研究的工具。因此,只有掌握有机化学的基本理论、基础知识和基本操作技能,才能更好地学习农林科学技术和从事农业科学研究。

1.2 有机化合物的特点

有机化学之所以成为一门独立的学科,主要与其研究的对象——有机化合物的特性有关。

1.2.1 组成和结构上的特点

构成有机化合物的元素种类较少,除碳和氢两种主要元素外,还有氧、氮、硫、磷、卤素及某些金属元素(如Fe, Mg, CO, Cu等),但构成的有机化合物数目庞大且分子结构复杂。到目前为止,已知的有机化合物已有近千万种,而且这个数目还在不断增长,新合成的有机化合物每年有近30万个。

有机化合物的分子结构有的非常复杂,如1972年合成的维生素B₁₂,它的分子式为C₆₃H₈₈N₁₄O₁₄PCo,参加研究的工作者包括19个国家的100多位化学家,历时11年才完成。其原因就在于组成有机化合物的主体元素——碳原子结构的特殊性。碳原子之间以共价键相连接,且碳与其他元素化合时,往往也以共价键的方式结合,从而形成数目众多、结构复杂、性质各异、非常稳定的有机化合物,使它成为地球上一切生物的支架。因此,有机化合物在结构上的基本特点,可以概括为以碳为基础的共价化合物。

1.2.2 性质上的特点

有机化合物和无机化合物在性质上有一定差别,主要表现为如下四个方面:

(1) 绝大多数有机化合物可以燃烧 因为有机化合物是碳氢化合物及其衍生物,所以绝大多数有机化合物可以燃烧,燃烧的最后产物是二氧化碳和水,若含有其他元素,则还有这些元素的氧化物。大多数无机化合物则不能燃烧,也不能燃烧完全。

当然,这一性质的区别是相对的,有的有机化合物几乎不能燃烧,甚至可以作灭火剂,如灭火剂1211(CF₂ClBr)、灭火剂1301(CF₃Br)及CCl₄等。

(2) 绝大多数有机化合物的熔点较低 有机化合物的熔点一般较低,多在400℃以下,而无机化合物的熔点却高得多,例如氯化钠的熔点为808℃。这是由于有机化合物多属分子晶体,而无机化合物多属离子晶体或原子晶体。分子晶体是分子之间以分子间力(范德华力)相吸引,它比离子间和原子间的作用力(静电引力或化学键力)要弱得多,熔化时只需较低能量就可破坏晶体的有规律的排列,所以熔点较低。

(3) 一般有机化合物难溶于水 多数有机化合物是非极性或弱极性的,而水是一种极性、介电常数大的液体,根据“相似相溶”的规律,一般有机化合物不溶或难溶于水,而易溶于极性弱的有机溶剂中。当然,极性较大的有机化合物,如乙醇、乙酸等则易溶于水,甚至可以任何比例与水互溶。

(4) 有机化合物的反应速率较慢且副反应多 无机化合物的反应一般为离子反应,反应速率快。有机化合物的反应一般为分子间的反应,反应速率决定于分子间的有效碰撞,所以反应速率较慢。为了加速反应,往往需要加催化剂。另外,有机化合物分子发生反应时,由于其结构的复杂性,往往可能有几个反应部位,所以常伴有一些副反应,产物也比较复杂,需要采取有效的分离提纯技术。

1.3 有机化合物中的共价键

自从量子力学引入有机化学结构理论之后,人们对于有机化合物分子的形成以及共价键的

本质都有了更加深入的理解。研究有机化合物的结构与性质的关键在于研究有机化合物分子中的共价键。

1.3.1 原子轨道

原子由原子核及核外电子两部分组成。核外电子的运动具有波粒二象性。按量子力学原理,不可能同时准确地测定电子在某一瞬间运动的速率和空间位置,因此无法画出它的运动轨迹。在研究这种微观粒子运动规律时,利用微分波动方程——薛定谔(Schrödinger)方程来描述微观粒子的运动特征。求解薛定谔方程得到的合理的解 $\psi_{n,l,m}(x, y, z)$ 称为波函数,是描述核外电子运动的状态函数,可用来描述电子在某一区域出现的概率大小,在概率大的区域出现电子的机会就多,在概率小的区域出现电子的机会就少。这种描述电子运动区域的波函数 $\psi_{n,l,m}(x, y, z)$ 可称为原子轨道(atomic orbital, 简称 AO)。

原子轨道也可以用电子云的概念来表示,由于电子围绕原子核高速运动,就像蒙在核外带负电的云,故称电子云。电子云体现了电子在核外某处出现的概率大小,电子出现概率大的地方电子云密度就大。电子在核外出现的概率服从一定的统计规律,是与 $|\psi|^2$ 成正比,因此用 $|\psi|^2$ 表示电子的概率密度,简称电子云密度。用 $|\psi|^2$ 做出的图形和用 ψ 做出的图形是相似的,不同的只是作为单位体积内电子出现的概率($|\psi|^2$)是没有正负的。如图 1-1 表示 1s 和 2p 的电子云示意图。

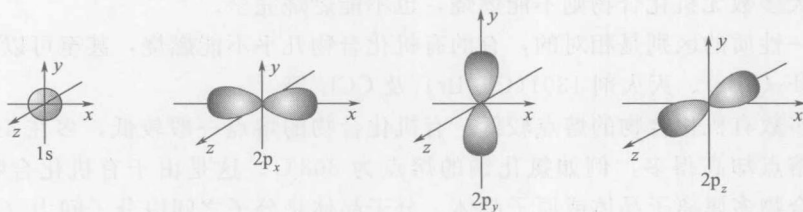


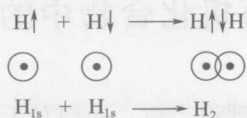
图 1-1 电子云示意图

1.3.2 共价键理论

在有机化合物中,原子之间的共价键是如何形成的呢?根据量子力学的处理方法,采用价键(VB)理论和原子轨道(MO)理论可以获得满意的解释。近年来分子轨道理论有了迅速的发展,虽然分子轨道理论对共价键的描述更为确切,但由于价键理论较为直观形象、易于理解,因此在有机化学中还是常用价键理论。

价键理论认为共价键是通过成键原子之间的原子轨道重叠或电子云交盖的方式形成的。具有成单电子的两个原子轨道(电子自旋方向相反)相互重叠,两个原子核间电子云密度增大,增加了两个核对负电区域的吸引,整个体系能量降低,两个单电子配对成双,形成稳定的共价键。

以简单的氢分子的形成为例:

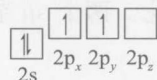


共价键具有饱和性，即一个原子的一个成单电子，只能和另一个原子的成单电子配对成键。也就是说，原子有几个成单电子，则只能形成几个共价键。这就是有机分子中元素的化合价数。例如，氢原子只有一个单电子，它只能是一价。

共价键还具有方向性，即原子轨道重叠或电子云交盖时要遵循最大重叠原则，因为原子轨道重叠越多，两原子间的电子云密度就越大，所形成的共价键也就越牢固。

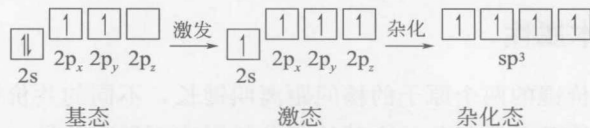
1.3.3 杂化轨道理论

有机化学的原子轨道杂化主要研究碳原子的轨道杂化，碳原子核外共有六个电子，其电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^2$ 。其价层电子为 $2s^2 2p^2$ ，电子排布图示如下：



显然，碳原子的价电子中只有两个单电子，只能形成两个共价键。但在有机化合物中，碳是四价。这可以利用杂化轨道理论得到满意的解释。

在碳原子中， $2s$ 和 $2p$ 电子属于同一能级，能量相近，因此，成键时 $2s$ 轨道中的一个电子容易被激发而转移到 $2p$ 空轨道中去，致使碳原子具有四个单电子。碳原子以一个 s 轨道和三个 p 轨道重新组合（杂化）形成四个能量完全相同的新成键轨道（杂化轨道），杂化过程可以用下图（方框表示原子轨道，箭头表示电子及其自旋方向）来描述：



这样，由一个 s 轨道和三个 p 轨道所形成的杂化轨道，称为 sp^3 杂化轨道。 sp^3 杂化轨道的形状不同于原有的 s 、 p 轨道的形状，既不是球形，也不是哑铃形，而是类似于梨形（图 1-2）。

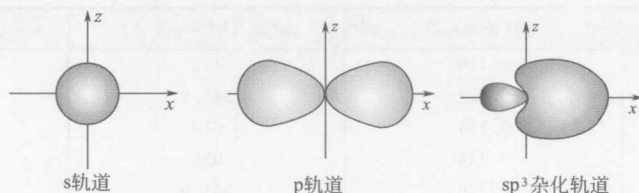


图 1-2 s 、 p 轨道和 sp^3 杂化轨道的形状

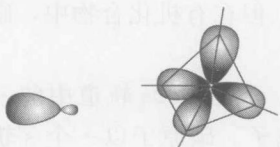
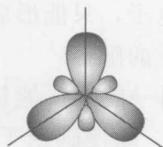
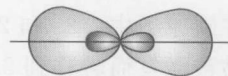
杂化轨道理论认为：杂化是成键的必然结果，杂化和成键是同步进行的，不同的成键情况一定会造成不同的杂化情况；也可以说，每种不同的杂化形式也必然与不同的键型相适应。在有机化合物中，碳原子有 sp^3 、 sp^2 和 sp 杂化形式。同时，杂化也更有利于原子间的成键。共价键的形成，其实质是原子轨道的相互重叠，原子轨道的重叠程度越大，共价键也就越牢固。杂化轨道的电子云分布是一头大一头小，这就增大了它与其他原子轨道重叠成键的能力。

(1) sp^3 杂化 由一个 s 轨道和所有三个 p 轨道共同参与杂化形成四个能量相等的新轨道，称为 sp^3 杂化，该轨道称为 sp^3 杂化轨道。每个 sp^3 杂化轨道含有 $1/4$ 的 s 成分和 $3/4$ 的 p 成分。四个 sp^3 杂化轨道的空间分布是轨道轴指向正四面体的四个顶点，轨道轴间的夹角为 $109^\circ 28'$ ，其几何构型为正四面体（图 1-3）。

sp^3 杂化是碳原子最主要的杂化形式, 如果碳原子以四条单键和其他原子成键时, 碳原子都以 sp^3 杂化形式出现。

(2) sp^2 杂化 由一个 s 轨道组两个 p 轨道杂化形成三个能量相等的新轨道称为 sp^2 杂化, 当碳原子以一条双键和两条单键与其他原子相键合时, 碳原子即采取 sp^2 杂化形式, 此外, 碳的正离子、碳的游离基(自由基)及处于共轭状态下的碳负离子也都属于 sp^2 杂化。三个 sp^2 杂化轨道其对称轴共处于同一平面, 彼此间的夹角为 120° , 剩余的未参与杂化的 p 轨道垂直于杂化轨道的平面(图 1-4)。

(3) sp 杂化 由一个 s 轨道和一个 p 轨道杂化形成两个能量相等的新轨道称为 sp 杂化, 当碳原子以一条单键和一条三键($C\equiv C$)与其他原子键合或以两条双键($C=C=C$)与其他两个原子键合时, 碳原子的杂化形式为 sp 杂化。两个 sp 杂化轨道其对称轴夹角为 180° , 剩下的两个 p 轨道垂直于此对称轴(图 1-5)。

图 1-3 sp^3 杂化轨道图 1-4 sp^2 杂化轨道图 1-5 sp 杂化轨道

1.3.4 共价键的基本属性

(1) 键长 形成共价键的两个原子的核间距离叫键长, 不同的共价键具有不同的键长。在不同的分子中相同的共价键会受到分子中其他部分的影响而稍有差异。一些常见共价键的键长如表 1-1 所示。

表 1-1 常见共价键的键长、键能和偶极矩

共价键	键长/nm	键能/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	偶极矩/($10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$)
C—H	0.109	415	1.3
C—C	0.154	345.6	0
C=C	0.134	610	0
C≡C	0.120	835	0
C—N	0.146	304.6	0.73
C=N	0.127	748.9	3.0
C≡N	0.115	880.2	11.7
C—O	0.144	357.7	2.47
C=O	0.122	736(醛) 748(酮)	7.7
C—S	0.181	272	3.0
C=S	0.163	575	8.7
C—F	0.142	485.3	4.70
C—Cl	0.177	338.6	4.87
C—Br	0.193	284.5	4.60
C—I	0.212	217.6	3.97
N—H	0.104	390.8	4.36
O—H	0.096	462.8	5.03
S—H	0.135	347.3	2.27