

高等学校试用教材

徐寿昌 主编

有机化学

高等教育出版社

0020139

高等学校试用教材

有机化学

徐寿昌 主编

高等教育出版社

本书系根据 1980 年审订的高等工业学校有机化学教学大纲(草案)编写而成。全书共分二十章,按脂肪族和芳香族混合体系编写。选材以基础知识和基本原理为主,理论部分分散在各有关章节阐述。各章均附有习题,书末附有习题参考答案。

本书供高等工业学校化工类专业用作教材,也可供其他有关专业师生参考。

高等学校试用教材

有机化学

徐寿昌 主编

*

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
兰州八一印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 33.75 字数 770 000

1982年3月第1版 1988年2月第7次印刷

印数 110 771—127 790

ISBN 7-04-001355-X/O·505

定价 4.75 元

前 言

本书系根据1980年审订的高等工业学校有机化学教学大纲(130学时)编写而成。按大纲规定,讲课时数为75学时。为了使学生在较少学时数情况下学好大纲所规定的内容,本书选材以基础知识和基本原理为主,并力求做到少而精和简明扼要。为了适应工科各专业的不同要求和便于因材施教,尚有少量超出大纲要求的内容,以小体字排印,各校教师可以根据具体情况,加以删选。另外,第十八、十九、二十这三章,都属选用部分,讲授时数都不在75学时之内,各校教师可根据各专业的具体要求,斟酌取舍。

本书承天津大学有机化学教研室初审(恽魁宏教授主审),及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。在编写及审查过程中得到天津大学、大连工学院、浙江大学、北京化工学院、华南工学院、成都科技大学、华东石油学院、山东化工学院及山东纺织工学院等兄弟学校老师的帮助和指正,特此致谢。

参加本书编写工作的为徐寿昌(主编)、汪巩、李国镇、梁世懿、肖毓祥、甘礼骅、杨悟子、张自求、蒯乃功等同志。此外,在编写过程中,还得到华东化工学院有机化学教研组许多老师的密切协作和配合。由于编写仓卒,且限于水平,错误与不妥之处,在所难免,敬希各校教师在使用过程中,予以指正。

编 者

1981年11月

目 录

第一章 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.....1
 - 1.2.1 有机化合物结构上的主要特点——同分异构现象.....1
 - 1.2.2 有机化合物性质上的特点.....2
- 1.3 有机化合物中的共价键.....3
- 1.4 有机化合物中共价键的性质.....5
- 1.5 共价键的断裂——均裂与异裂.....7
- 1.6 有机化学中的酸碱概念.....7
- 1.7 有机化合物的分类.....8
- 1.8 有机化学的内容和学习有机化学的目的.....10

第二章 烷烃.....11

- 2.1 烷烃的通式、同系列和构造异构.....11
 - 2.2 烷烃的命名.....15
 - 2.3 烷烃的结构.....17
 - 2.3.1 甲烷的结构和 sp^3 杂化轨道.....17
 - 2.3.2 其他烷烃的结构.....18
 - 2.4 烷烃的构象.....19
 - 2.4.1 乙烷的构象.....19
 - 2.4.2 丁烷的构象.....21
 - 2.5 烷烃的物理性质.....22
 - 2.6 烷烃的化学性质.....24
 - 2.6.1 氧化反应.....25
 - 2.6.2 异构化反应.....25
 - 2.6.3 裂化反应.....25
 - 2.6.4 取代反应.....26
 - 2.7 甲烷氯代反应历程.....28
 - 2.8 甲烷氯代反应过程中的能量变化——反应热、活化能和过渡状态.....29
 - 2.9 一般烷烃的卤代反应历程.....32
 - 2.10 烷烃的天然来源.....33
- 习题.....34

第三章 烯烃.....37

- 3.1 烯烃的构造异构和命名.....37
- 3.2 乙烯的结构.....38
 - 3.2.1 乙烯的结构.....38

- 3.2.2 顺反异构现象.....40
 - 3.3 顺反异构体的命名法.....40
 - 3.4 烯烃的来源和制法.....42
 - 3.4.1 烯烃的工业来源和制法.....42
 - 3.4.2 烯烃的实验室制法.....43
 - 3.5 烯烃的物理性质.....43
 - 3.6 烯烃的化学性质.....44
 - 3.6.1 烯烃的催化加氢.....45
 - 3.6.2 烯烃的亲电加成反应.....45
 - 3.6.3 烯烃的自由基加成.....51
 - 3.6.4 烯烃的硼氢化反应.....52
 - 3.6.5 烯烃的氧化.....54
 - 3.6.6 烯烃的臭氧化反应.....54
 - 3.6.7 烯烃的聚合反应.....55
 - 3.6.8 烯烃 α 氢原子上的反应.....56
 - 3.7 重要的烯烃——乙烯、丙烯和丁烯.....56
- 习题.....57

第四章 炔烃 二烯烃 红外光谱.....59

- (一) 炔烃.....59
 - 4.1 炔烃的异构和命名.....59
 - 4.2 炔烃的结构.....59
 - 4.3 炔烃的物理性质.....61
 - 4.4 炔烃的化学性质.....61
 - 4.4.1 叁键碳上氢原子的活泼性(酸性).....61
 - 4.4.2 炔烃的加成反应.....63
 - 4.4.3 炔烃的氧化.....66
 - 4.4.4 炔烃的聚合反应.....66
 - 4.5 重要的炔烃——乙炔.....66
- (二) 二烯烃.....68
 - 4.6 共轭二烯烃的结构和共轭效应.....69
 - 4.7 超共轭效应.....72
 - 4.8 共轭二烯烃的性质.....73
 - 4.8.1 共轭二烯烃的 1,2-加成和 1,4-加成.....73
 - 4.8.2 双烯合成——狄尔斯-阿德尔反应.....76
 - 4.8.3 共轭二烯烃的聚合反应.....76
 - 4.9 天然橡胶和合成橡胶.....78
 - 4.9.1 天然橡胶.....78
 - 4.9.2 合成橡胶.....78

(三) 红外光谱	79
4.10 电磁波谱的概念	80
4.11 红外光谱	81
4.11.1 分子振动、分子结构与红外光谱	82
4.11.2 脂肪族烃的红外光谱	83
习题	87
第五章 脂环烃	89
5.1 脂环烃的定义和命名	89
5.2 脂环烃的性质	91
5.2.1 环烷烃的反应	92
5.2.2 环烯烃和环二烯烃的反应	93
5.3 环烷烃的环张力和稳定性	93
5.4 环烷烃的结构	95
5.4.1 环丙烷的结构	95
5.4.2 环丁烷的结构	95
5.4.3 环戊烷的结构	96
5.4.4 环己烷的结构	96
5.4.5 十氢化萘的结构	99
5.5 萜类和甾族化合物	99
5.5.1 萜类	99
5.5.2 甾族化合物	101
习题	102
第六章 单环芳烃	105
6.1 苯的结构	105
6.1.1 凯库勒结构式	105
6.1.2 苯分子结构的近代概念	107
6.2 单环芳烃的构造异构和命名	112
6.3 单环芳烃的来源和制法	113
6.3.1 煤的干馏	113
6.3.2 石油的芳构化	114
6.4 单环芳烃的物理性质	114
6.5 单环芳烃的化学性质	117
6.5.1 取代反应	117
6.5.2 加成反应	123
6.5.3 芳烃侧链反应	124
6.6 苯环上亲电取代反应的定位规律	125
6.6.1 定位规律	125
6.6.2 定位规律的解释	127
6.6.3 苯的二元取代产物的定位规律	131
习题	132
第七章 多环芳烃和非苯芳烃	132
7.1 联苯及其衍生物	135
7.2 稠环芳烃	137

7.2.1 萘及其衍生物	137
7.2.2 蒽和菲	142
7.2.3 其他稠环芳烃	144
7.3 非苯芳烃	145
习题	149
第八章 卤代烃	151
8.1 卤代烷	151
8.1.1 卤烷的命名	151
8.1.2 卤烷的制法	152
8.1.3 卤烷的物理性质	153
8.1.4 卤烷的化学性质	154
8.2 卤代烯烃	167
8.2.1 卤代烯烃的分类和命名	167
8.2.2 双键位置对卤原子活泼性的影响	167
8.3 卤代芳烃	171
8.3.1 氯苯	172
8.3.2 苯氯甲烷	173
8.4 多卤代烃	174
8.4.1 三氯甲烷	175
8.4.2 四氯化碳	175
8.4.3 多氟代烃	176
习题	177
第九章 醇和醚	182
(一) 醇	182
9.1 醇的结构、分类、异构和命名	182
9.1.1 醇的结构	182
9.1.2 醇的分类	183
9.1.3 醇的异构和命名	183
9.2 醇的制法	185
9.2.1 烯烃水合	185
9.2.2 从卤烃水解	186
9.2.3 从醛、酮、羧酸酯还原	186
9.2.4 从格利雅试剂制备	188
9.3 醇的物理性质	188
9.4 醇的化学性质	191
9.4.1 与活泼金属的反应	191
9.4.2 卤烃的生成	192
9.4.3 与无机酸的反应	194
9.4.4 脱水反应	194
9.4.5 氧化和脱氢	196
9.5 重要的醇	197
9.5.1 甲醇	197
9.5.2 乙醇	197
9.5.3 乙二醇	198
9.5.4 丙三醇	199

9.5.5 苯甲醇	200
9.6 硫醇	200
9.6.1 制法	201
9.6.2 性质	201
(二) 醚	202
9.7 醚的构造、分类和命名	202
9.8 醚的制法	203
9.8.1 从醇去水	203
9.8.2 从卤烷与醇金属作用(威廉森合成法)	204
9.9 醚的性质	204
9.9.1 醚的物理性质	204
9.9.2 醚的化学性质	205
9.10 乙醚	207
9.11 环醚	207
9.11.1 环氧乙烷	207
9.11.2 1,4-二氧六环	208
9.12 冠醚	209
9.13 硫醚	210
9.13.1 结构和命名	210
9.13.2 制法	210
9.13.3 性质	210
习题	211
第十章 酚和醌	214
(一) 酚	214
10.1 酚的构造、分类和命名	214
10.2 酚的制法	215
10.2.1 从异丙苯制备	215
10.2.2 从芳卤衍生物制备	216
10.2.3 从芳磺酸制备	217
10.3 酚的物理性质	218
10.4 酚的化学性质	220
10.4.1 酚羟基的反应	220
10.4.2 芳环上的亲电取代反应	223
10.4.3 与三氯化铁的显色反应	227
10.5 重要的酚	227
10.5.1 苯酚	227
10.5.2 甲苯酚	228
10.5.3 对苯二酚	228
10.5.4 萘酚	228
10.6 环氧树脂	229
10.7 离子交换树脂	230
(二) 醌	232
10.8 苯醌	232

10.8.1 制法	232
10.8.2 性质	233
10.9 萘醌和蒽醌	234
10.9.1 萘醌	234
10.9.2 蒽醌	235
习题	236
第十一章 醛和酮 核磁共振谱	239
11.1 醛、酮的结构和命名	239
11.2 醛、酮的制法	240
11.2.1 醇的氧化和脱氢	240
11.2.2 炔烃水合	242
11.2.3 同碳二卤化物水解	242
11.2.4 傅列德尔-克拉夫茨酰基化反应	242
11.2.5 芳烃的氧化	243
11.2.6 羧基合成	244
11.3 醛、酮的物理性质	244
11.4 醛、酮的化学性质	246
11.4.1 醛、酮的加成反应	246
11.4.2 醛、酮 α 氢原子的活泼性	251
11.4.3 氧化和还原	255
11.5 重要的醛和酮	258
11.5.1 甲醛	258
11.5.2 乙醛	259
11.5.3 丙酮	259
11.5.4 乙烯酮	260
11.6 核磁共振谱	260
习题	264
第十二章 羧酸及其衍生物	267
(一) 羧酸	267
12.1 羧酸的结构、分类和命名	267
12.1.1 羧酸的结构	267
12.1.2 羧酸的分类和命名	267
12.2 羧酸的制法	270
12.2.1 从烃氧化	270
12.2.2 从腈水解	271
12.2.3 从格利雅试剂制备	271
12.2.4 从伯醇或醛制备	272
12.2.5 从烯烃与一氧化碳及水作用制备	272
12.3 羧酸的物理性质	272
12.4 羧酸的化学性质	275
12.4.1 酸性	275
12.4.2 羧酸衍生物的生成	277
12.4.3 羧基中 $>C=O$ 基还原为醇的反应	277
12.4.4 脱羧反应	277

12.4.5	α 氢原子的氯代反应、诱导效应	278
12.5	重要的羧酸	280
12.5.1	甲酸	280
12.5.2	乙酸	281
12.5.3	丙烯酸	282
12.5.4	乙二酸	282
12.5.5	己二酸	283
12.5.6	苯甲酸	283
12.5.7	邻苯二甲酸	284
12.5.8	对苯二甲酸	285
(二)	羧酸衍生物	286
12.6	羧酸衍生物的结构和命名	286
12.7	羧酸衍生物的物理性质	287
12.8	羧酸衍生物的制法	290
12.8.1	酰氯的制法	290
12.8.2	羧酸酐的制法	291
12.8.3	羧酸酯的制法	291
12.8.4	酰胺的制法	292
12.9	羧酸衍生物的反应	293
12.9.1	羧酸衍生物的亲核取代(加成-消除)反应	293
12.9.2	羧酸衍生物的水解	294
12.9.3	羧酸衍生物的醇解	296
12.9.4	羧酸衍生物的氢解	296
12.9.5	羧酸衍生物与格利雅试剂的反应	296
12.9.6	羧酸衍生物的还原	297
12.9.7	过氧化物的生成	298
12.9.8	酰胺的去水和降级反应	299
12.10	重要的羧酸衍生物	299
12.10.1	顺丁烯二酸酐	299
12.10.2	α -甲基丙烯酸甲酯及其聚合物	300
12.10.3	乙酸乙烯酯及其聚合物	300
12.10.4	丙二酸二乙酯及其在合成上的应用	301
12.10.5	蜡和油脂	302
12.10.6	ϵ -己内酰胺及其聚合物	304
12.11	碳酸衍生物	304
12.11.1	碳酸酐(俗称光气)	305
12.11.2	碳酸酰胺(俗称尿素或脲)	305
12.11.3	硫脲	307
12.11.4	胍	308
	习题	308

第十三章 羟基酸和羧基酸 312

(一)	羟基酸	312
13.1	羟基酸的分类和命名	312
13.2	羟基酸的制法	316

13.3	羟基酸的物理性质	314
13.4	羟基酸的化学性质	314
13.5	重要的羟基酸	316
13.5.1	乳酸	316
13.5.2	酒石酸	316
13.5.3	水杨酸	317
(二)	羧基酸	317
13.6	羧基酸的分类和命名	317
13.7	乙酰乙酸乙酯的制法	318
13.8	乙酰乙酸乙酯的互变异构	318
13.9	乙酰乙酸乙酯的酮式分解和酸式分解	319
13.10	乙酰乙酸乙酯亚甲基活泼氢的反应	320
13.11	乙酰乙酸乙酯在合成上的应用	320
	习题	321

第十四章 立体化学 322

14.1	手性和对映体	322
14.2	旋光性和比旋光度	324
14.2.1	旋光性	324
14.2.2	比旋光度	325
14.3	含有一个手性碳原子的化合物的对映异构物	326
14.4	构型的表示法, 构型的确定和构型的标记	327
14.4.1	构型的表示法	327
14.4.2	构型的确定	328
14.4.3	构型的标记	329
14.5	含有多个手性碳原子化合物的立体异构	332
14.6	外消旋体的拆分	335
14.7	手性合成(不对称合成)	336
14.8	环状化合物的立体异构	337
14.9	不含手性碳原子化合物的对映异构	338
14.10	含有其他手性原子化合物的对映异构	339
	习题	340

第十五章 硝基化合物和胺 342

(一)	硝基化合物	342
15.1	硝基化合物的分类、结构和命名	342
15.2	硝基化合物的制法	343
15.3	硝基化合物的物理性质	345
15.4	硝基化合物的化学性质	346
15.4.1	与碱作用	346
15.4.2	还原	347

15.4.3 苯环上的取代反应	348
15.4.4 硝基对邻、对位上取代基的影响	349
(二) 胺	350
15.5 胺的分类、命名和结构	350
15.6 胺的制法	352
15.6.1 从硝基化合物还原	352
15.6.2 从氨的烷基化	353
15.6.3 从腈还原	354
15.6.4 从霍夫曼酰胺降级反应	354
15.6.5 从加布里尔合成法	354
15.7 胺的物理性质	355
15.8 胺的化学性质	357
15.8.1 碱性	357
15.8.2 烷基化	358
15.8.3 酰基化	359
15.8.4 磺酰化	360
15.8.5 与亚硝酸的反应	361
15.8.6 氧化	361
15.8.7 芳环上的取代反应	361
15.8.8 伯胺的异腈反应	363
15.9 季铵盐和季铵碱	363
(三) 脒和异脒	364
15.10 脒	364
15.10.1 制法	364
15.10.2 性质	365
15.11 丙烯脒	365
15.12 异脒	366
15.12.1 制法	366
15.12.2 性质	366
15.13 异氰酸酯	366
习题	368
第十六章 重氮化合物和偶氮化合物	371
16.1 重氮化反应	371
16.2 重氮盐的性质及其在合成上的应用	372
16.2.1 放出氮的反应	372
16.2.2 保留氮的反应	374
16.3 偶氮化合物和偶氮染料	376
16.4 重氮甲烷和碳烯	377
16.4.1 重氮甲烷	377
16.4.2 碳烯	378
16.5 叠氮化合物和氮烯	381
16.5.1 叠氮化合物	381
16.5.2 氮烯	381

习题	382
第十七章 杂环化合物	385
17.1 杂环化合物的分类和命名	385
17.2 杂环化合物的结构与芳香性	388
17.3 五节杂环化合物	390
17.3.1 咪唑	390
17.3.2 糠醛	391
17.3.3 噻吩	392
17.3.4 吡咯	393
17.3.5 吲哚	395
17.3.6 靛蓝	396
17.4 六节杂环化合物	396
17.4.1 吡啶	396
17.4.2 喹啉和异喹啉	399
17.5 嘧啶、嘌呤及其衍生物	400
习题	401
第十八章 碳水化合物	403
18.1 概论	403
18.2 单糖的结构	403
18.2.1 单糖的开链结构式	404
18.2.2 单糖的构型	405
18.2.3 单糖的环状结构、变旋光现象和糖甙	406
18.2.4 吡喃糖的构象	410
18.3 单糖的反应	411
18.3.1 氧化反应	411
18.3.2 还原反应	412
18.3.3 与苯肼反应	413
18.3.4 生成醚和酯	414
18.3.5 碳链的增长和减短	415
18.4 二糖	416
18.4.1 蔗糖	416
18.4.2 麦芽糖	417
18.4.3 纤维二糖	417
18.5 多糖	418
18.5.1 淀粉	418
18.5.2 纤维素	419
18.5.3 肝糖	421
习题	421
第十九章 氨基酸 蛋白质 核酸	422
19.1 氨基酸	422
19.1.1 氨基酸的结构、分类和命名	422
19.1.2 氨基酸的性质	422
19.1.3 氨基酸的制备	425

第一章 绪 论

1.1 有机化合物和有机化学

有机化学是化学的一个部门,它是研究有机化合物的化学。历史上,许多化学家曾对“有机化学”和“有机化合物”的涵义有过不正确的理解。十九世纪初化学家还普遍认为:在实验室内只能制造出来源于非生物界的无机物质,而有机物质只能在有生命的生物体中制造出来;生物具有生命力,因此生命力的存在是制造有机物质的必要条件。但以后,许多化学家在实验室里用简单无机物质为原料成功地合成了许多有机物质。实践是检验真理的唯一标准。在大量的科学事实面前,化学家摒弃了这种生命力学说的唯心观点,加强了有机物的人工合成实践,促进了这门科学的发展。二十世纪初逐步建立起来的以煤焦油为原料,生产合成染料、药物和炸药为主的有机化学工业,就是在十九世纪下半叶有机合成研究工作的基础上发展起来的。二十世纪四十年代开始的基本有机合成的研究又迅速地发展了以石油为主要原料的有机化学工业,这些有机化学工业,特别是以生产合成纤维、合成橡胶、合成树脂和塑料为主的有机合成材料工业,促进了现代工业和科学技术的迅速发展。

今天,我们已清楚地知道,有机化合物的主要特征是它们都含有碳,即都是碳的化合物。从历史上遗留下来的“有机化学”和“有机化合物”这些名词,现在虽仍采用着,可是它的涵义已发生了变化。有机化合物就是碳化合物。有机化学就是碳化合物的化学。

绝大多数的有机化合物也都含有氢。从结构上看,所有的有机化合物都可以看作是碳氢化合物以及从碳氢化合物衍生而得的化合物,因此,有机化学也就是碳氢化合物及其衍生物的化学。这个提法,体现了所有有机化合物在结构上的相互联系,因此成为有机化学的又一定义。

1.2 有机化合物的特点

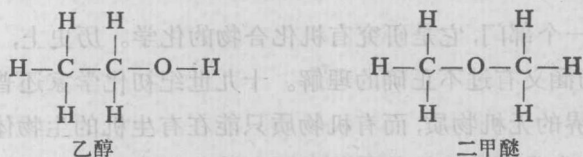
有机化学与无机化学是化学的两个部分,它们都服从着化学的共同规律。但有机化合物也有着与一般无机化合物不同的特点。组成有机化合物的元素并不多,绝大多数有机化合物都只是由C、H、O、N、X^①、S、P等少数元素组成,而且一个有机化合物分子中一般只含其中少数元素。但是有机化合物的数量却非常庞大,已知由合成或分离方法获得,并已确定其结构性质的有机化合物估计在两百万种以上,远远超过无机化合物的总和(所有非碳元素的化合物估计只有几十万种)。此外,有机化合物在结构和性能方面又有与一般无机化合物不同的特点,因此完全有必要把有机化学作为单独一门学科来研究。

1.2.1 有机化合物结构上的主要特点——同分异构现象

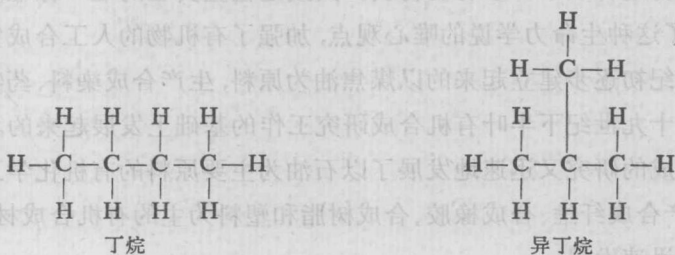
有机化合物的数量如此之多首先是因为碳原子相互结合的能力很强。碳原子可以互相结合

① X=F, Cl, Br, I。

成碳链或碳环。一个有机化合物的分子中碳原子的数量少则仅一、二个，多则可达几千、几万甚至几十万个(有机高分子化合物)。此外，即使是碳原子数目相同的分子，由于碳原子间的连接方式有多种多样，因而又可以组成结构不同的许多化合物。分子式相同而结构相异因而是不同化合物的现象叫做同分异构现象。同分异构现象在有机化合物中普遍存在。例如分子式 C_2H_6O 就可代表乙醇和二甲醚两种不同结构因而性质也不同的化合物，它们互为同分异构体。



又如 C_4H_{10} 代表丁烷和异丁烷两种不同结构的同分异构体。



显然，一个碳化合物含有的碳原子数和原子种类愈多，分子中原子间的可能排列方式也愈多，它的同分异构体也愈多。例如分子式为 $C_{10}H_{22}$ 的同分异构体数可达 75 个。从这些例子可以看出同分异构现象的存在是有机化合物所以众多的主要原因。而同分异构现象在无机化学中是并不普遍多见的。

1.2.2 有机化合物性质上的特点

一般有机化合物有如下的特点：

(1) 容易燃烧。除少数有机化合物不能燃烧外，一般有机化合物都可以燃烧，例如汽油、油脂、木材等都是容易燃烧的有机物。大多数无机物都不能着火。

(2) 对热不稳定。和无机物相比较一般有机物的热稳定性都较差，受热后易分解。许多有机物在摄氏二、三百度时即逐渐分解。无机物则一般都能耐高温。

(3) 熔点低。许多有机物在常温下是气体、液体。常温下为固体的有机物，它们的熔点一般也很低， 300°C 以上的就很少，一般不超过 400°C 。而固体无机物的熔点一般都在千度左右，这是因为无机物的晶体是由较强的离子间静电引力所维持，晶格能较大，而有机物晶体是由较弱的分子间引力所维持，所以熔点就较低。

(4) 难溶于水。一般有机化合物是极性较弱或是完全没有极性的化合物。水是极性强、介电常数很大的液体。极性强的离子型无机化合物易溶于水，一般有机化合物极性弱，因此难溶或不溶于水。但一些极性较强的有机化合物，如低级醇、羧酸、磺酸等也易溶于水。不溶于水的有机物往往可溶于某些有机溶剂，如苯、乙醚、丙酮、石油醚等。

(5) 反应速度比较慢。无机物的离子反应，反应迅速，瞬息间即可完成。有机物的反应，多数

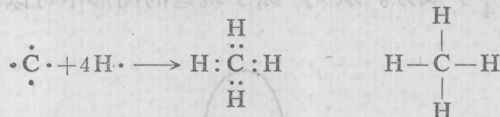
是分子间的反应, 往往需要一定的能量(活化能), 因此许多有机反应的速度比较慢, 需要几小时、几十小时甚至更长的时间。为了加速反应, 往往需要加热, 加催化剂或光照等手段。但有些有机化合物如三硝基甲苯(TNT), 苦味酸等也可以以爆炸速度进行反应。

(6) 反应复杂、产物不一。有机化合物的反应比较复杂。在同样反应条件下一个化合物也往往可以同时进行若干不同的反应, 得到许多不同产物。一般把这个化合物主要进行的一个反应叫做主反应, 其他的叫做副反应。选择最有利的反应条件以减少副反应来提高主要产品的数量(得率)也是化学家的任务之一。

1.3 有机化合物中的共价键

有机化合物的性质, 取决于有机化合物的结构。要说明碳化合物的结构, 必须首先讨论碳化合物中普遍存在的共价键。

碳原子处在周期表中第 IVA 族的首位, 它的原子核对外层四个价电子有一定的控制能力。当碳原子和其他元素形成化合物时, 它总是和其他元素各提供一个电子而形成两个原子共有的电子对, 即形成把两个原子结合在一起的化学键, 叫做共价键。例如碳原子可以和四个氢原子形成四个共价键而生成甲烷。



这种由一对共用电子形成的共价键, 也常用一根短划来表示。共价键的数量代表了这个原子在这个分子中的化合价。

按照量子化学中价键理论的观点, 共价键是两个原子的未成对而又自旋相反的电子偶合配对的结果。共价键的形成使体系的能量降低, 形成稳定的结合。一个未成对电子既经配对成键, 就不能再与其他未成对电子偶合, 所以共价键有饱和性。原子的未成对电子数, 一般就是它的化合价数或价键数。两个电子的配合成对也就是两个电子原子轨道的重叠。重叠部分越大, 形成的共价键就越牢固。

某些电子的原子轨道, 例如 p 原子轨道, 具有方向性。为了要使原子轨道重叠最大, 只有在原子轨道的一定方向, 即在电子云密度最大的方向才能得到最大的重叠而成键, 所以共价键也有方向性。例如, $1s$ 原子轨道和 $2p_x$ 原子轨道的结合, 只有在 x 轴方向处, 即 $2p_x$ 原子轨道中电子云密度最大的方向处, 与 s 原子轨道重叠最大, 才可以结合成稳定的共价键

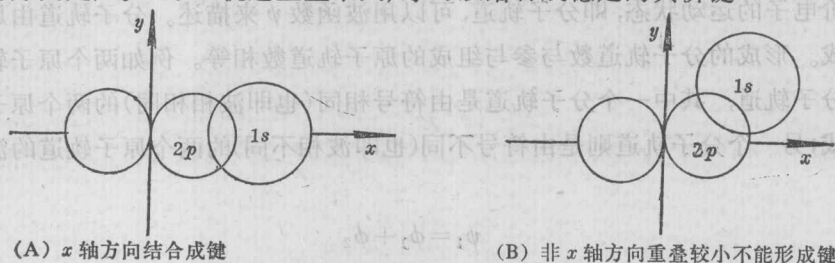


图 1-1 共价键的方向性

为了得到最稳定体系的分子,按照杂化理论,能量相近的原子轨道在成键时可进行杂化,而组成能量相等的杂化轨道。这种杂化轨道的成键能力更强,因此可以使体系的能量更低更稳定。这种“杂化”可以用甲烷分子的形成为例来加以说明。碳原子的外层电子原来有一对已成对的 $2s$ 电子 and 两个未成对的 $2p$ 电子。

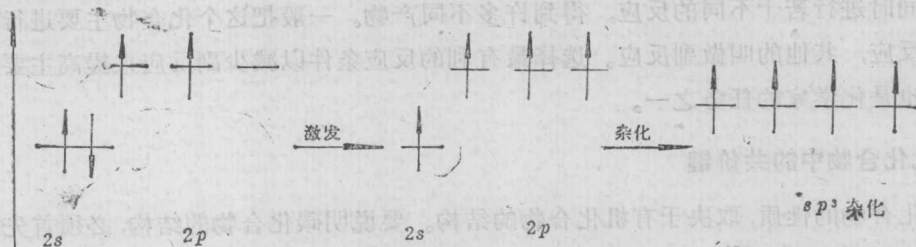


图 1-2 碳原子 $2s$ 电子的激发和 sp^3 杂化

按照此电子排布,碳应是两价的。但实际上甲烷(CH_4)分子中碳原子与四个氢原子结合,碳是四价的。这是因为有一个 $2s$ 轨道上的电子经激发跃迁到 $2p$ 轨道上,然后一个 $2s$ 轨道与三个 $2p$ 轨道($2p_x, 2p_y, 2p_z$)通过杂化而形成四个 sp^3 杂化轨道。这四个 sp^3 杂化轨道的能量是相等的,每一轨道相等于 $\frac{1}{4}s$ 成分和 $\frac{3}{4}p$ 成分。从 sp^3 原子轨道的图形中可以看出大部分电子云偏向在一个方向,如图 1-3 所示:

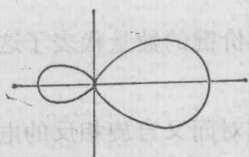


图 1-3 sp^3 杂化轨道的图形

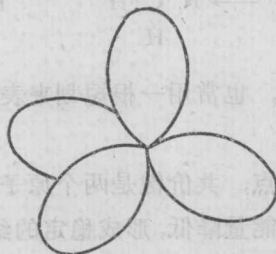


图 1-4 碳原子的四个 sp^3 杂化轨道

碳原子的四个 sp^3 杂化轨道在空间的排列方式是:以碳原子核为中心,四个杂化轨道则对称分布在其周围,即它们的对称轴分别指向正四面体的四个顶点。因此,这四个杂化轨道都有一定的方向性。杂化轨道之间都保持 109.5° 的角度,因此甲烷碳原子的四个 sp^3 杂化轨道在空间的排布如图 1-4 所示。所以 sp^3 杂化碳原子具有正四面体模型。

按照量子化学中分子轨道理论,当原子组成分子时,形成共价键的电子即运动于整个分子区域。分子中价电子的运动状态,即分子轨道,可以用波函数 ψ 来描述。分子轨道由原子轨道通过线性组合形成。形成的分子轨道数与参与组成的原子轨道数相等。例如两个原子轨道可以线性组合成两个分子轨道,其中一个分子轨道是由符号相同(也即波相相同)的两个原子轨道的波函数相加而形成;另一个分子轨道则是由符号不同(也即波相不同)的两个原子轨道的波函数相减而形成。

$$\psi_1 = \phi_1 + \phi_2$$

$$\psi_2 = \phi_1 - \phi_2$$

前式表示在分子轨道 ψ_1 中两个原子核之间的波函数增大, 电子云密度也增大, 这种分子轨道的能量较原来两个原子轨道的能量低, 所以叫做成键轨道。后式表示在分子轨道 ψ_2 中两个原子核之间波函数减少, 电子云密度也减少, 这种分子轨道的能量比原来两个原子轨道的能量反而增加, 所以叫做反键轨道。

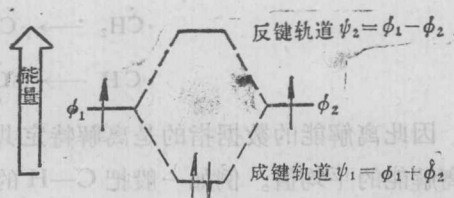


图 1-5 两个氢原子轨道组成两个氢分子轨道

每一个分子轨道只能容纳两个自旋相反的电子。电子总是首先进入能量低的分子轨道, 当此轨道已占满后, 电子再进入能量较高的轨道。当两个氢原子形成氢分子时, 两个电子均进入成键轨道, 体系能量降低, 即形成了共价键。

1.4 有机化合物中共价键的性质

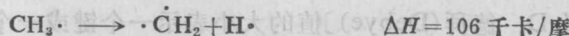
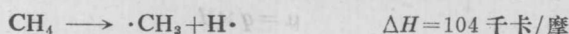
(1) 键长 共价键的形成, 使两个原子有了稳定的结合。形成共价键的两个原子的原子核之间, 保持一定的距离, 这个距离称为键长(键距)。不同的共价键具有不同的键长。下面是一些共价键键长的数据, 但应注意即使是同一类型的共价键, 在不同化合物的分子中它的键长也可能稍有不同。因为由共价键所连接的两个原子在分子中不是孤立的, 它们受到整个分子的相互影响。

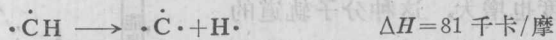
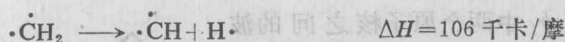
表 1-1 常见共价键的键长

键 型	键长(Å)	键 型	键长(Å)
C—C	1.54	C—F	1.42
C—H	1.10	C—Cl	1.78
C—N	1.47	C—Br	1.91
C—O	1.43	C—I	2.13
N—H	1.03	O—H	0.97

(2) 键角 共价键有方向性, 因此任何一个两价以上的原子, 它与其它原子所形成的两个共价键之间都有一个夹角, 这个夹角的角度就叫做键角。例如甲烷分子中四个 C—H 共价键之间的键角都是 109.5° 。

(3) 键能 共价键形成时, 有能量释出而使体系的能量降低。反之共价键断裂时则必须从外界吸收能量。气态时原子 A 和原子 B 结合成 A—B 分子(气态)时所放出的能量, 也就是 A—B 分子(气态)离解为 A 和 B 两个原子(气态)时所需要吸收的能量, 这个能量就叫做键能。一个共价键离解所需的能量也叫做离解能。但应注意, 对多原子分子来说, 即使是一个分子中同一类型的共价键, 这些键的离解能也是不同的。例如甲烷分子中, 离解第一个 C—H 键的离解能(CH₃—H)为 104 千卡/摩, 而第二、三、四个 C—H 键的离解能依次为 106, 106 和 81 千卡/摩。



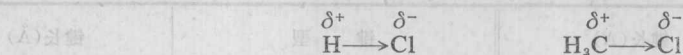


因此离解能的数据指的是离解特定共价键的键能，而键能则泛指多原子分子中几个同类型键离解能的平均值。例如一般把 C—H 的键能定为 $(104+106+106+81)/4=99$ 千卡/摩。共价键的结合强度一般可以由键能数据表示，下表是一些常见共价键键能的数据：

表 1-2 常见共价键的键能

键 型	键能(千卡/摩)	键 型	键能(千卡/摩)
C—C	83	C—F	116
C—H	99	C—Cl	81
C—N	73	C—Br	68
C—O	86	C—I	52
H—O	111	H—N	93

(4) 键的极性和元素的电负性——分子的偶极矩 对于两个相同原子形成的共价键来说(例如 H—H, Cl—Cl)可以认为成键电子云是对称分布于两个原子之间的，这样的共价键没有极性。但当两个不同的原子结合成共价键时，由于这两个原子对于价电子的引力不完全一样，这就使分子的一端带电荷多些，而另一端带电荷少些。我们就认为一个原子带一部分负电，而另一原子则带一部分正电。这种由于电子云的不完全对称而呈现极性的共价键叫做极性共价键。可以用箭头来表示这种极性键，也可以用 δ^- 或 δ^+ 来表示构成极性共价键的原子的带电情况。例如：



一个元素吸引电子的能力，叫做这个元素的电负性。表 1-3 列出一些元素的电负性，电负性数值大的原子具有强的吸引电子的能力。极性共价键就是构成共价键的两个原子具有不同电负性的结果(一般相差在 0.6~1.7 之间)。电负性相差越大，共价键极性也越大。

表 1-3 某些元素的电负性

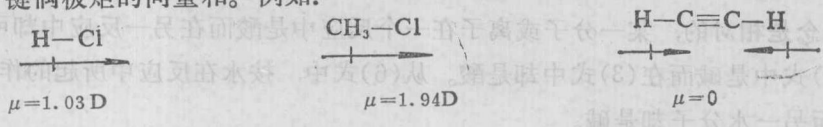
H	C	N	O	F
2.2	2.5	3.0	3.5	4.0
	Si	P	S	Cl
	1.9	2.2	2.5	3.0
				Br
				2.9
				I
				2.6

如前所述，极性共价键的电荷分布是不均匀的，正电中心与负电中心不相重合，这就构成了一个偶极。正电中心或负电中心的电荷值 q 与两个电荷中心之间的距离 d 的乘积叫做偶极矩 μ 。

$$\mu = q \times d$$

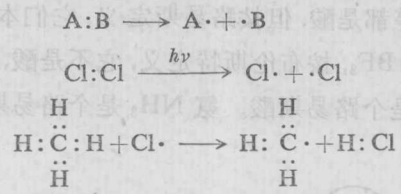
偶极矩 μ [单位为 D, 德拜(Debye)] 值的大小表示一个键或一个分子的极性。偶极矩有方

向性,一般用符号 \rightarrow 来表示。箭头表示从正电荷到负电荷的方向。在两原子组成的分子中,键的极性就是分子的极性,键的偶极矩就是分子的偶极矩。在多原子组成的分子中,分子的偶极矩是分子中各个键偶极矩的向量和。例如:



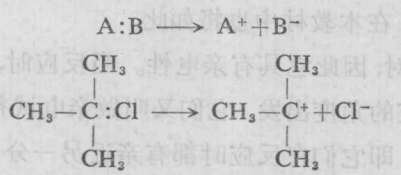
1.5 共价键的断裂——均裂与异裂

有机化合物发生化学反应时,总是伴随着一部分共价键的断裂和新的共价键的生成。共价键的断裂可以有两种方式。一种是均匀的裂解,也就是两个原子之间的共用电子对均匀分裂,两个原子各保留一个电子。这样的断裂方式称为键的均裂。均裂结果产生了具有不成对电子的原子或原子团,即自由基(游离基)。例如下式中的氯自由基 $\text{Cl}\cdot$ 和甲基自由基 $\text{CH}_3\cdot$ 。



自由基性质非常活泼,可以继续引起一系列的反应(链反应。参见 2.7)。有自由基参与的反应叫做自由基反应。

共价键断裂的另一种方式是不均匀裂解,也就是在键断裂时,两原子间的共用电子对完全转移到其中的一个原子上。共价键的这种断裂方式叫做键的异裂,键异裂的结果就产生了带正电或带负电的离子。例如:



由共价键异裂产生离子而进行的反应,叫做离子型反应。

1.6 有机化学中的酸碱概念

在有机化学中,酸碱一般是指布伦斯特(J. N. Brønsted)所定义的酸碱,即凡是能给出质子的,叫做酸,凡能与质子结合的叫作碱。例如:

酸 1		碱 2		酸 3		碱 4	
HCl	+	H ₂ O	⇌	H ₃ O ⁺	+	Cl ⁻	(1)
H ₂ SO ₄	+	H ₂ O	⇌	H ₃ O ⁺	+	HSO ₄ ⁻	(2)
HSO ₄ ⁻	+	H ₂ O	⇌	H ₃ O ⁺	+	SO ₄ ²⁻	(3)
CH ₃ COOH	+	H ₂ O	⇌	H ₃ O ⁺	+	CH ₃ COO ⁻	(4)
HCl	+	NH ₃	⇌	NH ₄ ⁺	+	Cl ⁻	(5)
H ₃ O ⁺	+	OH ⁻	⇌	H ₂ O	+	H ₂ O	(6)