

YOUJI HUAHEWU  
XINGZHI YANJIU

# 有机化合物 性质研究

● 主 编 王卫东 杨彩玲 储艳兰  
副主编 孟凡坤 吴伟娜 戴 俊 杨小红 高俊芳



中国水利水电出版社  
www.waterpub.com.cn

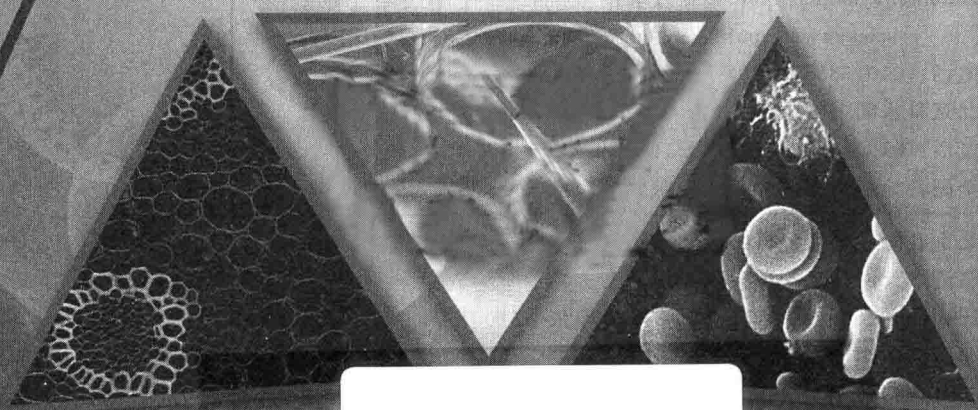
YOUJI HUAHEWU

XINGZHI YANJIU

# 有机化合物

## 性质研究

● 主 编 王卫东 杨彩玲 储艳兰  
副主编 孟凡坤 吴伟娜 戴 俊 杨小红 高俊芳



中国水利水电出版社  
www.waterpub.com.cn

## 内 容 提 要

本书主要按官能团分类讨论了有机化合物的性质和重要反应,主要包括:链烃、芳香烃、卤代烃、醇、酚和醚、醛和酮、羧酸和羧酸衍生物、取代酸、含氮有机物、杂环化合物等有机化合物的性质与反应。另外,还重点介绍了化合物分子的立体异构、常见的生命有机大分子、脂类、萜类和甾体化合物的相关性质和反应。此外,还简要阐述了几种重要的测定有机物结构的光谱技术。最后,简述了元素有机物、药用高分子化合物、足球烯、有机共轭材料、组合化学和相转移催化化学反应等新型有机化合物的发展与运用。本书可供化工、环境、生物等领域研究人员参考和学习。

## 图书在版编目(CIP)数据

有机化合物性质研究 / 王卫东, 杨彩玲, 储艳兰主

编. — 北京: 中国水利水电出版社, 2014. 6

ISBN 978-7-5170-1984-8

I. ①有… II. ①王… ②杨… ③储… III. ①有机化合物—性质—研究 IV. ①O621.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 096106 号

策划编辑:杨庆川 责任编辑:杨元泓 封面设计:崔 蕾

|      |                                                                                                                                   |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 书 名  | 有机化合物性质研究                                                                                                                         |
| 作 者  | 主编 王卫东 杨彩玲 储艳兰                                                                                                                    |
| 出版发行 | 中国水利水电出版社<br>(北京市海淀区玉渊潭南路 1 号 D 座 100038)<br>网址:www. waterpub. com. cn<br>E-mail:mchannel@263. net(万水)<br>sales@waterpub. com. cn |
| 经 售  | 电话:(010)68367658(发行部)、82562819(万水)<br>北京科水图书销售中心(零售)<br>电话:(010)88383994、63202643、68545874<br>全国各地新华书店和相关出版物销售网点                  |
| 排 版  | 北京鑫海胜蓝数码科技有限公司                                                                                                                    |
| 印 刷  | 三河市天润建兴印务有限公司                                                                                                                     |
| 规 格  | 184mm×260mm 16 开本 24.25 印张 620 千字                                                                                                 |
| 版 次  | 2014 年 6 月第 1 版 2014 年 6 月第 1 次印刷                                                                                                 |
| 印 数  | 0001—3000 册                                                                                                                       |
| 定 价  | 82.00 元                                                                                                                           |

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究

# 前 言

有机化学是化学的一个重要组成,它是研究有机化合物的组成、结构、性质、制备和应用以及相关理论和方法学的科学。有机化合物与人类的日常生活密切相关,是化工、环境、轻工、生物、制药等学科的重要基础。有机化学工业作为支柱产业,在国民经济的发展中发挥着重要作用。因此,对有机化合物的分析和研究具有非常重要的意义。

本书对各种有机化合物的研究主要集中于性质和反应两个方面。采用官能团编排方式,突出有机化合物官能团对化合物性质的重要性。本书力求突出以下几个方面特点:

(1)强调理论与工业相结合,内容以新理论和新技术为原则,力争做到理论与实践并举,以达到基础性、新颖性和科学性的统一;

(2)在内容体系构架上按官能团分类化合物,整体上层次分明、重点突出、详略得当;

(3)尽量做到语言精练,通俗易懂,并注重把握内容的深度、广度和实用性;

(4)在传统理论的基础上紧跟时代发展的节奏,把握有机化合物研究发展的方向。

本书内容分为 15 章;第 1 章为绪论,简要介绍了有机化合物的发展、特点和分类;第 2~10 章主要按官能团分类讨论了链烃、芳香烃、卤代烃、醇、酚和醚、醛和酮、羧酸和羧酸衍生物、取代酸、含氮有机物、杂环化合物等有机化合物的性质与反应;第 11 章重点介绍了化合物分子的立体异构,如顺反异构、对映异构和构象异构;第 12 章探讨了常见的生命有机大分子,如糖类、氨基酸、蛋白质和核酸;第 13 章简要介绍了脂类、萜类和甾体化合物的结构与种类;第 14 章阐述了几种重要的测定有机物结构的光谱技术,如紫外光谱、红外光谱、核磁共振和质谱等;第 15 章简述了有机化合物的发展与运用,即介绍了元素有机物、药用高分子化合物、足球烯和有机共轭材料等新型有机化合物。

本书在编写的过程中参考了大量书籍,但由于编者的水平和所收集的资料有限,书中难免存在疏漏和不足之处,望广大读者批评指正。

编 者

2014 年 2 月

# 目 录

|                    |     |
|--------------------|-----|
| 第 1 章 绪论           | 1   |
| 1.1 有机化合物的发展       | 1   |
| 1.2 有机化合物的特点       | 4   |
| 1.3 有机化合物的分类       | 8   |
| 第 2 章 链烃           | 11  |
| 2.1 概述             | 11  |
| 2.2 烷烃             | 13  |
| 2.3 烯烃             | 22  |
| 2.4 炔烃             | 29  |
| 2.5 共轭二烯烃          | 35  |
| 第 3 章 芳香烃          | 40  |
| 3.1 苯的结构           | 40  |
| 3.2 单环芳烃的物理性质和光谱性质 | 43  |
| 3.3 单环芳烃的化学性质      | 46  |
| 3.4 苯的一元取代产物的定位规律  | 51  |
| 3.5 定位规律的解释        | 51  |
| 3.6 苯的二元取代产物的定位规律  | 55  |
| 3.7 定位规律的应用        | 56  |
| 3.8 多环芳烃           | 57  |
| 第 4 章 卤代烃          | 64  |
| 4.1 概述             | 64  |
| 4.2 卤代烃的制备方法       | 67  |
| 4.3 卤代烃的物理性质与波普性质  | 69  |
| 4.4 卤代烃的取代反应       | 72  |
| 4.5 卤代烃的消除反应       | 81  |
| 4.6 卤代烃与镁的反应       | 85  |
| 4.7 重要的卤代烃         | 85  |
| 第 5 章 醇、酚和醚        | 88  |
| 5.1 概述             | 88  |
| 5.2 醇              | 88  |
| 5.3 酚              | 97  |
| 5.4 醚              | 105 |

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| <b>第 6 章 醛和酮</b> .....      | 110 |
| 6.1 醛和酮的结构 .....            | 110 |
| 6.2 醛和酮的物理性质和光谱性质 .....     | 110 |
| 6.3 醛和酮的化学性质 .....          | 114 |
| 6.4 醛和酮的制法 .....            | 126 |
| <b>第 7 章 羧酸及衍生物</b> .....   | 131 |
| 7.1 概述 .....                | 131 |
| 7.2 羧酸的制备方法 .....           | 136 |
| 7.3 羧酸及衍生物的物理性质 .....       | 138 |
| 7.4 羧酸及衍生物的化学性质与反应 .....    | 140 |
| 7.5 重要的羧酸和羧酸衍生物 .....       | 152 |
| 7.6 油脂与表面活性剂 .....          | 156 |
| <b>第 8 章 取代酸</b> .....      | 161 |
| 8.1 概述 .....                | 161 |
| 8.2 取代酸的物理性质 .....          | 169 |
| 8.3 取代酸的化学性质与反应 .....       | 169 |
| 8.4 重要的取代酸 .....            | 174 |
| <b>第 9 章 含氮有机物</b> .....    | 182 |
| 9.1 概述 .....                | 182 |
| 9.2 含氮有机物的制备方法 .....        | 186 |
| 9.3 含氮有机物的物理性质 .....        | 189 |
| 9.4 含氮有机物的化学性质与反应 .....     | 190 |
| <b>第 10 章 杂环化合物</b> .....   | 207 |
| 10.1 概述.....                | 207 |
| 10.2 杂环化合物的性质.....          | 210 |
| 10.3 重要的杂环化合物及其衍生物.....     | 214 |
| 10.4 生物碱.....               | 221 |
| <b>第 11 章 立体异构</b> .....    | 227 |
| 11.1 分子模型表示法.....           | 227 |
| 11.2 顺反异构.....              | 230 |
| 11.3 对映异构.....              | 233 |
| 11.4 构象异构.....              | 243 |
| <b>第 12 章 生命有机大分子</b> ..... | 248 |
| 12.1 糖类.....                | 248 |
| 12.2 氨基酸.....               | 262 |
| 12.3 蛋白质.....               | 270 |
| 12.4 核酸.....                | 276 |

---

|                    |     |
|--------------------|-----|
| 第 13 章 脂类、萜类和甾体化合物 | 284 |
| 13.1 脂类化合物         | 284 |
| 13.2 萜类化合物         | 288 |
| 13.3 甾体化合物         | 296 |
| 第 14 章 光谱测定有机化合物结构 | 307 |
| 14.1 紫外光谱          | 307 |
| 14.2 红外光谱          | 310 |
| 14.3 核磁共振谱         | 314 |
| 14.4 质谱            | 327 |
| 第 15 章 有机化合物的发展    | 333 |
| 15.1 元素有机物         | 333 |
| 15.2 药用高分子化合物      | 342 |
| 15.3 足球烯           | 355 |
| 15.4 有机共轭材料        | 358 |
| 15.5 组合化学          | 365 |
| 15.6 相转移催化化学反应     | 370 |
| 参考文献               | 380 |

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 有机化合物的发展

### 1.1.1 概述

19 世纪初期之前,早在有机化学成为一门科学之前,人类就在日常生活和生产过程中大量利用和加工自然界取得的有机化合物。人类使用有机化合物的历史很长,世界上几个文明古国很早就掌握了酿酒、造醋和制饴糖的技术。但是对纯物质的认识和取得却是比较近代的事情,直到 18 世纪末期,才开始由动植物取得一系列较纯的有机物质。

人类应用有机物的开端,可以追溯到非常久远的年代,在有历史记载之前,我国在夏、商时代人们就会酿酒而满足生活的需要。以后逐渐地使用染料,香料、草药等,在这个时期已经积累了比较丰富的实践经验,但由于生产力的落后,人类对有机物的认识仍然停留在初级阶段,还没有发展成为一门学科。

人类使用有机物的历史很长,世界上几个文明古国很早就掌握了酿酒、造醋和制饴糖的技术。据记载,中国古代曾制取到一些较纯的有机物质,如没食子酸(982—992 年)、乌头碱(1522 年以前)、甘露醇(1037—1101 年)等;16 世纪后期,西欧制得了乙醚、硝酸乙酯、氯乙烷等。由于这些有机物都是直接或间接来自动植物体,因此,1777 年,瑞典化学家 Bergman 将从动植物体内得到的物质称为有机物,以示区别于有关矿物质的无机物。

有机化学的发展是在 18 世纪,随着资产阶级在欧洲兴起,以使用机器为特点的大工业迅速发展起来,这样就需要大量的化学材料,有机化学正是在这样的社会需要的推动下产生和发展起来的。

#### 1. “生命力”的禁区

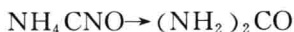
18 世纪末,人们发现有些物质在动物和植物中都能存在,于是把存在于生物体的物质统称为“有机物”,矿物质称为“无机物”。

限于当时科学水平,还不能在实验室里从“无机物”制取“有机物”,主要是从动植物中提取有机物。于是便错误地认为有机物只能从动植物有机体中得到,无形中在无机物和有机物之间划了一条不可逾越的鸿沟。

19 世纪初,瑞典化学家贝齐里斯(J. Berzelius)提出“生命力”论,严重的阻碍了有机化学的发展,使人们放弃了人工合成有机物的设想。当时瑞典化学家 J. Berzelius 在研究有机物工作中,遇到许多的困难后,提出只有生物才能制造有机物。因为生物具有一种“生命力”,依靠这种“生命力”,便可以进行那些在实验室内所不能进行的各种化学反应,而且还对有机化学下了一个定义:“有机化学是动植物在存在生命影响下所生成的物质的化学”。这个“生命力”论曾阻碍过有机化学的发展,有机物需要靠神秘的“生命力”在活体内才能制造,决不能在实验室中用化学方法从无机物制备。这种思想曾一度牢固地统治着有机化学界。于是有机化学中的“有机”二字便由此产生。

### 2. “生命力”论的破除

1828年,德国化学家维勒(F. Wöhler),冲破了“生命力”论的束缚,在实验室将无机物氰酸铵溶液蒸发得到有机物尿素。



维勒的这一成果并没有立即得到同行们的承认,但合成尿素的成功,直接地冲击了“生命力”论,从而敲响了“生命力”论的丧钟,在有机物和无机物之间的界限上打开了一个缺口。尿素的合成,启发了许多化学家,继维勒工作之后,更多的有机物合成成功。1845年,德国的柯尔柏(H. Kolnbe)合成了醋酸。1854年,法国的柏塞罗(M. Bevthlot)合成了油脂。

这样,有机化学进入了合成的时代。随着有机合成的迅速发展,积累了大量的实验资料,人们愈来愈清楚地知道,在有机物与无机物之间并没有一个绝对的界限,它们遵循着共同的变化规律,但在组成上和性质上这两类物质的确存在着某些不同之处。

### 3. 碳的立体化学

有机化学进入了合成时代后,发展很快,积累了很多有机物。为了深入研究有机化合物,就需要进行分子结构的研究。

1858年,德国化学家凯库勒(A. Kekule)和英国化学家库帕,提出了有机化合物分子中碳原子是四价的概念。有机化学从19世纪前的无维概念经过了19世纪早期的一维概念而发展到了二维概念。这一概念构成了有机物经典结构理论的核心。

1861年,俄国化学家布特列洛夫,运用了碳四价的概念,首次提出了化学结构的概念。认为结构是原子在分子中结合的序列,绝大多数有机物具有固定的结构,而结构决定了化合物的物理特征和反应行为。

1865年,凯库勒提出了苯的结构。1874年,荷兰化学家范荷夫和法国化学家勒贝,建立了分子的立体概念,说明了对映体和几何异构现象。

### 4. 20世纪的发展

20世纪初,在物理学一系列新发现的推动下,提出了电子成对的化学键的价键观点。20世纪30年代,量子力学原理和方法引入化学领域后,建立了量子化学,使化学键的观点获得了理论基础,阐明了化学键的微观本质,从而出现了电子效应、立体效应等理论。20世纪60年代起,由于各波段各种分子光谱的应用,对分子结构的测定提供了有力的手段,对共轭体系总结出了分子轨道对称守恒原理,使有机化学发展到了一个重要的阶段。

1965年,中国科学院上海生物化学研究所在王应睐所长的组织领导下,与北京大学和中国科学院上海有机化学研究所的科学家通力合作,历时七年多,于1965年9月,在世界上第一次用人工的方法合成出具有生物活性的蛋白质——结晶牛胰岛素。这标志着人类在认识生命、探索生命奥秘的征途上迈出了重要的一步。同年,由美国科学家测定了由76个核苷酸组成的酵母丙氨酸转移核糖核酸的一级结构。

1981年,我国科学家终于完成了酵母丙氨酸转移核糖核酸的人工全合成,这标志着我国在该领域进入了世界领先行列。

近些年每年出现的新化合物在15万种以上,这个数字是惊人的。结构的测定、分析、合成等使有机化学的复杂性上升到了一个新的高度。经过最近200年的发展过程,有机化学犹如从脆弱的婴儿成长为成熟而健壮的巨人。

### 1.1.2 有机化合物与有机化学

有机化合物,简称“有机物”,最初是从有生机之物——动植物有机体中得到的物质,故命名为“有机物”。随着科学的发展,越来越多的由生物体中取得的有机物,可以用人工的方法来合成,而无需借助生命体,但“有机”这个名称仍被保留了下来。由于有机化合物数目繁多,且在性质和结构上又有许多共同特点,使其逐渐发展成为一门独立的学科。

有机化合物在结构上的共同点是:它们都含有碳原子,因此,有机化合物被定义为“碳化合物”,有机化学即是研究碳化合物的化学。但有机化合物中,除了碳,绝大多数还含有氢,且许多有机物分子中还常含有氧、氮、硫、卤素等其他元素,因此,更确切地说,有机化合物是碳氢化合物及其衍生物,有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。

有机化合物的天然来源有石油、天然气、煤和农副产品,其中最重要的是石油。

①石油。石油是从地底下开采出来的深褐色黏稠液体,也称原油。其主要成分是烃类,包括烷烃、环烷烃、芳烃等,此外还含有少量烃的氧、氮、硫等衍生物。原油的组成复杂,因产地不同或油层不同而有所差别。

石油是工业的血液,是现代工业文明的基础,是人类赖以生存与发展的重要能源之一。原油通常不能直接使用,经过常压或减压分馏,可以得到不同沸点范围的多种产品,由这些产品经进一步加工,可制备一系列重要的化工原料,以满足橡胶、塑料、纤维、染料、医药、农药等不同行业的需要。

②天然气。天然气是蕴藏在地层内的可燃性气体,其主要成分是甲烷。根据甲烷含量的不同,可分为干气和湿气两类。干气甲烷的含量为86%~99%(体积分数);湿气除含60%~70%(体积分数)的甲烷外,还含有乙烷、丙烷和丁烷等低级烷烃以及少量氮、氦、硫化氢、二氧化碳等杂质。

③煤。煤是埋藏在地底下的可燃性固体。通过对煤的干馏,即将煤在隔绝空气的条件下加热到950℃~1050℃,就可得到焦炭、煤焦油和焦炉气。由煤焦油可以制得苯、二甲苯、联苯、酚类、萘、蒽等多种芳香族化合物及沥青。焦炉气的主要成分是甲烷、一氧化碳和氢气,还含有少量苯、甲苯和二甲苯。焦炭可用于钢铁冶炼和金属铸造及生产电石。

④农副产品。许多农副产品是制备有机化合物的原料。如淀粉发酵可制乙醇;玉米芯、谷糠可制糠醛;从植物中可提取天然色素和香精;由天然植物经过加工可制得中成药;从动物内脏可提取激素;用动物的毛发可制取胱氨酸等。

从长远来看,农副产品是取之不尽的资源。我国农产品极其丰富,因地制宜综合利用农副产品,必将使天然有机化合物的提取大有可为。

随着社会的不断发展,有机化学已呈现出新的发展趋势,具体如下。

①建立在现代物理学和物理化学基础上的物理有机化学,可定量地研究有机化合物的结构、反应活性和反应机理,这不仅指导了有机合成化学,而且对生命科学的发展也有重大意义。

②有机合成化学在高选择性反应方面的研究,特别是对称催化方法的发展,使得更多具有高生理活性、结构新颖分子的合成成为可能。

③金属有机化学和元素有机化学的丰富,为有机合成化学提供了高选择性的反应试剂和催化剂及各种特殊材料和加工方法。

④近年来,计算机技术的引入,使有机化学在结构测定、分子设计和合成设计上如虎添翼,发

展更为迅速。

此外,组合化学的发展不仅为有机化学提出了一个新的研究内容,也使高能量的自动化合成成为现实。

有机化学从它的诞生之日起就是为人类合成新物质服务的,如今由化学家们合成并设计的数百万种有机化合物,已渗透到了人类生活的各个领域。在对重要的天然产物和生命基础物质的研究中,有机化学取得了丰硕的成果。

①维生素、抗生素、甾体和萜类化合物、生物碱、糖类、肽、核苷等的发现、结构测定和合成,为医药卫生事业提供了有效的武器。

②高效低毒农药、动植物生长调节剂和昆虫信息物质的研究和开发,为农业的发展提供了重要的保证。

③自由基化学和金属有机化学的发展,促使了高分子材料特别是新的功能材料的出现。

④有机化学在蛋白质和核酸的组成与结构的研究、序列测定方法的建立、合成方法的创建等方面的成就为生物学的发展奠定了基础。

## 1.2 有机化合物的特点

### 1.2.1 有机化合物在性质上的特点

有机化合物与无机化合物之间,没有绝对的界限,两者可以互相联系、互相转化。由于碳原子在元素周期表中的特殊位置,决定了有机化合物具有一些特性。碳元素位于元素周期表的第二周期第四主族,碳原子的最外层有4个电子,不容易失去或得到4个电子,形成离子键,而往往是通过共用电子对形成共价键,与其他元素的原子结合形成化合物。碳元素作为有机化合物的主要元素,由于碳原子的成键特性,使有机化合物表现出一些不同于无机化合物的特性。大多数有机化合物具有以下特性。

#### 1. 易燃烧

除少数有机化合物外,一般的有机化合物都容易燃烧。有机化合物燃烧时生成二氧化碳、水和分子中所含碳氢元素以外的其他元素的氧化物。可根据生成物的组成和数量来进行元素的定性和定量分析。无机化合物一般不燃烧,可以利用这一性质来区别无机物和有机物。

#### 2. 熔点、沸点较低

有机化合物的熔点一般在 $400^{\circ}\text{C}$ 以下,沸点也较低,这是因为有机化合物分子是共价分子,分子间是以范德华力结合而成的,破坏这种晶体所需的能量较少。也正因为如此,许多有机化合物在常温下是气体、液体。而无机化合物通常是由离子键形成的离子晶体,破坏这种静电引力所需的能量较高,所以无机化合物的熔点、沸点一般也较高。例如,苯酚的熔点为 $43^{\circ}\text{C}$ ,沸点为 $182^{\circ}\text{C}$ ;氯化钠的熔点为 $801^{\circ}\text{C}$ ,沸点为 $1413^{\circ}\text{C}$ 。

#### 3. 难溶于水

有机化合物一般难溶于水而易溶于有机溶剂。这是因为有机化合物大多是非极性或弱极性分子,根据“相似相溶”原则,有机化合物易溶于非极性或弱极性的有机溶剂,如四氯化碳、苯、乙醚等,而难溶于极性溶剂水中。

## 4. 反应速率慢,反应复杂,常有副反应发生

有机化合物分子中的共价键,在进行反应时不像无机化合物分子中的离子键那样容易解离成离子,因此反应速率比无机化合物慢。有机化合物进行反应时,通常需要用加热、搅拌或使用催化剂等方法来加快反应速率。有机化合物进行反应时,由于键的断裂可以发生在不同的部位,因而有机化合物的反应可能不止是一个部位的参加反应,而是多部位参加的反应,常伴有副反应发生,反应产物为多种生成物的混合物。

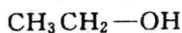
## 1.2.2 有机化合物在结构上的特点

## 1. 碳原子是四价的

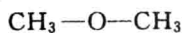
碳元素是形成有机化合物的主体元素,它位于元素周期表的第二周期第ⅣA族。碳原子的最外层有4个电子,可与其他原子形成4个化学键,所以说,碳原子是四价的。

## 2. 分异构现象

在有机化合物中,同一分子式可以代表原子间几种不同的排列次序和连接方式的几种不同物质。如分子式  $C_2H_6O$  可以代表以下两种化合物:



乙醇

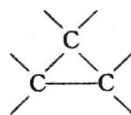
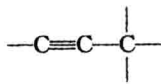
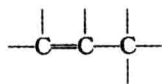
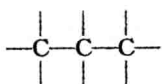


二甲醚

这种分子式相同而构造式不同的化合物称为同分异构体,这种现象称为同分异构现象。

## 3. 原子与其他原子以共价键结合

由于碳元素在周期表中的特殊位置,使它的原子既不容易得电子,也不容易失电子,即不易形成离子键。碳原子是以共用电子对的形式与其他原子形成分子的,形成的这种键称为共价键。碳原子可以与其他原子相结合,也可以自身相结合。碳原子间的连接方式可以是链状,也可以是环状。通过共用电子对形成共价键时,可以共用一对、两对或三对电子,分别称为单键、双键或三键结合。如:



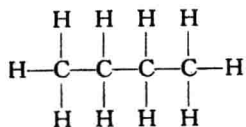
## 4. 分子中的原子按一定的次序和方式相连接

有机化合物分子中的原子是按一定的顺序和方式相连接的。分子中原子间的相互连接方式和排列顺序叫做分子的构造,表示分子构造的式子叫构造式。

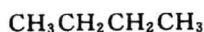
## 5. 机化合物构造式的表示方法

有机化合物构造式的表示方法常用的有3种:价键式、缩简式、键线式。

价键式是用短线代表共价键,并完整地表示出价键上原子的连接情况。“—”、“=”、“≡”分别代表共价单键、双键和三键。有时,为了书写方便,在不引起理解错误的情况下,可省略一些代表单键的短线,并将同一碳原子上相同的原子合并,以阿拉伯数字表示相同原子的数目,这就是缩简式,或称结构简式。键线式是不写出碳原子和氢原子,仅用短线代表碳碳键,短线的连接点和端点代表碳原子。如丁烷有以下几种表示方法:



价键式



缩简式



键线式

### 1.2.3 有机化合物中的共价键

物质的性质取决于物质的结构,在有机化合物的结构中,普遍存在着共价键。

#### 1. 共价键的本质

现代价键理论认为:共价键是由成键的两个原子间自旋方向相反的未成对电子所处的原子轨道的重叠或电子云的交盖而形成的。即当两个含有自旋相反的未成对原子相互接近到一定距离时,不仅受自身原子核的吸引,同时也受另一原子核的吸引,使得相互配对的电子均可出现在两个原子轨道上,同时这两个原子轨道相互重叠,重叠的程度越大,核间排斥力越小,系统能量越低,形成的共价键越稳定。

一般来说,原子核外未成对的电子数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 1 个未成对电子,所以它只能与另 1 个氢原子或其他一价的原子结合形成双原子分子,而不能再与第 2 个原子结合,这就是共价键的饱和性。

而共价键又是由参与成键原子的原子轨道的最大重叠而形成的,根据这一原理,共价键形成时将尽可能采取轨道最大重叠方向,这就是共价键的方向性。

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种元素的原子按特定的方式结合而成的,这使得每个有机物分子都有特定的大小及立体形状。

#### 2. 共价键的基本属性

共价键的属性可通过键长、键角、键能以及键的极性 etc 物理量表示。

##### (1) 键长

键长是指成键两原子的原子核间的距离。它除了与组成键的两个原子种类有关外,还与原子轨道的重叠程度有关,重叠程度越大,键长越短。键长越长,也越易受外界影响而发生极化,易发生化学反应。

##### (2) 键角

键角是指二价以上的原子与其他原子所形成的共价键之间的夹角。它是有机化合物分子空间结构和某些物理性质的重要因素。如甲烷分子中 4 个 CH 键间的键角都是  $109.5^\circ$ ,所以甲烷分子是正四面体。

##### (3) 键能

共价键的形成或断裂都伴随着能量的变化。原子成键时需释放能量使体系的能量降低,断键时则必须从外界吸收能量。气态原子 A 和气态原子 B 结合成气态 A—B 分子所放出的能量,也就是 A—B 分子(气态)离解为 A 和 B 两个原子(气态)时所需吸收的能量,这个能量叫做键能。1 个共价键离解所需的能量也叫离解能。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。

所谓离解能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的离

解能的平均值。键能是化学强度的主要标志之一,在一定程度上反映了键的稳定性,在相同类型的键中,键能越大,键越稳定。

#### (4) 键的极性

由于形成共价键原子的电负性差别,使共价键有极性和非极性之分。相同元素的原子间形成的共价键为非极性共价键;不同元素的原子间形成的共价键为极性共价键。共用电子对偏向于电负性较大的元素的原子,而使其显部分负电性,另一电负性较小的元素原子显部分正电性。

可以用  $\delta^+$  表示正电性,  $\delta^-$  表示负电性,用  $\rightarrow$  表示其方向,箭头指向负电中心。例如:



### 3. 共价键的断裂方式和有机反应类型

有机反应总是伴随着旧键的断裂和新键的生成,按照共价键断裂的方式可将有机反应分为相应的类型。共价键的断裂主要有两种方式,下面以碳与另一非碳原子之间共价键的断裂说明这一问题。

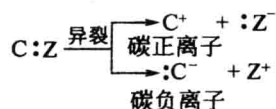
一种方式称为共价键的均裂,是成键的一对电子平均分给两个原子或基团。



均裂生成的带单电子的原子或基团称为自由基或游离基,如  $\cdot\text{CH}_3$  叫甲基自由基。常用  $\text{R} \cdot$  表示烷基自由基。

共价键经均裂而发生的反应叫自由基反应。这类反应一般在光和热的作用下进行。

另一种方式称为共价键的异裂,是共用的 1 对电子完全转移到其中的 1 个原子上。



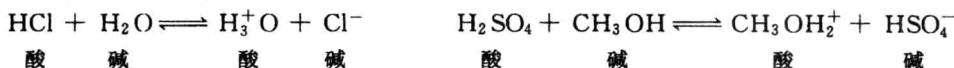
异裂生成了正离子或负离子,如  $\text{CH}_3^+$  甲基碳正离子,  $\text{CH}_3^-$  叫甲基碳负离子。常用  $\text{R}^+$  表示碳正离子,  $\text{R}^-$  表示碳负离子。

共价键经异裂而发生的反应叫离子型反应。这类反应一般在酸、碱或极性物质(包括极性溶剂)催化下进行。

## 1.2.4 有机反应中的酸碱理论

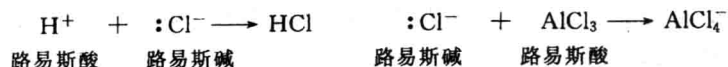
### 1. 布朗斯特酸碱概念和路易斯酸碱概念

布朗斯特酸碱理论认为:凡是能给出质子的叫做酸,凡是能接受质子的叫做碱。例如:



从上两式可以看出,1 个酸给出质子后即变为碱,这个碱称为原来酸的共轭碱;反之,1 个碱与质子结合后即变为酸,这个酸称为原来碱的共轭酸。

路易斯酸碱理论认为:凡是能接受外来电子对的叫做酸,凡是能给予电子对的叫做碱。例如:



路易斯酸能接受外来电子对,它们具有亲电性,常作为亲电试剂;路易斯碱能给出电子对,它们具有亲核性,常作为亲核试剂。

按以上两种酸碱概念,布朗斯特定义的碱也是路易斯定义的碱,布朗斯特酸和路易斯酸略有不同。例如质子  $\text{H}^+$ ,按布朗斯特定义它不是酸,按路易斯定义它因能接受外来电子对而是酸。又如  $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  等,按布朗斯特定义它们都是酸,按路易斯定义它们只有所给出的质子是酸,而本身不是酸。

## 2. 酸碱的强弱与酸碱反应

有机化学中所说的酸碱强弱,一般指布朗斯特酸所给出质子能力的强弱,其大小可在多种溶剂中测定,但最常用的是在水溶液中,通过酸碱反应的平衡常数来描述。



酸性强度常用  $\text{p}K_a$  表示,  $\text{p}K_a = -\lg K_a$ 。强酸具有较低的  $\text{p}K_a$ ,弱酸具有较高的  $\text{p}K_a$ 。

同理,碱的反应可表示为:



$$K_b = \frac{c(\text{BH})c(\text{OH}^-)}{c(\text{B}^-)}$$

碱性强度常用  $\text{p}K_b$  表示,  $\text{p}K_b = -\lg K_b$ 。强碱具有较低的  $\text{p}K_b$ ,弱碱具有较高的  $\text{p}K_b$ 。但有有机碱也常用它的共轭酸的  $\text{p}K_a$  值来表示碱性的强弱,一种酸的酸性越强,其共轭碱的碱性越弱;反之,酸的酸性越弱,其共轭碱的碱性越强。

## 1.3 有机化合物的分类

现已知的有机化合物已达 1000 万种以上,对数目如此巨大的化合物,进行学习和了解,并非易事。为此有必要将它们或按碳架结构、或按官能团、或按性质进行分类。

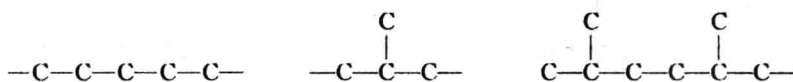
### 1. 按碳架结构分类

目前所涉及的有机化合物均是以碳元素为主体,因此按碳架结构的分类是十分重要的。分子中的碳原子可以通过碳碳、碳氮、碳氧之间的连接来形成碳骨架。当然,在连接的过程中将按照它们各自的化合价进行。碳架可以根据其不同的连接方式所构成的形状分为如下两大类。

#### (1) 链状碳架

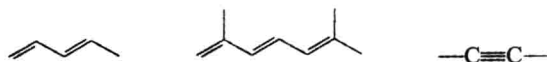
由于有机分子是以碳原子为主体。碳碳间的连接就成为分子的骨架,它们又可以分为饱和碳链和不饱和碳链。

① 饱和碳链。分子中各个碳原子均以单键相连。所剩下的价键则与氢原子或其他元素结合,由此形成一系列的饱和碳氢化合物及其衍生物。例如:



当碳原子数超过四个时,就可形成叉链或支链,见上式。

②不饱和碳链。若两个碳原子以两个价键或三个价键相结合,则将形成双键和三键。例如:



## (2) 环状碳架

分子两端的碳原子再各以一个价键相连接,此时就形成了各种形状 of 环,它可以分成三大类。

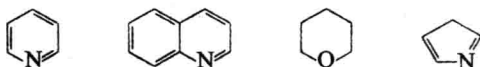
①单环碳架。单环碳架包括三角形、四边形、五边形、六边形以及由七个以上碳原子所形成的大环化合物。当然,它们可以是饱和的或不饱和的,见下列各式。



②稠环碳架。两个以上的环稠合在一起所形成的碳架,它们可以由四元环与五元环,也可以由四元环与六元环,六元环与六元环之间稠合,还可以是三个以上环之间的稠合。稠合碳架也存在饱和的与不饱和的化合物。具体例子见下列各式。



③杂环碳架。若有其他元素的原子参与成环,则此类环就称作杂环。它们也同样存在单环和稠环,也有饱和的和饱和的化合物。具体例子见下列各式。



## 2. 按官能团分类

官能团是指决定有机物化学性质的原子或由数个原子组成的一种基团,当分子中含有此基团时,该分子就具有此基团所特有的一些理化性质。例如羧基,若分子中有此基团存在时,就显示酸性,与醇类作用能生成酯,与碱作用则生成盐。又如羰基,凡含有此基团的分子均具有其特有的沉淀反应、呈色反应、氧化还原反应等特性。所以按官能团分类便于人们学习了解有机化学。现将常见的官能团列表于下,见表 1-1。

表 1-1 常见的有机化合物官能团及有关的化合物

| 有机化合物类别 | 官能团                                         | 官能团名称 | 化合物举例                                                                           |
|---------|---------------------------------------------|-------|---------------------------------------------------------------------------------|
| 烯烃      | $\text{>C=C<}$                              | 碳碳双键  | $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 乙烯                                             |
| 炔烃      | $-\text{C}\equiv\text{C}-$                  | 碳碳三键  | $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 乙炔                                   |
| 卤代烃     | $-\text{X}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ | 卤素    | $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{Cl}$ 氯乙烷<br>$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH}$ 乙醇 |

续表

| 有机化合物类别 | 官能团                                                                                   | 官能团名称 | 化合物举例                                                                                                                                                                     |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 醇、酚     | $-\text{OH}$                                                                          | 羟基    |  苯酚                                                                                     |
| 醚       | $\begin{array}{c}   \quad   \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\   \quad   \end{array}$ | 醚键    | $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 乙醚                                                                                                               |
| 醛、酮     | $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$              | 羰基    | $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \end{array}$ 乙醛<br>$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ 丙酮 |
| 羧酸      | $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ -\text{C}=\text{O} \end{array}$                   | 羧基    | $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \end{array}$ 乙酸                                                                                        |
| 硝基化合物   | $-\text{NO}_2$                                                                        | 硝基    |  硝基苯                                                                                    |
| 胺       | $-\text{NH}_2$                                                                        | 氨基    | $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 乙胺                                                                                                                                   |
| 偶氮化合物   | $-\text{N}=\text{N}-$                                                                 | 偶氮基   | $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ 偶氮苯                                                                                                         |
| 腈       | $-\text{C}\equiv\text{N}$                                                             | 氰基    | $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$ 乙腈                                                                                                                                   |
| 硫醇      | $-\text{SH}$                                                                          | 巯基    | $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{SH}$ 乙硫醇                                                                                                                                    |
| 磺酸      | $-\text{SO}_3\text{H}$                                                                | 磺酸基   |  苯磺酸                                                                                  |