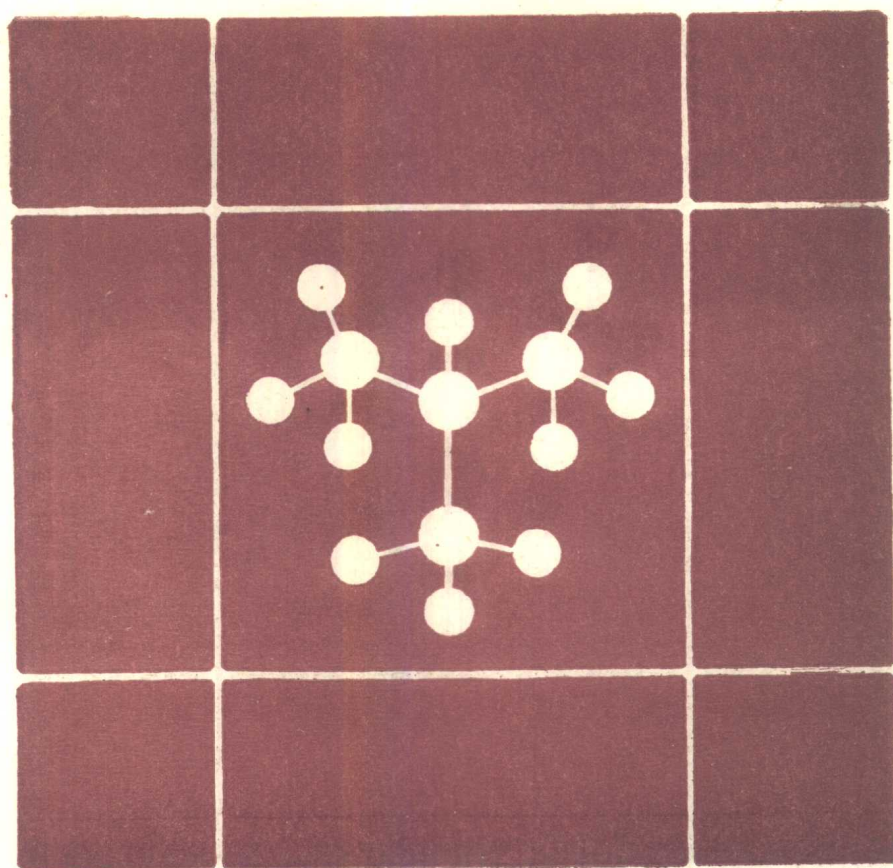


有机化学导论

高鸿宾 主编



天津大学出版社

本书依据1987年“高等工业学校有机化学课程教学基本要求”编写。

全书共十五章，按官能团体系，采用脂肪族和芳香族合并的系统组织的。理论问题分散在各章中介绍。各章附有问题、例题、习题及小结。最后编入若干基本实验。

本书可作为高等学校少学时有机化学课程教材，也可供其他专业和有关人员参考。

高鸿宾 主编

天津大学出版社出版
(天津大学内)

河北省邮电印刷厂印刷
新华书店天津发行所发行

开本：787×1092毫米1/16 印张：19¹/₂ 字数：485千字
1988年9月第一版 1988年9月第一次印刷

印数：1—6000

ISBN 7-5618-0042-8/O·4

定价：3.25元

前 言

本书是以1987年“高等工业学校有机化学课程教学基本要求（参考学时范围：70~80学时）”为依据编写而成。

全书由以下四部分构成。基本要求：按官能团体系，采用脂肪和芳香族合并的系统编写的，理论问题分散在各有关章节中，共十五章。例题：各章选出几个以本章内容为主并联系前面有关内容的不同类型题进行解答，以期达到示范的目的。小结：主要以“联络图”形式概括本章内容，或指出本章要求掌握的内容、重点和难点，希望能达到复习和巩固、学好学活的目的。实验：通过几个比较简单的典型实验，能在较短的时间内，对基本操作、有机化合物的性质、合成和分离等有一概括认识。

本书由天津大学化学系高鸿宾（主编）、张敏杰、刘培沉、李经纶执笔。其中第1~5章和实验1由张敏杰编写；第6~9章和实验2~3由刘培沉编写；第10~14章和实验4~6由李经纶编写；第15章由高鸿宾编写。

本书承蒙天津大学恽魁宏教授审阅，提出许多宝贵修改意见，谨致衷心谢意。

限于编者水平，书中的错误和不妥之处一定仍然存在，敬希各校师生和读者批评指正。

编 者

1987年10月于天津大学

目 录

第一章 绪 论

(一)有机化合物和有机化学	(1)	(五)有机化合物的分类	(5)
(二)有机化合物的特点	(1)	(1)按碳骨架分类	(5)
(三)有机化合物的结构	(1)	(甲)开链化合物	(5)
(1)碳的正四面体结构	(1)	(乙)脂环族化合物	(6)
(2)共价键及其属性	(2)	(丙)芳香族化合物	(6)
(甲)键长	(3)	(丁)杂环化合物	(6)
(乙)键角	(3)	(2)按官能团分类	(6)
(丙)键能	(3)	(六)有机化学与有关专业的关系	(7)
(丁)键的极性及其表示方法	(3)	习题	(7)
(四)有机化学反应的基本类型	(5)		

第二章 烷 烃

(一)烷烃的结构及乙烷的构象	(8)	(四)烷烃的化学性质	(16)
(1)碳原子的 sp^3 杂化轨道	(8)	(1)取代反应	(17)
(2)烷烃分子结构	(8)	(甲)卤代反应	(17)
(3)烷烃的通式、同系列、同分异构体	(9)	(乙)卤代反应的历程	(18)
(4)乙烷的构象异构	(11)	(丙)卤代反应中的几个问题	(18)
(二)烷烃的命名法	(13)	(2)氧化反应	(19)
(1)习惯命名法	(13)	(3)热裂	(19)
(2)衍生物命名法	(13)	(五)烷烃的来源及重要烷烃	(19)
(3)系统命名法	(14)	(1)沼气	(19)
(三)烷烃的物理性质	(15)	(2)天然气和炼厂气	(19)
(1)物质状态	(15)	(3)石油	(19)
(2)沸点	(15)	(4)动植物中的烷烃	(20)
(3)熔点	(15)	小结	(20)
(4)比重	(16)	例题	(20)
(5)溶解度	(16)	习题	(21)

第三章 烯烃、二烯烃和炔烃

第一节 烯烃	(22)	(2)官能团位置异构	(24)
(一)烯烃的结构	(22)	(3)顺反异构	(24)
(二)烯烃的命名	(23)	(四)烯烃的物理性质	(26)
(三)烯烃的同分异构现象	(24)	(五)烯烃的化学性质	(26)
(1)碳链异构	(24)	(1)加成反应	(26)

(甲)加氢	(27)
(乙)加卤素—亲电加成反应	(27)
(丙)加卤化氢—不对称加成规律	(28)
(丁)加硫酸	(30)
(戊)加水	(31)
(己)加次氯酸	(31)
(2)氧化反应	(31)
(3)聚合反应	(32)
(4) α -碳原子上的反应	(33)
第二节 二烯烃	(34)
(一) 二烯烃的命名	(34)
(二)1,3-丁二烯的结构及共轭效应	(35)
(1)1,3-丁二烯的结构	(35)
(2) π , π -共轭效应	(35)
(3)p, π -共轭效应	(36)
(4)超共轭效应	(36)
(三)共轭二烯烃的化学性质	(38)
(1)加成反应	(38)
(2)双烯合成反应	(39)
(3)聚合反应	(39)
(四)1,3-丁二烯的制法	(40)

第三节 炔烃	(41)
(一)炔烃的同分异构体和命名	(41)
(二)炔烃的结构	(42)
(三)炔烃的物理性质	(43)
(四)炔烃的化学性质	(44)
(1)加成反应	(44)
(甲)加氢	(44)
(乙)加卤化氢	(44)
(丙)加水	(45)
(丁)加氰化氢	(45)
(2)聚合反应	(46)
(3)氧化反应	(46)
(4)炔烃的活泼氢反应	(47)
(五)乙炔的制法和用途	(48)
(1)碳化钙法	(48)
(2)甲烷裂解法	(48)
(3)烃类裂解法	(48)
小结	(49)
例题	(50)
习题	(51)

第四章 脂 环 烃

(一)脂环烃的同分异构体及命名	(54)
(1)环烷烃	(55)
(2)环烯烃及环炔烃	(55)
(3)二环(桥环)烃	(55)
(4)螺环烃	(56)
(二)环烷烃的结构及环的稳定性	(56)
(三)环己烷的构象	(58)
(四)环烷烃的性质	(59)

(1)加成反应	(60)
(2)取代反应	(61)
(3)氧化反应	(61)
(五)环己烷和1,3-环戊二烯的反应及用途	(61)
小结	(63)
例题	(64)
习题	(65)

第五章 芳 烃

第一节 单环芳烃	(68)
(一)单环芳烃的同分异构体及命名	(68)
(二)苯的结构	(70)
(三)单环芳烃的物理性质	(72)
(四)单环芳烃的化学性质	(72)
(1)取代反应	(73)
(甲)卤化反应	(73)
(乙)硝化反应	(74)
(丙)磺化反应	(74)
(丁)烷基化及酰基化反应	(75)

(戊)氯甲基化反应	(77)
(己)苯环上亲电取代反应历程	(77)
(2)加成反应	(79)
(3)氧化反应	(80)
(甲)苯环的氧化	(80)
(乙)苯环上侧链氧化	(80)
(五)苯环上亲电取代反应定位规律	(81)
(1)两类定位基	(81)
(2)苯环上取代反应定位规律的理论解释	(83)

(3) 定位效应的影响因素	(86)	(甲) 结构	(88)
(4) 二取代苯的定位效应	(87)	(乙) 性质	(90)
(5) 定位规律的应用	(87)	(2) 耗及致癌物质	(93)
第二节 多环及稠环芳烃	(88)	第三节 非苯芳烃	(94)
(一) 多环芳烃	(88)	小结	(96)
(二) 稠环芳烃	(88)	例题	(98)
(1) 萘	(88)	习题	(98)

第六章 卤代烃

第一节 卤代烷	(102)	(一) 单卤代烯	(111)
(一) 卤代烷的分类	(102)	(1) 分类	(111)
(二) 卤代烷的命名	(102)	(2) 双键位置对卤原子活泼性的影响	(111)
(1) 习惯命名法	(102)	(甲) 具有 $\begin{array}{c} \\ -C=C-X \end{array}$ 结构的卤代烯	(112)
(2) 系统命名法	(102)	(乙) 具有 $\begin{array}{c} & \\ -C=C-X \end{array}$ 结构的卤代烯	(112)
(三) 卤代烷的物理性质	(103)	(丙) 具有 $\begin{array}{c} & & \\ -C=C-(CH_2)_n-X \end{array}$ 结构的 卤代烯	(112)
(四) 卤代烷的化学性质	(104)	(二) 多卤代烯	(112)
(1) 取代反应	(104)	第三节 卤代芳烃	(113)
(甲) 卤原子被羟基取代	(104)	(一) 卤代芳烃的分类	(113)
(乙) 卤原子被烷氧基取代	(104)	(二) 卤代芳烃的命名	(113)
(丙) 卤原子被氨基取代	(104)	(三) 卤代芳烃的物理性质	(114)
(丁) 卤原子被氰基取代	(105)	(四) 卤代芳烃的化学性质	(114)
(戊) 与硝酸银的反应	(105)	(1) 取代反应	(114)
(2) 亲核取代反应历程	(105)	(甲) 侧链卤原子的取代反应	(114)
(甲) 双分子亲核取代反应(S _N 2)历程	(105)	(乙) 环上卤原子的取代反应	(115)
(乙) 单分子亲核取代反应(S _N 1)历程	(106)	(丙) 芳环上的亲电取代反应	(115)
(3) 消除反应	(107)	(2) 与金属的作用	(115)
(甲) 消除反应的取向	(107)	(甲) 格利亚试剂的形成	(115)
(乙) 消除反应的历程	(108)	(乙) 伍尔兹-费悌西(Wurtz-Fittig) 反应	(115)
(丙) 消除反利和取代反应的竞争	(109)	小结	(116)
(4) 与金属的作用	(109)	例题	(116)
(甲) 与镁的作用[格利亚试剂的合成]	(109)	习题	(118)
(乙) 与钠的作用[伍尔兹(Wurtz)反应]	(110)		
(五) 多卤代烷	(110)		
第二节 卤代烯	(111)		

第七章 醇、酚、醚

第一节 醇	(121)	(乙) 碱性	(124)
(一) 醇的分类和同分异构	(121)	(2) 卤代烷的生成	(125)
(二) 醇的命名法	(122)	(3) 脱水反应	(125)
(1) 习惯命名法	(122)	(4) 醚的生成	(126)
(2) 系统命名法	(122)	(5) 氧化与脱氢反应	(126)
(三) 醇的物理性质, 氢键	(122)	(五) 多元醇	(127)
(四) 醇的化学性质	(124)	(1) 物理性质	(127)
(1) 酸性和碱性	(124)	(2) 化学性质	(128)
(甲) 弱酸性	(124)	(3) 重要的多元醇	(128)

第二节 酚 (128)

- (一) 酚的分类和命名 (129)
- (二) 酚的物理性质 (129)
- (三) 酚的化学性质 (130)
 - (1) 酚羟基的反应 (130)
 - (甲) 酸性 (130)
 - (乙) 与三氯化铁的显色反应 (131)
 - (丙) 酚醚的生成 (131)
 - (丁) 酚酯的生成 (132)
 - (2) 芳环上的反应 (132)
 - (甲) 卤化反应 (132)
 - (乙) 硝化反应 (133)
 - (丙) 磺化反应 (133)
 - (丁) 付列德尔-克拉夫茨(Friedl-Crafts)反应 (133)
 - (3) 催化加氢反应 (133)
 - (4) 氧化反应 (133)
 - (5) 树脂的合成 (134)
 - (甲) 环氧树脂的合成 (134)

(乙) 酚醛树脂的合成 (135)

第三节 醚 (137)

- (一) 醚的分类和命名 (137)
- (二) 醚的物理性质 (138)
- (三) 醚的化学性质 (138)
 - (1) 锌盐的生成 (138)
 - (2) 醚键的断裂 (139)
 - (3) 过氧化物的生成 (139)
- (四) 环醚 (140)
 - (1) 环氧乙烷 (140)
 - (甲) 水解反应 (140)
 - (乙) 与醇的作用 (140)
 - (丙) 与氨的作用 (141)
 - (丁) 与格列亚试剂的作用 (141)
 - (2) 1,4-二氧六环 (141)
 - (3) 冠醚 (142)
- 小结 (143)
- 例题 (144)
- 习题 (145)

第八章 醛和酮

- (一) 醛和酮的分类、命名 (148)
 - (1) 分类 (148)
 - (2) 命名 (149)
 - (甲) 习惯命名法 (149)
 - (乙) 系统命名法 (149)
- (二) 羰基的结构 (150)
- (三) 醛和酮的物理性质 (151)
- (四) 醛和酮的化学性质 (152)
 - (1) 羰基的加成反应 (152)
 - (甲) 与氢氰酸的加成反应 (153)
 - (乙) 与亚硫酸氢钠的加成反应 (153)
 - (丙) 与醇的加成反应 (154)
 - (丁) 与格列亚试剂的加成反应 (155)
 - (戊) 与氨衍生物的反应 (155)

- (己) 与威蒂西(Wittig)试剂的反应 (157)
- (2) α -氢原子的反应 (157)
 - (甲) 醇醛缩合反应 (157)
 - (乙) 卤代和卤仿反应 (158)
- (3) 柏琴(Perkin)反应 (159)
- (4) 氧化和还原反应 (160)
 - (甲) 氧化反应 (160)
 - (乙) 还原反应 (160)
 - (丙) 康尼扎罗(Cannizzaro)反应 (161)
- (5) 乙烯酮的反应 (162)
- (6) 贝克曼(Beckmann)重排反应 (162)
- 小结 (163)
- 例题 (164)
- 习题 (165)

第九章 羧酸及其衍生物

- 第一节 羧酸 (168)
 - (一) 羧酸的分类和命名 (168)
 - (1) 分类 (168)
 - (2) 命名 (169)
 - (二) 羧基的结构 (170)
 - (三) 羧酸的物理性质 (171)

- (四) 羧酸的化学性质 (172)
 - (1) 酸性和诱导效应 (172)
 - (2) 羧酸衍生物的生成 (175)
 - (甲) 酯的生成 (175)
 - (乙) 酰卤的生成 (175)
 - (丙) 酸酐的生成 (176)

(丁)酰胺的生成	(177)	(丙)氢解反应	(183)
(3)还原反应	(177)	(2)还原反应	(183)
(4)脱羧反应	(177)	(3)与格利亚试剂的反应	(184)
(5) α -氢原子的取代反应	(178)	(4)酰胺的某些特殊反应	(184)
(五)几种重要的羧酸	(178)	(甲)酸、碱性	(184)
(1)甲酸	(178)	(乙)失水反应	(184)
(2)乙二酸	(179)	(丙)霍夫曼(Hofmann)酰胺降解反应 ...	(185)
(3)丁烯二酸	(179)	(5)丙二酸二乙酯的特点及其在有机合成中	
第二节 羧酸衍生物	(180)	的应用	(185)
(一)羧酸衍生物的结构和命名	(180)	第三节 碳酸衍生物	(186)
(1)酰卤	(180)	(一)碳酰氯	(187)
(2)酸酐	(180)	(二)碳酰胺	(187)
(3)酯	(181)	(1)碱性	(187)
(4)酰胺	(181)	(2)水解	(187)
(二)羧酸衍生物的物理性质	(181)	(三)胍	(188)
(三)羧酸衍生物的化学性质	(182)	小结	(188)
(1)取代反应	(182)	例题	(189)
(甲)水解反应	(182)	习题	(191)
(乙)醇解反应	(182)		

第十章 羟基酸、羧基酸及对映异构体的概念

第一节 羟基酸	(195)	(二)乙酰乙酸乙酯的酮式分解和酸式	
(一)羟基酸的命名	(195)	分解	(200)
(二)羟基酸的物理性质	(196)	(1)酮式分解	(200)
(三)羟基酸的化学性质	(196)	(2)酸式分解	(200)
(1)酸性	(196)	(三)乙酰乙酸乙酯亚甲基的活泼性	(201)
(2)脱水反应	(196)	(四)乙酰乙酸乙酯在合成上的应用	(201)
(3) α -羟基酸的分解反应	(197)	(1)合成甲基酮	(201)
(四)重要的羟基酸	(197)	(2)合成一元酸	(202)
(1)乳酸	(197)	第三节 对映异构的概念	(203)
(2)酒石酸	(198)	(一)物质的旋光性	(203)
(3)柠檬酸	(198)	(二)比旋光度	(204)
(4)水杨酸	(198)	(三)手性分子和对映异构	(204)
第二节 羧基酸(氧代酸)	(199)	小结	(207)
(一)乙酰乙酸乙酯的制法及互变异构		例题	(208)
现象	(199)	习题	(209)

第十一章 含氮化合物

第一节 胺	(211)	(三)胺的化学性质	(212)
(一)胺的分类与命名	(211)	(1)碱性	(213)
(1)胺的分类	(211)	(2)烷基化	(214)
(2)胺的命名	(212)	(3)酰基化	(214)
(二)胺的物理性质	(212)	(4)磺酰化	(215)

(5)与亚硝酸反应..... (215)	(8)丙烯腈 (220)
(6)氧化反应 (216)	(二)异腈 (220)
(7)苯环上取代反应 (216)	第三节 重氮化合物和偶氮化物 (221)
(甲)卤化 (216)	(一)芳香族伯胺的重氮化反应 (221)
(乙)硝化 (216)	(二)重氮盐的性质及其在合成上的应
(丙)磺化 (217)	用 (221)
(四)重要的胺 举例 (217)	(1)放出氮的反应 (222)
(1)苯胺 (217)	(甲)被氢原子取代 (222)
(2)乙二胺 (218)	(乙)被羟基取代 (222)
(3)己二胺 (218)	(丙)被卤素取代 (222)
(五)季铵盐与季铵碱 (218)	(丁)被氨基取代 (223)
第二节 脞和异脞 (219)	(2)保留氮的反应 (223)
(一)脞 (219)	(甲)还原反应 (223)
(1)命名 (219)	(乙)偶合反应 (223)
(2)性质 (219)	小结 (224)
(甲)水解 (219)	例题 (226)
(乙)还原 (219)	习题 (227)

第十二章 含硫化合物、表面活性剂、离子交换树脂

第一节 硫醇与硫酚 (229)	(2)烷基硫酸钠..... (233)
(一)命名与制法..... (229)	(3)烷基苯磺酸钠 (233)
(1)命名 (229)	(二)阳离子表面活性剂 (233)
(2)制法 (229)	(1)季铵盐 (234)
(二)物理性质 (230)	(2)烷基吡啶盐..... (234)
(三)化学性质 (230)	(三)两性表面活性剂..... (234)
(1)酸性 (230)	(四)非离子表面活性剂 (234)
(2)氧化反应 (231)	(1)聚乙二醇型表面活性剂 (234)
第二节 硫醚 (231)	(2)多元醇型表面活性剂 (235)
(一)制法 (231)	第四节 离子交换树脂 (235)
(二)性质 (231)	(一)阳离子交换树脂 (235)
(1)氧化反应 (232)	(二)阴离子交换树脂 (236)
(2)镜盐的生成..... (232)	小结 (237)
第三节 表面活性剂 (232)	例题 (237)
(一)阴离子表面活性剂 (233)	习题 (238)
(1)羧酸盐 (233)	

第十三章 杂环化合物

(一)杂环化合物的分类与命名 (239)	(1)吡啶 (244)
(二)五节杂环化合物的结构和芳香性 (241)	(甲)硝化 (245)
(三)咪唑和糖醛 (242)	(乙)磺化 (245)
(四)噻吩 (244)	(丙)卤化 (245)
(五)吡啶和喹啉 (244)	(丁)傅列德尔—克拉夫茨反应..... (245)
	(2)喹啉 (246)

(六)生物碱	(247)
(1)烟碱	(247)
(2)毒芹碱	(248)
(3)奎宁	(248)

小结	(248)
例题	(248)
习题	(250)

第十四章 生物分子

第一节 油脂和蜡	(252)
(一)油脂	(252)
(1)油脂的组成	(252)
(2)油脂的性质	(252)
(甲)水解	(252)
(乙)酸败	(253)
(丙)碘值	(253)
(丁)氢化	(253)
(二)蜡	(253)
第二节 碳水化合物	(254)
(一)碳水化合物的分类	(254)
(二)单糖	(254)
(1)葡萄糖的结构	(254)
(甲)开链式结构	(254)
(乙)氧环式结构	(255)
(2)果糖的结构	(256)
(3)单糖的化学性质	(257)
(甲)还原性	(257)
(乙)脎的生成	(258)
(丙)苷的生成	(259)
(4)重要的单糖	(259)
(甲)核糖	(259)
(乙)葡萄糖	(260)
(三)二糖	(260)
(1)蔗糖	(260)
(2)麦芽糖	(261)
(3)纤维二糖	(261)
(四)多糖	(261)

(1)淀粉	(261)
(2)纤维素	(262)
(甲)硝酸纤维素	(263)
(乙)醋酸纤维素酯	(263)
(丙)纤维素黄原酸钠	(263)

第三节 氨基酸和蛋白质	(264)
(一)氨基酸	(264)
(1)分类与命名	(264)
(2)性质	(265)
(甲)两性 and 等电点	(265)
(乙)受热后的反应	(265)
(二)多肽	(266)
(三)蛋白质	(267)
(1)蛋白质的性质	(267)
(甲)两性 and 等电点	(267)
(乙)缩二脲反应	(267)
(丙)黄色反应	(267)
(丁)盐析	(267)
(戊)变性	(267)
(2)蛋白质的结构	(267)
(甲)一级结构	(267)
(乙)二级结构	(268)
(丙)三级结构	(268)
(丁)四级结构	(268)
第四节 核酸	(268)
小结	(271)
例题	(271)
习题	(272)

第十五章 红外光谱与核磁共振谱

(一)分子结构与吸收光谱	(274)
(二)红外光谱	(274)
(1)基本原理	(274)
(甲)分子的振动	(274)
(乙)键与吸收位置	(276)
(2)谱图说明举例	(276)
(三)核磁共振谱	(278)

(1)基本原理	(278)
(2)化学位移	(279)
(3)自旋偶合与自旋裂分	(280)
(4)谱图说明举例	(281)
小结	(283)
例题	(283)
习题	(284)

实 验

实验一 乙烯、乙炔、乙醛的制备及鉴定	(285)	实验四 乙酰苯胺的制备	(294)
实验二 溴乙烷的制备	(287)	实验五 苯甲酸的制备	(297)
实验三 乙酸乙酯的制备	(291)	实验六 咪唑甲醇、咪唑甲酸的制备	(299)

第一章 绪 论

(一) 有机化合物和有机化学

自然界存在着千千万万种物质，虽然各有不同的性质，但是根据这些物质在组成上的特点，可以将它们归纳为两大类：一类叫做无机化合物，如各种金属、水、氧气等；另一类物质如石油、粮食、橡胶等，它们的分子组成中都含有碳元素，这类在组成中含有碳元素的化合物，称为有机化合物。最早的有机化合物是指来源于动物及植物体的物质，例如酒、醋、糖、油脂、尿素等。后来，随着科学实践的进展，用无机物质为原料合成出了一些有机化合物，从此有机物不再因来源而划分，而是以其组成中特有的碳元素作为它们的特征。所以，有机化合物就是含碳的化合物。

有些简单的含碳化合物，如二氧化碳、碳酸和碳酸盐等，由于它们的结构和性质与一般的无机化合物相似，习惯上将它们放在无机化合物里。

另外，有机化合物的组成中除都含碳元素以外，绝大多数还含有氢元素，有的还含有氧、硫、氮及卤素等元素，故有机化合物也可以看作是碳氢化合物及其衍生物。有机化学就是研究此类化合物的结构、性质、合成、变化、应用及与此相关的理论的一门学科。

(二) 有机化合物的特点

有机化合物与无机化合物之间并无明显的绝对界限，但有机化合物还是具有某些特性。例如，有机化合物分子中的原子绝大多数通过共价键相结合。典型的有机化合物一般可以燃烧，大多数有机物的熔点在 300°C 以下；无机化合物则通常难熔。大多数有机化合物难溶于水，易溶于非极性或极性小的有机溶剂；而无机化合物大多易溶于水。有机化合物的反应速度慢，并伴有副反应，产物常是复杂的混合物；而无机化合物反应可在瞬间完成。此外有机化合物普遍存在着同分异构现象等。

以上所述有机化合物的特性，不是绝对的，个别有机化合物有例外。如四氯化碳不但不易燃烧，而且可用作灭火剂；糖和酒精易溶于水；有的有机反应速度不仅很快，甚至以爆炸方式进行。但一般有机化合物都遵从上述一些特性与规律。

(三) 有机化合物的结构

随着有机化学的迅速发展，已对有机化合物结构进行了大量的研究，逐渐形成了有机化合物的结构理论。

(1) 碳的正四面体结构

碳原子是四价元素，当它和其它原子结合形成化合物时，四个价都要和其它元素的原子相结合。但碳原子和所连结的四个原子并不共处于同一平面，而是形成一个正四面体结构。碳原子位于四面体的中心，碳原子上的四个键指向四面体的四个顶点。例如，碳原子与四个氢原子结合成甲烷时，碳原子位于四面体的中心，四个氢原子在四面体的四个顶点上，每两个键之间的夹角为 109.5° 。甲烷(CH_4)分子的立体模型可用图1-1表示：

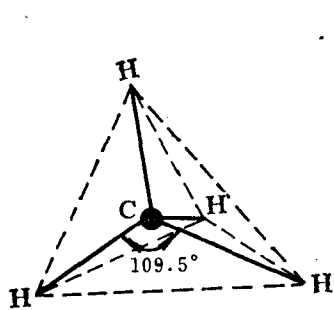
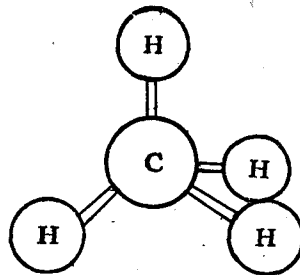


图 1-1 甲烷分子中碳原子的正四面体结构



(I) 甲烷的棍球模型

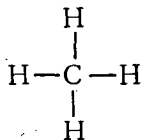


(II) 甲烷的比例模型

图 1-2 甲烷的模型

为了更形象地理解分子中各原子在空间的排列情况，通常使用各种立体模型。一种是用各种颜色的小球来表示不同的原子，用短棍来表示各原子间的价键，称为“棍球模型”（图 1-2(I)）。另一种是“比例模型”，也叫斯陶特（Stuart）模型，是将分子中各原子的原子半径和键长按一定的比例放大制作的。此种模型可以比较真实地表示分子的立体结构（图 1-2(II)）。

为了简便起见，一般用平面结构式表示：

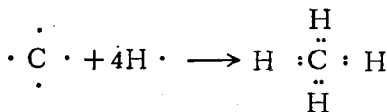


问题：甲烷分子中的两个氢原子被两个氯原子分别取代后生成的二氯甲烷是否有同分异构体？

(2) 共价键及其属性

根据原子结构学说，原子由带正电荷的原子核和带负电荷的电子组成，电子在原子核周围各个能量不同的电子层中运动，化学键的生成只与最外层的价电子有关。惰性元素原子中，电子的构型最稳定，其它元素的原子都有达到这种构型的倾向，因而互相结合形成化学键。惰性元素最外层电子数目是 8（氦）或 2（氦），在一般情况下，原子互相结合成键时，其最外层电子数应达到 8 或 2。

有机化学中见到的化学键，有离子键，如 $\text{CH}_3\text{COO}^\ominus\text{Na}^\oplus$ ；配价键，如二甲亚砜（ $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{S}}}-\text{CH}_3$ ）；但最多的还是共价键。如碳原子和氢原子结合生成甲烷分子时，碳原子和氢原子各出一个电子，配对形成两个原子间共用电子对，这样生成的化学键叫做共价键。



在甲烷分子中，碳原子和氢原子的最外层分别有 8 个和 2 个电子，都取得了最稳定的结构。

下面把共价键物理量，如键长、键角、键能、键的极性等一些“键参数”，分述如下：

(甲)键长

键长是指成键原子的核间距离。

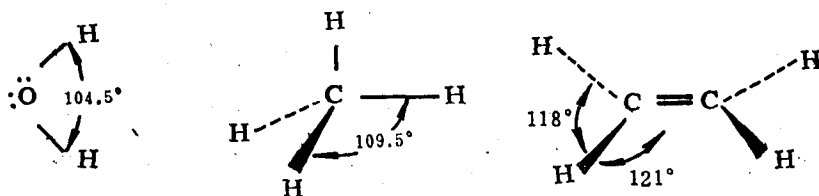
共价键是由于分子中各原子的原子核吸引共用电子对而形成的。它将原子核联系在一起，但原子核之间又有一定的斥力，因而两原子不能进一步靠近，而保持一定的距离，但并不处于静态，有时远时近的键振动。取其平均值称为键长，单位以nm表示。一些常见的键长如表1-1所示。

表 1-1 一些共价键的键长

键	键长 (nm)	键	键长 (nm)
C-C	0.154	C-Cl	0.177
C-H	0.109	C-Xr	0.191
C-N	0.147	C-I	0.213
C-O	0.143	C=C	0.134
C-F	0.141	C≡C	0.120

(乙)键角

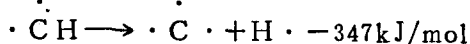
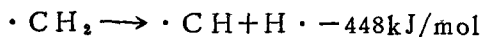
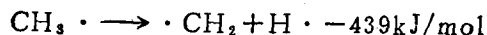
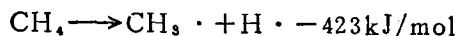
分子中一个原子与另外两个原子形成两个共价键，它们在空间所夹的角度叫做键角。例如：



在不同化合物中，相同原子形成的夹角不一定完全相同，但差别不很大。这是由于分子中各原子或基团相互影响所致。

(丙)键能

键能是化学键强度的主要标志之一。在形成共价键过程中体系释放的能量，或共价键断裂过程中体系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。多原子分子的键能与键的离解能并不完全一样。以甲烷为例，其各步的离解能为：



C-H键的键能取其平均值，为413kJ/mol。平均键能在一般简单的计算中能满足计算的要求。一些共价键的键能如表1-2。

(丁)键的极性及其表示方法

两个相同的原子形成的共价键，如H-H、Cl-Cl中，电子云在两原子间对称分布着，正

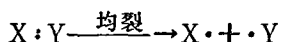
表 1-3 一些共价键的偶极矩 (D)

键	偶 极 矩	键	偶 极 矩
C—H	0.4	H—I	0.38
H—N	1.31	C—N	1.15
H—O	1.50	C—O	1.5
H—S	0.68	C—Cl	2.3
H—Cl	1.03	C—Br	2.2
H—Br	0.78	C—I	2.0

(四)有机化学反应的基本类型

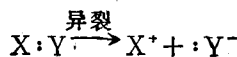
化学反应是旧键的断裂及新键的形成过程。有机化合物多为共价键化合物，其反应进程不同于无机化合物瞬间的离子反应。在有机化学反应中，旧键的断裂有两种方式。

均裂：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保留一个。



按此种方式断裂而产生的带单电子的原子（或原子团）称为自由基（或称游离基），按此种方式进行的反应称为“自由基反应”。

异裂：成键的一对电子保留在一个原子上。



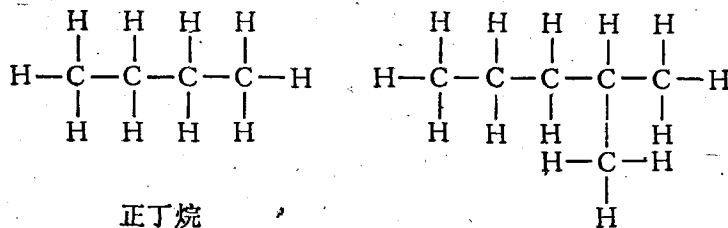
异裂产生的是离子。按异裂进行的反应叫“离子型”反应，它不同于无机化合物的离子反应。这种反应是通过共价键的异裂，形成一个离子型的中间体来完成的。

(五)有机化合物的分类

由于碳原子之间的结合能力很强，以及有众多的同分异构体^①，因此，有机化合物数目繁多，远远超过无机化合物。目前无机化合物有几十万种，而有机化合物则达几百万种之多^②。为了研究及学习的方便，把数以百万计的有机化合物，按照它们的结构分成若干类。一般的分类方法有两种，即根据分子中碳原子的连接方式或按照特殊原子或基团（官能团）来分类。

(1)按碳骨架分类

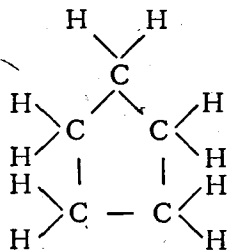
(甲)开链化合物 碳原子连接成链状的碳骨架或带有支链但不成环的化合物。它们最早是从脂肪中发现的，到现在还叫脂肪族化合物。例如：



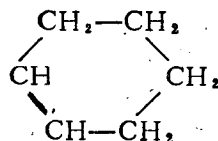
^①“H”和“O”组成的无机物只有两种：H₂O及H₂O₂；而“H”和“C”也是两种元素，组成的有机化合物达3000种以上。

^②美国化学协会在1983年2月24日记载了第600万号化合物。全世界每天大约要合成一千种新物质，其中97%含碳。

(乙)脂环族化合物 性质与开链化合物相似, 可以看作是由开链化合物关环而形成的环状化合物。例如:

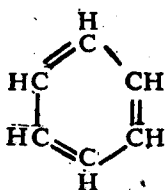


环戊烷

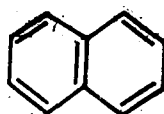


环己烯

(丙)芳香族化合物 一般指分子中含有一个或多个苯环的化合物, 它们在性质上与开链化合物有较大的区别。例如:

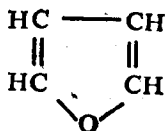


苯

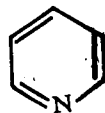


萘

(丁)杂环化合物 分子是由碳原子和其它原子, 如O、S、N等杂原子共同组成环的一类化合物。例如:



呋喃



吡啶

(2)按官能团分类 将分子中含有比较活泼而容易发生反应的相同原子或基团归为一类。它们在化学性质上基本相似。下面是按官能团分类的一些常见类别:

类别	官能团	化合物
烷烃	无	CH ₄ 甲烷
烯烃	>C=C<	CH ₂ =CH ₂ 乙烯
炔烃	$\text{—C}\equiv\text{C—}$	CH ₃ ≡CH 乙炔
卤代烃	—X	C ₂ H ₅ —Br 溴乙烷
醇	—OH	C ₂ H ₅ —OH 乙醇
酚	—OH	C ₆ H ₅ —OH 苯酚
醚	—O—	C ₂ H ₅ —O—C ₂ H ₅ 乙醚
醛	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{—C=O} \end{array}$	CH ₃ —C(=O)H 乙醛
酮	>C=O	CH ₃ —C(=O)—CH ₃ 丙酮