

江苏师范学院化学系有机化学教研组编

有

机

化

学

上册

江苏人民出版社

有 机 化 学

上 册

江苏师范学院化学系有机化学教研组编

江 苏 人 民 出 版 社

前 言

为了适应我系有机化学教学和省内函授教学的需要,我们编写了这本书。在编写过程中,注意到国内外教材的变化和发展趋向,着重介绍有机化学的基础知识和基本理论,注意反映现代有机化学的新发展和新成就。为了方便自学,每章附有内容提要,并在讲解中力求通俗易懂,由浅入深,循序渐进。为了适应不同要求的读者,一部分带有*号的内容作为进一步深入学习的材料。如读者对某一方面需要进一步了解,可阅读每章后的有关参考资料。

本书共二十二章,分上、下二册。章节安排基本上采用大家比较熟悉的官能团体系,即按烃,含卤素、含氧、含氮衍生物次序排列。在讲完含氧衍生物后插入对映异构和反应历程二章,以便把认识提高一步。讲完含氮衍生物后安排含硫含磷衍生物一章,初步介绍含有d轨道有机化合物的一些特性。杂环化合物的后面章节为专章介绍。其中包括碳水化合物、与生命和遗传密切相关的蛋白质、核酸以及高分子化合物等。在光化学一章,对光反应和轨道对称守恒原理作初步简介。最后以有机化学与周期表的关系作为全书的结束。

本书可供高等院校教学或参考用,也可供函授大学、中学教师进修班以及在职工作人员自学进修用。根据不同要求可对内容进行补充或删减,对本省函授教学,因时间限制,在教学中可删去带有*号部分的章或节。

本书的编写工作是在有机化学教研室全体同志集体努力下进行的,由陈克潜、顾卓民、李文退、周湘滨、陆忠娥等同志执笔。初稿经郭松山、顾德本及陆忠娥等同志分别在本院化学系及苏州市教师进修班使用,提出修改意见。本书曾经南京师范学院、扬州师范学院、徐州师范学院有机化学教研室同志二次来苏州集体讨论,提出宝贵意见,特此致谢。

限于编者水平,书中错误和不妥之处在所难免,请读者给予批评和指正。

江苏师范学院化学系有机化学教研组

一九七九年六月

目 录

第一章 绪论

第一节 有机化学和社会主义建设的 关系	2
第二节 有机化合物的特点	3
第三节 研究有机化合物的一般 方法	4
一、分离和提纯	4
二、元素分析	4
三、实验式的计算和分子量的 测定	5
四、有机化合物的构造式(结构式)	6
第四节 有机化合物的分类	7
一、脂肪族化合物或链状化合物	7
二、碳环化合物	8
三、杂环化合物	8
第五节 化学键	9
一、原子轨道	9
二、共价键理论	13
三、共价键的属性	16

第二章 烷烃

第一节 烷烃的同系列和同分 异构	21
一、烷烃的同系列	21
二、碳原子的四面体模型	22
三、烷烃的同分异构	24
第二节 烷烃的命名	26
一、普通命名法	26
二、系统命名法	26
第三节 烷烃的构象	28
第四节 烷烃的物理性质	29
一、沸点	30
二、熔点	31

三、溶解度	32
第五节 烷烃的化学性质	32
一、卤代反应	33
二、氧化反应及燃烧	35
三、热裂	36
第六节 甲烷	36

第三章 烯烃

第一节 乙烯的分子结构	40
第二节 烯烃的同分异构	41
一、烯烃的碳链异构和位置异构	41
二、烯烃的顺反异构(Z-E异构)	42
第三节 烯烃的命名	43
一、衍生物命名法	43
二、系统命名法	43
第四节 烯烃的物理性质	44
第五节 烯烃的化学性质	46
一、 π 络合物的生成	46
二、加成反应	47
三、氧化反应	52
四、聚合反应	53
第六节 有机氧化还原反应方程式 的配平	54
第七节 乙烯和丙烯	56
一、乙烯	56
二、丙烯	57

第四章 炔烃和二烯烃

第一节 乙炔的分子结构	60
第二节 炔烃的同分异构和命名	61
第三节 炔烃的物理性质	61
第四节 炔烃的化学性质	62
一、亲电加成	62

二、催化加氢	63
三、加水	63
四、炔金属的生成	64
五、氧化反应	64
六、聚合反应	65
第五节 乙炔	65
第六节 二烯烃	68
一、二烯烃的分类	68
二、二烯烃的结构	69
三、丁二烯	72
第七节 天然橡胶和萜类化合物	74
一、天然橡胶	74
二、萜类化合物	75
第五章 脂环烃	
第一节 脂环烃的命名	80
第二节 脂环烃的性质	81
一、脂环烃的物理性质	81
二、脂环烃的化学性质	82
第三节 碳环的张力与无张力环	84
第四节 脂环烃的立体化学	85
一、脂环烃的顺反异构	85
二、环烷烃的构象	86
第五节 重要的单环脂烃	89
一、环己烷	89
二、环戊二烯	89
第六节 多环脂烃	90
一、双环单萜	91
二、十氢萘	92
三、甾族化合物	93

第六章 芳香烃

第一节 苯的结构	97
一、苯的开库勒结构式	97
二、苯结构的现代观点	99
三、苯的结构表示方法	101
第二节 单环芳烃的同分异构及命名	102
第三节 单环芳烃的物理性质	103
第四节 单环芳烃的化学性质	104
一、取代反应	104

二、氧化反应	108
三、加成反应	109
第五节 苯环上亲电取代反应的定位规律	109
一、定位规律	110
二、定位效应的强弱关系	112
三、定位规律在合成上的应用	113
第六节 重要的单环芳烃	114
一、苯	114
二、甲苯	114
三、二甲苯	114
四、苯乙烯	114
第七节 联苯	115
第八节 稠苯烃	115
一、萘	116
二、蒽	118
三、菲	119
四、苯骈脂环烃和高级稠苯烃	120
第九节 非苯芳烃和休克尔规则	121

第七章 石油和煤

第一节 石油的形成和组成	126
一、石油的形成	126
二、石油的化学组成	127
第二节 石油的炼制	127
一、石油的一次加工——常减压蒸馏	128
二、石油的二次加工——裂化和重整	128
第三节 石油化工	131
一、原料	131
二、裂解原理	132
三、裂解气的分离	133
第四节 煤	135
一、煤的结构	135
二、煤在高温炼焦过程中的一些变化	136
三、焦化产品	137

第八章 卤代烃

第一节 一卤代烷	140
一、卤代烷的异构体及命名	140

二、一卤代烷的物理性质	141	二、由卤代烃水解	172
三、一卤代烷的化学性质	142	三、由醛、酮合成	172
四、重要的一卤代烷	144	四、由羧酸酯合成	173
第二节 取代反应及消去反应		第五节 酚	173
历程	145	一、酚的物理性质	173
一、取代反应历程	145	二、酚的化学性质	174
二、消去反应历程	148	三、重要的化合物	176
三、消去反应和取代反应的对比	149	第六节 酸碱理论	178
第三节 不饱和一卤代烃	150	一、阿雷尼厄斯酸碱理论	178
一、分类及命名	150	二、布朗斯特特质子理论	178
二、不饱和卤代烃的性质	150	三、路易士酸碱理论	179
三、重要的化合物	152	第七节 醚	180
第四节 卤代芳烃	152	一、醚的物理性质	181
一、分类及命名	152	二、醚的化学性质	182
二、卤素的活性	153	三、乙醚	182
三、重要的卤代芳烃	154	第八节 环醚	183
第五节 多卤代烃	154	一、环氧乙烷	183
一、多卤代烃的性质	154	二、环氧氯丙烷	185
二、重要的多卤代烃	155	第十章 醛和酮	
第六节 卤代烃的制法	155	第一节 醛、酮的命名	187
一、由醇制取卤代烃	155	一、普通命名法	187
二、由不饱和烃制取卤代烃	156	二、系统命名法	187
三、由烷烃制取卤代烃	156	第二节 醛、酮的物理性质	188
四、芳烃的卤代	157	第三节 一元醛、酮的化学性质	189
第七节 有机氟化合物	157	一、醛酮的亲核加成	189
一、物理性质	157	二、与氨及羰基试剂的缩合反应	192
二、化学性质	157	三、 α -碳原子上氢的反应	195
三、重要的有机氟化合物	158	四、氧化还原反应	197
第九章 醇、酚、醚		五、醛的颜色反应	199
第一节 醇的分类及命名	161	第四节 醛、酮的制法	200
第二节 一元醇	162	第五节 醛、酮的重要代表物	201
一、一元醇的物理性质	162	一、甲醛	201
二、一元醇的化学性质	164	二、乙醛	203
三、重要的一元醇	168	三、三氯乙醛	204
第三节 二元醇及多元醇	170	四、丙酮	204
一、物理性质	171	五、环己酮	205
二、化学性质	171	第六节 不饱和醛及酮	206
三、乙二醇和丙三醇	171	一、 α, β -不饱和醛、酮的特性	206
第四节 醇的制法	172	二、烯酮	207
一、由烯烃合成	172	第七节 β-二酮和互变异构现象	207

第八节 醌	209
一、醌类的性质	210
二、重要的醌	211
第十一章 羧酸	
第一节 饱和一元羧酸的物理性质	215
第二节 饱和一元羧酸的化学性质	218
一、酸性	219
二、羧基上氢氧原子团的反应	220
三、脱羧反应	223
四、 α -H 卤代	224
第三节 羧酸的制备和重要代表物	224
一、甲酸	225
二、乙酸	226
三、高级脂肪酸	227
四、苯甲酸	227
第四节 诱导效应和共轭效应	228
一、诱导效应	228
二、共轭效应	230
第五节 二元羧酸	232
一、二元羧酸的物理性质	232
二、二元羧酸的化学性质	233
第六节 重要的二元羧酸	235
一、草酸(乙二酸)	235
二、己二酸	235
三、丁烯二酸	235
四、苯二甲酸	236

第十二章 羧酸衍生物、油脂	
第一节 羧酸衍生物的分类及命名	239
第二节 酰卤	241
一、酰氯的物理性质	241
二、酰氯的化学性质	241
第三节 酸酐	242
一、酸酐的物理性质	242
二、酸酐的化学性质	242
三、重要的酸酐	243
第四节 羧酸酯	244
一、酯的物理性质	244
二、酯的化学性质	245
三、重要的酯	249
四、丙二酸二乙酯及乙酰乙酸乙酯在有机合成上的应用	250
第五节 油脂	252
一、油脂的组成和结构	252
二、油脂的性质	254
第六节 肥皂和合成洗涤剂	256
一、肥皂	256
二、肥皂的去污原理	257
三、合成洗涤剂	258
第七节 酰胺	260
一、酰胺的物理性质	261
二、酰胺的化学性质	261
第八节 碳酸的衍生物	263
一、碳酰氯(光气)	263
二、尿素	264

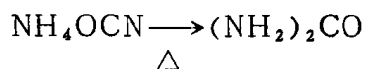
第一章 绪 论

有机化学的研究对象是有机化合物，也就是含碳化合物。有机化学就是研究碳化合物的科学。有一些碳化合物，例如 CO 、 CO_2 以及碳酸盐等，它们具有无机化合物的典型性质，在无机化学中讨论更合适些，一般不把它们列入有机化合物中。

绝大多数有机化合物都含有碳和氢，有的还含有氧、氮、卤素、硫、磷及其它一些元素。

恩格斯说：“科学的发生和发展一开始就是由生产决定的。”有机化学也不例外。早在几千年以前，劳动人民在生产中积累了大量的从动植物中提取和制造有机物的知识。我国在夏禹时便知道酿酒、制醋。埃及在公元前二五〇〇年已使用茜素、石蕊等天然染料染色。十八世纪以来，不少国家懂得从动植物体提取和制造吗啡、尿素、甘油、草酸等有机物，但是当时人们并不能从本质上认识有机物。恩格斯在《自然辩证法》中指出：“这个时代的特征是一个特殊的总观点的形成，这个总观点的中心是自然界绝对不变这样一个见解。”这种静止的、形而上学的观点在有机化学中的反映是认为有机化学的规律和无机化学的规律不同，有机化合物只能从动植物中提取，不能用人工方法合成，这就是统治当时有机化学的“生命力论”，它严重地阻碍了有机化学的发展。但是，实践是检验真理的唯一标准，通过生产实践和科学实验，人们逐渐掌握了用人工方法从无机物合成有机物的方法。

一八二八年，乌勒 (Wöhler) 发现当蒸发氰酸铵溶液时，有部分氰酸铵转变为尿素：



这对“生命力论”是个沉重的打击。以后人们又相继合成了醋酸等一系列有机物，实践证明有机化合物完全可以用人工方法合成。从此，无机界和有机界之间的永远不可逾越的鸿沟大部分填起来了。

在十九世纪中叶，由于实验资料的大量积累以及制药、染料、炼焦等工业的发展，迫切要求对大量事实进行理论的归纳，经过开库勒 (Kekule)、古柏尔 (Couper)、布特列洛夫 (Бутлеров) 等人的工作，确立了碳是四价的，碳原子可以相互联接成链状或环状以及有机物的结构与性质密切相关等概念，建立了经典的有机化学结构理论。一八七四年范霍夫 (Van't Hoff) 和列贝尔 (Le Bel) 又分别提出碳原子的立体概念，认为碳原子的四个价不是在平面上而是指向以碳原子为中心的正四面体的四个顶点，使经典的结构理论增添了丰富的立体化学内容。

一八九七年汤姆逊 (Thomson) 发现了电子，此后人们对原子的结构有了进一步的了解，在二十世纪初出现了用电子观点来解释化学键的本性问题，提出了离子键和共价键。

随着对微观粒子本性的研究,发现微观粒子的运动不服从经典力学的规律,而是服从量子力学的规律。一九二七年海特勒(Heitler)、伦敦(London)用量子力学讨论氢分子问题,为共价键提供了理论基础,虽然用量子力学解决有机分子时,遇到复杂的数学计算上的困难,但还是取得越来越多的成果,量子化学已成为化学各个领域不可缺少的一个理论计算方法和阐明概念的语言。

从十九世纪中叶到二十世纪七十年代,一百多年以来,有机化学已有了很大的发展和变化。今天,人们不但能够仿制出自然界已存在的有机化合物,而且合成了许多自然界不存在的有机化合物。同时,在认识有机化合物内在规律的基础上逐步建立了有关理论,使有机化学成为一门真正的科学。

第一节 有机化学和社会主义建设的关系

有机化学和我国社会主义革命和建设关系十分密切,举凡人民的衣、食、住、行,工业和农业,国防和尖端科学,都和有机化学密切相关。

石油、天然气、煤和农副产品都是发展有机化学工业的原料资源,其中石油和天然气更为重要。目前世界上以石油为原料的化工产品已达到五千多种。过去用其它原料制造的有机化工产品,现在大多数可以用石油为原料制得,而且技术上更先进,经济上更合理。石油化学工业发展成为近代有机化学工业的基础。我国有十分丰富的石油资源,为多快好省地发展我国石油化学工业创造了十分有利的条件。同时,我国的煤和农林产品也非常丰富,以煤和农林产品为原料资源的有机化学工业同样也会得到相应的发展。

人们常把塑料、合成纤维、合成橡胶称为三大合成材料。它们是有机化学工业中产量最大、用途最广的产品,在日常生活和国民经济各部门中已成为不可缺少的材料。随着我国石油化学工业的发展,我国三大合成材料工业也正在出现蓬勃发展的大好局面。

糖、脂肪、蛋白质是人类生活必不可少的三大营养要素。人类很早就掌握了制糖、榨油、鞣革等生产技术。一九六五年,我国第一个人工合成了具有生物活力的蛋白质——结晶牛胰岛素。胰岛素人工合成的成功,标志着人类在揭开“生命之谜”的伟大进军中迈进了一大步。目前,蛋白质、核酸化学正以一日千里的速度迅猛发展。生物体内蛋白质合成的机理以及遗传机制正在逐步搞清,生物高分子化学正以崭新的面貌出现在科学的领域中。

化肥、农药已是现代农业不可缺少的化工产品,正在研究中的昆虫激素,为杀灭害虫开辟了新的途径。对生物催化剂酶的研究,模拟生物固氮和光合作用的研究,已经成为世界性的研究课题。

高能炸药和高能燃料,各类耐高温,耐低温的塑料、橡胶产品,成为飞机、军舰、导弹、宇宙飞行以及各种通讯器材电子材料中不可缺少的材料。

此外,还有医药、染料、油漆、合成洗涤剂等,都与有机化学密切相关。

有机化学的研究工作也发展得非常迅速,新的合成方法、新的化合物不断出现。到目前已知的有机化合物约有六百万种,并且大约正以每年增加十五万种的速度迅速递增。

由此可见，有机化学已经成为一门基础科学，有机化学对各种学科领域，对工农业生产各个部门，对国民经济以及国防尖端科学的发展有着重要的作用。

第二节 有机化合物的特点

有机化合物与无机化合物一样遵循化学上的基本规律，例如质量不灭定律、定组成定律等，但在性质上，有机化合物和无机化合物存在着一定的差异。

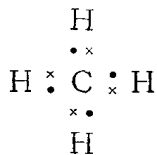
我们日常接触到的汽油、棉花、油脂都是有机化合物。比较有机化合物和无机化合物的性质可以发现，有机化合物多数可以燃烧，不耐热，不溶于水而溶于有机溶剂，反应一般较慢。而无机化合物往往有相反的特点。表1—1列出它们之间的差异：

表 1—1 有机化合物和无机化合物性质和反应上的差异

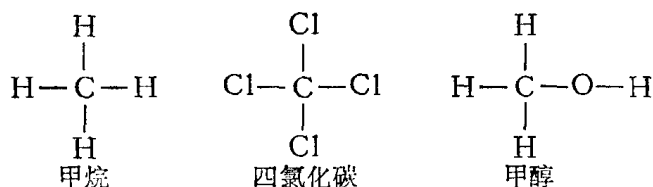
性 质 和 反 应	有 机 化 合 物	无 机 化 合 物
可 燃 性	多数可以燃烧	多数不可以燃烧
耐 热 性	多数不耐热，固体的熔点常在400℃以下	多数耐热，难熔化，熔点一般很高
溶 解 性	多数不溶于水，溶于有机溶剂	多数溶于水，而不溶于有机溶剂
在 溶 液 中 的 电 离	多数不电离成离子	电解质能电离成离子
化 学 反 应 速 度	一般反应较慢	一般反应较快
反 应 生 成 物 的 产 率	副反应多，产率较低	副反应少，产率较高

当然这些差异只是相对的，有条件的。在今后各章中将会具体讨论到各种有机化合物具有的特性。

有机化合物和无机化合物的差异，首先应从碳原子的特点来认识。碳元素在周期表中位于第二周期第四主族，碳在周期表中特殊的位置决定了碳原子既不容易得到四个电子，也不容易失去四个电子。就是说，碳原子不易形成 C^{4+} 或 C^{4-} 的离子型化合物。碳原子与其它原子结合时，为了满足最外层电子具有惰性气体的结构以共享电子对的方式形成共价键。例如，最简单的有机化合物甲烷(CH_4)分子是由一个碳原子和四个氢原子以共价键方式结合而成。可用下式表示：



为了简便起见，共享电子对形成的共价键可用短的横线“—”表示。甲烷、四氯化碳、甲醇的分子可用下式表示：



由于有机化合物中的原子是以共价键相结合的，这就构成了有机化合物在性质上的特殊性。例如，多数有机化合物在溶液中不能电离成离子，有机化合物进行化学反应不象无机化合物间的离子反应那样可以瞬间完成，反应历程也较复杂，副反应也多。关于共价键的特性和有机化学反应历程的一些基本理论，在以后将进一步讨论。

第三节 研究有机化合物的一般方法

一、分离和提纯^[1]

天然或合成的有机化合物，一般都含有杂质。在研究有机化合物之前，必须精制，除去其中的杂质。分离和提纯的方法是多种多样的，其中最常用的是重结晶法（固体分离）和蒸馏法（液体分离）。近年来还广泛采用了色层分离法和离子交换法等等。

为了检验有机化合物经精制后所达到的纯度，在实验室里最常用的方法是测定有机化合物的沸点和熔点、折射率以及元素分析等。

二、元素分析^[2]

1. 定性分析

有机化合物的元素定性分析比较简单，因为一般有机化合物中不外乎含碳、氢、氧、氮、硫和卤素等元素，分析方法如下：

(1) 碳和氢

将样品与氧化铜混合后放在试管中加热，这时有机化合物中的碳即氧化成为二氧化碳，而氢则被氧化成为水，水蒸气遇无水硫酸铜后，能使后者变成蓝色，把二氧化碳通入氢氧化钡溶液内，即生成白色的碳酸钡沉淀。

如果已知试样是有机化合物，就不必再进行碳和氢的鉴定。

(2) 氮、硫和卤素

常利用钠熔法来鉴定。所谓钠熔法，就是把样品和金属钠共同熔融，使有机物破坏，在钠熔过程中，有机物中的氮、硫和卤素分别分解形成 NaCN 、 Na_2S 和 NaX 。将熔融物溶于水，再用无机定性方法分别检出 CN^- 、 S^{2-} 和 X^- 等阴离子，就可以判明氮、硫和卤素等元素的存在。

2. 定量分析

在得到了纯净的有机化合物之后，就可以用分析的方法来测定它的元素组成和各元素的重量百分比。

(1) 碳和氢

有机化合物中，碳和氢的定量分析按李比胥(Liebig)方法进行。这个方法的主要原

理是：将准确称量的试样，在氧化铜和氧气流中氧化生成的二氧化碳及水分别用过氯酸镁和氢氧化钠吸收，增加的重量就是二氧化碳及水的重量。根据二氧化碳及水的重量，就可以计算出碳和氢的含量。

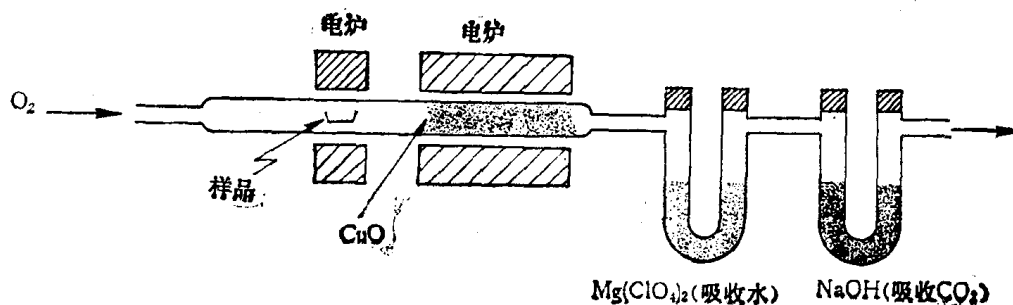


图 1—1，碳、氢的定量测定

(2) 氮

氮的测定一般采用杜马(Dumas)法进行。这个方法的主要原理是：将有机物在氧化铜与二氧化碳的气流中灼烧，使化合状态的氮转变为游离状态的氮，反应产物进入盛有浓碱溶液的量氮计内，二氧化碳和水被浓碱液吸收，剩余为氮气的体积。由氮气的体积可计算出有机物中氮的含量。

氮的定量测定还可以用克道尔(Kjeldahl)法进行。分析的方法是用浓硫酸和有机物在少量的硫酸铜存在下，共同加热，有机物被分解后，其中所含的氮转变为氨，然后加碱把游离的氨蒸出，用过量标准酸吸收，再滴定过量的酸，即能计算出氨的含量，根据氨的含量可计算出氮的含量。

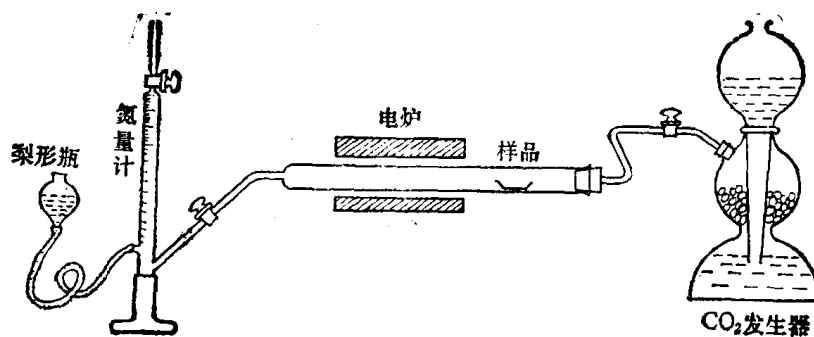


图 1—2 氮的定量测定

(3) 氧

有机物中的氧，一般不是直接测定的，而是采用差数法，即从 100% 减去样品中所含其它元素的百分数的总和得到的差作为氧的含量。

三、实验式的计算和分子量的测定

在测定某一有机化合物中的元素百分比之后，即可计算该有机物的实验式，实验式只能表示该物质中各元素数目的最简单比，并不表示该化合物的分子式。要确定化合物的分子式，必须确定它的分子量，测定分子量的方法很多，一般是在气态下测定化合物的蒸气密度，或测定化合物稀溶液沸点的升高和凝固点降低的数值，然后根据这些数值，再计算出分子量。

例如，一个含碳、氢、氧三种元素的化合物，经元素定量分析，计算其百分组成分

别是：C：40.00%，H：6.66%，由100%减去碳和氢的百分数得含O：53.34%。根据各该元素的原子量，可以求出它们之间的原子数目比：

$$\text{C: } \frac{40.00}{12} = 3.33$$

$$\text{H: } \frac{6.66}{1} = 6.66$$

$$\text{O: } \frac{53.34}{16} = 3.33$$

$$\text{C : H : O} = 3.33 : 6.66 : 3.33 = 1 : 2 : 1$$

该化合物的实验式（最简式）为 CH_2O 。

这个式子只说明这个化合物中各元素数目的最简单比，要写出分子式，还必须测定该化合物的分子量。

例如，实验测定上述化合物的分子量为60，则其分子式应为：

$$(\text{CH}_2\text{O})_n = 60$$

$$(1 \times 12 + 2 \times 1 + 1 \times 16)_n = 60$$

$$n = 2$$

该化合物的分子式为： $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 。

由于同分异构现象的存在，不同的化合物往往具有同样的分子式，因此还必须确定有机化合物的构造式。

四、有机化合物的构造式(结构式)

有机化合物中普遍存在着同分异构现象，这是有机化合物的一个重要特点。以乙醇(酒精)和二甲醚为例，经过测定，它们具有相同的分子式 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ，但是他们的物理和化学性质显然不同。见下表：

表1—2 乙醇和二甲醚性质的比较

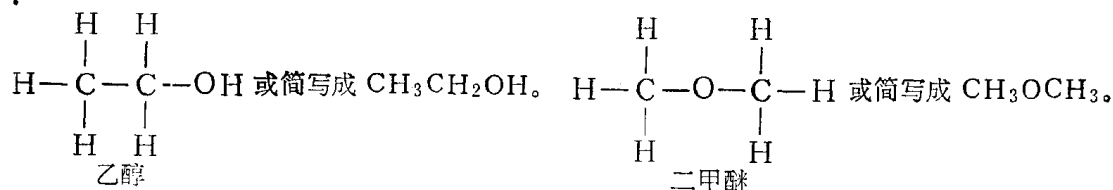
	乙 醇	二 甲 醚
分 子 式	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
沸 点 $^{\circ}\text{C}$	78.3	-24.9
熔 点 $^{\circ}\text{C}$	-114	-140
水 溶 性	溶于水	不溶于水
与 金 属 钠 作 用	有作用，放出氢气	无作用

乙醇和二甲醚虽然有相同的分子式，但性质不同。这是由于它们的化学结构不同所造成的，它们是两种不同的物质。凡是分子式相同而化学结构不同的化合物叫做同分异构体，这种现象叫做同分异构现象。乙醇和二甲醚是同分异构体。

同分异构现象在有机化学中非常普遍，随着化合物分子中碳原子数目增加，同分异构体数目也愈多，同一个分子式，可能有几种，几十种，甚至更多的同分异构体。有机化合物数量众多，同分异构现象是个重要原因。

在有机化学中用来表示有机化合物构造的式子叫做构造式。乙醇和二甲醚的构造式

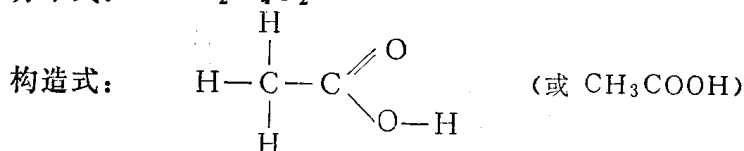
如下:



下面再用醋酸为例来说明实验式、分子式和构造式的关系:

实验式: CH_2O

分子式: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$



有机化合物的构造式,是有机化合物化学结构的客观反映,不是随意杜拟的,因为有机化合物的性质不仅取决于它们的元素组成,而且还取决于它们的化学结构。

近代物理方法^[1]如:偶极矩的测定、X—射线分析、电子衍射法、红外和紫外吸收光谱、核磁共振、质谱^[注]等,对确定有机物的结构有着很大的作用。

第四节 有机化合物的分类

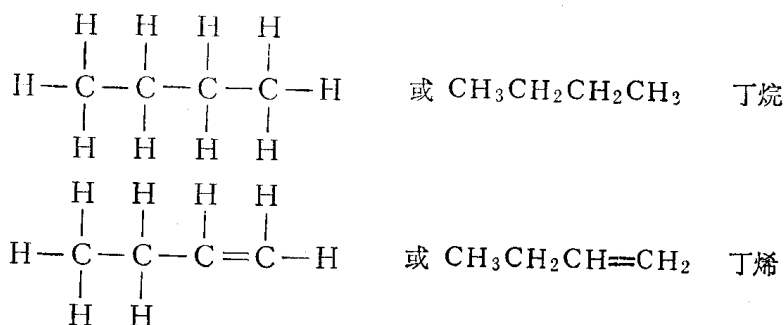
有机化合物数量有几百万种,而且每年不断有新的有机化合物合成或从自然界分离出来,对这么多的有机化合物必须进行系统的分类,才便于学习和研究。

从不同的角度出发,可以对有机化合物进行不同的分类。目前较普遍的是以碳链(碳原子连接方式)为基础的分类和以官能团为基础的分类。

根据碳链不同,可将有机化合物分为三类,即脂肪族化合物、碳环化合物以及杂环化合物。

一、脂肪族化合物或链状化合物

这类化合物中,碳原子相连成链,不形成环状结构。因为脂肪酸具有链状结构,所以这类化合物叫做脂肪族化合物。如:



注:红外和紫外光谱、核磁共振、质谱的基本原理参见资料^[1],在本书中不再介绍。

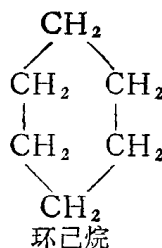
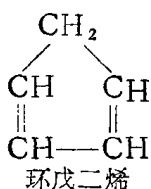
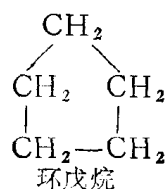
二、碳环化合物

这类化合物中，碳原子连成环状。组成环路的原子除了碳原子以外，不含其它元素的原子。碳环化合物又分为两种：

1. 脂环族化合物

这类化合物可看作链状碳氢化合物的碳原子连结成环状。脂环族化合物的碳环可由三个碳原子到几十个碳原子组成，最常见的是五碳环和六碳环。

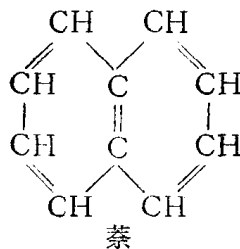
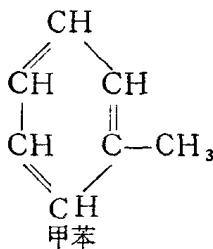
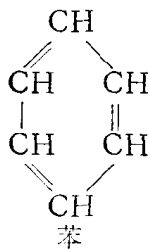
例如：



2. 芳香族化合物

这类化合物也具有碳原子连接而成的环状结构，但它们一般都含有苯环结构。由于这种环状结构性质特殊，数目也很多，故自成一族。

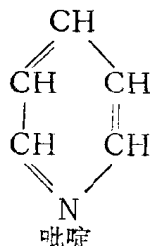
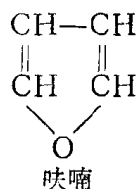
例如：



三、杂环化合物

这类化合物中，组成环的原子除了碳原子以外，还含有其它原子，如氧、氮、硫等。

例如：



有机化合物另一种分类方法就是把含有相同官能团的化合物当作一类。在有机化学中，我们常把碳氢化合物看作母体，而把其它化合物看成是母体中的一个或多个氢原子被某些原子或原子团取代后得到的产物。这些产物称做碳氢化合物的衍生物，这些原子或原子团通常称做官能团。官能团在决定有机化合物的化学性质上，有很重要的作用。一些官能团的名称如表 1—3。

表 1—3 有机化合物类别和官能团

化 合 物 类 别	官 能 团	
	官 能 团 式	名 称
卤 代 烃 醇 或 酚	$-\text{X}(\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ $-\text{OH}$	卤 原 子 羟基 (羟音 qiǎng)
醚	$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$	醚 链 (醚音 mǐ)
醛 或 酮	$>\text{C}=\text{O}$	羰 基 (羰音 tāng)
羧 酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	羧 基 (羧音 suō)
酯	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OR} \end{array}$	酯 基 (酯音 zhǐ)
硝 基 化 合 物	$-\text{NO}_2$	硝 基
胺	$-\text{NH}_2$	氨 基
腈	$-\text{C}\equiv\text{N}$	氰 基 (氰音 qín)
硫 醇 或 硫 酚	$-\text{SH}$	巯 基 (巯音 qiú)
磺 酸	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺 酸 基

第五节 化 学 键

在有机化合物的分子中,各原子究竟是怎样结合的,这是研究有机化学的一个重要领域。在说明这个问题之前,我们首先复习有关原子结构的基本知识,然后进一步讲述原子与原子如何结合成分子的近代观点。[3—8]

一、原子轨道

原子由原子核和核外运动的电子所组成,原子核由质子和中子组成。一个质子带一个单位的正电荷,中子不带电荷,原子核里面的质子数等于原子核的电荷数,也等于该元素在周期表中的原子序数,质子和中子的质量约略相等。

在原子核外运动的电子带负电荷,电子的质量很小,所以元素的原子量差不多等于原子核里面质子和中子的质量的总和。

电子是极小的微粒,它既有微粒性又具有波动性,这种微观粒子的运动不服从经典力学而服从量子力学的规律。电子在空间的运动状态可用波函数 ϕ 来描述, ϕ 就叫做原子轨道。在空间某点附近一个微小体积 $\Delta\tau$ 内电子出现的几率为该点 ϕ 函数值的平方与 $\Delta\tau$ 的乘积($\phi^2\Delta\tau$),因此 ϕ^2 的物理意义是:在单位微体积内电子出现的几率,即几率密度。所谓电子云即为电子出现的几率的形象化描述,电子云在任意点的密度与 ϕ^2 成正比。在 ϕ^2 大的地方,电子云就密, ϕ^2 小的地方,电子云就稀,这样我们可以得到电子云分布的图形。

电子在原子核外运动可以处于不同的能级,每个电子的状态可以用四个量子数即主量子数(n),角量子数(l),磁量子数(m)及自旋量子数(m_s)来描述。前三个量子数表征

不同能级的原子轨道，自旋量子数表征在原子轨道上电子的二种相反的自旋方向。

表1—4 表征原子轨道的三个量子数

主量子数 (主层) n	角量子数 (分层) l	分层符号	磁量子数 (原子轨道) m	分层中原子 轨道数	分 层 中 电 子 数
1	0	1s	0	1	2
2	0	2s	0	1	2
	1	2p	-1, 0, +1	3	6
3	0	3s	0	1	2
	1	3p	-1, 0, +1	3	6
	2	3d	-2, -1, 0, +1, +2	5	10

原子中电子的排布，必须遵循下列各点：

1. 每个原子轨道最多只能容纳二个自旋相反的电子（保里原理）；
2. 角量子数相同的轨道上，电子尽可能占据不同的轨道，而且自旋平行（洪特规则）；
3. 在1的前提下，尽可能使体系的能量最低（能量最低原理）。

在有机化学中，由于组成有机化合物的原子主要是C、H、O、N以及卤族元素的原子，这些原子在基态时的电子分布如下：

表1—5 原子核外电子层的排布

周 期	原 子	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	3s	3p _x	3p _y	3p _z
1	H	1								
	He	2								
2	Li	2	1							
	Be	2	2							
	B	2	2	1						
	C	2	2	1	1					
	N	2	2	1	1	1				
	O	2	2	2	1	1				
	F	2	2	2	2	1				
	Ne	2	2	2	2	2				
3	Na	2	2	2	2	2	1			
	Mg	2	2	2	2	2	2			
	Al	2	2	2	2	2	2	1		
	Si	2	2	2	2	2	2	1	1	
	P	2	2	2	2	2	2	1	1	1
	S	2	2	2	2	2	2	2	1	1
	Cl	2	2	2	2	2	2	2	2	1
	Ar	2	2	2	2	2	2	2	2	2