

有机化学(工学类)
ORGANIC CHEMISTRY



有机化学 (工学类)

ORGANIC CHEMISTRY

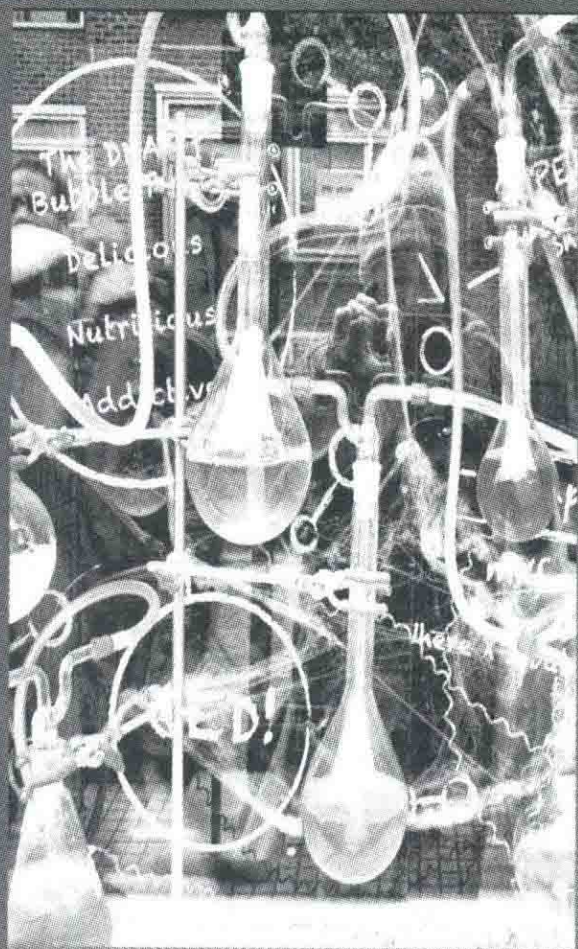
- 主 编 陈国辉
- 副主编 王宏青 王微宏 喻 鹏



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



有机化学(工学类)
ORGANIC CHEMISTRY



有机化学 (工学类)

ORGANIC CHEMISTRY

- 主 编 陈国辉
- 副主编 王宏青 王微宏 喻 鹏



中南大学出版社
www.csupress.com.cn

·长沙·

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学: 工学类 / 陈国辉主编. —长沙: 中南
大学出版社, 2019.6

ISBN 978 - 7 - 5487 - 3637 - 0

I. ①有… II. ①陈… III. ①有机化学—高等学校—
教材 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 102515 号

有机化学(工学类)

YOUJI HUAXUE (GONGXUE LEI)

陈国辉 主编

-
- 责任编辑 刘锦伟
责任印制 易建国
出版发行 中南大学出版社
社址: 长沙市麓山南路 邮编: 410083
发行科电话: 0731 - 88876770 传真: 0731 - 88710482
印 装 长沙雅鑫印务有限公司
-

- 开 本 880 × 1230 1/16 印张 13 字数 440 千字
版 次 2019 年 6 月第 1 版 2019 年 6 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978 - 7 - 5487 - 3637 - 0
定 价 58.00 元
-

图书出现印装问题, 请与经销商调换

前言

Foreword

本书为工学类专业本科生用书, 主要依据短学时(32~48学时)工学类有机化学教学大纲组织编写。有机化合物结构复杂, 有机反应种类繁多, 但有机化学知识的系统性很强。本书立足于工科类专业教学要求, 力求在短学时内, 根据有机化合物的结构与性能的关系规律, 将有机化学基础知识逻辑化和系统化, 提高学生学习有机化学的效率。

本书根据教学改革的新思路对教材编写内容做了适当调整, 全书分为15章, 力求突出以下几点: (1) 将有机化合物命名单独成章, 其他则按有机化合物官能团分类进行编写, 以突出有机化合物结构与性质的紧密关系。(2) 紧扣“结构决定性质, 性质反映结构”这一化学基本原则, 将各类有机化合物的性质按结构归属进行归类, 将有机化学知识系统化, 建立有机化合物性质的逻辑系统。(3) 适当应用有机结构理论来理解、分析和比较各种有机化合物的化学性质。例如, 在分析不同的共轭二烯的亲电加成产物时, 要运用取代基效应分析反应活性中间体和产物的稳定性。(4) 有机反应机理分析是理解和掌握有机反应的重要基础, 也是有机化学学习的难点。本书为短学时有机化学教材, 重点不在于详细解释其机理, 而是归纳总结有机反应条件与活性中间体类型的关系, 让学生学会根据物质间的基本相互作用规律和电荷守恒、质量守恒等物理和化学的基本原理, 能简单分析和掌握有机反应机理。(5) 结合工学类专业特点, 对冶金、选矿、核工业等工业和日常生活中常用的有机化合物进行了简单介绍。

本教材由陈国辉老师担任主编, 并负责第1章和第13章的编写; 副主编为南华大学王宏青老师(第3章和第14章)、中南大学王微宏老师(第15章)和湖南农业大学喻鹏老师(第9章)。其他参加编写的

老师有：国防科技大学刘钧老师(第4章)，中南大学李芬芳老师(第2章和第5章)，湖南工程学院阳海老师(第6章)，长沙理工大学李志伟老师(第7章)，中南大学王蔚玲老师(第8章)，湖南农业大学王锦老师(第10章)，湘南学院陈长中老师(第11章和第12章)。湖南人文科技学院汲长艳老师负责相关内容的校核工作。

本书在编写过程得到了中南大学化学化工学院有机化学系教师的大力支持和帮助，尤其是罗一鸣老师，对本书提出了许多修改建议，在此表示衷心感谢。

编者

2019年7月

目录

Contents

第1章 绪 论	(1)
1.1 有机化合物和有机化学	(2)
1.2 共价键与有机化学反应	(2)
1.2.1 有机化合物的特点	(2)
1.2.2 共价键及其特点	(3)
1.3 共价键的断裂和反应类型	(6)
1.3.1 共价键的断裂	(6)
1.3.2 有机化学反应过渡态与活性中间体	(7)
1.3.3 化学反应类型	(9)
1.3.4 Lewis 酸碱理论	(9)
习题	(10)
第2章 有机化合物的分类与命名	(11)
2.1 有机化合物的分类	(12)
2.1.1 按碳架分类	(12)
2.1.2 按官能团分类	(12)
2.2 有机化合物的命名	(13)
2.2.1 基及表示碳链异构的形容词	(13)
2.2.2 普通命名法	(15)
2.2.3 系统命名法	(16)
2.2.4 烃类化合物的命名	(17)
2.2.5 烃类衍生物的命名	(20)
习题	(23)
第3章 烷烃和环烷烃	(27)
3.1 烷烃	(28)
3.1.1 烷烃的结构	(28)
3.1.2 分子间作用力与物理性质规律	(28)
3.1.3 烷烃的化学性质	(31)
3.2 环烷烃	(35)
3.2.1 环烷烃的结构与稳定性	(35)
3.2.2 环烷烃的物理性质	(37)
3.2.3 环烷烃的化学性质	(37)

习题	(38)
第4章 不饱和烃	(39)
4.1 烯烃	(40)
4.1.1 烯烃的结构	(40)
4.1.2 烯烃的顺反异构	(40)
4.1.3 烯烃的物理性质	(41)
4.1.4 烯烃的化学性质	(41)
4.2 炔烃	(48)
4.2.1 炔烃的结构	(48)
4.2.2 炔烃的物理性质	(48)
4.2.3 炔烃的化学性质	(48)
4.3 共轭二烯烃	(50)
4.3.1 二烯烃的分类	(50)
4.3.2 共轭二烯烃的结构	(50)
4.3.3 共轭效应与共轭体系	(51)
4.3.4 共轭二烯烃的化学性质	(52)
4.4 共振论	(53)
习题	(53)
第5章 立体异构	(55)
5.1 构象异构	(56)
5.1.1 乙烷的构象	(56)
5.1.2 正丁烷的构象	(57)
5.1.3 环己烷和取代环己烷的构象	(58)
5.2 顺反异构	(60)
5.2.1 顺反命名法	(60)
5.2.2 <i>Z/E</i> 命名法	(60)
5.3 对映异构	(61)
习题	(64)
第6章 芳香烃	(65)
6.1 苯的结构	(66)
6.1.1 凯库勒结构式	(66)
6.1.2 苯环结构的现代解释	(66)
6.2 苯及其同系物的物理性质	(67)
6.3 苯及其同系物的化学性质	(67)
6.3.1 亲电取代反应机理	(67)
6.3.2 亲电取代反应	(68)
6.3.3 取代苯的定位规律	(70)
6.3.4 苯环开环氧化反应	(72)
6.3.5 苯环的加成反应	(72)
6.3.6 苯环侧链上的反应	(73)
6.4 稠环芳烃	(73)
6.4.1 萘的结构	(74)
6.4.2 萘的化学性质	(74)

6.5	Hückel 规则和非苯芳香烃	(76)
6.5.1	Hückel 规则	(76)
6.5.2	非苯芳香烃	(76)
6.6	重要的芳烃化合物	(77)
6.6.1	联苯	(77)
6.6.2	致癌稠环芳香烃	(77)
	习题	(78)
	扩展阅读	(79)
第7章	卤代烃	(81)
7.1	卤代烃的结构	(82)
7.2	卤代烃的物理性质	(82)
7.3	卤代烃的化学性质	(82)
7.3.1	亲核取代反应	(82)
7.3.2	亲核取代反应机理	(84)
7.3.3	消除反应	(88)
7.3.4	取代反应和消除反应的关系	(89)
7.3.5	与金属镁反应	(90)
7.3.6	不饱和卤代烃的反应	(90)
7.4	重要的卤代烃	(92)
	习题	(93)
	扩展阅读	(94)
第8章	醇、酚和醚	(95)
8.1	醇	(96)
8.1.1	醇的结构	(96)
8.1.2	醇的物理性质	(96)
8.1.3	醇的化学性质	(97)
8.2	酚	(102)
8.2.1	酚的结构	(102)
8.2.2	酚的物理性质	(102)
8.2.3	酚的化学性质	(103)
8.3	醚	(106)
8.3.1	醚的结构	(106)
8.3.2	醚的物理性质	(106)
8.3.3	醚的化学性质	(107)
8.4	环氧乙烷	(108)
8.5	冠醚	(108)
8.6	重要的醇、酚和醚	(109)
	习题	(110)
	扩展阅读	(111)
第9章	醛和酮	(113)
9.1	醛和酮的结构	(114)
9.2	醛和酮的物理性质	(114)

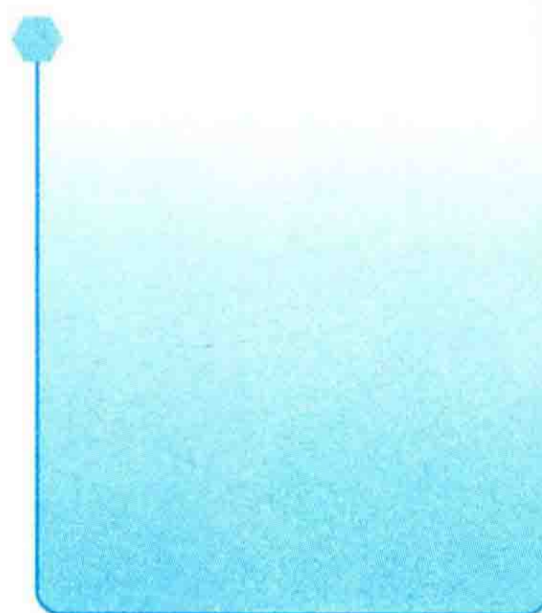
9.3	醛和酮的化学性质	(115)
9.4	重要的醛和酮	(121)
	习题	(121)
第10章	羧酸及其衍生物	(123)
10.1	羧酸	(124)
10.1.1	羧酸的结构	(124)
10.1.2	羧酸的物理性质	(124)
10.1.3	羧酸的化学性质	(125)
10.2	取代酸	(129)
10.2.1	卤代酸	(129)
10.2.2	羟基酸	(130)
10.3	羧酸衍生物	(131)
10.3.1	羧酸衍生物的物理性质	(131)
10.3.2	羧酸衍生物的化学性质	(132)
10.4	重要的羧酸及其衍生物	(135)
	习题	(136)
	扩展阅读	(138)
第11章	含氮化合物	(139)
11.1	硝基化合物	(140)
11.1.1	酸性	(140)
11.1.2	硝基的还原反应	(140)
11.2	胺类化合物	(141)
11.2.1	胺的结构	(141)
11.2.2	胺的物理性质	(141)
11.2.3	胺的化学性质	(142)
11.3	芳香族重氮盐的化学性质	(145)
11.3.1	取代反应	(145)
11.3.2	还原反应	(146)
11.3.3	偶联反应	(146)
11.4	其他重要的含氮化合物	(147)
	习题	(148)
	扩展阅读	(149)
第12章	杂环化合物	(151)
12.1	五元杂环化合物	(152)
12.1.1	五元杂环化合物的结构	(152)
12.1.2	五元杂环化合物的化学性质	(153)
12.2	六元杂环及稠杂环化合物	(154)
12.2.1	吡啶的结构	(154)
12.2.2	吡啶的化学性质	(155)
12.2.3	喹啉的化学性质	(155)
12.3	重要的杂环化合物	(156)
	习题	(156)

第 13 章 元素有机化合物	(157)
13.1 含硅有机化合物	(158)
13.2 含硫化合物	(159)
13.2.1 硫醇、硫酚和硫醚	(159)
13.2.2 含硫捕收剂	(160)
13.2.3 含硫表面活性剂	(161)
13.3 含磷化合物	(162)
13.3.1 烃基磷酸	(162)
13.3.2 酸性磷酸酯	(163)
13.3.3 中性有机磷(磷)化合物	(163)
13.4 有机金属化合物简介	(164)
13.4.1 有机金属化合物分类	(164)
13.4.2 主族金属元素有机化合物简介	(165)
13.4.3 过渡金属有机配位化合物与金属有机框架 化合物(MOFs)简介	(167)
习题	(168)
第 14 章 生物有机分子简介	(169)
14.1 糖类	(170)
14.1.1 单糖	(170)
14.1.2 二糖	(172)
14.1.3 多糖	(173)
14.2 氨基酸和蛋白质	(174)
14.2.1 氨基酸	(174)
14.2.2 多肽	(177)
14.2.3 蛋白质	(178)
14.3 核酸	(180)
习题	(182)
第 15 章 有机化合物的波谱基础	(183)
15.1 红外光谱	(184)
15.1.1 红外光谱的产生及表示方法	(184)
15.1.2 影响化学键和基团特征吸收频率的因素	(185)
15.1.3 红外光谱的解析	(186)
15.2 核磁共振氢谱	(188)
15.3 质谱	(195)
习题	(196)
参考文献	(198)

元素周期表

第 1 章

绪 论 (Introduction)



1.1 有机化合物和有机化学

有机化学是研究有机化合物的来源、制备、结构、性质和应用以及有关理论与方法的一门科学。有机化合物在组成上都含碳元素,如人们常见的酒精、醋酸、油脂、糖等,因此有机化合物被定义为含碳的化合物。而一些具有典型无机化合物性质的含碳化合物,如二氧化碳、碳酸盐及金属氰化物等,则被列入无机化合物。通常而言,有机化合物都含有碳和氢两种元素,因此,可将碳氢化合物看作有机化合物的母体,而将其他的有机化合物看成碳氢化合物中的氢原子被其他原子或基团直接或间接取代生成的衍生物。因此,有机化合物也可以定义为碳氢化合物及其衍生物。所以,有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。组成有机化合物的元素不多,除碳、氢两种元素外,还有氮、硫、氧、卤素、磷等少数几种元素,但有机化合物数量非常庞大,远远超过了无机化合物的总和。



有机化合物与人们的生活密切相关,衣、食、住、行都离不开有机化合物。维持人体生命活动重要的基础物质脂肪、蛋白质和碳水化合物是有机化合物,木材、煤、天然气和石油是有机化合物,橡胶、纸张、棉花、羊毛和蚕丝也是有机化合物,尤其是现在的合成纤维、合成橡胶、合成塑料、各种药物、添加剂、染料、化妆品几乎都是有机化合物。可以说,有机化合物是人们生活中一刻也离不开的必需物质。

有机化学是一门基础科学,是化学的一个分支。它是有机化学工业的理论基础,与经济建设和国防建设密切相关,无论是化学工业、能源工业、材料工业的发展,还是国防工业的发展都离不开有机化学的成就。同时,掌握有机化学的基本理论和基本原理对掌握和发展其他学科也是必不可少的。今天生物学已发展到分子生物学、遗传工程学的领域,作为生命现象的物质基础蛋白质就是天然高分子有机化合物。有机化合物的研究对揭开蛋白质结构的奥秘,探索生命现象有着重要的意义。另一方面,传统上属于无机工业过程的矿物加工与浮选、湿法冶金、环境工程和金属材料工程等工程学科领域,随着环境保护、能源节约、原子经济学等绿色工业概念的提出,也在不断加深与有机化学的学科交叉。发展新型的绿色环保高效的矿物捕收药剂、金属浮选药剂,开发新一代金属材料润滑、抗磨和耐腐蚀助剂都需要加强有机化学基础知识的学习。

1.2 共价键与有机化学反应

1.2.1 有机化合物的特点

有机化合物与无机化合物之间没有绝对的界限,也不存在本质的区别。然而,由于碳元素在周期表中的特殊位置,使得有机化合物在组成、结构和性质等方面有着明显的特点:绝大多数有机化合物可以燃烧,燃烧时炭化变黑,最后生成二氧化碳和水,这是识别有机化合物的简单方法之一。固体有机化合物的熔点较低,一般在 300°C 以下,熔点是固体有机化合物非常重要的物理常数,纯净的固体有机化合物

有固定的熔点和很窄的熔距。有机化合物一般在水中溶解度很小，遵循“相似相溶”的原则。有机化学反应速度较慢，且常伴有副反应，所以有机反应通常需要加催化剂、加热、搅拌等，由于产物复杂，须经分离提纯才能得到纯净物。由于反应不是定量进行的，故一般情况下有机化学反应不用配平，只写出主要产物即可。当然这些并不是绝对的，如四氯化碳不但不能燃烧，还曾用作灭火剂；乙醇、丙酮能与水混溶；在光照下甲烷的氯代反应可瞬间完成。但这些是极少数情况，一般特性仍如上所述。有机化合物的这些特性，是由有机化合物结构上的特点决定的。

1.2.2 共价键及其特点

有机化合物都含有碳，碳元素位于元素周期表第二周期第四主族，它有四个价电子，在形成分子时，它既不易失去也不易得到四个电子使其成为惰性元素的电子结构。因此，当碳与其他原子结合时，是采取各自提供数目相等的电子，作为双方共有，并使每个原子达到稳定的八隅体结构（氢满足二隅体）。这种由共用电子对所形成的化学键叫作共价键。

1. 共价键类型

按共用电子对的数目共价键可分为：单键、双键和三键，双键和三键也叫作重键。描述共价键的形成的理论有价键理论和分子轨道理论。价键理论的基本要点是：两个形成共价键的电子自旋方向必须相反；元素原子的共价数等于该原子的未成对电子数；共价键是由原子轨道重叠而成的，形成共价键时，原子轨道重叠越多，形成的键越稳定。按轨道的重叠方式，共价键可分为 σ 键和 π 键。两个成键原子轨道沿着两个原子核间的连线（键轴）“头碰头”地重叠形成的共价键叫作 σ 键， σ 键的重叠程度大，成键电子云与键轴呈圆柱形对称。任一成键原子绕键轴旋转时，不改变原子轨道的重叠程度，因此， σ 键可以“自由旋转”。s轨道之间、p轨道之间、s轨道和p轨道之间均可形成 σ 键。有机化合物中的单键都是 σ 键。由两个p轨道“肩并肩”地重叠形成的键叫 π 键， π 键的重叠部分对称分布于键轴所在平面的上、下方，由于 π 键没有轴对称性，所以 π 键不能自由旋转，又因 π 键电子云不是集中于两个原子核之间，受核的约束小，易受外界极性试剂的影响而发生极化，因此 π 键比 σ 键反应活性大。 π 键不能单独存在，只能与 σ 键共存。

能量相近的原子轨道可以杂化，杂化轨道的数目等于参与杂化的原子轨道的数目，并包含原原子轨道的成分。杂化轨道的方向性更强，成键的能力更强。在有机分子中，碳原子都是以杂化轨道参与成键的。碳原子有三种杂化形式： sp^3 、 sp^2 和 sp ，杂化轨道和杂化轨道重叠形成 σ 键，杂化轨道与s或p轨道重叠也形成 σ 键。

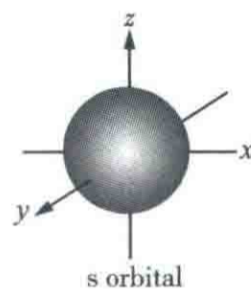
2. 共价键的键参数

键长(bond length) 键长是指成键原子核间的距离。即两个原子核对成键电子的吸引力与两核之间的排斥力达到平衡时的距离，键长单位常以nm或pm表示。键长取决于成键的两个原子的大小及原子

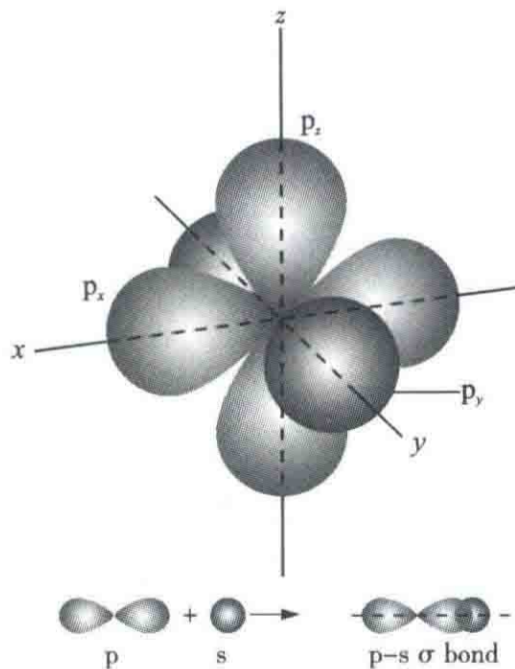
电子云(electron cloud)图：电子云就是用小点疏密来表示空间各电子出现概率的一种图形。

电子云是电子在核外空间出现概率密度分布的一种形象描述。原子核位于中心，小点的密疏表示核外电子概率密度的大小。

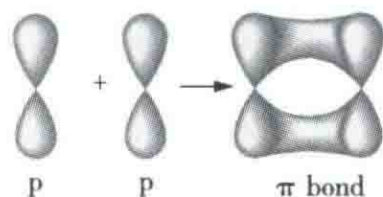
s轨道电子云图：



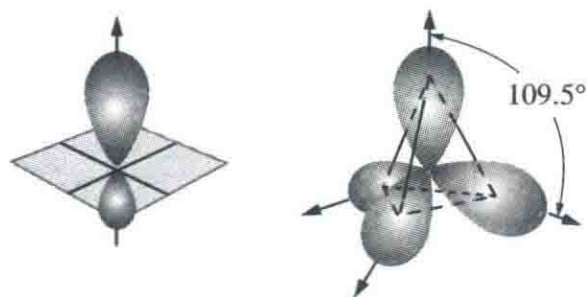
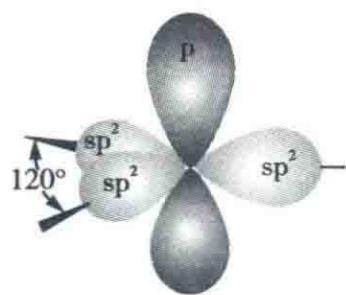
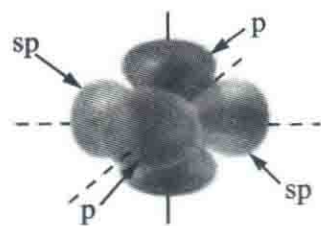
p轨道电子云图：



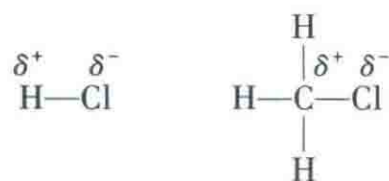
p-s轨道、p-p轨道形成 σ 键



p-p轨道形成 π 键

碳原子的 sp^3 杂化态碳原子的 sp^2 杂化态碳原子的 sp 杂化态

许多有机化合物含有氮原子和氧原子,它们与碳原子同属第Ⅱ周期元素,外层电子构型相似。在有机分子中,氮原子通常以 sp^3 、 sp^2 或 sp 的杂化形式参与成键,而氧原子通常以 sp^3 或 sp^2 的杂化形式参与成键。



轨道重叠的程度。成键原子及成键的类型不同,其键长也不相同。例如,乙烷的 C—C 键长为 154 pm, 乙烯中的 C=C 的键长为 134 pm, 而乙炔中的 C≡C 的键长是 120 pm, 即单键最长, 双键次之, 三键最短。同一种键在不同化合物中, 其键长的差别很小, 如环己烷中的 C—C 键长为 153 pm。

键角(bond angle) 键角是指两个共价键之间的夹角。它的大小与分子的空间构型有关。例如, 烷烃的碳原子都是 sp^3 杂化, 所以 H—C—C 或 H—C—H 的键角都接近于 $109^\circ 28'$; 乙烯是平面型分子, 碳原子是 sp^2 杂化的, 乙烯中的 H—C—H 或 H—C—C 的键角接近 120° ; 炔烃是线型分子, 碳原子的杂化方式是 sp , 所以乙炔中 H—C—C 的夹角为 180° 。键角对研究分子的立体结构有着重要的意义。

键能(bond energy)和键离解能(bond dissociation energy) 共价键形成时要放出能量, 使体系能量降低; 反之, 共价键断裂时, 则必须从外界吸收能量。气态的原子 A 和原子 B 结合成气态的 AB 分子时所放出的能量, 通常称键能; 而气态的 AB 分子离解为气态的 A 和 B 原子时所吸收的能量则称键的离解能。对于双原子分子来说, 键能就等于键离解能。如将 1 mol H_2 分解成两个氢原子需要吸收 436 kJ 的热量, 这个数值就是氢分子的键能, 也是 H—H 键的离解能。但对多原子分子来说, 键能和键离解能不是同一概念。如多原子分子的离解能是指断裂一个特定的键时所消耗的能量, 而键能则是断裂同类型共价键中的一个键所需要的平均能量。例如, 甲烷的四个 C—H 键依次离解时所需的能量是不相同的, 分别为 435 kJ/mol、444 kJ/mol、444 kJ/mol、339 kJ/mol, 而 C—H 键的键能为 $(1662 \div 4) = 415.5$ (kJ/mol)。

键能与键的离解能是表示共价键牢固程度的物理量。对于相同类型的键, 键能或键的离解能越大, 键越稳定。

极性与极化(polarity and polarization) 当两个不同原子成键时, 由于两种元素的电负性不同, 成键电子云发生不对称的分布, 即正、负电荷中心不能重合, 产生了极性。电负性较大的原子带部分负电荷, 另一原子带部分正电荷, 分别用 δ^- 和 δ^+ 表示。

两个成键原子的电负性相差越大, 键的极性越强。在元素周期表中, 越是位于右边的元素电负性越大, 同一族中越往下的元素吸引电子的能力越弱, 因此氟的电负性最大。

键的极性大小常用偶极矩(键矩) μ 来表示, 单位为库仑·米($C \cdot m$)。它是指正、负电荷中心间的距离 d 与电荷 q 的乘积。

$$\mu = q \times d$$

偶极矩是一个向量, 具有方向性, 通常用 \rightarrow 表示, 箭头指向负电荷一端。有机分子中一些常见共价键的偶极矩在 $(1.334 \sim 5.167) \times 10^{-30} C \cdot m$ 之间。偶极矩越大, 键的极性越强。对于双原子分子来说, 键的偶极矩就是分子的偶极矩。但多原子分子的极性不只决定于键的极性, 还决定于分子的空间构型, 分子的偶极矩是各键矩的向量和, 如图 1-1 所示。

在外界电场(极性试剂或极性溶剂)作用下, 共价键的极性发生改变的现象, 称为键的极化。不同的化学键受外界电场影响的难易程度是不同的, 这种键的极化难易程度简称为极化度。键的极化度主要决定于成键电子云的流动性。

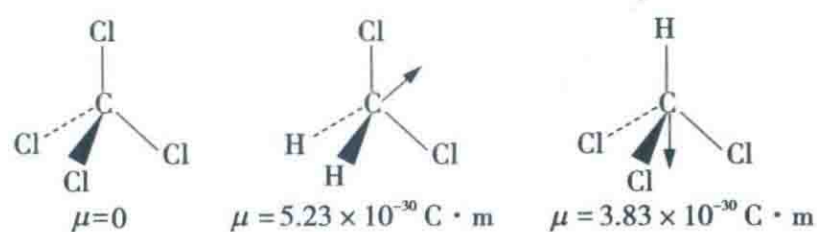


图 1-1 几种化合物的偶极矩

如 C—X 键的极化度顺序是：C—I > C—Br > C—Cl > C—F。

在碳碳共价键中， π 键比 σ 键容易极化。

键的极性和极化度是共价键的重要性质之一，与分子的物理性质和反应性能密切相关。

键的极性是固有的。因键的极性能导致分子的极性，分子具有极性，分子之间的作用力就会增加，故键的极性影响到化合物的熔点、沸点和溶解度。键的极性还能影响在这个键上发生什么类型的反应，并影响与它相连的键的反应活性。

键的极化是暂时的。当除去外界电场后，键的极性便恢复到原来的状态。键的极化现象常常促进化学反应的进行。

3. 分子结构的表达

由化学键构成的有机化合物分子具有一定的空间结构。分子结构包括分子的构造、构型和构象。

构造(constitution)是分子中原子成键的顺序和键性，以前叫作结构，根据国际纯粹和应用化学联合会的建议改为“构造”。表示化合物的化学式叫作构造式。

构型(configuration)指的是一个有机分子中各个原子特有的固定的空间排列。这种排列不经过共价键的断裂和重新形成是不会改变的。构型的改变往往使分子的光学活性发生变化。一般情况下，构型都比较稳定，一种构型转变为另一种构型则要求共价键的断裂、原子(基团)间的重排和新共价键的重新形成。

构象(conformation)指的是有机化合物分子中各原子(基团)绕 σ 键旋转导致分子中其他原子或基团在空间排列的不同。所形成的异构体称为构象异构体。不同的构象之间可以相互转变，在各种构象形式中，势能最低、最稳定的构象是优势构象。当一种构象改变为另一种构象时，不要求共价键断裂和重新形成。构象改变不会改变分子的光学活性。

有机化合物分子结构的常用表示方法有以下几种。

分子式：用元素符号表示分子的组成，书写时将同种元素的原子合并到一起。例如：乙烷为 C_2H_6 。

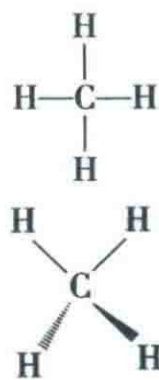
最简式(实验式)：表示物质组成的各元素原子的最简整数比。例如：乙烯最简式为 CH_2 ，葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)为 CH_2O 。

结构式：用短线“—”表示分子中原子间成键情况从而图示原子间连接情况的式子。

结构简式：略去原子间成键的短线，突出表示物质性质特征部分的式子称为结构简式。如乙烷的结构简式为 CH_3CH_3 ，或 CH_3-CH_3 。乙醇的结构简式为 CH_3CH_2OH 。

键线式：只用单、双线表示碳碳单键、双键，如需要将其立体化

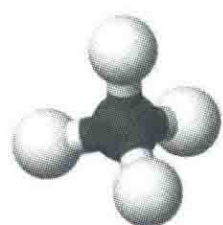
甲烷结构式：



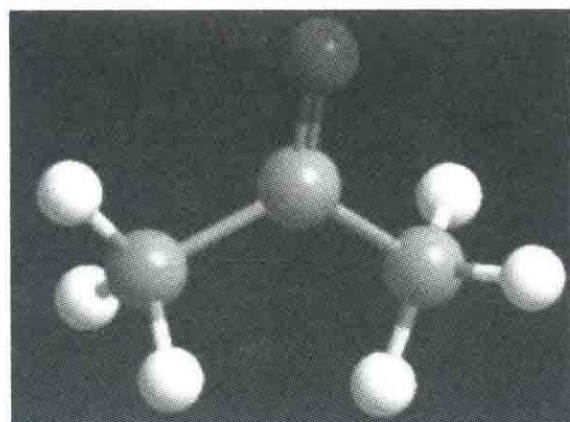
“—”表示键在纸平面上；

“”表示键在纸平面内侧；



“”表示键在纸平面外侧



甲烷的球棍模型



丙酮的球棍模型

学特征表现出来,实线代表位于平面上的键,楔形实线表示向上伸出纸面的键,虚线代表向下伸出纸面的键,波形线代表键可以处于上述两种位置之一,把碳、氢元素符号省略,只表示分子中键的连接情况,每个拐点或终点均表示有一个碳原子,称为键线式。例如,反-2-丁烯($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$)可表示为。2-甲基丁烷 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3]$ 可表示为.

分子模型:有机化合物由多原子构成,具有复杂的结构,不同的分子结构对化合物的物理和化学性质有很大的影响,因此研究分子结构有重要意义。科学工作者为研究方便建立了不同的数学模型,利用计算机进行计算和研究,可以帮助了解化合物的结构、性质与功能应用。大量的化学软件除了用结构简式表示分子外,也常用**球棍模型(ball-and-stick models)**、**分子比例模型**、**陶氏模型(Stwarts)**和**3D模型**等。常用的**球棍模型**是一种空间填充模型(space-filling model),用来表现化学分子的三维空间分布。在此作图方式中,线代表共价键,可连接以球表示的原子中心。现在大量的化学相关的分子模拟软件如 ChemOffice、Materials Studio 和 Gaussian 等都可以采用该模型建立分子模型。

1.3 共价键的断裂和反应类型

1.3.1 共价键的断裂

有机物分子之间发生化学反应,必然包括原有化学键的断裂和新的化学键的形成。共价键的断裂方式有两种:均裂和异裂。

1. 均裂

共价键断裂后,两个成键原子共用的一对电子由两个原子各保留一个,这种键的断裂方式叫均裂。均裂往往在较高的温度或光的照射下发生。



由均裂生成的带有未成对电子的原子或原子团叫自由基或游离基(free radical)。通过共价键的均裂而发生的反应叫作自由基反应。按照反应物和产物的关系,自由基反应又可分为自由基取代反应和自由基加成反应。这种反应往往被光、高温或过氧化物所引发。自由基反应是高分子化学中的一个重要的反应,它也参与许多生理或病理过程。

2. 异裂

共价键断裂后,其共用电子对只归属于原共价键的某一原子,产生了正、负离子,这种键的断裂方式叫作异裂。它往往被酸、碱或极性溶剂所催化,一般在极性溶剂中进行。

碳原子与其他原子间的 σ 键断裂时,可得到碳正离子(carbonium ion)或碳负离子(carbanion):



摩西·冈伯格

(Moses Gomberg 1866—1947), 美国化学家,自由基化学之父,首次发现了可以稳定存在的自由基—三苯甲基自由基,因此他被认为是自由基化学的奠基人。



碳正离子



碳正离子

通过共价键的异裂而进行的反应叫作离子型反应，它有别于无机化合物瞬间完成的离子反应，通常发生于极性分子之间，是通过共价键的异裂产生离子型的活性中间体而完成的。

1.3.2 有机化学反应过渡态与活性中间体

发生化学反应的可能性是由作用物与生成物的热力学性质决定的，而化学反应的具体历程则属于动力学范畴。对有机化学反应的具体过程研究通常称为反应机理研究，涉及过渡态和中间体的形成。因此，了解基本的有机化学反应过渡态和中间体对于学习和应用化合物的化学性质具有相当重要的意义。

过渡态理论认为：化学反应从反应物转变成产物，是一个连续不断的过程，必须经历一个过渡态，过渡态的结构介于反应物与产物之间。例如：



其动力学反应进程可用图 1-2 表示。从反应物到过渡态，体系的能量不断升高，过渡态时能量达到最高值，以后体系的能量迅速降低。反应物与过渡态的能量之差称为活化能，用 E_a 表示。过渡态处于能量最高峰，从反应物到产物必须攀越此能量峰。在类似的反应中，过渡态越稳定，其能量越低，反应的活化能越低，反应的活性就越大，即反应速率就越快。对于多步反应，活化能较高的步骤为决定速率的步骤。

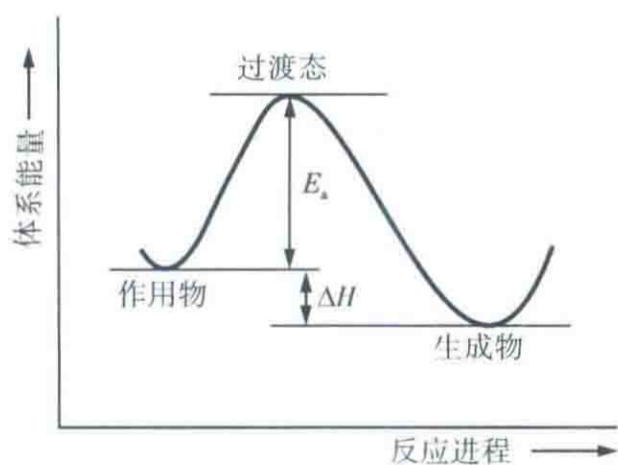
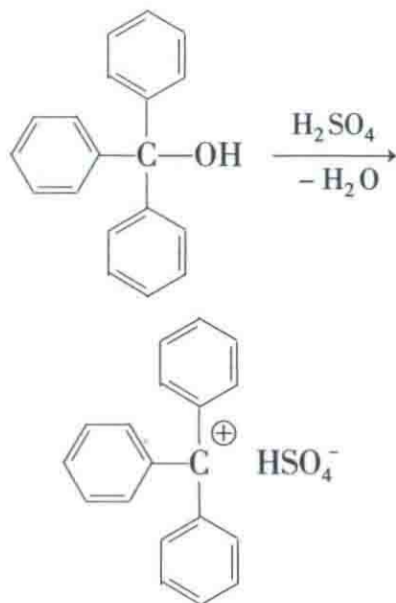


图 1-2 化学反应进程图

图 1-2 所示为作用物相互结合先形成过渡态，然后再转变为生成物的过程， E_a 是活化能。作用物必须获得足够的能量活化形成过渡态后才能转化为生成物。按照动力学理论，化学反应的速率常数 $k \propto \exp(-E_a/RT)$ ，可见活化能越低，化学反应的速率常数越大。

当然，有机化学反应并不都是按以上模式完成的，在很多情况



三苯基阳离子，是特别稳定的，因为该正电荷能够分散在 10 个碳原子上（3 个苯环的邻位和对位 9 个碳原子，再加上中心碳原子）。它存在于化合物中的三苯基甲基六氟磷酸盐和高氯酸三苯基中。