

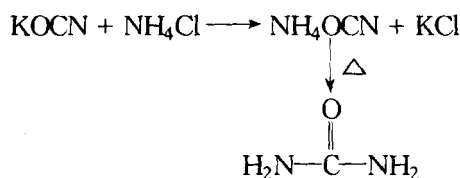
第一章 有机化学概论

第一节 有机化合物概述

一、有机化学研究的对象

有机化学研究的对象是有机化合物。有机化合物是以含碳和氢为主要元素的化合物,有许多分子中也含氧、氮、硫、磷及卤素原子,因此统称为碳氢化合物及其衍生物。由于这类化合物最初来源于生物体,例如,构成植物体的结构和组织;它们在生物体内的形成、变化与生命现象有关,所以被称为有机化合物。

在 19 世纪以前,人们一直错误地认为动植物体内的有机物是靠一种神秘的“生命力”影响下所造成的,人工是合成不出来的。这种“生命力”学说的错误观念一直到 1828 年才被德国化学家魏勒(F. Wöhler)所动摇,他用典型的无机化合物氰酸钾(银)与氯化铵,合成了有机化合物——尿素。



随后人们又陆续地合成出成千上万种有机化合物,至今那些十分复杂的蛋白质、核酸也被合成出来。这些事实说明了根本不存在什么神秘的“生命力”。因此,在探索一些未知领域的奥秘时,必须把握辩证唯物主义世界观,谨防唯心主义将自己引入歧途。

近年来由于生物学的发展,对于复杂生命现象的研究已进入分子水平,即将生命现象归结为分子的形成、运动、变化的过程,而这些分子主要是有机化合物分子。因此要探索生命的奥秘,须在原子水平上研究有机分子的组成、分子结构、立体形状、分子的性质、分子的变化及变化的条件等。这些内容正是有机化学研究的内容,这完全确定了有机化学在生命科学、生物学和农业中的基础地位和作用。

二、原子轨道与分子轨道

价键理论认为,所谓原子轨道是指原子内的电子运动出现几率最大的空间区域。处于不同能层的电子有不同的轨道。最低能层为 $1s$ 轨道,第二能层为 $2s$ 轨道和能量稍高的 3 个能量相等的 $2p_x, 2p_y, 2p_z$ 轨道,第三能层为 $3s$ 轨道和 3 个能

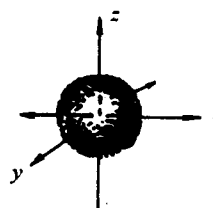
量等同的 $3p_x, 3p_y, 3p_z$ 轨道与 5 个能量相等的 $3d$ 轨道。 $3s, 3p, 3d$ 能量依次升高。随着原子所在的周期升高，轨道能层亦上升。 s, p, d 轨道形状各不相同： s 轨道为圆球状， p 轨道为哑铃形，原子核处于哑铃两球的中间，哑铃两端对称的球状部分处于正负不同位相。3 个能量相同的 p 轨道分别沿三维坐标轴向分布，且互相垂直，原子核处于三维坐标的原点。5 个 d 轨道的形状则不相同。见图 1.1。

原子轨道在成键过程中，有一种增强轨道的成键能力，使体系更趋稳定的趋势。正是在这种内在趋势的驱动下，出现了杂化轨道，但不是任何轨道都能杂化，它必须满足一定条件，其一就是杂化的轨道必须能量相近。如碳原子的外层原子轨道为 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 。它们能量相近，所以可以杂化，形成四个能量等同、每个轨道上有一个电子的 sp^3 杂化轨道，也可以形成三个等同的 sp^2 杂化轨道和一个 p 轨道，还可形成两个等同的 sp 杂化轨道和两个 p 轨道，每个杂化轨道上都有一个价电子。杂化轨道的组成不同（如 sp^3 杂化是一个 $2s$ 轨道和三个 $2p$ 轨道杂化而成的），形成的杂化轨道的大小与方向也各异，但它们的共同点是使电子云向一个方向聚集（见图 1.2）。若在该方向上与另一原子的适当轨道重叠，比未杂化的 s 轨道或 p 轨道的方向性更强，重叠更加有效，生成的共价键更稳固。

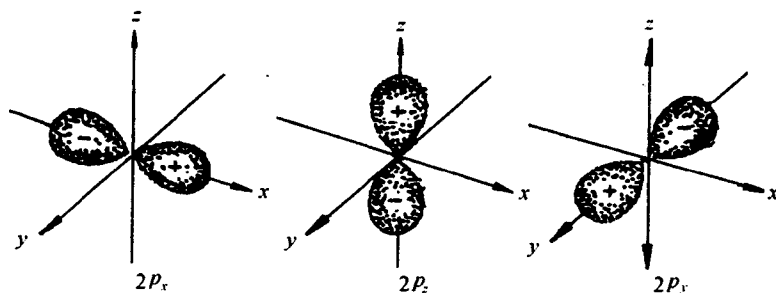
由于杂化轨道有更强的方向性，同时成键必须满足最大限度的轨道重叠，这就决定了共价键的方向性，因而也相应地决定了分子的形状及相应的共价键参数。如甲烷分子，碳的价电子轨道以 sp^3 杂化形成四个 sp^3 杂化轨道与四个氢的 $1s$ 轨道重叠，形成四个 σ -共价键，每个碳氢键之间的键角为 $109^\circ 28'$ ，分子呈正四面体状。乙烯分子中的碳以 sp^2 杂化形成三个 sp^2 杂化轨道，分别与碳、氢的原子轨道形成三个 σ 键，其键角为 120° ，呈平面三角形。碳原子上还有一个与此平面垂直的 p 轨道，与相邻碳原子重叠形成 π 键，如图 1.3 所示。

根据氮的电子结构 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 可以与氢形成三个 N—H 共价键，它们的键角似应为 90° 。但观察到的键角为 107° ，与 $109^\circ 28'$ 相差不多，因此认为氮的原子轨道也进行了 sp^3 杂化。这样，三个氢的 s 轨道与三个 sp^3 轨道形成三个 σ 键，剩下的一个 sp^3 轨道上有一对电子可以不形成共价键，因而氨分子是稳定的。氨中三个 N—H 键的键角比 $109^\circ 28'$ 略小是因为该电子对受到原子核的吸引束缚不如其他成键轨道的电子对受到原子核的吸引束缚大。成键轨道的电子受到二个原子核的吸引，而它只受一个原子核的吸引，所以未共享电子对的轨道大，因而压缩其他 3 个成键轨道，使键角变小。这对电子虽然不能形成共价键，但是可以形成配价键，这对氨或胺的性质有极其重要的影响。与氮原子相似，在 sp^3 杂化轨道出现成对电子的还有氧、磷等原子，所不同的是它的外层比氮原子多一个电子，当氧与氢化合时，形成二个 O—H 共价键，另外二个 sp^3 轨道上还各有一对电子。

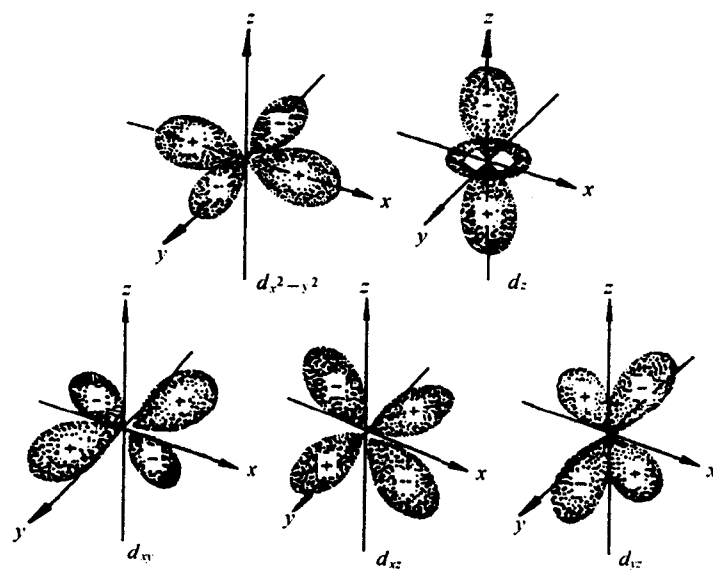
分子轨道理论认为，分子轨道可用原子轨道的线性组合来表示。两个原子轨道通过线性组合可以形成两个分子轨道，如 ψ_1 与 ψ_2 分别为原子 1 与原子 2 的原



s 轨道



3个相同能量的 p 轨道



5个相同能量的 d 轨道

图 1.1 s 、 p 、 d 轨道形状图

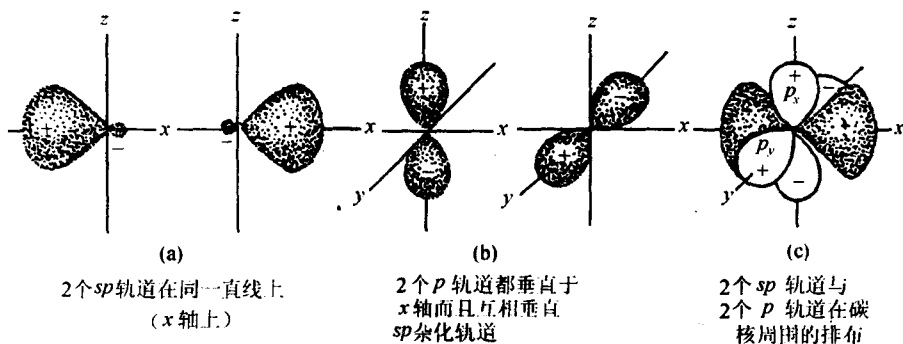
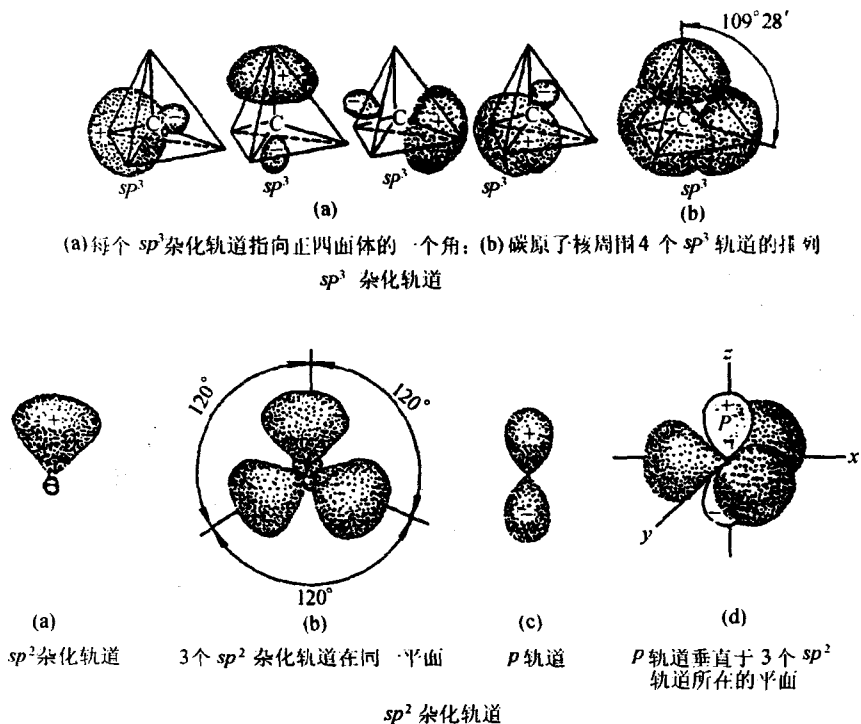


图 1.2 各种杂化轨道电子云分布

子轨道的波函数 c_1 和 c_2 为系数，成键与反键轨道的波函数可表示为：

$$\psi_{\text{成键}} = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad \psi_{\text{反键}} = c_1\psi_1 - c_2\psi_2$$

反键轨道位能较高，不稳定，一般不存在电子，只有处在激发状态才有电子存在。简单地说，分子轨道是由两个原子的价电子轨道重叠而形成的，但形成分子轨道的原子轨道必须满足：能量相近条件、对称性匹配条件、轨道最大重叠条件及分子中

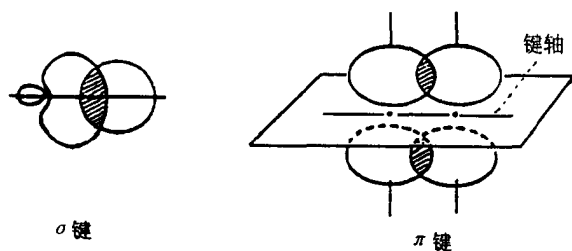


图 1.3 σ 和 π 键的形成

的电子必须按照鲍里原则、能量最低原理排布在分子轨道上。

三、共价键的键参数与分子间的力

(一) 共价键的键参数

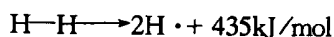
键长、键角、键能、极性等键参数是反映共价键性质的重要物理量。

键长：即成键的两原子核间最远与最近距离的平均值。因为成键的两原子核对成键的一对电子有吸引力，但同时两原子核间又有排斥力，因此也可以把吸引力与排斥力达到平衡时，两原子核间距离称为键长（其单位：nm）。若两原子间键型不变，键长受与其相连的其他元素影响较小，因此可以根据键长判断两原子间的键型。键型是指单、双和叁键，它们是由 sp^3 、 sp^2 、 sp 这些不同杂化轨道形成的。见表 1.1。

表 1.1 不同键型与键长

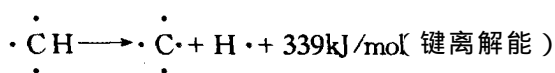
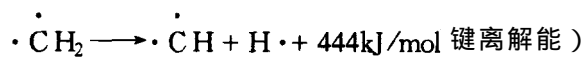
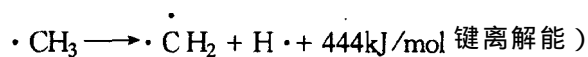
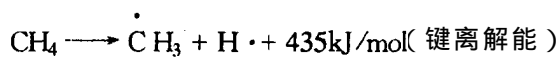
键 型	键长/nm	键 型	键长/nm
C—H $\begin{cases} sp^3-s \\ sp^2-s \\ sp-s \end{cases}$	0.110	C=C(烯烃)	0.134
	0.108	C=O(酮)	0.122
	0.106	C=N(肟)	0.129
C—C(烷烃)	0.154	C=C(苯)	0.139
C—O(醇)	0.143	C≡C(炔)	0.120
C—N(胺)	0.147	C≡N(腈)	0.116
C—Cl(氯代烷)	0.176		
C—Br(溴代烷)	0.194		
C—I(碘代烷)	0.214		

键能：双原子分子的键能是使分子分裂成两个原子所需要的能量。见表 1.2，如：



对于多原子分子，如甲烷有四个碳氢键，甲烷分解成碳与氢原子需 1662kJ/mol

的能量。若按四个 C—H 键平均，其键能为 415.5kJ/mol。但实际上，甲烷分解时每步的键离解能是不一样的，而 C—H 的键能是取离解能的平均值。



$$\text{C—H 的键能} = 1662 \div 4 = 415.5\text{kJ/mol}$$

表 1.2 共价键的键能 (kJ/mol)

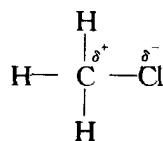
H	C	N	O	F	Si	S	Cl	Br	I	
435	415.5	389	464	565	318	347	431	364	297	H
	347 ^a	305 ^b	360 ^c	485 ^d	301	272	339	285	218	C
		163	222 ^e	272			192			N
			197	188	452		218	201	234	O
				155	565		255	255		F
					222		381	310	234	Si
						251	255	259		S
							243	218	209	Cl
								192	180	Br
									151	I

a C=C 610, C≡C 836
b C=N 614.5, C≡N 890.3
c C=O 735.7(醛), 748.2(酮)
d 由 CF₄ 测出
e 由亚硝酸酯与硝酸酯测出

键能是很有用的数据。从它们的大小可以知道键的稳定性。相同类型的键中，键能越大则键愈稳定。

键角：键与键之间的夹角称键角。甲烷的 4 个键角均为 109°28′。在分子内，键角可受其他原子（基团）和未共享电子对所占轨道等影响而有变化，如果改变过大就会影响键的稳定性。

极性 由于成键两原子电负性 原子吸引电子的能力 不同 使两原子间形成共价键的电子云不是平均分配在两个核之间，而是偏向于电负性较大的原子，这种键称为极性共价键。如氯化氢、氯甲烷等：

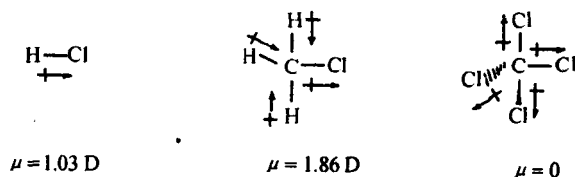


一些原子的电负性相对值见表 1.3。

表 1.3 原子电负性相对值

H							He
2.1							—
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	—
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0	—
K						Br	
0.8						2.8	
Rb						I	
0.8						2.5	

键的极性大小以键的偶极矩来度量，单位为德拜（Debye）——D。非法定许用单位， $1\text{D} = 3.335 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 。偶极矩是一个向量，常用 $\text{+} \rightarrow$ 表示其方向，箭头指向负极的方向。对于双原子分子，键的偶极矩就是分子的偶极矩。对于多原子分子的偶极矩，则是所有极性键偶极矩的向量之和。如四氯化碳每个碳氯键都是极性键，但是这些极性键偶极矩向量之和为零。在氯甲烷中，碳氯键的偶极矩没有被抵消，偶极矩向量之和为 1.86D 。因此一个分子的偶极矩不仅和键的极性有关，还与键的方向性有关。 $\mu = 0$ 的分子为非极性分子， $\mu \neq 0$ 的分子为极性分子。



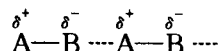
由于分子具有极性，分子间相互作用力就会增加，因而影响它的沸点、熔点与溶解度。

（二）分子间的力

分子中相连原子之间存在强烈的吸引力，这种吸引力叫做化学键，它是决定分子化学性质的重要因素。在物质的聚集态中，分子之间还存在着一种较弱的吸引力，把它统称为范德华引力，它是决定物质的沸点、熔点、气化热、熔化热、溶解度、粘度、表面张力等物理化学性质的重要因素。从本质上讲，这种吸引力是由于分子中电荷分布不均匀（或瞬间分布不均）而出现的静电作用力。归纳起来大致有四种。

1. 偶极-偶极作用力（静电力）：这种作用力产生于极性分子的偶极间静电相互作用。如氯甲烷分子中，氯原子电负性较大，氯原子一端带有部分负电荷，而碳原子上带有部分正电荷。这样一个分子带负电荷的一端吸引另一分子带正电荷的

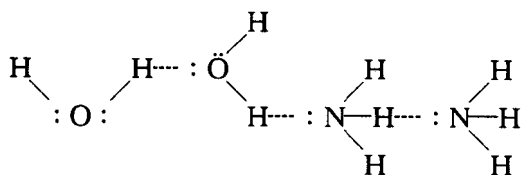
一端而排斥其带负电荷的一端，于是分子间出现正负相吸的排列，即



2. 色散力：非极性分子具有瞬间的周期性变化的偶极矩，伴随这种周期变化的偶极矩有一同步的电场，它使邻近的分子极化，邻近极化了的分子又反过来使瞬间偶极矩的变化幅度增加。这样的反复作用也产生一种静电力，称为色散力。

3. 诱导力：在极性分子旁或某种电场中，非极性分子的电荷分布将受到影响而产生诱导偶极矩。由此而引起分子间的静电力，称为诱导力。

4. 氢键：氢原子与电负性很大、原子半径较小且带有未共享电子对的原子（如 O、N、F 等）相结合时（如 X—H）由于 X 有极强的电负性，使 X—H 键上的电子云密度偏向 X 一端而 H 显示部分正电荷，它可与另一分子中 X 原子（O、N、F 等）上的未共享电子对产生静电引力，形成氢键。一般把形成氢键的静电引力也称为范德华引力，所不同的是它具有饱和性和方向性。这种力比一般的键能小得多。



分子间的这些作用力对生物大分子如蛋白质、酶、核酸等分子形状和生理功能具有极为重要的作用。

四、有机化合物的特点

（一）结构特点

组成有机物的元素不是很多，但是由于碳原子之间相互以共价键结合，分子组成复杂，加之立体形状的不同，有机物的数量十分繁多。分子中各个原子的内在关系也十分复杂，即除了组成和连接方式的不同形成结构异构外，还有空间排列方式的不同，形成各种立体异构体。

1. 结构异构

结构异构是指具有相同的分子式，但由于分子中原子结合的顺序不同而产生的异构现象。结构异构可分为 4 种。

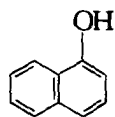
（1）碳架异构

碳架异构是由碳原子结合的顺序不同而产生的异构，如丁烷与异丁烷是碳架异构。

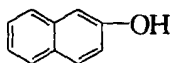


(2)位置异构

位置异构是由于取代基在碳链或环上位置不同而产生的异构，如 α -萘酚与 β -萘酚属于取代位置异构。



α -萘酚



β -萘酚

(3)官能团异构

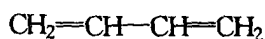
官能团异构是由于官能团的不同而形成的异构，如乙醇与二甲醚，1,3-丁二烯与 1-丁炔都是官能团异构。



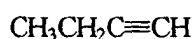
乙醇



二甲醚



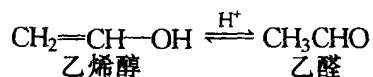
1,3-丁二烯



1-丁炔

(4)互变异构

互变异构是由于有些活泼氢可以改变在分子内的位置产生异构，而且是可逆可变的，这种异构现象称为互变异构，如乙烯醇与乙醛。



2. 立体异构

立体异构是指具有相同的分子式，相同的构造，但是由于分子内的原子在空间排布的位置不同而产生的异构。立体异构分为 3 种。

(1)顺、反异构

顺、反异构是指由于共价键的旋转受到阻碍而产生原子在空间排布的位置不同的异构体。

(2)构象异构

构象异构是指由于单键旋转引起分子内各基团相对位置改变而产生的异构，因此这种异构可以通过单键旋转而互相转化。一个化合物往往是处在各种构象异构的动态平衡中，而最稳定的构象存在的几率最大。

(3)光学活性异构

光学活性异构是由于手性分子（见光活性异构，27 页）内不同基团在空间排列顺序不同而产生的异构。光学活性异构和顺、反异构与构象异构不同，它们不能在没有键的断裂情况下，仅靠键的旋转而互相转化，因此顺、反异构和光学活性异构称为构型异构。它们都是由于构型不同而产生的异构。

(二)物理性质特点

有机物在常温下多为气体、液体或低熔点的固体。其原因是有机分子间的范

德华静电吸引力非常微弱。因此，比较容易测定它们的熔点、沸点等物理常数。另外，某些结构中的氢原子除了与一个原子成键外，还与另一个电负性较高的原子疏松地结合为氢键。氢键可分为分子间氢键和分子内氢键，前者分子间相互缔合，沸点或熔点较高；后者由于避免了分子间的缔合，沸点或熔点偏低。水是极性很强的物质，对极性强的物质它是理想的溶剂。但是有机化合物一般极性较弱或没有极性，所以在水中的溶解度有限，可分为不溶、难溶、微溶、互溶等级别。溶解性的原理是“相似者相溶”，所谓“相似”是指极性相似。

（三）化学反应的特点

大多数有机物都能燃烧，碳氢化合物燃烧的最终产物是二氧化碳和水。有机化合物反应速度快慢不一。有些有机反应非常慢，需要几十小时或几十天；也有的非常快，几秒钟即可完成。反应速度和反应产物与反应条件有关，同样的原料参加反应，在不同的反应条件下可得不同的产物。不同机理的反应，反应速度大不相同。另外，由于反应中产生的中间体的变化而又有副反应发生。所以在学习有机化学反应时，除要注意反应条件（例如温度、压力、催化剂的种类和用量、反应物浓度及摩尔比等外），还应注意反应机理。

五、研究有机化合物的方法

（一）提纯

从事有机化合物的研究工作不外乎从天然物中取得或用人工方法合成我们所需要的有机物质，进而研究它们的性质、结构、功能。但天然界或人工合成的有机物往往掺杂着许多杂质，必须将所需化合物与这些杂质分离，即所谓“提纯”（purification）。提纯的方法有以下几种：

1. 结晶和重结晶 利用待纯化物质和杂质在一种溶剂内溶解度的不同，使与杂质分离的方法叫结晶（crystallization）。选择溶剂是十分重要的，溶剂可分为质子型溶剂和非质子型溶剂，后者又分为非质子型极性溶剂和非质子型非极性溶剂两种。如果一种溶剂不适当，可选择按一定比例混溶的两种溶剂的混合物为结晶溶剂。通常所用溶剂必须对被提纯的有机物在较高温度时溶解度很大，在低温时溶解度很小，而这个溶剂对杂质溶解度很大或不溶。这样就可以把要提纯的物质溶在热的溶剂中，形成一个饱和溶液，冷却后变成一个过饱和溶液，结晶就会慢慢析出。反复结晶即重结晶后就得到纯的化合物。或杂质在此热溶剂中的溶解度很小，可趁热将其过滤除去，母液冷却结晶。

2. 蒸馏 蒸馏（distillation）是利用把一个易挥发的物质加热变为气体，将此蒸气移至别处，使它冷却变为液体或固体达到提纯的目的。蒸馏的方法也可以把具有不同沸点的挥发性混合物分开，这叫分馏（fractional distillation）。分馏时常用一个分馏柱，利用不同沸点的挥发性混合物中各个组分在气相和液相中的组成不同而达到分离的目的。有些有机物在沸腾时如果发生分解，则可利用减压蒸馏，即在

降低蒸馏时的外压 (vacuum distillation) 使物质在较低的温度下沸腾 以避免受热分解或爆炸。一些不溶或难溶于水的化合物, 只要在 100°C 左右具有一定的蒸气压, 通入水蒸气, 使有机物随水蒸气蒸馏出来也是提纯有机化合物的方法, 此法称为水蒸气蒸馏 (steam distillation)。

3. 升华 某些固体物质可不经熔化, 而直接变为蒸气, 然后冷凝又变为固体。此过程叫升华 (sublimation)。减压条件下升华也是提纯具有此种性质物质的一种方法。

4. 萃取 当一个物质在两种彼此不能混合的溶剂中有不同的溶解度时, 即该物质在这两种溶剂中的分配率不同时, 就可以用抽提的方法把它从溶解度小的溶剂中抽提到溶解度大的溶剂中与其他杂质分离, 该法称为萃取 (extraction)。

5. 色谱 chromatography) 利用吸附剂对混合物各组分的吸附能力不同, 经溶剂淋洗把提取物质与杂质分离的方法。常用的吸附剂有氧化铝、硅胶、淀粉等。可分为柱色谱、薄层色谱、液相色谱等。

(二) 元素分析

1. 元素定性分析 元素定性分析的目的是分析有机物由哪些元素组成。把有机物和氧化铜一起放在试管中燃烧, 试管上部有水珠, 证明有机物中含氢; 把生成的气体导入石灰水中产生白色沉淀, 说明有二氧化碳产生; 把有机物与钠熔融, 如果分子中有氮、硫、卤素 则产生氰化钠、硫化钠、卤化钠。这些离子可用无机定性分析法测定。

2. 定量分析 元素定量分析就是确定各种元素的百分含量。

(1) 碳和氢的定量分析 将准确称量的样品放在一根燃烧管里, 用红热的氧化铜氧化, 经彻底燃烧后生成的二氧化碳和水, 用纯的氧气流分别赶到吸附在石棉上的氢氧化钠粉末和高氯酸镁的两个吸收管内, 两个吸收管的增重分别表示生成的二氧化碳和水的重量, 由此数据可计算分子中碳和氢的含量。

(2) 氮的分析 将有机物彻底燃烧, 氮变为氮气, 用二氧化碳气流把它带入装满了浓氢氧化钾溶液并带有刻度的管子内, 二氧化碳被吸收, 未被吸收进入刻度管的气体即为氮气, 测量氮气体积, 从而计算出含氮量。

(3) 卤素的分析 将样品放在氧气流中, 在铂的催化作用下分解, 然后用过氧化氢还原, 卤素变为卤离子, 用硝酸银溶液滴定。

(4) 硫的分析 将有机物与发烟硝酸共热氧化, 硫被氧化为硫酸根, 用钡盐滴定。

(5) 氧的分析 将样品在管内与活性炭混合烧至 1200°C , 样品中的氧全部变为一氧化碳。用氮气流使其与五氧化二碘反应, 使一氧化碳转变为二氧化碳, 同时游离出碘, 碘可用容量法测定。

当然, 如果已知一种有机化合物含五种元素, 只要分析出四种元素的含量, 第五种也就成为已知了。

(三) 分子式的确定

1. 实验式的计算 把各元素的百分数用相应元素的原子量去除, 就得出化合物中各元素简单的比例, 这个最简单的比例称为实验式。

2. 分子量的测定 对气体和易挥发的有机化合物的分子量可用蒸气密度法测定。其原理是称一定量的有机物气体, 然后换算成在标准状况下 22.4L 的重量, 就得到该物质的分子量。固体物质经常用沸点升高或凝固点降低法测其分子量。沸点升高或凝固点降低的度数取决于溶液中溶质分子的数目, 即等数目的溶质分子在同一溶剂内则必然具有相同的沸点或凝固点。1 mol 的固体溶质溶在 1000g 溶剂内时凝固点降低的度数叫摩尔凝固点降低常数。按下式可求出溶质的分子量:

$$M(\text{溶质的分子量}) = \frac{1000 \times B \times E}{A \times T}$$

B ——取样品重量(克)

E ——摩尔凝固点降低常数

T —— Bg 样品溶在 Ag 溶剂内所观察到的凝固点降低的度数

近年来由于仪器分析方法的发展, 可用质谱仪测定分子量, 该法用样量少、准确度高、方便、简捷。

(四) 官能团的测定

过去利用各种化学反应来确定分子中可能存在的基团, 这是很繁琐的事情。由于近代不断将物理仪器应用于化学分析, 给有机物结构的测定带来了方便而准确的方法。例如, 利用红外光谱 (infrared spectroscopy) 分析可以确定分子中某些基团的存在; 通过紫外光谱 (ultraviolet spectroscopy) 可以确定化合物中是否有共轭体系; 核磁共振谱 (nuclear magnetic resonance spectroscopy) 可以提供分子中氢、碳、磷等原子的结合方式; 质谱 (mass spectra) 分析除可测定分子量外, 还可以根据形成的碎片推断化合物的结构等。实际工作中仪器分析和化学分析方法结合运用, 才能得到正确的结果。

第二节 有机化合物的酸碱概念

酸碱都是重要的化学物质, 随着有机化学的发展, 酸和碱的范围愈来愈广泛。其中质子论、电子论、软硬酸碱在有机化学中得到广泛的应用, 可解释一些化学现象, 掌握了酸碱理论便于了解化学反应的规律性。

一、质子论

质子论认为: 酸是任何含氢的分子或离子能释放出质子的物质; 碱是任何分子或离子能接受质子的物质; 酸碱的关系是质子的得失, 两者被称为共轭酸碱。酸碱

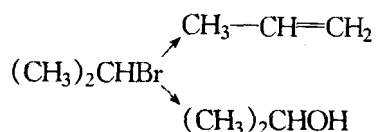
反应是质子转移的过程，可以在溶剂中进行，也可在气相或无溶剂下进行。例如：卤化氢分子、铵离子、硫酸氢负离子、磷酸二氢负离子等均是酸，胺、水、卤素负离子、氰负离子等均为碱。同一种物质呈现酸性还是碱性及强弱程度都与所处环境有关。氨在水中为弱碱；在醋酸或硫酸中为强碱。

二、电子论

电子论认为：酸是任何分子或离子在反应过程中能够接受电子对的物质，即电子对的受体（亲电体）；碱是可以给出电子对的物质，即电子对的授体（亲核体）。酸碱反应是碱的未共用电子对跃迁到酸的空轨道中。按照此理论，有机化合物可以解析为酸碱两部分，例如：乙醇可解析为乙基正离子和羟基负离子；乙酸乙酯可以解析为乙酰正离子和乙氧基负离子。电子论对研究有机化学反应机理有重要意义。

三、软硬酸碱规则

根据电子论的观点，酸接受电子对能力（亲电能力）的强弱有所不同，可分为硬酸和软酸；碱给出电子对（亲核能力）的难易也不一样，也分为硬碱和软碱（硬酸是易接受电子对的物质，硬碱是易给出电子对的物质；软酸和软碱正相反）。软硬酸碱经验原则可以概括为“软亲软，硬亲硬”，即易接受电子对的物质容易与易给出电子对的物质反应，得到的产物也比较稳定；同样，难接受电子对的物质易与难给出电子对的物质反应，也得到比较稳定的产物。 H^+ 、轻金属离子、酰基、卤化氢等为硬酸；水、羟基、烷氧基、胺为硬碱；重金属离子、卤素、 CH_2 等为软酸；苯、乙烯、硫氰基等为软碱；其他软硬酸碱的分类，可参考有关书籍，或在学习中逐步积累。此原则广泛应用于竞争性反应中，因为在有机化合物中经常有两个或两个以上的反应活性中心，每个反应活性中心的硬度不同，可以选择不同硬度的试剂即可得到预期的产物。例如下列反应：



卤代烷在碱性溶液中通常均发生上述两个反应，究竟哪个为主要反应要看所用试剂的碱性的软硬，硬碱促进消除溴化氢生成烯的反应；软碱有利于取代溴的反应。

第三节 有机分子中的电子效应

由于组成化合物的原子的不饱和性或电负性，使得有机物分子中电子密度不均，因而使分子的性质和结构产生一些微妙的变化。

一、诱导效应 (inductive effect)

由于分子极性使有机物分子内电负性较大的原子具有较高的电子密度，这种静电的诱导作用引起的电子密度的不均分子静止状态固有的性质，称为静态诱导效应。例如：1-溴乙烷分子中，由于溴的诱导效应，使得与溴相连的碳原子带有微弱的正电性，而且此正电性还沿着碳碳单键传递到另一个相邻的碳原子。当分子受外电场的影响或在反应的瞬息受试剂的影响引起有机物分子中电子密度的变化，称为动态诱导效应。例如：乙烯分子的电子密度是均匀的，但是如果将乙烯气体通入极性的硫酸水溶液中，由于溶剂极性的影响，使乙烯分子中两个碳原子的电子密度产生微弱的变化，其中一个碳原子带有微弱的正电性，另一个碳原子带有微弱的负电性。

二、共轭效应 (conjugation effect)

分子中的共轭效应是由于分子中多个共轭重键的存在，多个 sp^2 杂化原子相连而引起 π 电子在较大范围内运动（离域），使电子密度有所变化的现象，见图 1.4。例如：

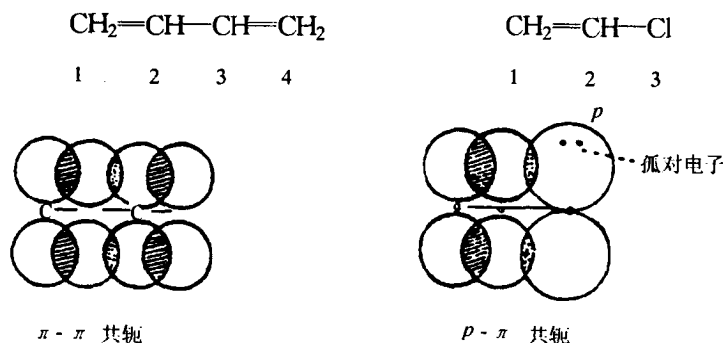
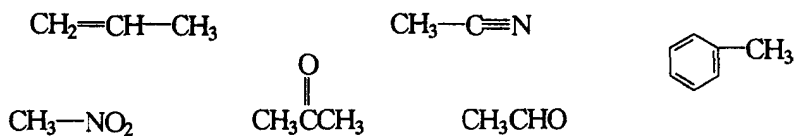


图 1.4 共轭效应

1,3-丁二烯和氯乙烯这两个化合物中，碳原子的电子密度平均化，形成共轭体系。由于内外因素使共轭体系中离域的电子密度分布发生的变化叫做共轭效应。同样，共轭效应也分为静态共轭（分子内部结构因素形成）和动态共轭（随外部条件而形成）。它的存在使得一些有机物在化学反应中的化学行为发生传递。

三、超共轭效应 (hyperconjugation)

超共轭效应是指与重键碳原子相连的碳原子与其他原子相连的单键之间的共轭效应。例如下面的化合物中甲基上氢原子（ $\alpha\text{-H}$ ）的活泼性说明超共轭效应的存在。



第四节 如何学习有机化学

一、有机化学是一门实验科学，一切反应机理和反应式均以实验事实为基础。当然这些事实包括前人做过的和自己做的，对于别人做的需做必要的熟悉和记忆。因此，在选择试剂、写反应式前，先应考虑该试剂或反应是否存在。

二、对有机化合物的性质、制备方法、化学反应等应相互比较 注意它们之间的联系。

三、有机化学作为一门自然科学具有一切自然科学的规律性 例如 对称性、平衡原理、能量最低、动态观点、结构与活性相关、稳定态等。

四、对于一些经验规律、理论应灵活掌握，它们都与具体条件有关。因此具体问题具体分析，不能一概而论。

思 考 题

- 一、简述有机化学与人类社会、生命科学、生物学、农业之间的关系。
- 二、简述共价化合物与离子化合物之间的区别。

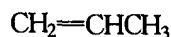
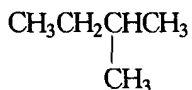
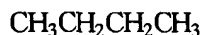
第二章 有机化合物的分类和命名

第一节 有机化合物的分类

一、按碳的骨架分类

(一) 开链化合物

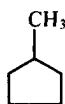
在这类化合物中，碳与碳相连，形成链状碳架。因为脂肪类物质中的有机化合物常具有这样的链状碳架，所以开链化合物常称为脂肪族化合物。例如：



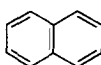
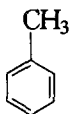
(二) 环状化合物

可分为以下两类：

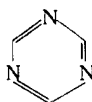
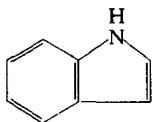
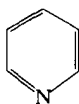
1. 脂环化合物，由碳原子连接成环状碳架的化合物。它们的性质与开链化合物相似 例如：



2. 芳香化合物，是环状的共轭体系，该体系中所有碳原子都处在同一平面内，而且具有 $4n+2$ ($n=0,1,2,3,\dots$) 个 π 电子数 是一类具有特殊的‘芳香性’的化合物。例如：



3. 杂环化合物 是碳环中除碳原子外 还有氮、氧、硫等杂原子的化合物 该类化合物有‘芳香性’的，也有非‘芳香性’的。例如：



二、按官能团分类

官能团是指有机化合物分子中特别能起到化学反应的特征性原子或基团，它

们往往决定了化合物的主要性质。由碳和氢两种元素组成的化合物称为“烃”(hydrocarbons) 烃分子中的氢被其他原子或基团取代后的产物称为烃的衍生物 见表 2.1.

表 2.1 按官能团分类表

官能团结构	官能团名称	类别	实例	实例名称
<u>不饱和烃</u>				
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	双键	烯烃(alkene)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	乙烯
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	三键	炔烃(alkyne)	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	乙炔
<u>烃的含卤衍生物</u>				
$-\text{X}$	卤素	卤代烃(halogenated hydrocarbon)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	溴乙烷
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{X} \end{array}$	酰基卤	酰卤(acylhalide)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$	乙酰氯
<u>烃的含氧衍生物</u>				
$-\text{OH}$	羟基	醇(alcohol)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	乙醇
		酚(phenol)	PhOH	苯酚
$\text{R}-\text{O}-\text{R}$	醚键	醚(ether)	CH_3OCH_3	乙醚
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}- \end{array}$	羰基	醛(aldehyde)	CH_3CHO	乙醛
		酮(ketone)	CH_3COCH_3	丙酮
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	羧基	羧酸(carboxylic acid)	CH_3COOH	乙酸
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	酰氧键	酯(ester)	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	乙酸甲酯
<u>烃的含氮衍生物</u>				
$-\text{NO}_2$	硝基	硝基化合物(nitro-compounds)	CH_3NO_2	硝基甲烷
$-\text{NH}_2$	氨基	胺(amine)	CH_3NH_2	甲胺
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	酰胺基	酰胺(amide)	CH_3CONH_2	乙酰胺
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{NH}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	脲基	取代脲(urea)	$\text{CH}_3\text{NHCONH}_2$	甲胺基脲
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{NH}-\text{C}-\text{O}- \end{array}$	氨基甲酰基	氨基甲酸酯(carbamyl ester)	$\text{CH}_3\text{NHCOOPh}$	甲胺基甲酸苯酯