

# 第一章 绪论

## 一、有机化学的产生和发展

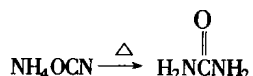
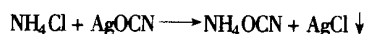
有机化学是一门非常重要的学科，同人类生活有着极为密切的关系。

有机化学的形成和发展同其他学科一样，是随着人类生产实践活动的发展而形成和发展的。有机化学发展成为一门独立的学科，经历了一段漫长的历史，也经过了曲折的发展过程。

早在 2000 多年前，人类就开始利用和加工有机化合物，并在加工中发展了许多有机化合物提取、精制的方法，如酿酒、制醋、胶、染料等都是利用天然有机化合物。到 18 世纪末期，人们已经能从动植物体取得一系列纯的有机化合物。如 1773 年从尿中取得尿酸，1769 年从葡萄汁中取得酒石酸，从柠檬汁中取得柠檬酸，1805 年从鸦片中取得吗啡。在 17 世纪中叶，人们根据物质的来源把自然界的物质分为动物、植物和矿物，将动物物质和植物物质称为有机物，而把矿物物质统称为无机物。

在化学发展的前期，无机物被大量合成，而有机物只能从动植物体取得。因此，人们认为有机物是与生命现象密切相关的，是在生物体内一种特殊的、不可知的、神秘的“生命力”作用下产生的，所以只能从生物体内得到，不能被人工合成，无机物和有机物是完全对立的，不能相互转化的。这就是以瑞典化学权威柏齐利乌斯（I. Berzelius）为代表的“生命力”学说的观点。由于人们认识的局限性和对权威的迷信，“生命力”学说统治化学界达半个世纪之久，人们放弃了人工合成有机物的努力，严重阻碍了有机化学的发展。

1828 年，德国化学家韦勒（F. Wöhler）在制备氰酸铵时，得到了尿素。



尿素是高等动物的排泄物，是公认的有机物，从而动摇了“生命力”学说。但直到 19 世纪末，醋酸、苹果酸、酒石酸、糖、油脂等大量有机物被人工合成，才彻底否定了“生命力”学说。从此，人们深信，有机物与无机物有着同样的化学规律，人们不仅可以简单无机物合成与天然物质相同的有机物，而且可以合成有机体不能合成的比天然物质更优越的有机物。有机化学进入了合成的时代。在 1850~1900 年间，成千上万种药品、染料、化工原料从煤焦油和石油中合成出来。有机化合物也有了它明确的定义：即碳氢化合物及其衍生物的总称。有机化学就是研究有机化合物的组成、结构、性质及其相互转化规律的科学。

在化学合成的同时，有机化学结构理论也逐步走向完善，推动了有机化学的发展。近代物理学和物理化学的发展，为有机化学提供了理论基础和实验技术手段，使人们更深入地了解有机化学的反应过程。

## 二、有机化学与农业科学的关系

农业科学是以生物学为核心的综合性科学，涉及到一系列的基础学科。目前生物学已发展到从分子水平探索生命现象的本质，将生命现象归结为分子的形成、运动和化学变化过程。这就要求我们必须了解组成生物体的各种化合物的结构、性质，以及它们在生物体内的

合成、分解、转化、代谢过程，各种化学调控物质及营养素进入有机体前后的变化和影响。只有掌握了有机化学知识以后，才能深入研究这些生理变化的细节，掌握和控制生物的发育向人们期望的方向发展。所以说，有机化学是农业的基础。

农业生产和农副产品为有机化学提供了丰富的原料，在对这些有机物的提取、分离、鉴定过程中，必须了解这些有机化合物的性质。有机化学产品越来越广泛地应用于农业，为发展农业生产提供了物质条件。例如杀虫剂、杀菌剂、除草剂、植物生长调节剂等都是重要的农业生产资料，为农业丰产丰收起着保证作用，优质化肥、多功能农膜、兽药、饲料添加剂等已普遍使用。要合理应用、充分发挥它们的作用，就必须了解这些有机化合物的组成、结构、理化性质和生理功能。农业技术的不断发展对有机化学提出更高的要求，而有机化学的进步又有力地推动了农业的发展。

有机化学是农业科学的基础。有机化学与植物生理学、生物化学、植物保护学、中草药化学、遗传育种、农产品加工等课程都有着密切联系。所以，要学好农业科学，首先要掌握有机化学。

### 三、有机化合物结构理论

有机化学结构理论主要是围绕解决共价键的本质，以及共价键的一些性质如饱和性、方向性等发展起来的。1924年普朗克（De Broglie）提出了微观粒子具有波粒二象性的假设，从而证实了微观世界的特征是波动性和微粒性的统一。量子力学就建立在此假设的基础上。其基本数学方程式是薛定谔（Schrödinger）方程，它把波动性和微粒性联系起来，统一起来。

#### 1. 原子轨道

原子是由带正电荷的原子核和带负电荷的核外电子所组成。这些电子围绕在原子核的周围作高速运动。电子具有波粒二象性，我们不可能把一个电子的能量和位置同时准确地测定出来（测不准原理）。因此，原子中电子的运动状态可用薛定谔方程式来描述。薛定谔方程的解就是描述电子状态的波函数，称为状态函数，用 $\phi$ 表示，也称为原子轨道。它表示能量为 $E$ 的电子在相应能级轨道中出现的几率。

一个电子总可以在空间某个位置找到。也就是说，电子在整个空间出现的几率为1，而在某个单位微体积内出现的几率不为1。 $|\phi|^2$ 可代表在核外某一点找到电子的几率，常称为几率密度或电子密度。如果将电子在不同的瞬间所出现的位置用小点标记在一起，便可以形象地想象这许许多多的小点所构成的图像很像一团带有负电荷的“云雾”，这样的图像通常叫做电子云，电子密度也称为电子云密度，原子轨道也就是电子云相对密集的空间范围。电子云的形状就是原子轨道的形状。

原子轨道有不同的类型，它们有不同的大小和形状，从低能级到高能级有 $1s$ ， $2s$ ， $2p$ ， $3s$ ， $3p$ ， $4s$ ， $3d$ ，……等。其中最重要的是 $s$ 和 $p$ 轨道。

$s$ 轨道是一个以原子核为中心的球体，但在不同的原子中它们的大小有所不同。同一原子中因能级不同（如 $1s$ 和 $2s$ ），大小也不同。 $p$ 轨道有三个能量相等的轨道，它们都呈纺锤形，原子核处于两个相切球面的中间，三个 $p$ 轨道相互垂直，常用 $p_x$ ， $p_y$ ， $p_z$ 来表示，如图1-1。

应该指出，原子轨道由于角度在各个象限的不同，而有正、负值的区别，用 $+$ 、 $-$ 符号表示。即表示波函数在不同位相的符号，这是分子轨道理论的基础。

基态时原子中的电子按照能量最低原则，互不相容原理和占据最多轨道规则排布在各原

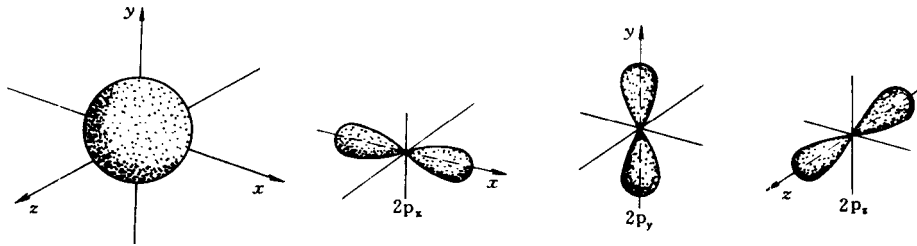


图 1-1 s 电子云和 p 电子云在坐标位置上的示意

子轨道中，即电子优先占据能量较低的轨道，每个轨道中只能容纳两个自旋方向相反的电子，电子尽可能占据最多的轨道。例如，碳原子和氧原子在基态时的电子排布可用图 1-2 表示。

每个原子占有电子的最外层轨道称为价层轨道（如 C、O 的  $2s$ ， $2p$ ）。有的轨道中只有一个电子，称为单电子；有的轨道中已有两个电子，称孤对电子；价层轨道中没有电子的，称此轨道为空轨道。电子在成键时获得能量，从低能级轨道激发到高能级轨道（ $2s \rightarrow 2p$ ），称为电子的跃迁。

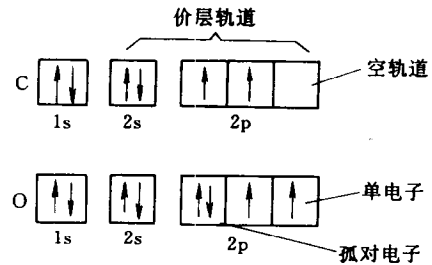
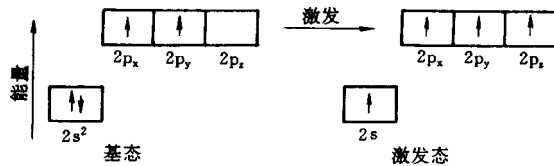


图 1-2 基态时，碳、氧原子的电子排布

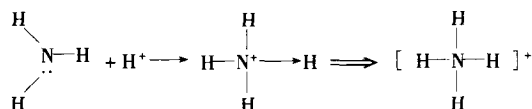


## 2. 价键理论

价键理论认为，如果两个原子价层轨道各有成单电子且自旋方向相反，则这两个单电子可以通过原子轨道的重叠而配成一对形成共价键。原子轨道重叠后，电子云密度更多地集中在两个原子核间，同时吸引着两个原子核，并且屏蔽两个原子核之间的排斥力，于是两个原子结合在一起形成共价键。轨道重叠或电子偶合配对后，体系能量降低，所以是一种稳定的结合。

根据互不相容原理，一个原子的单电子与另一个原子的单电子配对后，就不能再与第三个电子配对，所以原子的单电子个数就等于它所能形成的共价键的数目，这就是共价键的饱和性。如碳可以形成四个共价键。氧可以形成两个共价键。形成共价键时原子轨道要实现最大重叠，对于有些原子轨道在空间伸展的方向不同，电子云密度不同，若要取得最大重叠，只有在原子轨道的一定方向上重叠，所以共价键具有方向性。共价键的方向性决定了分子的立体形状。

若一个原子的价层轨道有孤对电子，而另一个原子或离子有空的轨道，两个原子也可以成键而共用电子对，这样形成的键称为配位键。配位键一旦形成，便与其他共价键没有区别。常用“ $\rightarrow$ ”表示。



共价键有两大类，即  $\sigma$  键和  $\pi$  键。

$\sigma$  键：原子轨道重叠时，若从轨道对称轴的方向重叠，重叠部分对称于键轴，这样形成的共价键叫  $\sigma$  键。即两个原子轨道以“头对头”的方式重叠而形成的共价键。

$\pi$  键：如果两个 p 轨道的轴互相平行，其界面又互相重合，则两个 p 轨道可以从侧面重叠，这样形成的共价键叫  $\pi$  键，即两个 p 轨道以“肩并肩”的方式重叠而形成的共价键。如图 1-3 所示。

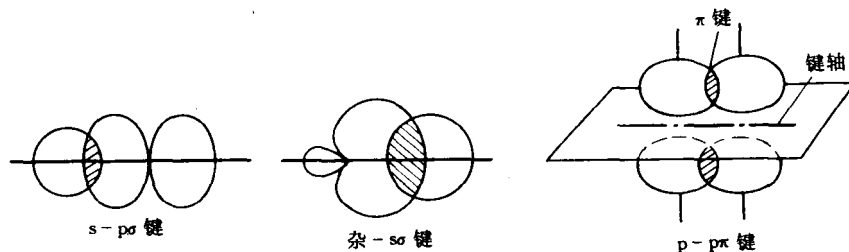


图 1-3  $\sigma$  键和  $\pi$  键形成示意

$\sigma$  键和  $\pi$  键的区别如下。

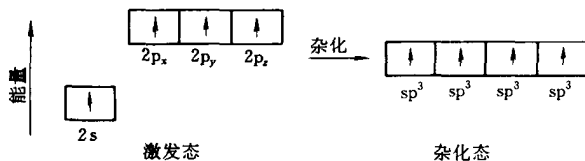
- ①  $\sigma$  键轨道重叠程度大，结合比较牢固。  $\pi$  键轨道受两个原子核的排斥力作用，重叠程度比较小，比较活泼，因此反应时  $\pi$  键首先破裂。
- ②  $\sigma$  键电子流动性小，而  $\pi$  键电子流动性大。
- ③  $\sigma$  键两原子可以绕键轴自由旋转而共价键不破裂，  $\pi$  键原子不能相对旋转。
- ④  $\sigma$  键可以单独存在，  $\pi$  键不能单独存在。即两个原子以单键相连接必是  $\sigma$  键，若以双键相连接，必有一个  $\sigma$  键一个  $\pi$  键。

### 3. 杂化轨道理论

按照价键理论的推断，碳原子的 4 个轨道是有区别的。所以  $\text{CH}_4$  分子中的 4 个 C—H 键也应有差异，键角也应为  $90^\circ$ ，但实际上  $\text{CH}_4$  分子中 4 个 C—H 键是完全等同的，分子形状为正四面体，键角  $109^\circ 28'$ ，这些事实不能用价键理论解释。

杂化轨道理论认为，在两个原子相互靠近时，两个原子的价层轨道相互干扰，使价电子的运动状态发生变化，轨道失去了原有的属性，使两种轨道组成新的轨道，这个过程就叫轨道的杂化，组成的新轨道叫杂化轨道。

以  $\text{CH}_4$  为例，成键时碳原子的一个 s 轨道和三个 p 轨道相互混合起来重新组合成四个能量相等的  $\text{sp}^3$  杂化轨道，每个轨道中含  $1/4$  的 s 成分，含  $3/4$  的 p 成分。这种杂化称为  $\text{sp}^3$  杂化。

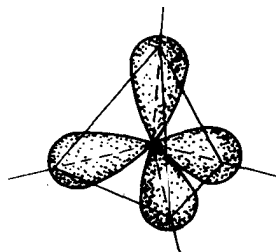


只有能量相近的轨道才会在成键的瞬间发生杂化。在某些情况下，也可以是部分轨道参与杂化。例如碳还有  $sp^2$  杂化， $sp$  杂化。

杂化轨道的形状既不同于  $s$  轨道，也不同于  $p$  轨道 而是电子云集中在原子核一端的一头大一头小的“梨”形轨道。



$sp^3$  杂化轨道



4 个  $sp^3$  杂化轨道示意

即以核为中心，大头向外伸展。 $sp^3$  杂化轨道伸向正四面体的顶点，轨道间夹角为  $109^\circ 28'$  (可由立体几何计算出)， $sp^2$  杂化为平面正三角形，轨道间夹角为  $120^\circ$ ，未参与杂化的  $p$  轨道垂直于此平面。 $sp$  杂化为直线形，轨道间夹角为  $180^\circ$ ，未参与杂化的两个  $p$  轨道互相垂直。需要注意：杂化的是轨道而不是电子；由于  $s$ 、 $p$  轨道的能量差异，在孤立原子中不存在杂化过程，不是先杂化后成键，而是在受到其他原子影响后发生杂化；杂化轨道的方向性最强（ $p$  轨道两个方向， $s$  轨道无方向），而共价键是有方向性的，所以杂化后轨道成键能力增强。

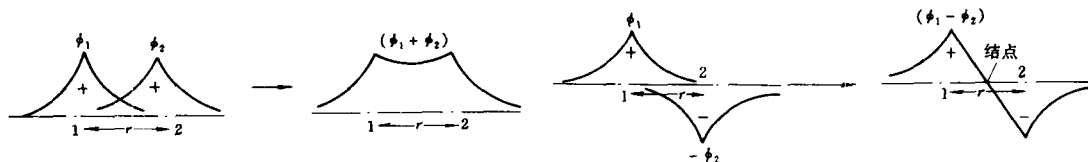
#### 4. 分子轨道理论

分子轨道理论认为：两个原子形成分子后，电子就在整个分子区域内运动而不局限于一个原子，分子中价电子的运动状态即分子轨道，可以用波函数  $\psi$  定量地描述。

分子轨道是由原子轨道通过线性组合形成的，有几个原子轨道就可以组合成几个分子轨道。如两个原子轨道可以组合成两个分子轨道。

$$\psi_1 = \phi_1 + \phi_2 \quad \psi_2 = \phi_1 - \phi_2$$

两原子轨道波函数的波相相同时，它们间的作用互相加强，两原子间电子云密度增加，分子能量降低，称为成键轨道 [见图 1-4(上)] 若两原子轨道波函数的波相相反，它们间的作用互相减弱。两原子间电子云密度减小，分子能量升高，称为反键轨道 [见图 1-4(下)]



波相相同的波 (或波函数) 之间的相互作用

波相不同的波 (或波函数) 之间的相互作用

图 1-4 原子轨道线性组合的不同情形

从图 1-4 中可以看出，成键轨道的电子云在两个原子核之间较多，对核有吸引力，使两个核接近而降低能量，反键轨道的电子云在两个原子核间很少，主要在两核的外侧对核吸引而使两原子核远离，同时两个核间有排斥力，能量升高。

原子轨道组成分子轨道后，原子轨道中的电子便依照能量最低原则，互不相容原理和占

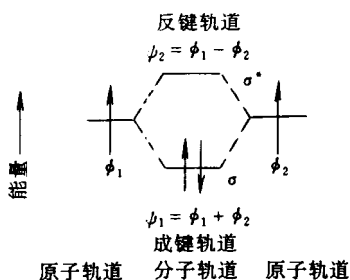


图 1-5 H<sub>2</sub> 基态时的电子排布

据最多轨道规则转入分子轨道（见图 1-5）。但若转入成键轨道和反键轨道的电子数目相等，则能量升降相抵消，形不成有效结合。只有成键轨道能量降低未被抵消时才能形成共价键。

反键轨道用  $\sigma^*$ 、 $\pi^*$  表示。

### 5. 有机化合物分子的表示方法

分子中原子的连接顺序和方式称为分子构造或分子结构。

表示分子结构的化学式叫做构造式或者结构式。用短线表示共价键的构造式称为价键式，用两点表示一对共用电子的构造式叫电子式。有些基团的结构已为大家所熟悉，为简便起见不必一一写出，这种比较简单而仍能表明构造特点的化学式称为结构简式或示性式。有机分子的书写常用结构简式。例如

见不必一一写出，这种比较简单而仍能表明构造特点的化学式称为结构简式或示性式。有机分子的书写常用结构简式。例如

物质名称	丙烷	乙烯	乙醇	乙醚
分子式	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O
构造式	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\   &   &   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   &   &   \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\   & &   \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \\   & &   \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ \text{H}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{H} \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ \text{H}:\text{C}::\text{C}:\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ \text{H}:\text{C}:\text{C}:\text{O}:\text{H} \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ \text{H}:\text{C}:\text{O}:\text{C}:\text{H} \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$
结构简式	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —OH	CH <sub>3</sub> —O—CH <sub>3</sub>

### 四、共价键的属性

键长、键角、键能、键的极性是共价键的基本性质，根据这些数据，对化合物的性质及其立体构型可以有进一步的了解。

#### 1. 键长

键长是指以共价键结合的两个原子核之间的距离。用 X 光衍射、光谱等近代物理方法，可以测定各种键的键长。表 1-1 是有机分子中常见的共价键的键长。

表 1-1 常见共价键的键长

键型	键长/10 <sup>-10</sup> m (Å)	键型	键长/10 <sup>-10</sup> m (Å)	键型	键长/10 <sup>-10</sup> m (Å)
C—H	1.07	N—H	1.07	C=C	1.20
C—C	1.54	O—H	0.96	C≡N	1.16
C—O	1.43	C=C	1.35	F—H	0.92
C—N	1.47	C=O	1.22	C—Br	1.94
C—Cl	1.76	C—N	1.29		

不同的共价键具有不同的键长，同一类型共价键在不同分子中，由于受到整个分子的相互影响，其键长也可能稍有差异。

#### 2. 键角

共价键具有方向性，因此任何一个两价以上的原子，其共价键之间都有一个夹角，这个夹角的角度称为键角。键角决定分子的几何形象。

键角与成键前原子轨道的取向角度接近。例如，CH<sub>4</sub> 分子的键角为 109°28'，等于碳原

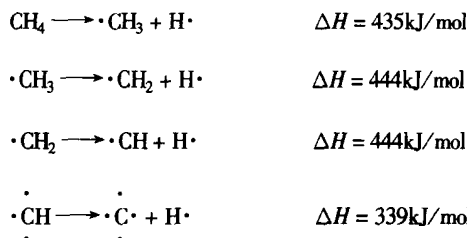
子  $sp^3$  杂化轨道的取向角；乙烯分子键角为  $120^\circ$  等于碳原子  $sp^2$  杂化轨道的取向角。中心原子上连接的基团不同或中心原子上有孤对电子，则键角会受到压缩或扩张，这些键便会产生张力，使键变弱而容易断裂。

### 3. 键能

共价键形成时，要释放能量使体系能量降低，共价键断裂时则要吸收能量。形成一个共价键所放出的能量或断裂这个共价键所需吸收的能量，称为该键的离解能。

键能是断裂分子中全部同类共价键的离解能的平均值。

对于双原子分子，离解能就是键能。如将  $1\text{mol}$  氢气分解成氢原子需要吸收  $435\text{kJ}$  热量。则  $\text{H}-\text{H}$  键的键能为  $435\text{kJ/mol}$ 。但对于多原子分子来说，这些键的离解能是不同的。离解能指断裂某一特定共价键的能量，而键能则泛指多原子分子中几个同类型键离解能的平均值。例如  $\text{CH}_4$  分子中四个  $\text{C}-\text{H}$  键的离解能为



而  $\text{CH}_4$  中  $\text{C}-\text{H}$  键的键能为



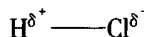
键能是化学键强度的主要标志。键能越大，表示轨道的重叠程度越大，结合愈牢固，键也较稳定。表 1-2 列举一些常见共价键的键能。

表 1-2 常见共价键的平均键能

键 型	键能/(kJ/mol)	键 型	键能/(kJ/mol)	键 型	键能/(kJ/mol)
C—H	416	C—C	347	C—O	360
O—H	464	C=C	611	C—N	305
N—H	435	C≡C	837	C—Cl	339
H—H	435	C=N	615	C—Br	285

### 4. 键的极性和极化性

各种原子的电负性不同，它对电子的吸引力不同。当两个相同的原子形成共价键时，由于电负性相同，两原子对电子的吸引力相等，共用电子对均匀地分布在两个原子之间，正负电荷中心重合，这种共价键没有极性，叫做非极性共价键，这种分子称为非极性分子，如  $\text{H}_2$ 、 $\text{Cl}_2$  等。当两个不同的原子形成共价键时，由于不同原子对电子的吸引力（电负性）不同，共用电子对就要偏向于电负性大的原子，正负电荷中心不重合，使成键的两端成为正负两极（偶极），这种共价键为极性共价键，这种分子称为极性分子，如  $\text{HCl}$  等。一般键的极性用  $\delta^+$  或  $\delta^-$  标在有关原子的上方表示， $\delta^+$  表示具有部分正电荷， $\delta^-$  表示具有部分负电荷。例如



共价键的极性大小可用偶极矩来度量。即正电中心或负电中心上的电荷值  $q$  与两个电荷中心之间的距离  $d$  的乘积，称为偶极矩，用  $\mu$  表示。

$$\mu = q \times d$$

偶极矩的单位为 D [Debye (德拜)] 偶极矩是一个向量 方向是从正电荷到负电荷用



表 1-3 和表 1-4 分别列举部分原子的电负性值和一些共价键的偶极矩。

表 1-3 部分原子的电负性值

H	Li	Be	B	C	N	O	F	Na	Md	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Br
2.15	0.95	1.5	2.0	2.6	3.0	3.5	3.9	0.9	1.2	1.5	1.9	2.1	2.6	3.1	0.8	1.0	2.9

表 1-4 一些共价键的偶极矩

键 型	偶极矩/D	键 型	偶极矩/D	键 型	偶极矩/D	键 型	偶极矩/D
H—C	0.30	H—Cl	1.03	C—O	0.86	C—Br	1.48
H—N	1.31	H—Br	0.78	C—Cl	1.56	C—I	1.29
H—O	1.53	C—N	0.40				

若两个原子电负性相差 1.7 以上则形成离子键；电负性相差 0.6 ~ 1.7 之间，则形成极性共价键；电负性相差 0.6 以下的形成非极性共价键。

双原子分子中，键的极性就是分子的极性。在多原子分子中，分子的极性是分子中每个键的极性的向量和。所以在有些分子中，虽然各化学键都有极性，但极性正好抵消，分子没有极性，如 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 等。

共价键处于外界电场中（如溶剂、试剂、极性容器等）时，受外界电场影响，能引起键内电子云密度的重新排布，从而改变键的极性，这种现象叫键的极化。共价键内电子云的流动性越大，键的极化性越大。

键的极化性是在外界电场影响下产生的，是一种暂时现象，当除去外界电场时，就会恢复到原来的状态。

## 五、有机化学的酸碱理论

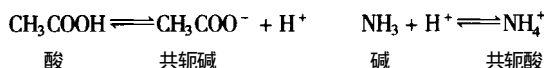
大多数有机化合物不溶于水，许多有机反应也不是在水溶液中进行，不能用阿累尼乌斯酸碱理论衡量其酸碱性。有机化学中常用布朗斯特酸碱理论和路易斯酸碱理论。

### 1. 布朗斯特酸碱理论

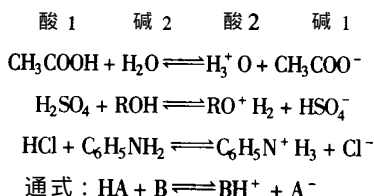
根据布朗斯特 J.N. Brønsted)-劳尔 (T.M. Lowry) 定义：在反应中能提供质子的分子或离子均称为酸，也叫布朗斯特酸或质子酸；在反应中能接受质子的分子或离子均称为碱，也叫布朗斯特碱或质子碱。

布朗斯特酸碱理论比阿累尼乌斯酸碱理论包含的范围更大。如 OH<sup>-</sup> 可以接受质子是碱，NH<sub>3</sub>、Cl<sup>-</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup> 都能接受质子，都是碱。酸碱的概念是相对的，同一种物质在一种反应中是酸（给出 H<sup>+</sup>），而在另一种反应中也可以是碱（接受 H<sup>+</sup>）。

一种酸在给出质子后的剩余部分就成了碱，称为这种酸的共轭碱，而碱在接受质子后就成了酸，即这种碱的共轭酸。



酸与它的共轭碱或碱与它的共轭酸统称共轭酸碱对。酸碱反应就是酸把质子转移给碱变为其共轭碱，而碱接受质子变为其共轭酸的过程。

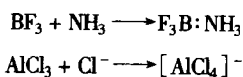


一个酸的酸性越强（放出质子的能力越强），则其共轭碱的碱性越弱（接受质子的能力越弱）；同样，一个碱的碱性越强，则其共轭酸的酸性越弱。在酸碱反应中有两对共轭酸碱对（酸 1 和碱 1、酸 2 和碱 2），反应的结果是强酸与强碱反应生成弱酸和弱碱。

## 2. 路易斯酸碱理论

有机化学中也常用路易斯（G.N.Lewis）酸碱概念。它是由接受或供给电子来定义的。路易斯酸即具有空轨道或未充满电子外层轨道，能够接受外来电子对的分子或离子，即电子受体；路易斯碱即具有孤对电子或  $\pi$  电子的分子或离子，即电子供体。

酸碱反应是路易斯碱的孤对电子或  $\pi$  电子通过配位键而跃迁到路易斯酸的空轨道上去，形成一个加合物，叫做酸碱配合体。例如，在  $\text{BF}_3$  中硼的外层有六个电子，可以接受一对电子， $\text{BF}_3$  是路易斯酸；而  $\text{NH}_3$  分子中，氮上有一对孤对电子，能给予电子对，所以， $\text{NH}_3$  是路易斯碱。在  $\text{AlCl}_3$  中，铝的外层有六个电子，可以接受一对电子，所以  $\text{AlCl}_3$  是路易斯酸， $\text{Cl}^-$  有一对电子，能给予电子， $\text{Cl}^-$  是路易斯碱。



路易斯酸碱概念的范围非常广泛，常用于有机化学反应机理和反应规律的探讨，一般有有机化学中的酸碱，通常是指布朗斯特概念的酸和碱。

常见的路易斯酸为有空轨道的分子或正离子，如  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{R}^+$ 、 $\text{Br}^+$ 、 $\text{NO}_2^+$  等。路易斯碱为具有未共用电子对的分子或负离子，如  $\text{NH}_3$ 、 $\text{ROH}$ 、 $\text{X}^-$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{RO}^-$  等。

路易斯酸具有接受电子对的能力，具有亲电性，因而它是亲电试剂，而路易斯碱具有给予电子对的能力，具有亲核性，是亲核试剂。路易斯酸碱的强弱，即试剂亲电性或亲核性的强弱。大多数有机化学反应，都可以看做是路易斯酸碱反应。因此，路易斯酸碱概念以及亲电、亲核概念，是学习有机反应机理必须掌握的基本概念。

## 六、有机化合物的特性

有机化学之所以形成一门独立的学科，是由碳化合物的结构特点所决定的。有机化合物是由共价键结合的化合物，共价分子之间的作用力较弱，主要靠范德华力相联系。而典型的无机化合物是以离子键相结合，正、负离子之间有较强的静电引力。由于结构上的差异，有机化合物与无机化合物的性质有明显不同。有机化合物的特点可以归纳如下。

### 1. 数目众多，结构复杂，但组成元素简单

由于同分异构现象的普遍存在和碳原子之间较强的结合力，有机化合物的数目很多，种类繁多。到目前为止，无机化合物不过几万种，而有机化合物已达上千万种，而且每年以数万种的速度增加。

无机物一般只有几个原子组成，而有机化合物结构复杂，如维生素  $\text{B}_{12}$  的分子组成为  $\text{C}_{63}\text{H}_{90}\text{N}_{14}\text{O}_{14}\text{PCo}$ ，共 183 个原子组成。组成无机化合物的元素有一百多种，组成有机化合物的元素只有 C、H、O、N、S、P、卤素及少量金属元素。

## 2. 易燃

碳和氢很容易与氧结合生成能量较低的  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ，所以一般有机化合物都易燃烧，燃烧后没有或极少留下灰分。

## 3. 熔、沸点低，对热稳定性差

共价键分子之间是以较弱的范德华力相联系。分子间力比静电引力要小得多，克服这种分子间力不需要很高的能量，所以一般有机化合物的熔、沸点都比较低，容易挥发，多数以气态、液态和低熔点的固体存在。且对热稳定性差，往往不到熔、沸点就会分解。

## 4. 难溶于水

根据相似相溶原理，极性大的物质易溶于极性大的溶剂，极性小的物质易溶于极性小的溶剂。水是典型的极性溶剂，而以共价键结合的有机化合物大都是非极性或弱极性物质，所以大多数有机化合物难溶于水，而溶于有机溶剂。有些有机化合物因含有极性较强或与水结构相似的官能团，在水中有较大的溶解度。

## 5. 反应速度慢，副反应多

无机化学反应属离子碰撞反应，能够瞬间完成，有机化学反应属分子碰撞反应，经过共价键的断裂和新共价键的形成，需要一定的时间，所以反应比较慢，有的反应可长达几十个小时才能完成或达到平衡，往往需要高温、高压和加入催化剂来加速反应。

有机化合物的结构比较复杂，能起反应的部位不局限于分子的某一特定部位，分子各部位都可能受到影响，有时得到的产物又会继续参加反应，因此有机反应常伴随许多副反应发生，因此可以得到多种不同产物。一般把化合物能进行的反应称为主反应，其他次要的反应称为副反应。

有机化合物的这些特性是大多数有机化合物的共性，但也有很多特例。如有的有机化合物不仅不能燃烧，而且还可以作为灭火剂；有的有机化学反应可以爆炸式地进行。随着金属有机化合物、络合物的出现，有机化合物和无机化合物的区别就逐渐缩小了。

## 七、有机化合物分子间作用力

原子间通过化学键结合成分子，键能为  $125 \sim 620\text{kJ/mol}$ 。有机化合物分子之间也有相互作用力。这种作用力虽然不大，但可以使气体凝结成液体、固体，影响化合物的物理性质。

由于分子中存在各种偶极，分子之间便会由于偶极的作用产生弱的吸引力，称为分子间力或范德华力。分子间力与分子间距的六次方成反比，所以只在分子间距很小时才有作用。分子间力可归纳为如下几种。

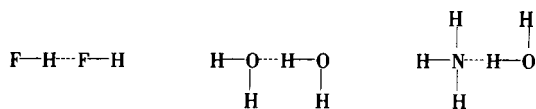
(1) 取向力 极性分子之间一个偶极正端与另一个偶极负端之间存在的相互吸引作用。存在于极性分子中。

(2) 诱导力 极性分子与非极性分子相互接近时，由于极性分子的偶极使非极性分子产生偶极，称诱导偶极。极性分子偶极与诱导偶极之间产生相互吸引的作用力，称为诱导力。

(3) 色散力 非极性分子的偶极矩虽然为零，但是在分子中电荷的分布不是很均匀，在电子运动的任何一个瞬间，电子的分布可能发生偏向，从而产生一个小的偶极即瞬时偶极，瞬时偶极之间的吸引力称为色散力。色散力的大小与分子的极化度和分子表面的大小有关，在极性分子和非极性分子中都存在。对大多数有机化合物来说，色散力是主要的作用力。

(4) 氢键 当氢原子与电负性很强、原子半径较小、负电荷比较集中的原子相连时，电子云向电负性大的原子作很大的偏移，从而使氢核暴露，这个屏蔽作用很弱的氢核的强正电性与另一分子中电负性强的原子强烈吸引而形成氢键。在氢键中，氢原子以共价键与一个原

子结合，又以静电作用与另一个原子结合。氢键的键能约为 20kJ/mol，比共价键弱的多，但比一般的分子间力强，通常用虚线表示：



只有 F、O、N 才能形成氢键。氢键不仅影响分子的理化性质，也可使分子保持一定的几何形状和优势构象。

分子间作用力对化合物的物理性质有很大影响。例如分子间作用力越大，熔点、沸点越高。

## 八、研究有机化合物的程序和方法

### 1. 分离提纯

在研究一个有机化合物时，必须保证它是纯净的物质。无论是天然有机物，还是人工合成的有机化合物，都含有一定的杂质，必须经过分离和提纯除去杂质。分离提纯有机化合物的方法很多，根据化合物的性质和需要，常用的有如下几种方法。

(1) 重结晶 对固体物质利用它与杂质在某种溶剂中的溶解度差异达到提纯的目的。

(2) 蒸馏 利用液体化合物同杂质的沸点差异分离。若化合物与杂质沸点相差较小时，可采用分馏、精馏，提高分离效果。对高沸点化合物可采用减压蒸馏、减压精馏等方法。

(3) 萃取 利用化合物与杂质在两种不同溶剂中的分配比不同，达到分离目的。

(4) 层析法 根据物质被吸附剂吸附的性能不同，利用层析法分离提纯。

### 2. 鉴定

每种化合物都有其固定的物理常数。如熔点、沸点、折射率、密度、比旋光度等。测定化合物的物理常数可以鉴定它是否目标化合物。

### 3. 定性分析

分析测定化合物中含有元素的种类。将化合物与氧化铜混合后灼热，二氧化碳和水的生成表示化合物中含有碳、氢元素。通过钠熔法可测得是否含氧、硫、磷、卤素。

### 4. 定量分析

根据化合物充分燃烧后产生的二氧化碳和水的质量，即可测得分子中含 C、H 的百分含量，用凯氏定氮法可测得 N 的百分含量，通过卡里斯法测定硫和卤素的含量。一般氧的百分含量是用 100% 减去其他元素的百分含量。用各元素的百分含量除以它的相对原子质量，即可得到各元素之间的原子个数比，可求得化合物的实验式。

例如某化合物 3.26g，经燃烧后得到 CO<sub>2</sub> 4.74g，H<sub>2</sub>O 1.92g，可求得其实验式

$$\text{碳的百分含量} = \frac{4.74 \times 12}{44 \times 3.26} \times 100\% = 39.6\%$$

$$\text{氢的百分含量} = \frac{1.92 \times 2}{18 \times 3.26} \times 100\% = 6.53\%$$

$$\text{氧的百分含量} = 100\% - 39.6\% - 6.53\% = 53.87\%$$

$$\text{C:H:O} = \frac{39.6}{12} : \frac{6.53}{1} : \frac{53.87}{16} = 1:2:1$$

所以该化合物的实验式为 CH<sub>2</sub>O。

实验式只能说明分子中各原子数目的比例，不能确定各原子的具体数目，必须测定其相对分子质量方能得出分子式。分子量测定常用凝固点降低法和质谱法。如上述化合物的相对分子质量为 60，则分子式为 (CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>，即 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>。

## 5. 结构测定

由于有机化合物中普遍存在同分异构现象，所以仅知道化合物的分子式还不能明确它究竟是何种化合物，必须借助化学法和现代物理方法来确定其结构式。确定一个化合物的结构式是相当困难和繁琐的，需要通过各种方法综合测定，如红外光谱法、紫外光谱法、核磁共振法和质谱法等。

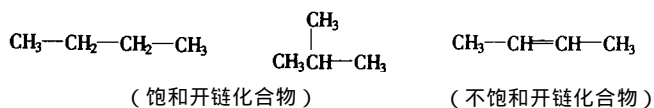
### 九、有机化合物的分类

有机化合物的数目非常庞大，结构千变万化，必须找到一个严整的、系统的科学分类方法才能便于学习和研究有机化学。人们根据有机化合物的结构特点建立了两种分类方法。

#### 1. 根据碳骨架分类

在有机分子中总有一个由碳原子连接而成的骨架作为分子中较稳定的基础结构。根据碳原子的连接方式可将有机化合物分成三类。

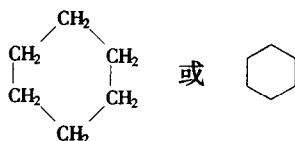
(1) 开链化合物 这类化合物中的碳原子连接成链状。例如



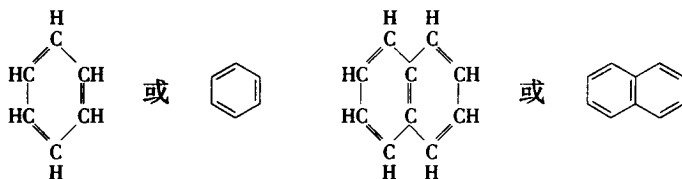
由于长链化合物最初是在油脂中发现的，所以开链化合物也叫脂肪族化合物。

(2) 碳环化合物 这类化合物中碳原子相互连接成环状。它们又可以分成三类。

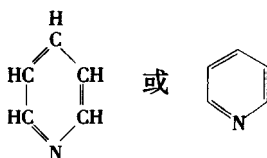
脂环化合物 碳原子和碳原子连接成环状，可以看成是开链化合物的两端连接在一起而成。它们的碳骨架虽然是环状，但其性质却与脂肪族化合物相似。例如



芳香族化合物 这类化合物常含有六个碳原子和六个氢原子所形成的苯环，或由苯环稠合而成的体系，具有与脂肪族及脂环族化合物明显不同的性质。例如



(3) 杂环化合物 这类化合物中的环中除了碳原子外，还有其他原子组成（如氧、硫、氮），将其他原子称为杂原子。例如









杂环化合物具有与芳香族化合物相似的性质。

#### 2. 按官能团分类

在有机化合物分子中，比较活泼容易发生反应，常决定化合物主要性质的原子或原子团叫官能团。一般来说，含有相同官能团的化合物，化学性质是基本相同的。按官能团分类的

方法就是把含有相同官能团的化合物归为一类。一些常见的官能团见表 1-5。

表 1-5 常见官能团

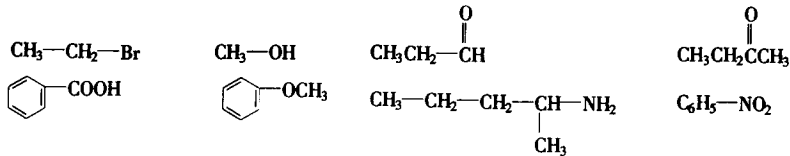
官能团结构	官能团名称	化合物类别	实 例
—X	卤原子	卤代物	CH <sub>3</sub> Cl 氯甲烷
	双键	烯烃	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> 乙烯
—C≡C—	叁键	炔烃	HC≡CH 乙炔
—OH	羟基	醇类、酚类	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH 乙醇
	羰基	醛、酮类	 丙酮
	羧基	羧酸	CH <sub>3</sub> COOH 乙酸
—NH <sub>2</sub>	氨基	胺类	CH <sub>3</sub> NH 甲胺
—NO <sub>2</sub>	硝基	硝基化合物	 硝基苯
—SO <sub>3</sub> H	磺酸基	磺酸类化合物	 苯磺酸
—SH	巯基	硫醇或硫酚	CH <sub>3</sub> SH 甲硫醇
—CN	氰基	腈类	CH <sub>3</sub> CN 乙腈
—O—	醚键	醚类	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> 二甲醚

### 习 题

1. 比较下列各组共价键的极性哪一个大？

- (1) CH<sub>3</sub>—NH<sub>2</sub>      CH<sub>3</sub>—OH  
 (2) CH<sub>3</sub>—OH      CH<sub>3</sub>O—H  
 (3) CH<sub>3</sub>—Cl      CH<sub>3</sub>—OH

2. 指出下列化合物所含的官能团的名称和所属类别。



3. 充分燃烧某化合物 3.52g, 得到 CO<sub>2</sub> 7.04g, H<sub>2</sub>O 2.88g, 求此化合物的实验式。若测得此化合物的相对分子质量为 88, 试写出此化合物的分子式。

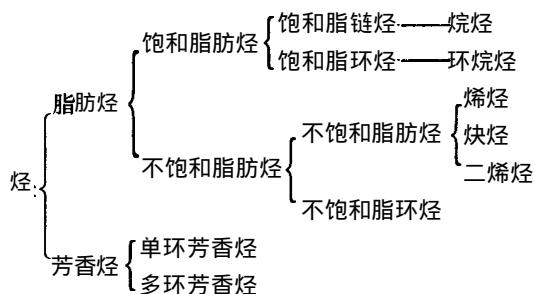
4. 根据下列每个化合物的元素分析值, 写出它们的实验式。

- (1) 己醇: 70.6% C, 13.7% H  
 (2) 苯: 92.3% C, 7.7% H  
 (3) 吡咯: 71.6% C, 7.5% H, 20.9% N  
 (4) 吗啡: 71.6% C, 6.7% H, 4.9% N

## 第二章 饱和脂肪烃

只含碳氢两种元素的有机化合物叫做碳氢化合物，简称烃。烃可以看作有机化合物的母体，所有有机化合物都是烃分子中的氢原子被其他原子或原子团取代形成的衍生物。

烃的种类很多，根据烃分子中碳原子间的连接方式可以分为



### 第一节 烷烃

#### 一、烷烃的结构

在烷烃分子中，碳原子都是 $sp^3$ 杂化，4个 $sp^3$ 杂化轨道分别指向正四面体的4个顶点， $sp^3$ 杂化轨道对称轴之间的夹角为 $109^\circ28'$ ，这样的排布使得价电子彼此之间的距离最大，相互之间的排斥最小。由于 $sp^3$ 杂化轨道电子云偏向于一边，成键时重叠程度比碳原子其他类型轨道大，形成的键比较牢固。

在甲烷分子中，由4个等同的 $sp^3-s$  C—H $\sigma$ 键，形成正四面体构型（见图2-1~图2-3），碳原子位于四面体中心，4个氢原子位于四面体的4个顶点，每个H—C—H键角都是 $109^\circ28'$ 。在其他烷烃分子中除 $sp^3-s$ 的C—H $\sigma$ 键外，还含有 $sp^3-sp^3$  C—C $\sigma$ 键，虽然每个碳上的键角并不完全相等，但都接近 $109^\circ28'$ 。

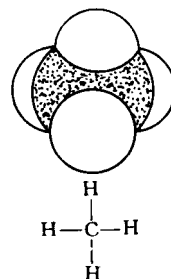
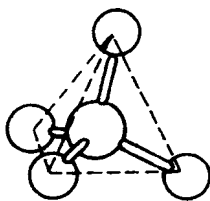
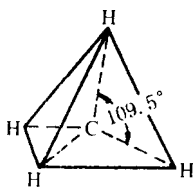


图 2-1 甲烷的正四面体 图 2-2 甲烷分子的球棍模型 图 2-3 甲烷分子的斯陶特模型

由于 $\sigma$ 键是沿轨道对称轴的方向重叠而形成的。绕键轴自由旋转 $\sigma$ 键并不破裂。

#### 二、烷烃的通式和同系列

最简单的烷烃是甲烷，其他烷烃中每增加一个碳原子就会相应增加两个氢原子。它们的分子式和结构式如下。

名称	分子式	结构式	结构简式
甲烷	CH <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	CH <sub>4</sub>
乙烷	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>
丙烷	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
丁烷	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>

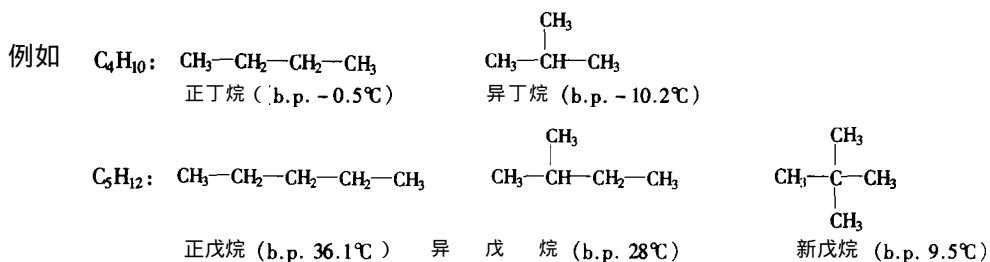
可见，烷烃可用通式 C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>表示，*n*表示碳原子个数，每个相邻的烷烃之间相差 CH<sub>2</sub>。凡是在组成上相差一个或多个 CH<sub>2</sub>，并且具有一个通式的一系列化合物，叫同系列。同系列中的化合物互称同系物。

一般来说，同系物的化学性质基本相似，而物理性质呈现规律性的变化，即所谓的同系列线性规律。因此在每个同系列中只要研究几个典型的化合物的性质，就可以推测其他同系物的性质，给我们学习和研究有机化学带来了不少方便。

### 三、烷烃的同分异构现象

分子式相同而分子结构不同的分子称为同分异构体，这种现象叫做同分异构现象。在烷烃中，碳原子连接次序不同就可以产生不同的碳链，这是产生同分异构的基础。

甲烷、乙烷、丙烷都只有一种结构，但从丁烷起，分子中的原子就可以有两种或两种以上排列方式。



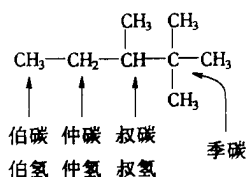
这种由于碳骨架不同而产生的异构叫做碳链异构。显然，分子中碳原子越多，异构体的数目越多。而且随着碳原子的增加，异构体的数目惊人地增加。有关异构体数字如表 2-1。

表 2-1 烷烃的理论异构体数目

分子式	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>
名称	戊烷	己烷	庚烷	辛烷	壬烷	癸烷	十一烷	十二烷
异构体数目	3	5	9	18	35	75	159	355

在烷烃分子中，碳、氢原子的连接方式不是完全等同的。我们把只连有一个碳原子的碳称为伯碳原子，用 1°表示；把连有两个碳原子的称为仲碳原子，用 2°表示；把连有三个碳原子的称为叔碳原子，用 3°表示；把连有四个碳原子的称为季碳原子，用 4°表示。相应地，把

连接在伯、仲、叔碳原子上的氢原子称为伯、仲、叔氢原子，用  $1^\circ$ ， $2^\circ$ ， $3^\circ$  表示。



不同类型的氢原子的性质和反应性能有一定差异。

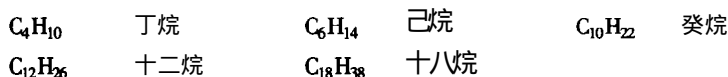
#### 四、烷烃的命名

有机化合物数目众多，结构复杂，一个合理的名称不仅应该表示分子的组成，而且要准确、简便地反映出分子的结构。因此命名法是有机化学的重要内容之一，而烷烃的命名是有机化合物命名的基础。烷烃的命名法通常有两种，即普通命名法和系统命名法。

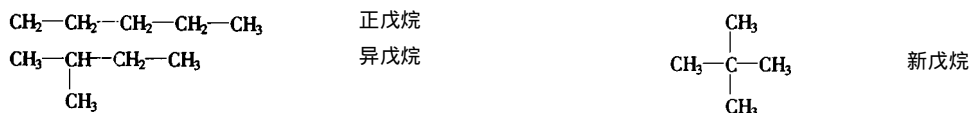
##### 1. 普通命名法

又称通俗命名法，基本原则是

(1) 按分子中碳原子的数目称某烷 碳原子数在 10 以下，用天干数即甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸表示，碳原子数在 10 以上，则用中文数字表示。例如



(2) 对直链烷烃称“正”某烷，把链端第 2 位碳原子上连有一个甲基支链的叫“异”某烷，若链端第 2 位碳原子上连有两个甲基，则叫“新”某烷。例如：



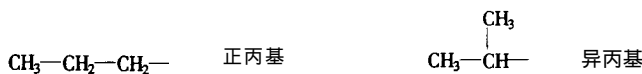
可见，普通命名法只适用于直链烷烃和含碳原子比较少的简单烷烃。

##### 2. 烷基的概念

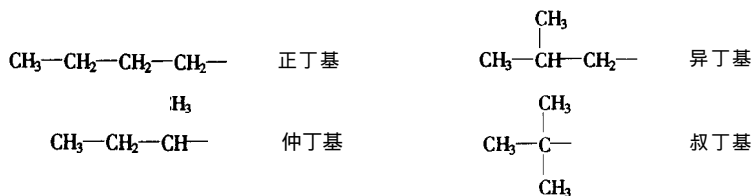
烷烃分子中去掉一个氢原子后，剩下的原子团称为烷基，其通式为  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$ ，用 R— 表示，所以烷烃也可以表示为 RH。烷基用相应的烷烃来命名。例如



而丙基有两种



丁基有四种



##### 3. 系统命名法

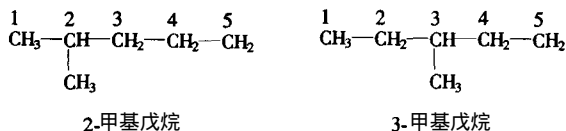
为了建立一个普遍适用的统一的命名系统，1892 年国际化学联合会 (International Union of Chemistry) 在日内瓦拟定了一个广泛而有系统的命名原则，后经国际纯粹与应用化学联合

会几次修订增补，日臻完善，已被各国广泛采用，称为 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 系统命名法。其主要命名原则是

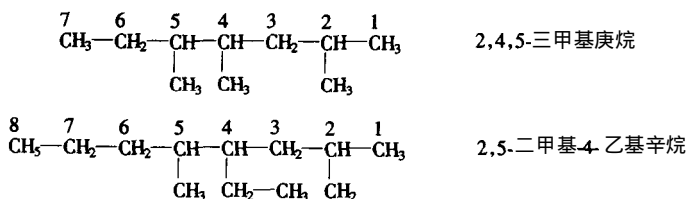
(1) 从结构式中选择最长的碳链为主链，把支链看作取代基，按主链所含碳原子数称某烷。

(2) 将主链的碳原子从靠近取代基的一端开始，依次用阿拉伯数字编号，取代基的位置由它所在主链上的碳原子的编号来表示。

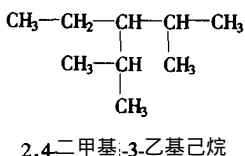
(3) 把取代基的名称写在烷烃名称之前，并在取代基名称前注明取代基的位置。如



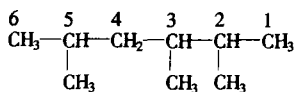
(4) 如果主链上含有几个相同的取代基，则在取代基名称前用中文数字表示取代基数，并分别标出取代基的位置。如果含有几个不同的取代基，则按顺序原则，将简单的写在前面，复杂的写在后面。如



(5) 若选择最长碳链有多种可能时，应选择含取代基最多的最长碳链作主链。如



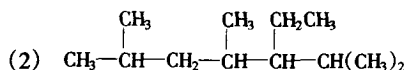
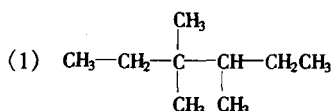
(6) 若主链的编号有两种可能，则要使所有取代基位置数字之和最小。即应使其他取代基依次有较小位次。如



2,3,5-三甲基己烷 不命名为 2,4,5-三甲基己烷)

问题 2-1 写出己烷的同分异构体，并用系统命名法命名。

问题 2-2 用系统命名法命名下列各化合物



问题 2-3 写出下列化合物的结构简式

(1) 2,3,4-三甲基-3-乙基戊烷

(2) 2,2,3,4-四甲基戊烷

## 五、烷烃的构象

由于  $\sigma$  键可以沿键轴自由旋转，使碳原子上所连接的原子或原子团在空间排列成不同的