

# 第一章 绪论

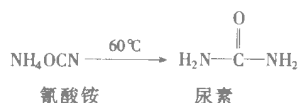
## 第一节 有机化合物和有机化学

有机化学是化学科学的一个分支，是研究有机化合物的化学。

有机化合物简称有机物，它广泛存在于自然界，例如，人们吃的食物、穿的衣服，以及日常生活用品，大多数是有机化合物。可见，有机化合物与人类的生活密切相关。

人类对有机化合物的认识是随着生产实践的发展和科学技术的进步不断清晰和深入的。在 19 世纪初期，人们把自然界中的所有物质按其来源分为无机物和有机物两大类。无机物是指来源于无生命的矿产物的物质，而有机物则是指从有生命的动、植物中获得的物质，是指“有生机之物”。当时认为有机物只能从有“生命力”的动、植物体中制造出来，而不能人工合成。这种错误观点束缚了人们用人工方法合成有机物的努力，因而也阻碍了有机化学的发展。

随着人们的生产实践和科学研究的不断发展，1828 年，德国化学家魏勒（F. Wöhler）在实验室内蒸发氰酸铵（一种无机物）溶液得到了尿素（一种有机物）。



这是人类在实验室内第一次由无机物制得有机物。自此以后，人们由简单的无机物又合成了醋酸、油脂、糖类许多有机物。随着科学的发展，人们又成功地合成了许多药物、染料、炸药，以及合成纤维、合成橡胶、合成树脂（塑料）等三大合成材料。今天，人们不但能够合成自然界里已有的有机物，而且能合成自然界里原来没有的、性能优良的有机物，开创了有机合成的新时代。

现在绝大多数的有机物已不是从天然的有机体内取得，但由于历史和习惯的原因，“有机”这个名词却一直沿用至今。既然有机化合物不一定来源于动、植物体，那么有机化合物的现代含义是什么呢？

人们通过有机物的元素分析，发现有机物均含有碳，大多数有机物还含有氢，有的还含有氧、氮、卤素、硫和磷等元素。因此，有人提出“有机化合物就是含碳的化合物，有机化学就是研究碳化合物的化学”。但一氧化碳、二氧化碳及碳酸盐等少数物质，虽然分子中也含有碳元素，但它们的组成和性质跟无机物相似，仍然把它们作为无机物研究。由此也可以看出有机化合物和无机化合物并没有绝对的界限。

从结构上看，也可以把碳氢化合物看做是有机化合物的母体，其他的有机化合物，看做是这个母体中的氢原子被其他原子或基团取代而衍生得到的化合物。因此，可以认为：有机化合物就是含碳化合物（一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐等少数简单的含碳化合物除外）或碳氢化合物及其衍生物的总称。而有机化学就是研究含碳化合物或碳氢化合物及其衍生物的化学，是研究有机化合物的来源、制备、结构、性质、用途和有关理论的一门学科。

## 第二节 有机化合物的特性

如前所述，有机化合物是含碳化合物，而碳元素位于周期表的第二周期、第ⅣA族（电子构型为  $1s^2 2s^2 2p^2$ ），这个特殊位置决定了它既不易得到电子、也不易失去电子而成为离子，而是以共价键与其他元素的原子相结合。碳元素的结构特点决定了有机化合物与无机化合物的性质存在着明显的差异。一般说来，有机化合物具有下列特性。

### 1. 容易燃烧

由于有机物大都含有碳、氢两种元素，因此大多数有机物（例如，汽油、酒精、油脂等）都能燃烧，或受热分解炭化变黑。而大多数典型无机物（例如，食盐、碳酸钙等）都不能燃烧。因此，可以通过灼烧试验，初步区别有机物和无机物。

### 2. 熔点、沸点较低

在室温下，有机化合物一般为气体、液体或低熔点的固体，固体有机物的熔点一般低于  $300^\circ\text{C}$ ，沸点也较低。例如，醋酸的熔点为  $16.6^\circ\text{C}$ ，沸点为  $118^\circ\text{C}$ 。许多有机物受热至  $200\sim 300^\circ\text{C}$  时即逐渐分解。而无机物大多为固体，其熔点及沸点一般较高。例如，氯化钠的熔点为  $801^\circ\text{C}$ ，沸点为  $1413^\circ\text{C}$ 。

有机物熔点及沸点较低的原因是由于有机物一般是分子晶体，分子间的晶体排列是靠微弱的范德华力来连结的，晶格容易破坏。而大多数无机化合物是离子晶体，它的晶体排列是靠阴、阳离子间的静电引力来连结的，这种引力较强，要破坏这种引力，需要较多的能量。所以，有机物的熔点比无机物的熔点低。同理，液体有机物分子间也是靠微弱的范德华力连结的，要破坏这种力所需能量较小，所以沸点也较低。

多数纯的有机化合物都有固定的熔点和沸点，这是鉴别有机物及其纯度的重要物理常数。若有杂质，固体有机物的熔点一般会降低。因此，通过测定有机物的熔点及沸点，可鉴别有机物及其纯度。此外，根据液体有机物的沸点，通过蒸馏可分离与提纯液体有机物。

### 3. 难溶于水，易溶于有机溶剂

有机化合物分子中的化学键多数为共价键，一般极性较弱，或者完全没有极性，而水是一种极性较强的溶剂，根据“相似相溶”即结构或极性相似的物质可以相溶的经验规则，多数有机物难溶于水，而易溶于非极性或极性较弱的有机溶剂。例如油脂不溶于水，但易溶于汽油、乙醚等有机溶剂。而无机化合物大多是离子化合物，因而易溶于水这一极性溶剂中。

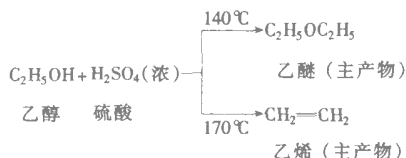
### 4. 反应速率较慢

无机物的反应大多是离子反应。它们是通过离子间的静电引力相互作用而完成的，因此反应极为迅速。例如氯离子（ $\text{Cl}^-$ ）与银离子（ $\text{Ag}^+$ ）反应，在常温下即可瞬时完成。而有有机物的反应，一般是分子反应，全靠分子间的有效碰撞才能完成，所以反应速率较慢，往往需要几小时甚至更长的时间才能完成。例如，氯乙烷与硝酸银的乙醇溶液混合，在常温下不发生反应，只有在加热条件下才生成氯化银白色沉淀。

为了加速有机反应，往往采取加热、搅拌以及使用催化剂等措施来加速反应。

### 5. 常伴有副反应

有机分子的结构比较复杂，分子组成的各部分有可能发生不同程度的反应，因而反应产物复杂，产率也较低，很少达到 100% 的。例如：



实际上，上述反应在  $140^\circ\text{C}$  时，除生成主产物乙醚外，也有少量乙烯（副产物）生成；同理，在  $170^\circ\text{C}$  时，除生成主产物乙烯外，也有少量乙醚（副产物）生成。所以有机化学反应式，反应物与主产物之间通常用箭头“ $\rightarrow$ ”表示。

为提高主反应的产率，必须严格控制反应温度、压力、催化剂等反应条件。尽管如此，反应产物也往往是混合物，常通过重结晶、升华、蒸馏、离子交换等操作方法进一步分离和提纯产物。

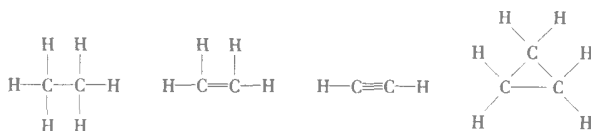
必须指出，上述有机物的特性是相对的。有的有机物（例如四氯化碳等）不但不能燃烧，而且可用作灭火剂；有的有机物（例如酒精、醋酸、糖等）易溶于水；有的有机物在一定条件下反应也很迅速（例如 2,4,6-三硝基甲苯，俗称 TNT，它是一种炸药）。

### 第三节 有机化合物的结构

如前所述，有机化合物就是碳氢化合物及其衍生物，有机化合物分子中的原子是杂乱无章的堆积，还是按一定的结构相互连结的呢？科学家们进行了长期研究，提出了较完整的、定性的有机结构理论，其要点如下。

#### 1. 碳原子为四价，并可自相结合成链（或成环）

有机化合物分子中，碳原子都是四价的。碳原子可以碳碳单键（ $\text{C}-\text{C}$ ）、碳碳双键（ $\text{C}=\text{C}$ ）或碳碳叁键（ $\text{C}\equiv\text{C}$ ）相互连结成碳链或碳环。这一结论，是有机化学结构理论的基础。例如：

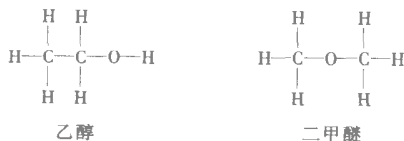


在上述化合物中，碳原子都是四价。

#### 2. 分子的化学结构与性质的关系

结构理论指出，有机物分子中的各原子，是按照一定的排列顺序相互连结的。分子中原子的排列顺序和连结方式，称化学构造<sup>●</sup>。有机物的性质不仅决定于其分子组成，而且决定于其化学构造。表示有机化合物化学构造的式子称为构造式。

例如，分子组成（分子式）为  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  的化合物，分子中的原子可以有两种不同的排列方式，即有两种不同的化学构造，有下列两种不同的构造式：



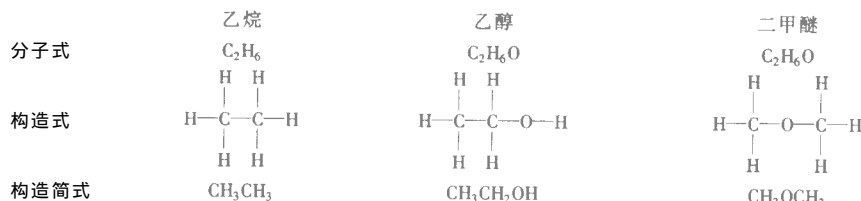
<sup>●</sup> 化学构造也可笼统地称为化学结构，“构造”和“结构”两词可以并用。但严格地说，化学结构的概念更广，它包括构造、构型和构象。

乙醇和二甲醚的分子组成虽相同，但构造式不同，因而它们是两种性质完全不同的化合物。乙醇在常温下是一种液体（沸点为  $78.3^{\circ}\text{C}$ ），可溶于水，还可与金属钠反应而放出氢气。而二甲醚在常温下为气体（沸点为  $-23^{\circ}\text{C}$ ），不溶于水，也不与金属钠反应。

上述乙醇和二甲醚的化学结构不同，因而表现出不同的性质，可见，物质的性质由其分子组成与化学结构决定；反之，根据化合物的性质也可以推断化合物的结构。这就是物质的化学结构与其性质的辩证关系。

在有机化学中，人们把这种分子组成（分子式）相同、化学结构不同的现象称作同分异构现象，这些化合物互称同分异构体。同分异构体中，如果它们结构的不同是由于分子中各原子间相互排列的顺序和连接方式不同，即构造不同而引起的称作构造异构体，也常笼统地称为结构异构体。上述的乙醇和二甲醚互为构造异构体，这种现象称作构造异构现象。

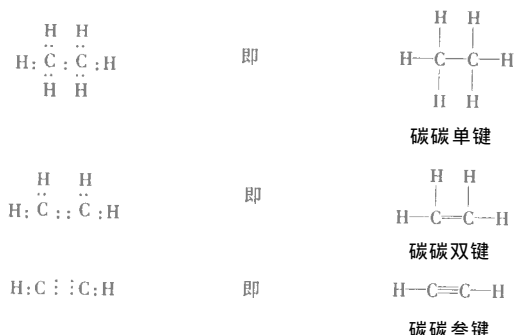
由于有机化合物同分异构现象普遍存在，因此，不能用分子式表示某一种有机物，而必须用构造式或构造简式来表示。每种化合物，都只有一种合理的构造式。例如：



从上面三个例子可以看出：分子式仅表示了物质的分子组成，即表示了组成分子的原子种类和数目，而不表示原子间如何连结；构造式不仅表示了物质的分子组成，而且表示了各原子间的排列顺序；构造简式既可表示物质的分子组成，也可较好地反映出各原子间的排列顺序。我们在熟练掌握构造式和构造简式的书写方法以后，往往把物质的构造式写成构造简式。

### 3. 共价键的形成

(1) 共价键形成的本质 共价键的形成，可以看做是电子配对或原子轨道重叠的结果。由两个原子各提供一个电子，进行“电子配对”而形成的共价键，叫做单键，用一条短直线“—”表示。如果两个原子各有两个或三个未成键的电子相互配对，形成的共价键，分别称为双键或叁键。例如：



上述电子配对法能较好地阐述共价键与离子键的区别，但没有揭示共价键的真正本质，无法解释有机物结构中的许多问题，如有机物中碳碳单键、碳碳双键和碳碳叁键的差别以及分子的立体形象等。应当用近代的原子轨道（实际就是电子轨道）理论揭示共价键形成的本质。

价键理论认为，共价键的形成是原子轨道重叠或者说电子云交盖的结果，也就是两个自

旋相反的未成对电子能够配对成键。当这两个原子相互接近时，其原子轨道相互重叠，使这两个原子间电子云密度增加，增大了对成键两原子核的吸引力，减少了排斥力，降低了体系的能量，则形成了稳定的共价键，这就是共价键形成的本质。

(2) 共价键的属性 键长、键角、键能以及键的极性，都是由共价键表现出来的性质。这些表征化学键性质的物理量，统统称作共价键的属性，或称作共价键的键参数。它们对讨论有机物的性质有着重要意义。

键长 形成共价键的两原子间存在着一定的吸引力和排斥力，当两力平衡时，两原子核之间的距离称为键长。但应注意，即使是同一类型的共价键，在不同的化合物中，其键长也可能稍有不同，因为构成共价键的两原子在分子中不是孤立的，而是受整个分子结构影响的。

一般地说，共价键的键长越短，就表示键越强，结合越牢固。一些常见共价键的键长和键能参看表 1-1。

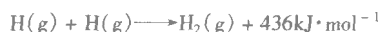
表 1-1 一些常见共价键的键长和键能

键	键长/nm <sup>①</sup>	键能 /(kJ·mol <sup>-1</sup> )	键	键长/nm <sup>①</sup>	键能 /(kJ·mol <sup>-1</sup> )
C—H	0.109	415.3	C—N	0.147	304.6
C—C	0.154	345.6	C—Cl	0.176	338.9
C=C	0.134	610	C—Br	0.194	284.5
C≡C	0.120	835.1	C—I	0.214	217.6
C—O	0.143	357.7	N—H	0.103	390.8
C=O(酮)	0.122	748.9	O—H	0.097	462.8

① 1nm(纳米)=10<sup>-9</sup>m,即十亿分之一米。

键角 一个两价或两价以上的原子在与其他原子形成共价键时，两个共价键间的夹角称键角。例如，甲烷分子中四个 C—H 共价键间的夹角均为 109°28'。

键能 双原子分子中，当两个 1mol 气态原子结合成 1mol 气态分子时所放出的能量，称为键能。例如：



1mol 气态的双原子分子离解为气态原子时所吸收的能量，称为离解能。例如：



对于双原子分子来说，其键能等于其离解能。但对于多原子分子来说，其键能是指同一类型共价键的平均离解能，因此，其键能与键的离解能是不同的。例如甲烷(CH<sub>4</sub>)分子中 4 个 C—H 键的离解能并不完全相同，而其离解能的总和为 1661.2kJ·mol<sup>-1</sup>，其平均离解能即 C—H 键的键能为 1661.2kJ·mol<sup>-1</sup>/4 = 415.3kJ·mol<sup>-1</sup>

一般地说，键能愈大，表示键的强度愈大，该键断裂时所需能量也愈多，因此键也愈牢固。一些共价键的键能参看表 1-1。

键的极性 键的极性是共价键的一个很重要的性质。当成键的两原子相同时，其电子云对称分布在这两原子间，正、负电荷中心重合在一起，这种键没有极性，称非极性共价键。例如氢分子中的 H—H 键，氯分子中的 Cl—Cl 键等。当成键的原子不同时，电子云则靠近其中电负性较强的原子，使它带微量负电荷，用符号 δ<sup>-</sup> 表示。而电负性较弱的原子则带微量正电荷，用 δ<sup>+</sup> 表示。由于正、负电荷中心不重合，这种键有极性，叫做极性共价键。例如：

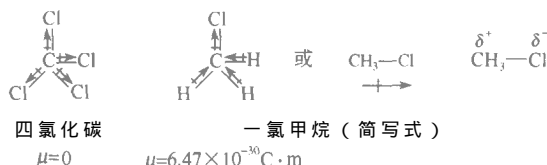


形成共价键的两原子间，其电负性差值愈大，键的极性就愈强。

分子的极性大小，是以偶极矩（简称键矩）来度量的。偶极矩（ $\mu$ ）等于电荷（ $q$ ）与正、负电荷中心的距离（ $d$ ）的乘积（ $\mu = qd$ ），单位为库仑·米（ $\text{C}\cdot\text{m}$ ）。偶极矩是一个向量，有方向性，可用箭头 $\rightarrow$ 表示。箭头指向电负性较大的原子一端。例如上例的  $\text{H}-\text{Cl}$  可表示为：



双原子分子的偶极矩，与它的键的偶极矩相同；而多原子分子的偶极矩，等于各键键矩的向量和。例如：



分子的极性，对物质的物理性质（熔点、沸点、溶解度等）和化学性质，有着极其密切的关系。

共价键在外电场影响下，电子云密度暂时偏向一方，当外电场消失，电子云又恢复原状，因而键的极性也消失，这种现象，称为键的极化。显然，键的极性和极化不同，键的极性决定于两个成键原子的电负性，是键本身固有的性质，是永久极性。而键的极化是受外电场影响下产生的极性，是一种暂时现象，外电场消失，键的极性也就消失。共价键极化的难易程度常用极化度（即可极化性）表示。它显著地影响着有机化合物的化学性质，可用来比较结构相似的有机物的反应活泼性。

## 第四节 有机化合物的分类

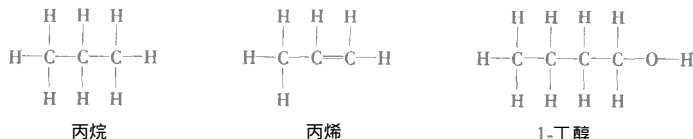
有机化合物数目繁多，现在已知的有机物有一千万种以上（而无机物不足一百万种），而且每年还不断发现或合成许多新的有机物。为了便于系统学习和研究，必须把它们进行分类。通常有下列两种分类方法。

### 一、按碳架分类

根据有机物的碳架不同，一般可分为三大类。

#### 1. 开链化合物

这类化合物的结构特征，是碳原子相互连接成链状而无环状结构。例如：

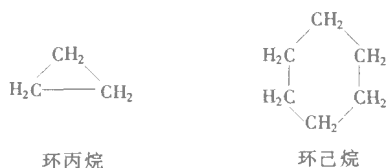


这类化合物的主要来源是石油和自然界的动、植物。由于这类开链化合物最初是从脂肪中获得的，因此又叫脂肪族化合物。

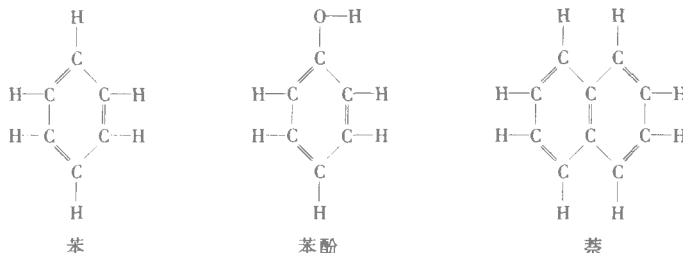
#### 2. 碳环化合物

这类化合物的结构特征是含有完全由碳原子组成的碳环。这类化合物又可再分为两类。

(1) 脂环族化合物 它是一类与脂肪族化合物性质相似的碳环化合物，在结构上可把它们看成是由链状化合物关环而成的。例如：



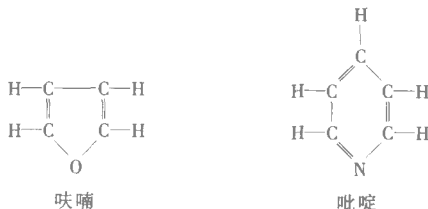
(2) 芳香族化合物 它是一类由 6 个碳原子组成的具有特殊苯环结构的化合物。例如：



由于这类化合物最初是从香树脂或其他具有芳香气味的有机物中发现的，所以把它们叫做芳香族化合物。

### 3. 杂环化合物

这类化合物的结构特征是含有碳原子和其他非碳原子（如 O、N、S 等）共同组成的碳环结构。由于非碳原子又称“杂”原子，所以这类化合物称为杂环化合物。例如：



上述分类方法，虽然在一定程度上反映了各类有机物碳架的结构特征，但并不能反映其化学性质特征，因而也不能反映出其结构的真正本质。

## 二、按官能团分类

官能团是指决定有机化合物分子主要化学性质的原子或原子团。原子团在有机化学中统称基团。有机化合物的反应，主要发生在官能团上。具有相同官能团的化合物，其性质相似。例如，含有羧基（—COOH）官能团的，称为羧酸，这类化合物都具有羧酸的性质；又如具有氨基（—NH<sub>2</sub>）官能团的，称为胺，这类化合物都具有碱性。但要注意各类有机物的碳架结构也会影响官能团的性质。显然，按官能团分类，是更系统、更快捷研究有机化合物的方法。常见有机物的官能团及其名称见表 1-2。

表 1-2 常见有机物的官能团及其名称

有机物类别	官能团结构	官能团名称	实 例
烯烃	$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$	碳碳双键	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 乙烯
炔烃	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	碳碳叁键	$\text{HC}\equiv\text{CH}$ 乙炔
卤代烃	$-\text{X}$	卤基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 氯乙烷
醇	$-\text{OH}$	醇羟基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 乙醇
酚	$-\text{OH}$	酚羟基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 苯酚
醚	$-\text{O}-$	醚键	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ 乙醚

续表

有机物类别	官能团结构	官能团名称	实 例
醛	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{---C---H} \end{array}$	醛基	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{C---H} \end{array}$ 乙醛
酮	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{---C---} \end{array}$	羰基	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$ 丙酮
羧酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{---C---OH} \end{array}$	羧基	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{C---OH} \end{array}$ 乙酸
硝基化合物	$\text{---NO}_2$	硝基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 硝基苯
胺	$\text{---NH}_2$	氨基	$\text{CH}_3\text{NH}_2$ 甲胺
腈	$\text{---CN}$	氰基	$\text{CH}_3\text{CN}$ 乙腈
重氮化合物	$\text{---N}^+ \text{---N}^- \text{---X}^-$	重氮基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{---N}^+ \text{---N}^- \text{---Cl}^-$ 氯化重氮苯
偶氮化合物	$\text{---N}=\text{N---}$	偶氮基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{---N}=\text{N---C}_6\text{H}_5$ 偶氮苯
磺酸	$\text{---SO}_3\text{H}$	磺酸基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{---SO}_3\text{H}$ 苯磺酸

## 第五节 有机化学和有机化合物的重要性

有机化学和有机化合物与国计民生有着密切的关系。

### 1. 人们的日常生活离不开有机化合物

在日常生活中，从绚丽多彩的化纤衣着，到色、味、香俱全的精美食品和水果、蔬菜保鲜剂；从新型质轻的建筑材料和美观耐久的建筑涂料，到富丽堂皇的室内装饰材料；从汽车工业的轮胎和塑料零件，到轻骑摩托的组装部件及燃料；从五光十色的塑料日用品，到关系人民健康的药物，都是由有机化学工业提供的直接或间接产品。有机化学产品已经渗透到人们的衣、食、住、行等日常生活的各个领域。

### 2. 有机化学工业在国民经济中的重要性

有机化学工业主要包括基本有机合成、合成纤维、合成树脂、橡胶、塑料、涂料、染料、制药以及化肥、农药等工业部门，从国防建设看，军火工业离不开硝化纤维和 TNT 炸药。核武器与导弹的生产也需要硝酸酯、硝化甘油、胂类、胺类、硼烷和石油产品以及其他耐高温、耐辐射、耐磨、耐腐蚀、绝缘性能好的特种材料。可见，有机化学工业在经济建设和国防建设中的重要地位。

### 3. 有机化学是有机化学工业的重要理论基础

有机化学工业的发展，离不开有机化学的成就。19 世纪后期，以煤焦油为原料发展起来的染料、炸药、药物、香料等有机化学工业，20 世纪 40 年代以石油为主要原料发展起来的有机合成工业，以及近年来以合成纤维、合成橡胶、合成树脂三大合成为主的合成材料工业，都离不开有机化学。目前，人们已能够从简单的有机原料合成许多结构极为复杂、性能比天然有机物优异的有机物及合成材料。事实证明，有机化学和有机化学工业愈发展，对人类文明的贡献也就愈大。

### 4. 有机化学与其他学科的关系

有机化学对其他学科的发展是有影响的。例如，它是生物学和医学的基础，生物化学就是有机化学和生物学相结合的一门学科，药物的研制也需要坚实的有机化学知识。近年来，

有机化学在其他学科的配合下，对复杂的有机分子特别是和生命现象密切相关的蛋白质、核酸等天然有机物的结构、性能和合成方法的研究有了很大的进展，人类基因组图谱也已正式绘就，这些都对认识生命现象、控制遗传、征服顽症和造福人类起着重要的作用。

## 本 章 小 结

1. 有机化合物及有机化学的现代含义。
2. 有机化合物的特性——容易燃烧；熔点、沸点较低；难溶于水而易溶于有机溶剂；反应速率慢且常有副反应。
3. 有机化合物的结构
  - (1) 碳原子为四价，并可自相结合成链（或成环）。
  - (2) 有机化合物的性质，主要决定于其化学结构；根据化合物的化学结构，也可以推测化合物的性质。
  - (3) 分子组成（分子式）相同，化学结构不同的现象，称同分异构现象。
  - (4) 共价键的形成——可以看做是电子配对或原子轨道重叠的结果。
  - (5) 共价键的属性——键长、键角、键能以及键的极性。
4. 有机化合物的分类——按碳架分类；按官能团分类。

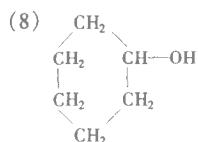
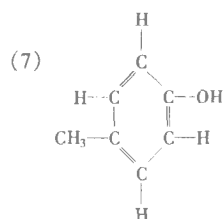
## 习 题

1. 什么叫有机化合物？有机化合物具有哪些特性？
2. 有人认为（1）两个熔点相同的样品，一定是同一化合物；（2）测定熔点比测定沸点更准确。你认为对吗？试阐明你的理由。
3. 下列化合物中，哪些分子有极性？试用箭头表示出偶极矩的方向（用箭头由正极指向负极）。
 

(1) $\text{CH}_4$	(2) $\text{CHCl}_3$
(3) $\text{CH}_3\text{OCH}_3$	(4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$
(5) $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C} \text{HCH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	(6) $\text{CH}_2\text{I}_2$
4. 一般有机物是以共价键结合的，共价键的键能又比离子键的键能大，而有机物的熔点一般却比无机物低，二者是否有矛盾？试加以解释。
5. 解释下列名词：
 

(1) 同分异构	(2) 化学构造
(3) 构造式	(4) 共价键
(5) 极性键	(6) 键长
(7) 键能	(8) 键角
6. 下列化合物按碳架区分，各属于哪一族？若按官能团区分，又各属于哪一类？
 

(1) $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	(2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
(3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	(4) $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$
(5) $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{OH} \end{array}$	(6) $\begin{array}{c} \text{H}-\text{C} \quad \text{C}-\text{H} \\    \quad    \\ \text{H}-\text{C} \quad \text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad   \quad \quad \quad    \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$



## 7. 选择题。

(1) 下列说法中正确的是 ( )。

- A. 大多数有机物不溶于水，易溶于有机溶剂
- B. 有机物都能燃烧
- C. 乙醇 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) 的分子式是  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
- D. 分子式为  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  的物质一定是乙醇

(2) 某有机物在氧气中充分燃烧，生成的二氧化碳和水蒸气的摩尔比为 1:1。由此可得出结论是 ( )。

- A. 分子中碳、氢的原子个数比为 1:2
- B. 该有机物中必定含有氧
- C. 该有机物中必定不含有氧
- D. 无法判断该有机物是否含有氧

## 第二章 烷 烃

分子中只含有碳、氢两种元素的有机化合物，叫做碳氢化合物，简称为烃（音 tīng）。“烃”字是取碳字中的“火”和氢字中的“气”合并而成的。

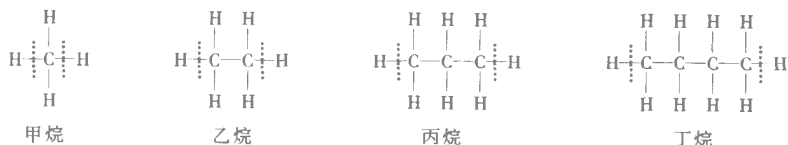
烃的种类很多，根据烃分子中碳与氢的比例及相互结合的方式不同，可分为开链烃和环状烃两大类。开链烃也称脂肪烃，它又分为饱和烃和不饱和烃两类。环状烃也称闭链烃，它又分为脂环烃和芳香烃两类。

在脂肪烃分子中，如果碳和碳都以单键相连接，其余的碳价全部和氢原子结合，氢原子不可能再增加了，即饱和了，这类烃叫做饱和烃，即烷烃。“烷”（音 wán）有完全被氢原子饱和的意思。

### 第一节 烷烃的通式、同系列和同分异构现象

#### 一、烷烃的通式和同系列

烷烃广泛存在于自然界。从天然气和石油中分离出来的烷烃有甲烷（ $\text{CH}_4$ ）、乙烷（ $\text{C}_2\text{H}_6$ ）、丙烷（ $\text{C}_3\text{H}_8$ ）、丁烷（ $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ）等。它们的构造式分别是：



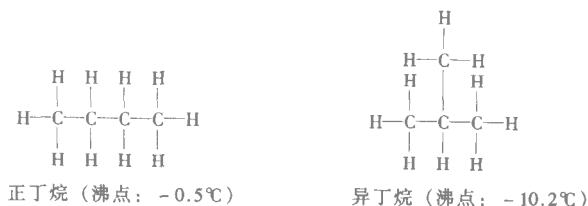
从上列结构式可以看出，从甲烷开始每增加一个碳原子，就相应地增加两个氢原子，换句话说，就是前后相邻的两个烷烃相差一个  $\text{CH}_2$ 。因此，可用  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  的式子来表示这一系列化合物的组成，这个式子即为烷烃的通式，式中  $n$  代表碳原子数。

在有机化学中，把结构和化学性质相似，在组成上相差一个或多个  $\text{CH}_2$ ，具有同一通式的一系列化合物称为同系列，同系列中的各化合物互称同系物。相邻的两个同系物分子组成相差的  $\text{CH}_2$  称为系差（即同系列差）。

同系物具有类似的化学性质，其物理性质随着相对分子质量的改变而有规律地变化。这样，只要掌握了同系物中某几个典型化合物的性质，就可推知其他同系物的一般性质。这对学习和研究有机化学是很有用的。

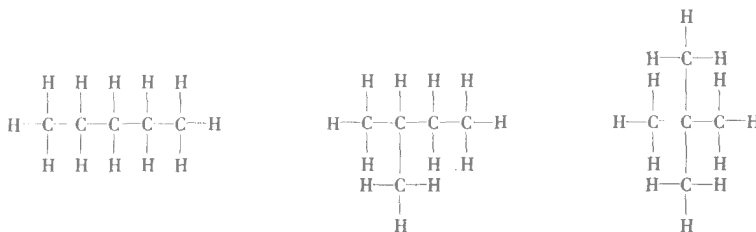
#### 二、烷烃的同分异构现象

在甲烷、乙烷、丙烷分子中，碳原子之间只有一种连接方式（直链连接）。从丁烷开始，分子中碳原子之间可有不同的连接方式（除直链连接外，还有侧链连接），从而产生了构造异构体。例如，丁烷（ $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ）有下列两种构造异构体。

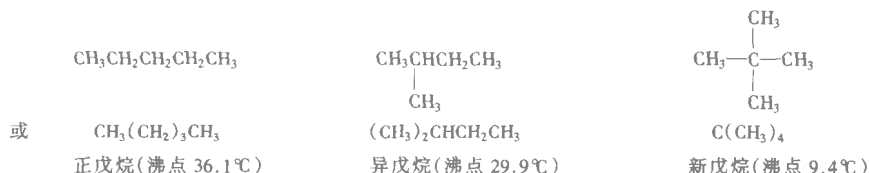


上述构造异构现象，是由于分子中碳链的连接方式不同而引起的，称为碳链异构（或碳架异构）现象。正丁烷和异丁烷互为碳链异构体。

戊烷有三种同分异构体，其构造式为：

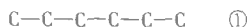


其构造简式分别为：



从丁烷和戊烷的同分异构现象看出，同分异构体产生的原因是由于碳原子的排列方式即碳架不同而引起的。因此，可以根据碳架的不同排列方式推导出各种异构体的构造式。推导同分异构体的基本步骤如下（以  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  为例）。

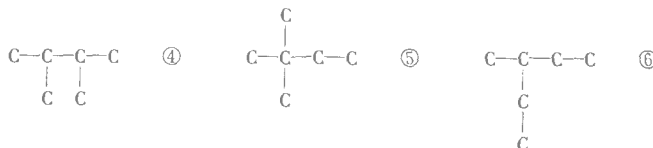
(1) 写出该烷烃的最长碳链。



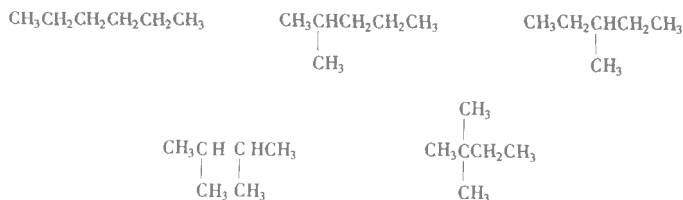
(2) 写出比式 ① 少一个碳原子的碳链，把减少的这个碳原子当成支链，依次连接在除端位以外的各个碳原子上。



(3) 写出比式 ① 少两个碳原子的碳链，把减少的这两个碳原子分作两个支链，或作为一个支链，分别连在主链除端位以外的各个碳原子上。



但式 ⑥ 与式 ③ 相同，应予剔除。最后再填上氢原子使之饱和。即己烷有 5 种同分异构体：



在烷烃分子中，随着碳原子数的增加，同分异构体的数目也越来越多，某些烷烃的同分异构体数目见表 2-1。

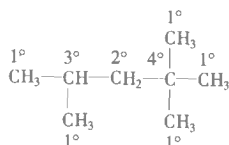
表 2-1 烷烃的同分异构体数目

碳原子数	同分异构体数目	碳原子数	同分异构体数目	碳原子数	同分异构体数目	碳原子数	同分异构体数目
1	1	4	2	7	9	10	75
2	1	5	3	8	18	15	4347
3	1	6	5	9	35	20	366319

目前，含 9 个碳原子以下的烷烃异构体均已合成出来。

### 三、碳原子和氢原子的类型

从上述构造式中看出，烷烃分子中的碳原子，它们相互连接的碳原子数目是不相同的，为区别起见，可把它们分为四类：碳原子只与另外一个碳原子相连的，叫做伯碳原子或一级碳原子，常用  $1^\circ$  表示；碳原子与另外两个碳原子相连的，叫做仲碳原子或二级碳原子，常用  $2^\circ$  表示；碳原子与另外三个碳原子相连的，叫做叔碳原子或三级碳原子，常用  $3^\circ$  表示；碳原子与另外四个碳原子相连的，叫做季碳原子或四级碳原子，常用  $4^\circ$  表示。与伯、仲、叔碳原子相连的氢原子，分别叫做伯、仲、叔氢原子。由于季碳原子的价键已经饱和，所以没有季氢原子。例如：



要注意，不同类型的氢原子，反应的活泼性是不同的。

## 第二节 烷烃的命名

烷烃的命名方法主要有普通命名法和系统命名法两种，其中以系统命名法最为重要。

### 一、普通命名法

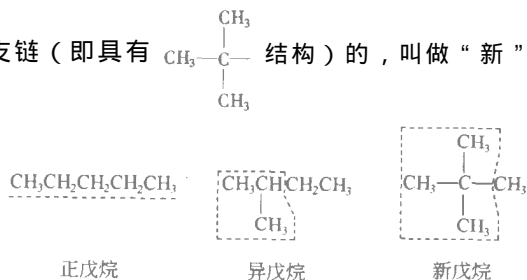
普通命名法也称习惯命名法，这种命名法的基本原则如下。

(1) 根据烷烃分子中碳原子的数目叫做“某烷”，“某”是指烷烃中碳原子的数目。碳原子数由一到十的，分别用甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸表示；十个碳原子以上的，用中文数字表示。例如：



(2) 为了区分异构体，常把直链烷烃叫做“正”某烷；把链端第二位碳原子上连有一个甲基支链（即具有  $\text{CH}_3-\text{CH}-$  结构），此外再无其他支链的，叫做“异”某烷，把链端第二位

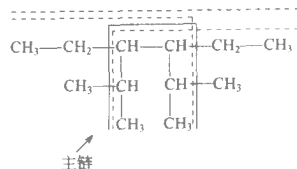
碳原子上连有两个甲基支链（即具有  $\text{CH}_3-\text{C}-$  结构）的，叫做“新”某烷。例如：



普通命名法仅适用于含碳原子数较少、结构简单的烷烃。

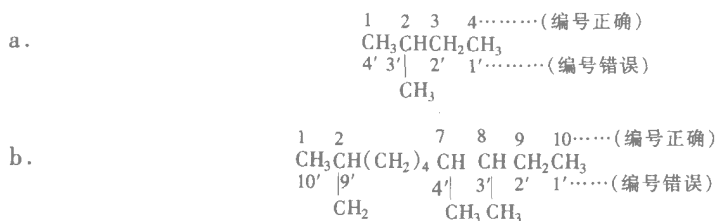


若分子中有两条以上等长的最长碳链时，要选择连取代基最多的最长碳链作主链。例如：

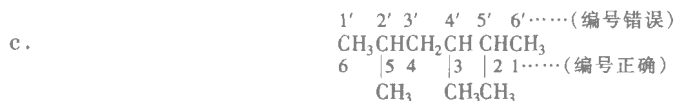


四条最长碳链均为 6 个碳原子，但虚线碳链连结两个或三个取代基，而实线碳链连接四个取代基，故应选择上述实线碳链为主链。

(2) 主链编号 在主链上，从靠近取代基（支链）一端的碳原子开始，依次用阿拉伯数字 1、2、3… 编号。遵循碳链编号的“最低系列”<sup>①</sup> 原则，即碳链以不同方向编号，得到不同编号的系列时，要顺次逐项比较各系列的不同位次，最先遇到的取代基位次最小者，定为“最低系列”。例如：

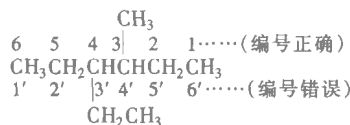


上述 b 例中，从左到右编号，取代基位次为 2, 7, 8；从右到左编号，取代基位次为 3', 4', 9'。两者比较，第一个位次 2 小于 3'，是最先遇到的取代基位次最小者，故从左到右编号为“最低系列”<sup>②</sup>。



从左到右编号，取代基的位次为 2', 4', 5'；从右到左编号，取代基的位次为 2, 3, 5。两者比较，第一个位次均为“2”，但第二个位次“3”小于“4”，故上述从右到左编号为“最低系列”。

如果两个不同支链处于主链两端相对应的位置时，则把结构比较简单的支链编为较小位次。例如：



(3) 写出全称 根据烷烃主链的碳原子数目，称“某烷”（母体）。再把取代基的位次、数目、名称依次写在母体名称的前面，即得全称。

命名时，在取代基的位次（阿拉伯数字）与取代基名称之间要加半字线“-”隔开。例如：

<sup>①</sup> 参见中国化学会编，《有机化学命名原则》（1980）.2.13 碳链的编号。北京：科学出版社，1983.14。

<sup>②</sup> 中国化学会《有机化学命名原则》（1980）关于碳链编号的“最低系列”原则，取消了1960年《有机化学物质的系统命名原则》中关于取代基编号数目总和最小的原则。参见化学通报，1980（10），628。



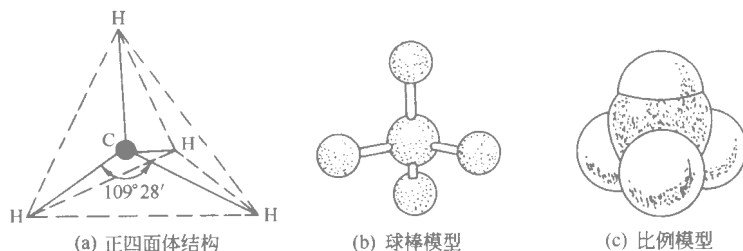
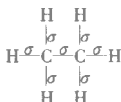
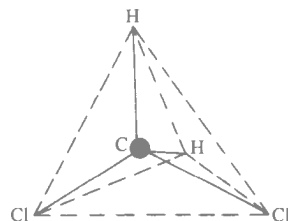


图 2-1 甲烷分子的正四面体结构

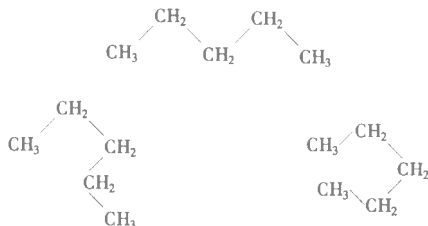
甲烷分子中每个 C—H 键（单键），叫  $\sigma$  键。 $\sigma$  键的特征是成键电子云沿键轴方向近似圆柱形对称分布，成键的两个原子可以围绕着键轴自由旋转，并不影响价键的强度和键角，这种键较牢固。

## 二、其他烷烃的结构

其他烷烃的分子结构和甲烷类似。以乙烷分子为例，乙烷分子中的两个碳原子，除相互连结形成 C—C $\sigma$  键外，每个碳原子剩下的三个价键分别与三个氢原子相连，形成三个 C—H $\sigma$  键，图 2-2 二氯甲烷分子的结构乙烷分子中所有的碳氢键都是等同的。



由于烷烃中的碳原子均具有正四面体结构，其键角均为  $109^\circ 28'$ ，这就决定了丙烷以上的高级烷烃碳原子的排列不可能是直线型的。由于  $\sigma$  键可以自由旋转，因此，它可以形成多种曲折形式。例如，正戊烷的碳链可以有以下几种形式：



但为了方便起见，一般在书写构造式时，仍写成直链形式。

## 第四节 烷烃的物理性质

有机化合物的物理性质，通常包括化合物的状态、密度、沸点、熔点、溶解度等物理常数。这些物理常数是鉴定一种化合物的常规数据。表 2-2 列出了一些直链烷烃的物理常数。

### 1. 物态

物质的状态可从物质的熔点和沸点判断出来。在室温（ $25^\circ\text{C}$ ）和常压下，直链烷烃中  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ （指 1 个到 4 个碳原子，其余类推）的烷烃为气体， $\text{C}_5 \sim \text{C}_{17}$  的烷烃为液体， $\text{C}_{18}$  以上的烷烃为固体。