

1

绪 论

第一章

一、有机化学的研究对象

化学 (chemistry) 是研究物质的组成、性质及其变化规律的一门科学。自然界的物质存在于无生命的矿物质或来源于动物、植物、微生物等生命体。这两类来源不同的化合物具有显著不同的性质,例如来源于生物体的化合物一般具有易燃烧、熔点低、反应速率低及多数难溶于水等特性。早期化学家根据化合物来源,将从矿物中得到的化合物称为无机化合物 (inorganic compound) 将从动、植物等生命体中获得的物质叫做有机化合物 (organic compound)。当时,许多化学家认为有机化合物只能来源于有生命的机体,而不能在实验室由无机化合物制备。1828年德国年轻的化学家魏勒 (F. Wöhler) 在实验室里用无机化合物氰酸钾和氯化铵成功地合成了有机化合物尿素。这一实验结果打破了有机化合物只能来自生命机体的错误理念。目前人们合成了成千上万种有机化合物,许多重要的生命物质(例如蛋白质、核酸和激素等)被成功地合成。由于历史的原因,目前人们仍然使用“有机”描述有机物和有机化学等概念,但其含义与早期相应名词的含义有本质的差异。

构成无机化合物的元素有一百余种,已报道的无机化合物有几十万种;构成有机化合物的元素只有几种,而已报道了数千万种有机化合物。有机化合物在化学组成上与无机化合物有明显的差别。几乎所有的有机化合物都含有碳和氢元素,许多有机化合物中还含有氧、氮、卤素、硫和磷等元素。有机化合物一般指含碳的或含碳氢的化合物及其衍生物。由于CO、CO₂和碳酸以及碳酸盐等化合物的性质与其他无机化合物相同,所以它们一般归类于无机化合物。有机化学 (organic chemistry) 的现代定义是指研究含碳化合物的化学。有机化学是医学和其他生命科学学科重要的基础课。人类生命活动与有机化学和有机化合物息息相关。人体组织的成分除了水和无机离子外,几乎都是有机分子。机体的代谢过程和生物转化过程实际就是机体内的有机化学反应。人的发育、生长、衰老等过程伴随许多有机化合物的合成反应和分解反应,成千上万有序进行的有机反应构成了生命现象。因此掌握有机化合物结构、性质及其相互关系,能深刻了解蛋白质、核酸等生命物质的结构和功能,并奠定探索生命奥妙的基础。化学家已经发现生物体内的化学反应和实验室中进行的化学反应有许多类似之处。因此,有机化学的研究方法可用于阐明人体内糖、脂肪、蛋白质等的代谢过程,解释激素、维生素等生物活性物质的作用,也有助于了解关于基因序列、蛋白质功能等有机化合物分子与其功能之间的关系。某些疾病可导致机体的代谢障碍、内分泌失调或脏器功能的损伤 这些疾病将使机体内某些有机分子如胆固醇、酮体、尿酸、甘油三酯、17-羟皮质类固醇等)的含量发生改变,因此这些疾病可以经分析上述化合物给出各种临床化验指标,临床医生根据化验报告,结合其症状进行诊断,并制定治疗方案。许多有机化合物的分析结果是医学检验

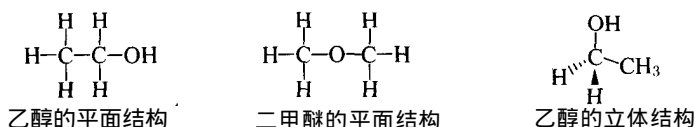
中临床医生诊断疾病的重要依据。医学检验人员学好有机化学这门基础课，掌握有机化学实验的操作技能，有助于正确理解和掌握现行临床检验的方法，并进一步在检验分析方法上有所突破和创新。

二、有机化合物的结构特点

(一) 有机分子的平面结构和立体结构

各种原子形成键的能力称为价。例如碳可形成四个键，即碳为四价；氧可形成两个键，即氧为二价；氢只能形成一个键，即氢是一价。

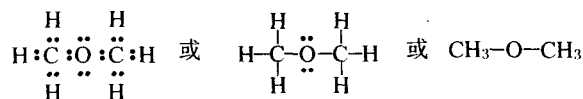
有机分子通常是用结构式而不用分子式表示，因为有机化合物中普遍存在同分异构体 (isomer)，同分异构体之间的差别可用结构式表示。例如乙醇和二甲醚的分子式都是 C_2H_6O ，但前者是液体而后者是气体，前者可与金属钠反应而后者不能。乙醇与二甲醚性质的差异是由于它们结构中的氧原子与碳原子的连接方式不同，在乙醇中是 $C-C-O$ 相连，而在二甲醚中是 $C-O-C$ 相连。有机分子可用平面结构式或立体结构式表达。平面结构式表明了分子中原子之间的连接方式，书写方便，是常用的表达形式。立体结构式虽书写不方便，但能真实地反映分子中碳原子的立体排布。



(二) 价键理论

1. 八隅体规则和 Lewis 结构式 上世纪初 G. N. Lewis 等提出离子键 (ionic bond) 和共价键 (covalent bond) 的概念。离子键是不同电负性 (electronegativity) 原子的正、负离子相互结合而成的键；共价键则由电负性相同或近似的原子通过共用电子对而相互结合形成的键。无机化合物大多以离子键构成，而有机化合物因碳原子既不易失电子，也不易得电子，故主要以共价键构成。无论离子键或共价键，原子总是倾向形成与惰性气体 (inert gas) 相同的价电子排布，即除了氢与氦外，其余原子价电子层中均为 8 个电子，构成八隅体 (octet)。八隅体规则是经典价键理论的基础。

在有机化合物中，用电子对表示共价键结构的化学式称为 Lewis 结构式。通常用一短线代表一对共用电子，即一个共价键，而未共用的电子对则用一对点表示，通常省略以简化结构式。例如：二甲基醚的 Lewis 结构式为：



2. 现代共价键理论 运用量子力学的方法通过对氢分子共价键研究并加以推广后，形成了现代共价键的理论。其基本要点为：

(1) 具有自旋反平行单电子的两个原子相互接近，其原子轨道重叠，两原子的电子云密集于两核之间，导致两核对该电子云密集区的吸引增加，核间的正电荷排斥下降。当核间距离缩小至吸引力与排斥力平衡时，体系的能量最低，即形成了稳定的共价键。

(2) 每个原子能形成共价键的数目取决于原子中单电子的数目。未成对电子配对后，就不能再与其他原子的未成对电子配对，这是共价键的饱和性。如两原子各有一个未成对的电子，就可以而且只能形成共价单键；如两原子各有两个或三个未成对电子，即可以形成双键或叁键。

(3) 电子云重叠越多，核间电子云越密集，形成的键就越强，这是最大重叠原理。形成共价键时，总是尽可能在电子云密度最大的地方重叠，这是共价键的方向性。

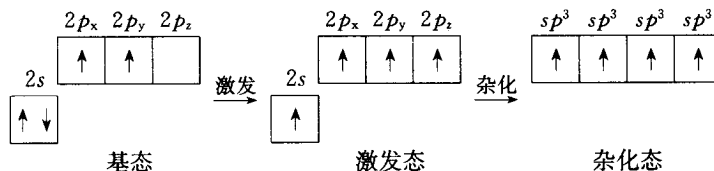
(4) 同一原子中参与成键的几个能量相近的原子轨道可以重新组合，即重新分配能量和空间方

向,组成相同数目、相同能量,但成键能力更强的新的原子轨道即杂化轨道 hybrid orbital)。有机化合物中碳原子轨道杂化后,由杂化轨道形成共价键,可达到稳定的分子状态。

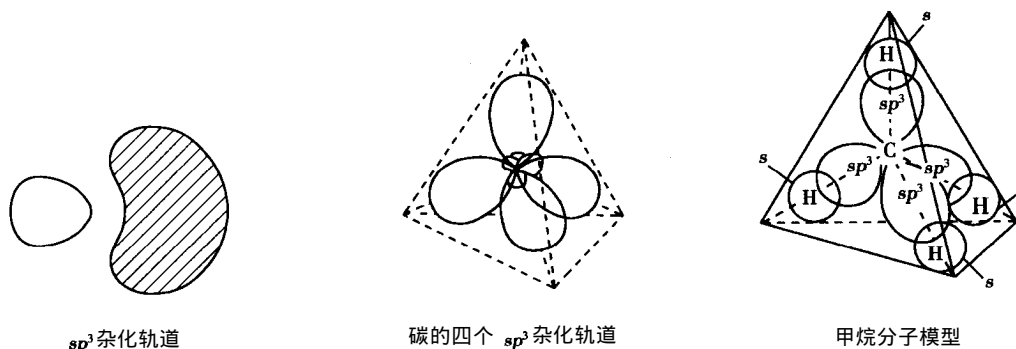
(三) 碳的杂化轨道

碳原子可以形成 sp^3 、 sp^2 和 sp 三种杂化轨道。

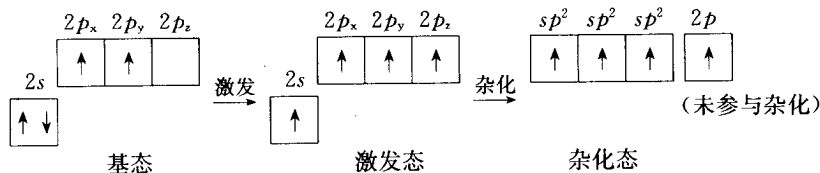
1. sp^3 杂化轨道 碳是四价的。甲烷中的碳原子为 sp^3 杂化,它与四个氢原子相连。基态碳原子核外 6 个电子的分布为 $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^0$ 。甲烷中的碳原子的杂化过程为,首先有 1 个 $2s$ 电子从基态激发到 $2p_z$ 空轨道上,使碳的最外层电子分布成为 $2s^1, 2p_x^1, 2p_y^1$ 和 $2p_z^1$ 然后这 4 个电子轨道重新组合形成 4 个能量完全等同的 sp^3 杂化轨道 每 1 个 sp^3 轨道相当于由 1/4 的 s 和 3/4 的 p 轨道组成。这一激发与杂化过程可示意如下:



以上激发所需要的能量,可从构成共价键时放出的能量中得到补偿。由于 sp^3 杂化轨道有较多的 p 电子轨道参与杂化,故绝大部分的电子云集中在一个方向,使 $2p$ 哑铃形轨道转变为一头大、一头小的形状 从而加强了这 4 个 sp^3 杂化轨道的方向性。4 个 sp^3 杂化轨道彼此保持 $109^\circ 28'$ 夹角,以达到分子内各原子间的最大距离和最小干扰。以正四面体形状的甲烷为例,碳原子处于正四面体的中心, sp^3 杂化轨道指向其四个顶点,分别与 H 的 s 轨道重叠成键。

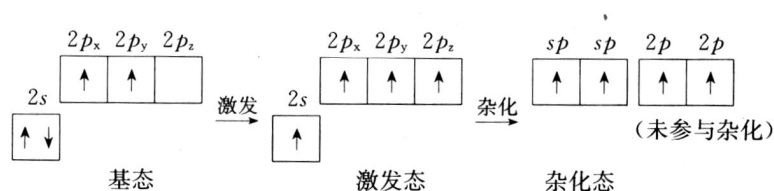


2. sp^2 杂化轨道和 sp 杂化轨道 在某些有机物中碳原子以 sp^2 杂化轨道或 sp 杂化轨道成键。当碳的 1 个基态的 $2s$ 电子激发到 $2p_z$ 空轨道后,1 个 $2s$ 轨道和 2 个 $2p$ 轨道杂化 留下 1 个 $2p$ 轨道未参与杂化,故每个 sp^2 杂化轨道相当于由 1/3 的 s 和 2/3 的 p 轨道组成。 sp^2 杂化形成的 3 个 sp^2 杂化轨道处于同一平面上,彼此夹角为 120° 余下 1 个未参与杂化的 $2p$ 轨道则垂直于此平面。 sp^2 杂化过程示意如下:



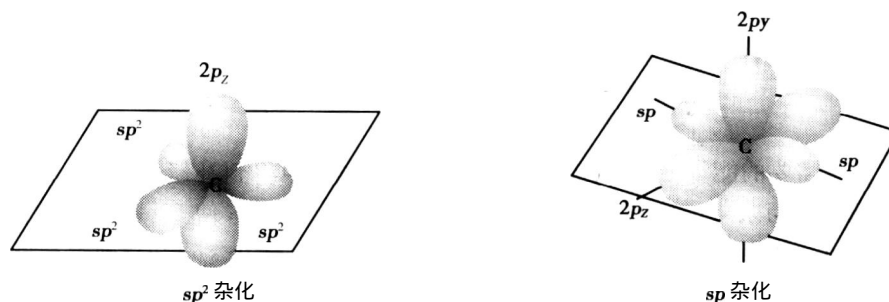
参与 sp 杂化的只有 1 个 $2s$ 轨道和 1 个 $2p$ 轨道 即 sp 杂化轨道是由 1/2 的 s 和 1/2 的 p 轨道组成 结果形成 2 个夹角为 180° 呈直线型的 sp 杂化轨道 未参与杂化的 2 个 $2p$ 轨道相互垂直 并

垂直于 sp 杂化轨道。 sp 杂化过程示意如下：



与 sp^3 杂化轨道相比 由于 sp^2 和 sp 杂化轨道中 仅 p 成分的相对量有所不同，故杂化轨道形状基本与 sp^3 类似 仍为一头大、一头小的形状 仅增大的一瓣稍小些而已。

碳原子经 sp^2 和 sp 杂化后的轨道分布可示意如下：



sp^2 和 sp 杂化的碳常见于具有不饱和键的有机分子中，例如烯烃中的双键碳为 sp^2 杂化碳 炔烃中的叁键碳为 sp 杂化碳。

问题 1-1：指出下列化合物分子中碳原子的杂化形式。

- a. $H_2C=CH-CH_3$ b. $O=CH-CH=CH_2$ c. $HC\equiv N$

(四) 共价键参数

共价键的参数主要是指键长、键角、键能、极性等物理量 通过这些数据可以了解有机物的结构和性质。

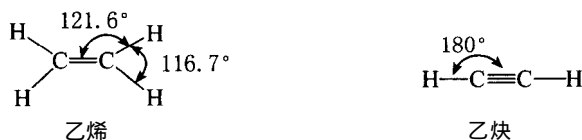
1. 键长 键长 (bond length) 是指以共价键相结合的两个原子核之间的距离，以 pm 表示。各种键的键长可用近代物理方法 (X-衍射、光谱等) 测得。由表 1-1 可知 $C-H\sigma$ 键的键长与碳的不同杂化方式有关 sp^3 、 sp^2 、 sp 杂化轨道所生成的共价键的键长依次缩短，而碳杂化轨道中含 s 成分越大，所成键长就越短。例如 $C-C$ 的键长比 $C=C$ 长 后者又比 $C\equiv C$ 长。可见 π 键的存在可增

表 1-1 常见共价键的键长

键	键长(pm)	键	键长(pm)
C—H(乙烷)	110	C...C(苯)	139
C—H(乙烯)	107	C=O(酮)	122
C—H(乙炔)	106	C—O(醇)	143
C—C(烷烃)	154	C—N(胺)	147
C=C(烯烃)	134	O—H(羟基)	96
C≡C(炔烃)	120	N—H(氨基)	109

加电子对原子核的吸引力，缩短了核间的距离。由于键长受分子中其他原子的影响较小，故根据键长能判断两原子的成键类型。

2. 键角 一个原子所形成的两个共价键在空间的夹角称为键角 (bond angle)，键角常随着分子结构的改变而改变。例如甲烷中饱和碳的四个键角均为 $109^{\circ}28'$ ，乙烯分子中的键角分别为 121.6° 和 116.7° 乙炔分子中为 180° 。



如果有机分子的某一键角比上述正常键角改变过大，分子往往出现一些特有的性质，并影响分子的稳定性。

3. 键能 双原子分子裂解时，其共价键断裂吸收的能量称为该共价键的键能 (bond energy)，又称为离解能 (dissociation energy)。多原子分子中的键能，则指分子中同类共价键离解能的平均值。例如：甲烷分解成四个氢原子和一个气态碳原子所吸收的总能量为 $1661\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 故每一个 C—H 键的平均键能为 $415.25\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这样求得的平均键能并不等于离解能即断裂分子中某一个键所需的能量。键能是对一个键强度的衡量，键能越大，说明键断裂所需能量越大，键越稳定。表 1-2 为常见共价键的平均键能。

表 1-2 常见共价键的平均键能

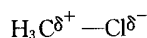
键	键能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	键	键能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
O—H	463.98	C—Cl	338.58
N—H	388.74	C—Br	284.24
C—H	413.82	C—I	217.36
C—O	359.48	C—C	346.94
C—N	305.14	C=C	610.28
C—F	484.88	C≡C	836.00

从表 1-2 可见，C=C 双键的平均键能只是 C—C 单键的 1.76 倍。

4. 极性 由两个相同原子组成的共价键，因电子对称分布于两原子之间，不存在键的极性 (polarity)。因此，极性作为共价键的参数，仅存在于由两个不同原子组成的极性共价键中。成键两原子的电负性差值越大，键的极性就越大。

有机化合物中几种常见元素的电负性数值分别为：H(2.20)，C(2.55)，N(3.04)，O(3.44)，F(3.98)，Na(0.93)，P(2.19)，S(2.58)，Cl(3.16)，K(0.82)，Ca(1.00)，Br(2.96)，I(2.66)。一般讲 两元素的电负性差值在 0.6~1.7 则形成极性共价键 如相差在 1.7 以上 则形成离子键 但共价键与离子键间的界限无法严格地划分。

在极性共价键中，成键电子云总是靠近电负性较大的原子，使其带部分负电荷，以“ δ^- ”表示；而电负性较小的原子则带部分正电荷，以“ δ^+ ”表示。例如一氯甲烷分子中的碳—氯键可表示为：



由于在极性共价键中，成键的一对电子不是均等地分配在两个原子之间，即其正电荷中心与负电荷中心不能重合，它们在空间具有两个大小相等、符号相反的电荷，形成一个偶极 (dipole) 键的偶极常用 $\text{---}\rightarrow$ 表示 箭头所指方向是从 δ^+ 到 δ^- 。键的极性大小一般用正电荷或负电荷中心上的电荷值 e 与两个电荷中心之间距离 d 的乘积即偶极矩 (dipole moment) 来衡量，偶极矩用 μ 表示 其单位为 Debye(德拜) 简称 D。表 1-3 是一些共价键的偶极矩。

表 1-3 一些共价键的偶极矩

共价键	H—C	H—O	H—N	H—S	C—O	C—N	C—Cl	C—Br
偶极矩(D)	0.30	1.53	1.31	0.68	0.86	0.40	1.56	1.48

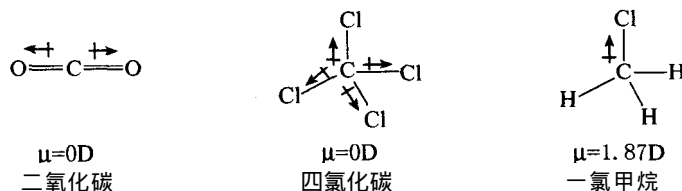
三、分子的极性

多原子分子中，由于原子的电负性不同，电荷分布不均匀，正电荷中心与负电荷中心不能重合，即在分子内具有两个大小相等、符号相反的电荷，构成一个偶极。典型的极性有机分子的偶极矩一般在 1~3D 范围内。一些分子的偶极矩见表 1-4。

表 1-4 一些分子的偶极矩

化合物	偶极矩(D)	化合物	偶极矩(D)
H ₂	0	CH ₄	0
HF	1.91	CCl ₄	0
H ₂ O	1.85	CO ₂	0
NH ₃	1.47	HC≡CH	0
BF ₃	0	CH ₃ Cl	1.87

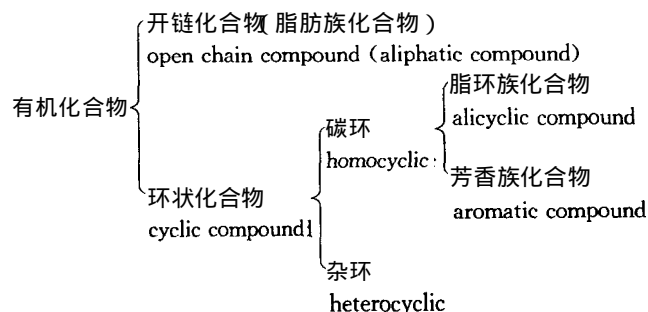
含极性键的双原子分子就是极性分子。多原子分子中，分子的极性是分子中每个键极性的向量和。因此有的分子虽然各化学键有极性，但各化学键的极性正好抵消，分子没有极性。例如二氧化碳虽然有两个极性的 C=O 键，但是由于它是线性对称的分子，所以分子没有极性，偶极矩为零。四氯化碳分子，碳氯键都是极性键，但是它的偶极矩为零，这也是由于完全对称的正四面体排列，使其极性正好彼此抵消；一氯甲烷分子偶极矩为 1.87D，主要是碳—氯键的极性决定分子的极性。分子的极性不仅取决于各个键的极性，也取决于键的方向，即取决于分子的形状。由于分子具有极性，分子间相互作用力就会增加，因而会影响到沸点、熔点及溶解度等物理性质和化学性质。



四、有机化合物的分类和反应类型

(一) 有机化合物的分类

有机化合物按分子中碳原子的连接方式来分类可归纳如下：

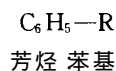
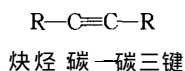
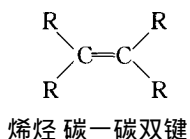


有机化合物的另一种分类法是按官能团 (functional group) 来分类。官能团又称功能基 是指在有机物分子中能反映此类化合物性质的原子或原子团。有机物的性质主要取决于其官能团的性质,而各类化学反应也主要由此而产生。例如:烯烃的化学反应很大部分就来自于其官能团碳—碳双键的反应。本书各章以官能团分类为主,再适当结合骨架,把重点放在与医学有关的常见基本有机化合物类别上。

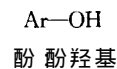
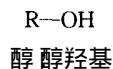
(二) 常见官能团

下面是不同类别有机物中的常见官能团(粗体部分),式中的 R 代表烷基;Ar 代表芳基;X 代表卤素 (F、Cl、Br、I)。

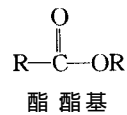
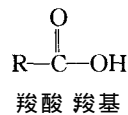
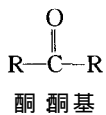
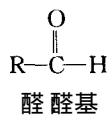
仅含碳和氢的官能团:



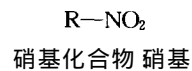
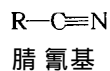
含单键氧的官能团:



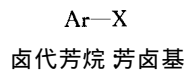
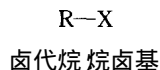
含双键氧的官能团:



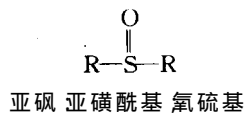
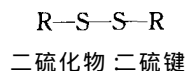
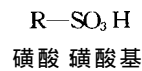
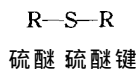
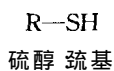
含氮官能团:



含卤素官能团:



含硫官能团:

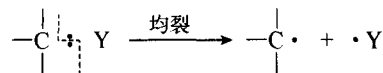


(三) 有机化合物的反应类型

大多数有机反应的反应时间较长,需经过若干中间过程,并形成不稳定的中间体或过渡态。对反应过程的描述 如反应步骤、各步反应方式、决定反应速率的步骤等 称为反应机制。

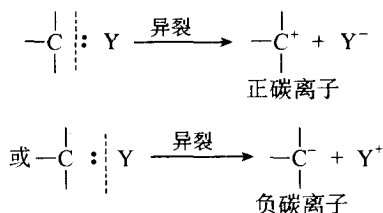
有机反应涉及旧键的断裂和新键的形成。键的断裂方式主要有:均裂和异裂。

均裂是指在有机反应中共价键均等地分裂成两个中性碎片过程。原来成键的两个原子,均裂之后各带有一个未配对的电子。如下式所示:



带有单电子的原子或原子团称为自由基或游离基 (radical)。上述带有单电子的碳为碳自由基。这种经过均裂生成自由基的反应叫作自由基反应 (radical reaction)。自由基反应一般在光、热或过氧化物 (R—O—O—R) 存在下进行。反应过程中, 自由基作为活泼中间体瞬间存在。

异裂是指在有机反应中键非均等地分裂成两个带相反电荷的碎片过程。即原来成键的两个原子, 异裂之后, 一个带正电荷, 另一个带负电荷。



这种异裂后生成带正电荷和带负电荷的原子或原子团的反应, 称为离子型反应。带正电荷的碳原子称为正碳离子, 带负电荷的碳原子称为负碳离子。正碳离子和负碳离子都是活泼的中间体, 只能瞬间存在。有机化合物的离子型反应一般发生在极性分子之间。通过共价键的异裂形成的正碳离子或负碳离子中间体在离子型反应中起重要作用。

问题 1-2: 写出甲醇碳氧键异裂和均裂的反应式。

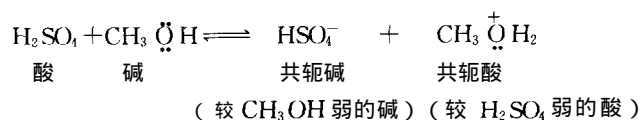
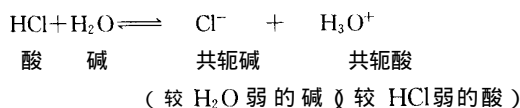
五、有机酸碱概念

许多有机反应涉及酸碱。熟悉有机酸碱概念有助于理解有机反应。在有机化学中, 最重要的酸碱理论是勃朗斯德-劳乐 (Bronsted-Lowry) 提出的酸碱质子理论和路易斯 (Lewis) 的酸碱理论。

(一) 勃朗斯德酸碱理论

勃朗斯德酸碱理论 酸碱质子理论 认为 凡能给出质子 (H⁺) 的物质都是酸 能接受质子的物质都是碱, 即酸是质子的给予体, 碱是质子的接受体。

酸碱质子理论体现了酸与碱两者相互转化和相互依存的关系, 酸给出质子后, 产生的酸根为原来酸的共轭碱。酸越强, 其共轭碱越弱; 同样, 碱接受质子之后形成的质子化物为原来碱的共轭酸。碱越强, 其共轭酸越弱。



在酸碱反应中平衡总是有利于生成较弱的酸和较弱的碱。

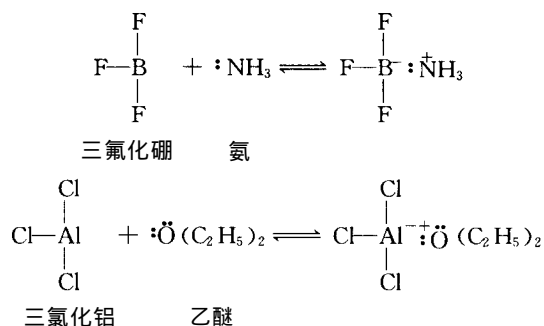
化合物的酸性强度通常用酸在水中的离解常数 K_a 或其负对数 $\text{p}K_a$ 表示。 K_a 值越大或 $\text{p}K_a$ 越小, 酸性越强。一般 $K_a > 1$ 或 $\text{p}K_a < 0$ 为强酸, $K_a < 10^{-4}$ 或 $\text{p}K_a > 4$ 为弱酸。

化合物的碱性强度可用碱在水中的离解常数 K_b 或其负对数 $\text{p}K_b$ 表示。 K_b 越大或 $\text{p}K_b$ 越小, 碱性越强。另外, 也可用碱的共轭酸的酸离解常数 K_a 或其负对数 $\text{p}K_a$ 表示。但这时要注意 $\text{p}K_a$ 值越大 碱性越强。

(二) 路易斯酸碱

路易斯酸碱定义：酸是能接受一对电子形成共价键的物质；碱是可以提供一对电子形成共价键的物质。即酸是电子对的接受体；碱是电子对的给予体。

根据路易斯酸碱概念，缺电子的分子、原子和正离子等都属于路易斯酸。例如，三氟化硼分子中的硼原子，其外层只有六个电子，可以接受一对电子以构成稳定的八隅体，因此 BF_3 是路易斯酸。同样，在三氯化铝分子中的铝原子外层也是六个电子，也倾向接受一对电子形成稳定的八隅体 因此 AlCl_3 也是路易斯酸；三氟化硼和三氯化铝都能与氨或乙醚这样的路易斯碱结合。



路易斯碱通常是具有孤对电子的化合物和负离子，如， NH_3 、 RNH_2 （胺）、 $\text{R}-\text{OR}$ （醚）、 ROH （醇）、 RSH （硫醇）、 RO^- 、 RS^- 、 OH^- 等。具有 π 电子对的分子也可以作为路易斯碱。

六、确定有机化合物结构的步骤与方法

(一) 分离和纯化

最初得到的天然产物或合成产物通常是混有杂质的，所以必须进行分离和提纯，使其达到一定的纯度。对固体有机物质最常用的纯化方法是重结晶法，蒸气压较高的固体有机物质可用升华法，液体物质可用蒸馏法。要从天然物中提取微量的具有生理活性物质或从合成产物中除去少量杂质是一项艰巨工作。近年来随着分离仪器和方法的改进，可用各种层析法实现高难度的分离工作。

提纯后所得纯化合物有一定的物理常数（如熔点、沸点、密度、折光率、旋光度等）可根据各有机物质的物理常数来确定其纯度。

(二) 确定实验式和分子式

纯的有机化合物可进行元素定性分析，确定该物质的元素组成，并通过元素定量分析，确定各元素的百分含量。

钠熔法是常用的定性分析法。将少量样品与金属钠混合熔融，破坏分子中的共价键，使其转变为无机化合物，然后按无机物定性方法确定样品中除碳氢外的其他元素。

有机物元素的定量分析方法，是使其分解转变成简单无机化合物，再用一般定量分析法测定各元素的含量。根据元素定量分析结果，可计算出各种元素百分含量。氧元素的含量通常从 100% 减去其他元素百分含量之和而得的。通过算出各原子相对比例，可推导出化合物分子中各原子相对数目的最简单化学式——实验式。实验式不能确切表明分子中原子的真实个数。例如，甲醛、乙酸和葡萄糖的实验式都是 CH_2O 而它们分子式分别为 CH_2O 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 和 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 。因此，必须测定相对分子质量以确定分子式。

相对分子质量的测定方法有：蒸气密度法、沸点升高法、冰点降低法或质谱法。采用质谱仪测定相对分子质量是目前最准确的方法，其操作迅速、精确度高、测定数据可靠。根据测得相对分子质量即可由实验式确定分子式。例如，通过测定，甲醛的相对分子质量为 30 乙酸的相对分子质量为 60 葡萄糖的相对分子质量为 180。这样乙酸和葡萄糖的分子式应为其实验式 CH_2O 的 2 倍和 6 倍 即分子式分别为 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 和 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 。

(三) 化学结构式确定

结构式不仅表示分子中原子的种类和数目，而且更重要的是表示分子中各原子的结合方式和在空间排列次序。确定结构式的方法主要有物理方法和化学方法，并且经常两者结合起来进行。

物理方法是近年来发展迅速的非常重要的检测方法。这种方法的优点是所需时间短，样品用量少，大大促进了对复杂有机物的研究。物理方法中最广泛应用的是红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱和质谱等，这些内容将在后续有关章节中介绍。

测定有机化合物分子结构除用物理方法外，还需配合化学方法。化学方法主要是通过合成或分解反应来探讨分子结构。一般利用适当的化学反应将样品分解成若干分解产物，从而按分解产物的性质和结构再分析原始物质的分子结构。有时为了证实所分析的分子结构是否正确，还必须设计合成化合物的方法，制备与所分析样品相同的化合物。对比两者的物理常数和光谱分析数据，确证其分子结构。

本章小结

1. 有机化合物中的碳原子主要有 sp^3 、 sp^2 、 sp 杂化。有机化合物的共价键参数包括：键长、键能、键角、键的极性。

2. 共价键断裂方式包括均裂和异裂。均裂方式——成键一对电子平均分给 2 个原子或原子团，均裂生成的带电子的原子或原子团称为自由基或游离基，由自由基参与的反应称为自由基反应 异裂方式——成键的一对电子被某一原子或原子团所占有；异裂生成带负电荷的碳称负碳离子 负碳离子与亲电试剂反应 其反应称离子型亲电反应 异裂生成带正电荷的碳称正碳离子 正碳离子与亲核试剂反应，此反应称离子型亲核反应。

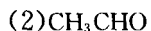
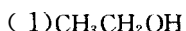
3. 路易斯酸碱理论认为：能接受外来电子对的是路易斯酸，为亲电试剂；能给予电子对的是路易斯碱 为亲核试剂。

4. 有机化合物有两种分类方法。按骨架可分为开链化合物和环状化合物，其中环状化合物又可分成脂环族、芳香族和杂环化合物；另一种是按分子中官能团分类，如，醇、酚、醛、酮、羧酸、胺……等。

5. 研究有机化合物的结构式可用化学方法或物理方法，或物理方法和化学方法两者结合。

习 题

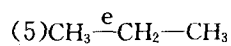
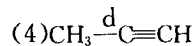
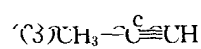
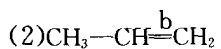
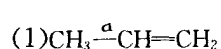
1. 有机化合物和有机化学的现代含义是什么？
2. 常见的有机化合物有哪些含氧的官能团？试举例说明。
3. 写出下列有机化合物的路易斯结构式。



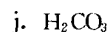
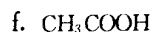
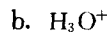
4. 已知化合物 A 相对分子质量为 60，A 含有 C、H、N、O 四种元素，其重量百分含量分别为 49.3%、9.6%、19.6% 和 22.7%。写出该化合物的实验式和分子结构式。

5. 指出乙醇、乙醛和乙腈分子中的碳原子为何种杂化状态，分子中各有多少 σ 键和 π 键。

6. 将下列化合物中标有字母的碳—碳键，按照键长增加顺序排列。



7. 写出下列酸的共轭碱。



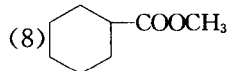
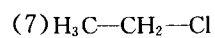
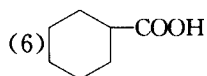
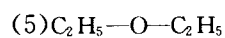
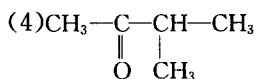
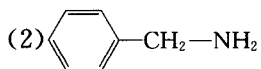
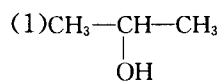
8. 指出下列化合物或离子哪些是路易斯酸，哪些是路易斯碱。

- a. H^+ b. NH_3 c. BF_3 d. $AlCl_3$
 e. $C_2H_5O^-$ f. $CH_3CH_2OCH_2CH_3$

9. 给出下列离子的碱性强度顺序 (由弱→强)

F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^-

10. 指出下列化合物所含官能团的名称和所属类别：



(陆 阳)

2

链 烃

第二章

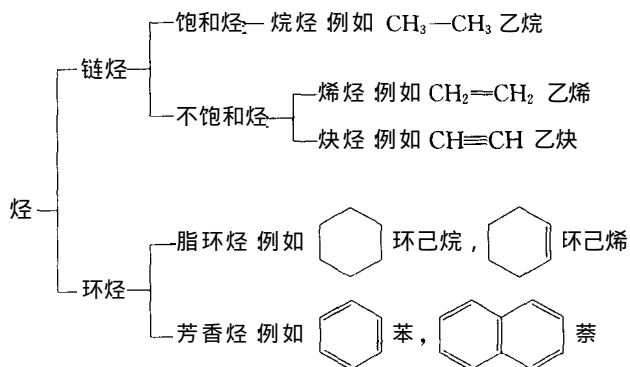
分子中只含有碳、氢两种元素的有机化合物称为碳氢化合物，简称为烃（hydrocarbon）。烃是有机化合物的“母体”其他各类有机化合物可以看作是烃的衍生物（derivatives）如 CH_3Cl 可看作 CH_4 分子中的 1 个 H 被 Cl 取代的产物。

根据烃分子的结构特征和碳原子之间互相连接方式的不同，可将烃分为链烃（chain hydrocarbon）和环烃（cyclic hydrocarbon）两大类。

链烃的结构特征是分子中碳原子互相连接成链状。链烃按分子中所含碳和氢的比例不同分为饱和烃（saturated hydrocarbon）和不饱和烃（unsaturated hydrocarbon）。烷烃是饱和烃，烯烃和炔烃是不饱和烃。

环烃的结构特征是分子中的碳原子互相连接成闭合的碳环。环烃可分为脂环烃和芳香烃两类。

烃的分类如下：



第一节 烷 烃

一、烷 烃 的 结 构

烷烃（alkane）分子的结构特征是分子中的碳原子都是 sp^3 杂化，碳的 sp^3 杂化轨道分别与氢及其他碳原子以单键（ σ 键）相连。

以最简单的烷烃——甲烷（ CH_4 ）为例，碳原子的 4 个 sp^3 杂化轨道分别沿键轴的方向与 4 个氢原子的 s 轨道互相重叠，形成正四面体结构。4 个 C—H 键键长都为 110pm，所有的 C—H 键的键角都是 $109^\circ 28'$ 。如图 2-1 所示。

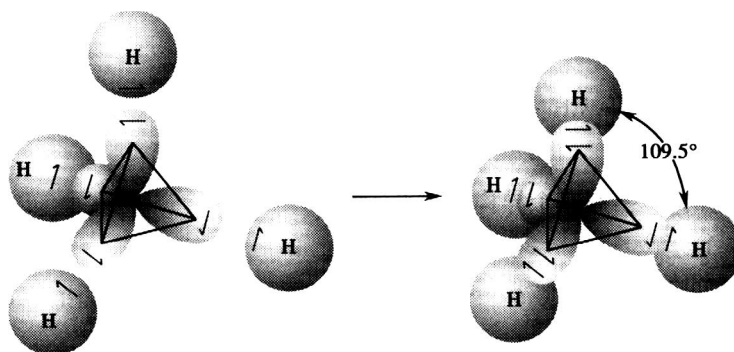


图 2-1 甲烷分子的形成过程

正四面体结构的这种排列方式，使各成键轨道相距尽可能远，原子之间的排斥力最小，能量最低，体系最稳定。

其他烷烃分子中的碳原子也都是以 sp^3 杂化轨道与其他原子形成 σ 键。因此也都具有四面体结构。例如乙烷 (CH_3-CH_3) 分子中，2 个碳原子各以 1 个 sp^3 杂化轨道相互重叠形成 $\text{C}-\text{C}\sigma$ 键，其余 6 个 sp^3 杂化轨道分别与 6 个氢原子的 $1s$ 轨道重叠形成 6 个 $\text{C}-\text{H}\sigma$ 键，如图 2-2 所示。乙烷分子中 $\text{C}-\text{C}$ 键键长为 154pm， $\text{C}-\text{H}$ 键键长为 110pm，键角约 $109^\circ 28'$ 。由于 σ 键电子云对键轴呈圆柱型对称，以 σ 键连接的 2 个原子可以相对旋转而不影响电子云的分布，所以 σ 键能“自由”旋转。 σ 键的轨道重叠程度大，结合牢固，不易断裂。

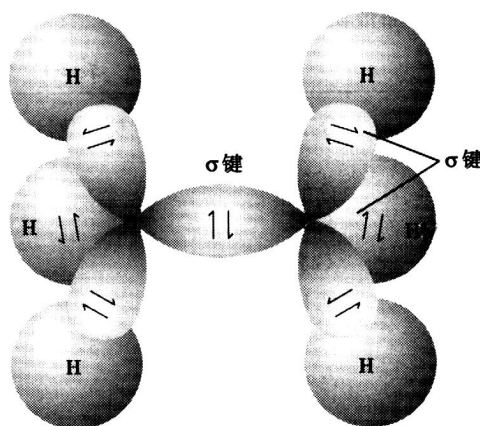
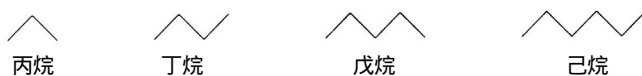


图 2-2 乙烷分子

除甲烷外，其他烷烃分子中的各个碳原子上所连接的 4 个原子或原子团通常并不完全相同，因此碳上的键角也不完全相同，但都接近 $109^\circ 28'$ 。例如丙烷 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$) 分子中 $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 键角为 112° 。除甲烷和乙烷外，烷烃分子的碳链并不排在一条直线上，而是曲折锯齿形地排布。为了书写方便而将结构式写成直链的形式。用骨架式书写烷烃的结构时，一般写成锯齿形的。例如：



烷烃的分子组成可用通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 表示，它反映分子中碳氢数目的比例。具有同一分子通式和相同结构特征的一系列化合物，称为同系列 (homologous series)。同系列中的化合物则互称为同系物 (homolog)。相邻的同系物在组成上相差数 CH_2 ，称为同系列差。同系列是有机化学的普遍现象。由于同系物具有相似的化学性质，而其物理性质一般随碳原子数目的增减有规律地变化，所以给学习及研究有机化合物带来了便利。如果同系物碳原子数目相差过多，则性质差异较大。

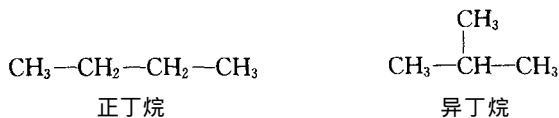
二、烷烃的同分异构现象

碳原子数目较多的有机化合物会出现分子组成相同而分子结构不同的现象，即同分异构现象，简称异构现象。

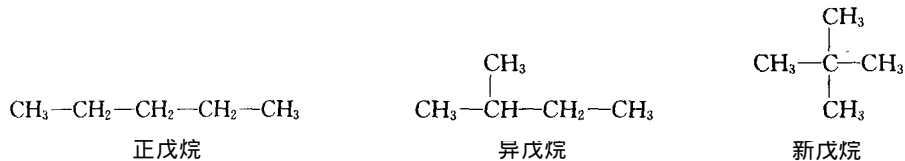
(一) 碳链异构

分子式相同而分子中碳原子的连接方式不同产生的异构现象叫做碳链异构。例如，分子式为

C₄H₁₀的烷烃有2个碳链异构体：



分子式为 C₅H₁₂的烷烃有3个异构体：



上述异构现象是由组成分子的原子或原子团连接次序和方式不同引起的，所以属于构造异构 (constitutional isomer)。碳链异构是构造异构的一种。随着碳原子数目的增加，烷烃同分异构体的数目增加很快如表 2-1 所示。

表 2-1 烷烃的同分异构体数目

碳原子数	分子式	异构体数目	碳原子数	分子式	异构体数目
1	CH ₄		8	C ₈ H ₁₈	18
2	C ₂ H ₆		9	C ₉ H ₂₀	35
3	C ₃ H ₈		10	C ₁₀ H ₂₂	75
4	C ₄ H ₁₀	2	15	C ₁₅ H ₃₂	4 347
5	C ₅ H ₁₂	3	20	C ₂₀ H ₄₂	366 319
6	C ₆ H ₁₄	5	40	C ₄₀ H ₈₂	62 481 801 147 341
7	C ₇ H ₁₆	9			

这些同分异构体的物理性质如熔点、沸点、折光率、密度等常有明显差别其化学性质则较为相似。

烷烃的碳链异构主要是由于碳原子之间的连接方式不同引起的。烷烃分子中的碳原子分为4类。

伯碳原子 (1°碳原子) 只与 1 个碳原子直接相连的碳原子。

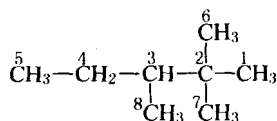
仲碳原子 (2°碳原子) 与 2 个碳原子直接相连的碳原子。

叔碳原子 (3°碳原子) 与 3 个碳原子直接相连的碳原子。

季碳原子 (4°碳原子) 与 4 个碳原子直接相连的碳原子。

伯、仲、叔碳原子上所连接的氢原子相应地称为伯 (1°)、仲 (2°)、叔 (3°) 氢原子。它们的反应性能各不相同。

例如：



C₁、C₅、C₆、C₇、C₈ 为伯碳原子；C₄ 为仲碳原子；C₃ 为叔碳原子；C₂ 为季碳原子。

问题 2-1 指出分子式为 C₅H₁₂的 3 个碳链异构体中每个碳和氢原子所属类型。

问题 2-2 写出含有两类氢原子 分子式为 C₇H₁₆ 的烷烃的结构式。

(二) 构象异构

烷烃分子中以单键(σ 键)相连的2个碳原子上的原子或原子团,通过沿C—C单键的旋转在空间有不同的排列方式,每一种排布方式都是烷烃分子的一种构象式。这种由单键旋转而产生的异构体称为构象异构体,属于立体异构。构象异构将在第三章讨论。

三、烷烃的命名法

有机化合物数目庞大、种类繁多,即使同一分子式所代表的化合物也有不同的异构体。采用合理、完善的命名法,才能准确地用文字表达化合物的结构。

烷烃的命名原则是各类有机化合物命名的基础。烷烃的命名常用普通命名法和系统命名法。

(一) 普通命名法

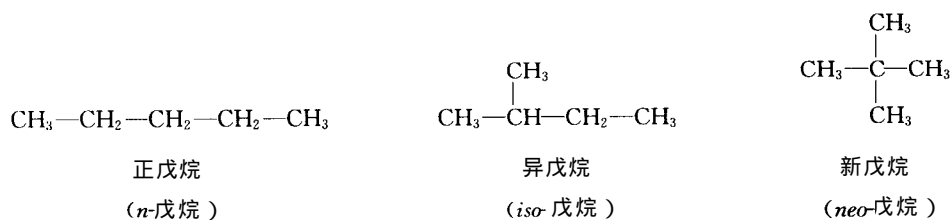
普通命名法适用于直链烷烃和碳原子数较少的烷烃。基本原则如下。

1. 直链烷烃按碳原子数命名 碳原子在10以内的,依次用天干(甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸)来代表碳原子数,在10以上的,用中文数字十一、十二……来表明碳原子数。例如:

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
甲烷(methane)	乙烷(ethane)	丙烷(propane)	丁烷(butane)
C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}
戊烷(pentane)	己烷(hexane)	庚烷(heptane)	辛烷(octane)
C_9H_{20}	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$
壬烷(nonane)	癸烷(decane)	十一烷(undecane)	十二烷(dodecane)

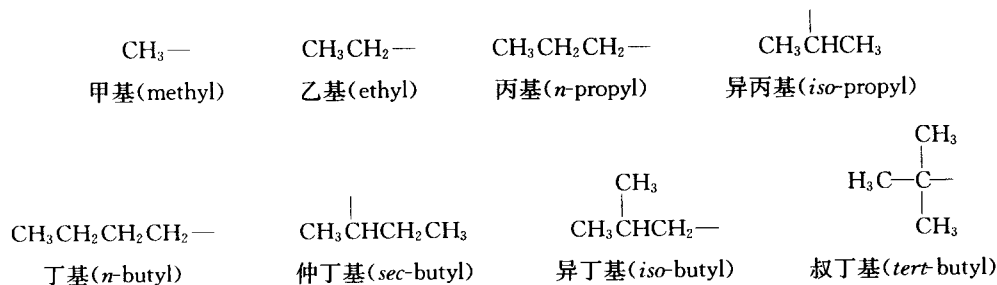
烷烃的英文名称,是由表示碳原子数的词头加词尾-ane组成。

2. 在名称前冠以不同形容词区别异构体 凡是直链烷烃,在前面加一个“正”字(*n*-)，“正”字通常被省略;如果直链的第二个碳原子上连接1个甲基,即链端为 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ 时,则在名称之前加一个“异”字(*iso*-)如果直链第二个碳原子上连接2个甲基,即链端为 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ 则在名称前加一个“新”字(*neo*-)。例如:



对结构比较复杂的化合物常采用系统命名法。

为了学习系统命名法,首先介绍常见烷基的名称。烷基(alkyl group)是指烷烃分子中去掉一个氢原子剩下的原子团,常用R—表示。烷基的名称由相应的烷烃命名。常见的烷基如下:



烷基的英文名称是将烷烃的字尾-ane改成-yl。

四、烷烃的物理性质

化合物的物理性质 通常是指它们的聚集状态、气味、熔点 (mp)、沸点 (bp)、密度 (ρ)、溶解度、折光率 (n_D) 以及波谱数据等。纯有机化合物在一定条件下都有恒定的物理常数, 通过测定物理常数, 可以鉴定有机化合物的纯度。有机化合物的物理性质不仅与分子组成有关, 而且与分子结构有密切的关系。

(一) 沸点

在室温下 含 1~4 个碳原子的正烷烃为气体; 含 5~17 个碳原子的正烷烃为液体; 含 17 个碳原子以上的正烷烃为固体。正烷烃的同系列中, 沸点是随碳原子数目增多而增高, 而且每增加 1 个碳原子所造成的沸点差别逐渐减小, 最后趋于常数。

低沸点的烷烃为无色液体, 有特殊气味; 高沸点的烷烃为粘稠油状液体, 无味。沸点高低由分子间作用力大小决定。烷烃是典型的非极性有机化合物, 分子间的范德华 (Van der Waals) 引力主要是由瞬间偶极引起的色散力。这种微弱的作用力与分子中原子数目 (相应于电子数目) 有关, 也与分子间的接触面积有关。碳原子增加, 上述两个因素都增大。沸点随色散力增大而升高。显然 CH_2 基团对低级和高级同系物分子间色散力的影响程度是有区别的。

一般烷烃的同分异构体, 侧链愈多, 沸点愈低。例如: 正戊烷沸点为 36.1°C , 而异戊烷为 27.9°C 新戊烷为 9.5°C 。这是由于侧链的阻碍作用, 使分子间不能像正烷烃那样接近, 因而色散力较弱 沸点也较低。

(二) 熔点

固态烷烃分子以弱的色散力相互结合, 所以熔点低。正烷烃的熔点随着碳链的增长而有规律地增高。偶数碳原子的熔点比奇数碳原子的熔点要大一些, 形成一条锯齿形的上升线。如果将偶数和奇数碳原子正烷烃的熔点分别对碳原子数作图 则可得到 2 条曲线, 含偶数碳正烷烃的曲线在上 奇数的在下 如图 2-3 所示。

上述烷烃熔点的现象已经通过 X 光衍射研究结果得到解释。具有偶数碳原子的烷烃分子对称性较好, 能够在晶格中紧密排列, 链间作用力大, 所以其熔点较高。

戊烷的同分异构体中, 支链多的新戊烷比无支链的正戊烷熔点高得多, 异戊烷的熔点最低。这主要与分子在晶格中的排列状态有关。一般而言, 对称性高的分子在晶格中排列得比较整齐、紧密, 因而熔点就比较高。

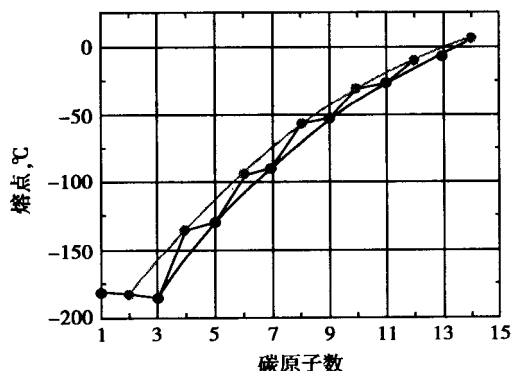


图 2-3 正烷烃的熔点曲线

(三) 密度

烷烃的密度都小于 $1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。它随着相对分子质量的增大而增大, 但增加量递减, 最后接近于 $0.8\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 这是由于色散力随着相对分子质量的增加而加大, 使分子间的距离相对地减小, 密度增大。

(四) 溶解度

烷烃是非极性化合物, 根据“结构相似者互溶”的经验规律, 烷烃难溶于水和其他强极性溶剂, 易溶于非极性或极性较小的苯、四氯化碳、乙醚等有机溶剂。烷烃在水中的溶解度是随着相对分子质量的增大而减小。部分烷烃的物理常数见表 2-2。