

# 有 机 化 学

朱兆富等 主编

中 国 农 业 出 版 社

<b>主 编</b>	朱兆富	杨清芹	高仲月	张凤岳
<b>副主编</b>	李忠义	黄丽莎	杜彩云	刘泽民
	张穗娟	殷耀兵		
<b>编 者</b>	朱兆富	杨清芹	高仲月	张凤岳
	李忠义	黄丽莎	杜彩云	刘泽民
	张穗娟	殷耀兵	张志刚	朱素英

# 前 言

20世纪90年代,我国进入更深层次的改革开放时期。教育战线的改革蓬勃发展,新学科、新专业不断涌现,旧有专业方向、教学计划和课程设置也有很大调整与变化。为了适应这一变革,编写针对性强的适用教材是教育改革的重要任务。基于以上认识,我们编写了《有机化学》一书,主要用作高等农职院校和高等农业院校应用生物科学各专业教材,也可供相近专业师生选用或参考。

本书参考有关大纲,适应80左右学时教学需要编写。取材恰当,内容精炼;深入浅出,通俗易懂;结合专业,重点突出是其鲜明特色。全书共计15章,包括烃、烃的衍生物和天然有机化合物三部分。在编排上,以各类官能团的结构为基础,将结构、性质与反应理论三者紧密结合,着重介绍有机化学的基础知识和基本理论,并以现代价键理论和电子效应理论阐明各类化合物的结构和性质间的关系,用反应历程理论深刻剖析典型反应的微观本质。在兼顾学科系统性的同时,突出讨论对专业有重要意义的化合物和反应,为专业铺衬。对于与农业科学密切相关的各类天然有机化合物和含磷、含硫有机化合物也作了较多介绍。

为了适应教学需要,书末选编了部分有机化学实验内容,包括基本操作、性质、制备和提取四方面共十个实验,供实验教学时选用和参考。

本教材由朱兆富组织编写。编写期间,主编人员多次聚会,讨论和审定初稿。与会者提出许多宝贵意见,经各位编者修改后朱兆富、杨清芹统一整理定稿。

本书编写分工如下:朱兆富第一章,殷耀兵第二章,杨清芹第三、五章,李忠义第四章,杜彩云第八章,张凤岳第十一、十二章,黄丽莎第十三章,张穗娟第十四章,张志刚和朱素英分别编写实验部分内容。

本书编写过程,得到有关院校领导和同志的大力支持,在此深表谢意。

编写特色教材是一项艰苦、细致、复杂的工作。由于编者水平有限,书中不妥当或错误之处,敬请读者及同行批评指正,以利我们改进工作。

编 者

1996年7月于昌黎

# 目 录

## 前 言

<b>第一章 绪论</b> .....	1
§ 1—1 有机化合物和有机化学 .....	1
一、有机化合物和有机化学的概念 .....	1
二、有机化合物的特性 .....	2
三、研究有机化合物的一般程序 .....	2
§ 1—2 有机化合物的结构 .....	3
一、共价键理论 .....	3
二、碳的成键特性 .....	5
三、有机化合物的结构 .....	7
§ 1—3 有机化学反应概述 .....	8
一、有机化学反应的特点 .....	8
二、有机化学反应的分类 .....	9
§ 1—4 有机化合物的分类 .....	10
一、按碳架不同分类 .....	10
二、按官能团不同分类 .....	11
<b>第二章 饱和烃</b> .....	13
§ 2—1 烷烃 .....	13
一、烷烃的同系列和同分异构现象 .....	13
二、烷烃的命名 .....	15
三、烷烃的结构 .....	16
四、烷烃的物理性质 .....	18
五、烷烃的化学性质 .....	19
六、自然界的烷烃 .....	20
§ 2—2 环烷烃 .....	20
一、环烷烃的分类和命名 .....	20
二、环烷烃的物理性质 .....	21
三、环烷烃的化学性质 .....	21
四、环烷烃的结构 .....	22
<b>第三章 不饱和烃</b> .....	26
§ 3—1 烯烃和炔烃 .....	26
一、烯烃和炔烃的结构 .....	26
二、烯烃和炔烃的异构现象和命名 .....	27
三、烯烃和炔烃的物理性质 .....	29
四、烯烃和炔烃的化学性质 .....	30

§ 3—2 二烯烃 .....	35
一、二烯烃的分类和命名 .....	35
二、1, 3-丁二烯的结构和共轭效应 .....	35
三、共轭二烯烃的化学性质 .....	37
§ 3—3 萜类化合物 .....	38
一、萜的概念及分类 .....	38
二、单萜 .....	38
三、倍半萜 .....	40
四、二萜 .....	40
五、四萜 .....	40
<b>第四章 芳香烃</b> .....	<b>43</b>
§ 4—1 单环芳烃 .....	43
一、单环芳烃的命名 .....	43
二、苯的结构 .....	44
三、单环芳烃的物理性质 .....	45
四、单环芳烃的化学性质 .....	46
五、苯环上取代反应的定位规律 .....	49
六、定位规律的应用 .....	52
§ 4—2 稠环芳烃 .....	51
一、萘 .....	52
二、蒽和菲 .....	53
三、休克尔规则和非苯芳烃 .....	54
<b>第五章 卤代烃</b> .....	<b>57</b>
一、卤代烃的分类和命名 .....	57
二、卤代烃的物理性质 .....	58
三、卤代烃的化学性质 .....	58
四、卤原子的化学活性与卤代烃结构的关系 .....	63
五、重要化合物 .....	64
<b>第六章 醇、酚、醚</b> .....	<b>66</b>
§ 6—1 醇 .....	66
一、醇的分类和命名 .....	66
二、醇的物理性质 .....	67
三、醇的化学性质 .....	68
四、重要化合物 .....	72
§ 6—2 酚 .....	74
一、酚的分类和命名 .....	74
二、酚的物理性质 .....	74
三、酚的化学性质 .....	75
四、重要化合物 .....	77
§ 6—3 醚 .....	78
一、醚的分类和命名 .....	78

二、醚的物理性质	78
三、醚的化学性质	79
四、环醚和冠醚	80
五、重要化合物	81
§ 6—4 硫醇、硫酚、硫醚	82
一、硫醇、硫醚的物理性质	82
二、硫醇、硫酚和硫醚的化学性质	82
<b>第七章 醛、酮、醌</b>	87
§ 7—1 醛、酮	87
一、醛、酮的分类和命名	87
二、醛、酮的物理性质	88
三、醛、酮的化学性质	88
四、重要化合物	86
§ 7—2 醌	97
一、醌的分类和命名	97
二、醌的性质	98
三、自然界的醌	99
<b>第八章 羧酸及取代酸</b>	103
§ 8—1 羧酸	103
一、羧酸的分类和命名	103
二、羧酸的物理性质	104
三、羧酸的化学性质	104
四、重要化合物	108
§ 8—2 羧酸衍生物	109
一、羧酸衍生物的命名	109
二、羧酸衍生物的物理性质	110
三、羧酸衍生物的化学性质	110
四、碳酸的酰胺	112
§ 8—3 取代酸	113
一、取代酸的分类与命名	113
二、羟基酸	114
三、羧基酸	117
§ 8—4 磺酸	119
一、磺酸的物理性质	119
二、磺酸的化学性质	119
三、对氨基苯磺酰胺及磺胺类药物	120
<b>第九章 旋光异构</b>	123
一、物质的旋光性	123
二、旋光性与分子结构的关系	124
三、含一个手性碳原子化合物的旋光异构	125
四、含两个手性碳原子化合物的旋光异构	130

五、环状化合物的旋光异构 .....	131
六、化学反应中的构型转化和外消旋化 .....	132
<b>第十章 含氮和含磷有机化合物 .....</b>	<b>136</b>
§ 10—1 胺 .....	136
一、胺的分类和命名 .....	136
二、胺的物理性质 .....	137
三、胺的化学性质 .....	138
四、有机物的颜色与结构的关系 .....	141
五、重要化合物 .....	143
§ 10—2 含磷有机化合物 .....	143
一、含磷有机化合物的分类 .....	143
二、有机磷农药 .....	144
<b>第十一章 杂环化合物和生物碱 .....</b>	<b>148</b>
§ 11—1 杂环化合物 .....	148
一、杂环化合物的分类与命名 .....	148
二、杂环化合物的结构 .....	149
三、杂环化合物的性质 .....	150
四、重要的杂环化合物 .....	152
§ 11—2 生物碱 .....	158
一、生物碱概述 .....	158
二、生物碱的一般性质 .....	159
三、生物碱的一般提取方法 .....	159
四、重要生物碱 .....	160
<b>第十二章 脂类化合物 .....</b>	<b>163</b>
§ 12—1 油脂 .....	163
一、油脂的组成和结构 .....	163
二、油脂的物理性质 .....	165
三、油脂的化学性质 .....	165
四、乳化作用和表面活性剂 .....	167
§ 12—2 类脂 .....	168
一、磷脂 .....	168
二、蜡 .....	170
三、甾体化合物 .....	171
<b>第十三章 糖类 .....</b>	<b>174</b>
§ 13—1 单糖 .....	174
一、单糖的构型 .....	174
二、单糖的环状结构 .....	175
三、单糖的物理性质 .....	178
四、单糖的化学性质 .....	179
五、重要化合物 .....	183

§ 13—2 二糖 .....	184
一、还原性二糖 .....	185
二、非还原性二糖 .....	185
§ 13—3 多糖 .....	186
一、淀粉 .....	186
二、糖元 .....	188
三、纤维素 .....	188
四、半纤维素 .....	189
五、其它多糖 .....	189
<b>第十四章 蛋白质</b> .....	<b>192</b>
§ 14—1 氨基酸 .....	192
一、氨基酸的分类、命名和结构 .....	192
二、氨基酸的物理性质 .....	194
三、氨基酸的化学性质 .....	194
§ 14—2 蛋白质 .....	196
一、蛋白质的组成和分类 .....	196
二、蛋白质的结构 .....	197
三、蛋白质的性质 .....	199
§ 14—3 核酸 .....	201
一、核酸的组成和分类 .....	202
二、核酸的结构 .....	204
<b>附：有机化学实验</b> .....	<b>206</b>
实验一 蒸馏及沸点的测定 .....	206
实验二 熔点的测定及温度计的校正 .....	207
实验三 含氧衍生物的性质 .....	210
实验四 碳水化合物的性质 .....	212
实验五 氨基酸和蛋白质的性质 .....	214
实验六 1-溴丁烷的制备 .....	216
实验七 乙酸乙酯的制备 .....	217
实验八 呋喃甲醇和呋喃甲酸的制备 .....	218
实验九 从茶叶中提取咖啡因 .....	219
实验十 从牛奶中分离酪蛋白 .....	220

# 第一章 绪 论

有机化学是高等农业院校的一门十分重要的基础课，它为农业科学提供必要的基础知识、基本理论和基本实验手段。农业科学就其本质说，是一门探讨生命现象及其规律的科学，而在有机化学家看来，生命现象不过是有机化合物的特殊存在方式和运动方式。要深刻认识生物体内各种有机化合物的结构和性质，合成与分解；各种饲料和食品的营养成分和营养价值，及其进入生物体前后的变化；各种药物的结构、性质及其生物活性；要从分子水平上认识这些过程的本质和规律，并通过各种途径能动地影响和控制它们，就必须掌握有机化学的知识和技能。当然对于后继的专业基础课和专业课的学习，扎实的有机化学基础也是必不可少的。有机化学是生物科学重要的理论基础，已经成为当代生物科学研究的重要工具。

本章将扼要介绍有机化合物和有机化学的一些基本概念和基础知识，重点讨论有机化合物的结构和结构理论，以期为课程深入展开做好必要的铺衬。

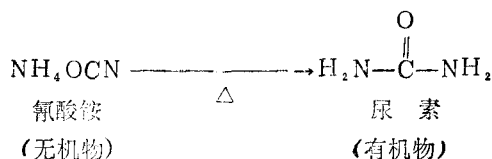
## § 1—1 有机化合物和有机化学

人类对物质世界的认识，是一个发生与发展的渐进过程，是一步又一步地由低级向高级，由浅入深，由片面到更多的方面逐步发展的。在长期的生产实践和科学实验过程中，人类对有机物的认识不断深化和完善，有机化学也随之生长发育成为一门独立的科学。

### 一、有机化合物和有机化学的概念

纵观科学发展史，有机化学是和某些源于生物体的化学物质的分离和研究联系在一起。因此，“有机”一词当时用于形容这些源于有生命现象的动植物的物质，它们和源于岩石和矿物的无机物不同，都含有碳元素，而且具有显著不同的理化性质。限于认识的片面性，曾不恰当地认为这类物质产生于生物体中一种假想的“生命力”，因而是不能借助普通实验室方法合成的。

1828年，德国化学家伍勒（F·Wöhler, 1800—1882）加热无机物氰酸铵获得了尿素，首次实现了有机化合物的实验室合成，从而突破了错误的生命力学说的桎梏，开创了有机合成化学的新纪元，推动了有机化学的顺利发展。他的工作如下式所示：



而后，很多种有机化合物相继合成出来。化学家们开始认识到，有机物与无机物之间并没有不可逾越的鸿沟，它们的反应与性质和无机物一样，也遵守基本的化学规则和原

理。1848年，格美林(L·Gmelin, 1788—1853)根据有机化合物分子都含有碳这一事实，定义有机化合物为碳的化合物。

有机化合物除了含有碳元素外，一般都含有氢，有的还含有氮、氧、硫、磷、卤素等。它们都可以看作碳氢化合物或其衍生物，从这个意义说来，有机化合物就是碳氢化合物及其衍生物的总称。

有机化学是研究有机化合物的科学。它的主要任务是研究有机物的组成、结构、性质、合成方法及有关规律和理论。进入本世纪以来，有机化学发展迅速，借助现代物质结构理论和物理化学方法，可以精确测定复杂有机化合物的分子结构，预测其化学性质，设计合理可行的合成路线并在实验室中合成它们。有机化学的巨大成就有力推动了人类对有机界的认识和改造，也极大地促进了相关科学的进步和发展。

## 二、有机化合物的特性

把碳化合物和其它元素的化合物分开，作为一门独立的科学来研究，除了历史的原因外，主要是因为典型有机物同无机物比，在理化性质和反应能力上都有显著差异，研究有机化合物需要一些特殊的方法和手段。有机化合物的特殊性质归纳如下：

1.有机化合物数目特别多 据现有文献统计，有机化合物数目当在700万种以上。而同期统计，无机化合物数目不过30万种。仅仅一种碳元素，构成了数以百万计的有机化合物，构成了多姿多彩生动活泼的有机界，从这个意义上说，碳元素是周期表中最重要的成员。

2.有机化合物热稳定性差，易燃烧 多数有机物热稳定性差。受热易分解而析出黑色的碳来。如果助燃气体存在，加热到其燃点以上即着火。利用其受热碳化和燃烧的性质，可以简单地识别和检验有机物。无机化合物一般热稳定性很高，如氯化钠、氧化铝等，加热到红热状态也不分解。

3.有机化合物熔沸点低 有机化合物熔点、沸点均较低，多数有机物常温下是气体、液体或低熔点固体，固体有机物熔点通常在400℃以下。很多无机化合物熔沸点很高。如氯化钠熔点800℃、沸点1413℃；氧化铝熔点2050℃、沸点2250℃。

4.有机化合物多数不溶于水，而易溶于有机溶剂 物质的溶解度往往遵守“相似相溶原理”，即极性相似的物质相互溶解。有机化合物多是非极性或弱极性物质，水是典型的极性溶剂，故有机物一般不溶于水，而易溶于极性相近的有机溶剂。

应该指出，以上列举是典型有机化合物的一般性质，是相对于无机物而言，不是绝对标准，有例外情况。某些有机物如四氯化碳不但不燃烧，而且可以用作灭火剂；某些有机物如糖和酒精，不但易溶于水甚至与水混溶，等等。因此认识有机化合物共性的同时，也应该注意它们的个性。

## 三、研究有机化合物的一般程序

通过有机合成方法或从动植物体分离的方法都可以获得有机物。研究有机化合物是一个复杂的过程，一般需经过分离提纯、元素分析、分子量测定和结构分析等一系列手续才能完成。特别是天然有机物的研究，常常因其含量极少，又与其它多种物质混杂在一起，分离研究极其困难，往往需要付出艰辛的劳动、认真细致的工作才能完成。

1.分离提纯 合成有机物或天然有机物都或多或少的含有杂质。需要经过分离提纯获

得纯净物后方可进行深入研究。分离提纯有机化合物的方法有：结晶法、升华法、蒸馏法、电泳法、离子交换法、抽提和层析方法等。实际工作中可以根据样品的性质及数量等因素，采用适当的方法分离提纯，最终获得纯净有机物。

分离提纯后的有机化合物是否达到了应有纯度，需经纯度检验。一般说，一个纯净的有机化合物都具有自己特定的物理常数，如熔点、沸点、比重、折射率及光谱数据等。根据实验测得的物理常数与化合物文献值的符合程度，可约略判断其纯度。

2. 元素分析 元素分析分定性分析和定量分析。通过定性分析和定量分析可以确定有机化合物的元素组成和元素重量比，经过计算可以得到该化合物的实验式。

元素分析的方法可以根据具体情况选择化学方法或光谱方法。现代化学实验室中，应用化合物元素自动分析仪，可快速准确地测定其元素组成和元素重量比。

3. 分子量测定 有很多方法可用于测定化合物的分子量。在实际操作中，气体或易挥发有机物分子量的测定可用蒸气密度法；固体物质常用沸点升高法或凝固点降低法。有条件的实验室，利用大型仪器——质谱仪也可准确方便地测定有机化合物的分子量。

根据化合物元素分析数据和分子量测定结果，经过计算，即可求出化合物的分子式。

4. 分子结构式的确定 对于有机化合物来说，只确定其分子式还远远不够，还必须确定其结构式。确定结构式是一项十分复杂的工作，常常要采用化学方法和物理方法相结合的途径，两者相辅相成，才能快速准确地获得结果。测定分子结构的近代物理方法有光谱法、核磁共振法、X-射线分析法和电子衍射法。近年发展起来的电子隧道扫描显微镜也可用于分子结构分析。

除此以外，还要进一步研究有机化合物的分子构型、构象以及化学性质等各方面内容，才能得到对某一具体有机化合物全面深刻的认识。

## § 1—2 有机化合物的结构

有机化合物是共价化合物，原子间主要以共价键相联结，分子内原子间的相对位置关系是确定不变的。因而，有机物不同于无机物的又一明显特征就是具有复杂的分子结构。认识一个化合物不仅要了解其化学组成，而且要深入探讨其分子结构。

### 一、共价键理论

从已往的化学课程中，我们已经学到化学键的某些知识。描述共价键的形成主要有两种理论，价键理论和分子轨道理论。限于课程要求，这里仅简要回顾价键理论。

价键理论认为，原子间自旋相反的未成对电子可以通过原子轨道重叠相互配对。轨道重叠后，电子云更多地集中在原子中间即轨道重叠的范围内，同时受两核吸引，当两核间距离缩小到一定程度，原子间引力和斥力达到平衡，体系能量降到最低，形成了共价键。

原子的未配对电子数就是它的原子价数。一个未配对电子只能和一个未配对电子配对，如果未配对电子已经配对，它就不能再和其它原子的单电子配对，这就是共价键的饱和性。例如，氢原子和氟原子各有一个未配对电子，从而形成HF型分子；氧有2个未配对电子，和氢形成H<sub>2</sub>O型分子；氮有3个单电子，可与氢形成H<sub>3</sub>N型分子等。

电子云的重叠程度越大，体系能量降低越多，形成的共价键越稳定。因此原子间成键

时，原子轨道要尽可能在电子云密度最大的区域内重叠，即轨道间力求达到最大程度重叠，这就决定了共价键的方向。

价键理论认为，原子在形成共价键时，能量相近的原子轨道往往重新排列组合，从而杂化成数目相等的杂化轨道，并用以成键。原子轨道有多种杂化方式，有机化学上常见的有  $sp^3$ 、 $sp^2$ 、 $sp$  三种杂化状态。

因为除  $s$  轨道外，其它原子轨道都是有方向性的，所以成键原子间要按一定的方向接近，才能获得轨道最大重叠。原子轨道进行最大重叠有两种不同方式，因而形成两种性质不同的共价键。

1.  $\sigma$  键的形成和性质 成键轨道沿对称轴方向接近，“头碰头”重叠（图1-1）形成  $\sigma$  键。

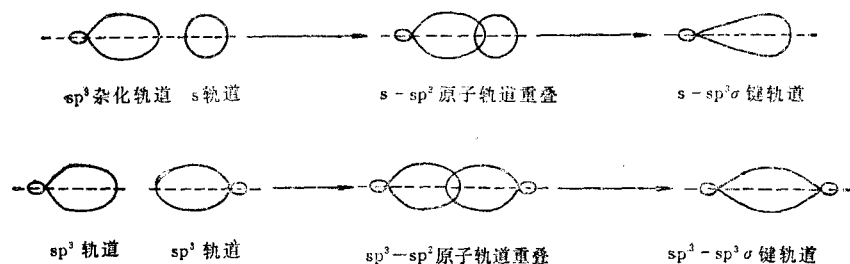


图1-1 不同原子轨道重叠形成的  $\sigma$  键

在  $\sigma$  键中，轨道重叠部在两原子核之间，且此区域内电子云密度最集中，对核引力大，因而  $\sigma$  键具有较大的键能和稳定性。 $\sigma$  键电子云绕键轴对称分布，因此成键原子绕键轴作相对扭转时，不改变电子云的重叠程度，也不影响价键的稳定性，也就是说  $\sigma$  键可以自由旋转。有机化合物分子中的单键都是  $\sigma$  键，双键和叁键中也有  $\sigma$  键存在。

2.  $\pi$  键的形成和性质 成键  $p$  轨道对称轴彼此平行接近，以“肩并肩”方式重叠，形成  $\pi$  键（图1-2）。

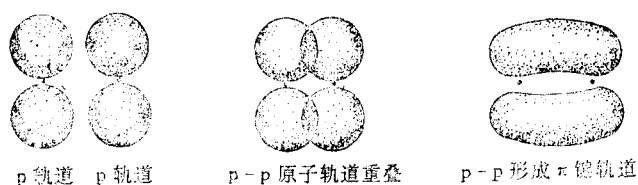


图1-2 原子轨道重叠形成  $\pi$  键

对  $\pi$  键来说，轨道重叠部分分布在分子平面（或键连原子所在平面）上下两侧，原子核对成键电子云引力较小，电子云流动性大，所以  $\pi$  键不如  $\sigma$  键稳定。因为  $\pi$  电子云面对称分布，所以当成键原子绕键轴相对转动时，轨道重叠程度变化，以至于  $\pi$  键破裂，也就是说形成  $\pi$  键的原子不能绕键轴自由旋转。有机物分子中的双键和叁键都含有  $\pi$  键。

就其本质而言，共价键和离子键相似也是静电作用力。二者不同之处在于，离子键通过电子得失形成异号离子产生引力，而共价键通过轨道最大重叠形成共用电子对而产生作用力。共价键一旦生成，原子和原子间的这种相互作用关系和相对位置关系就确定了，从

这个意义上说，共价键是一种刚性键。

两个相同原子形成非极性共价键，两个（电负性）不同原子形成极性共价键，而且二者电负性差别越大，键的极性越大。键的极性可定量地用偶极矩 $\mu$ 表示，称为键矩，它是键连原子正电中心和负电中心的距离 $d$ 和电荷 $q$ 的乘积，单位德拜（Debye，简写为D）：

$$\mu = q \times d$$

在外电场的影响下，价键的极性可能发生变化，价键的极性可变化能力称为可极化性。一般说，原子电负性越强，对价电子引力越大，成键电子云流动性越小，变形越难，则键的极化性越小。反之，键的极化性越大。例如， $\pi$ 键电子云流动性大，且易于变形，因而可极化性也较大。

现将 $\sigma$ 键和 $\pi$ 键的不同特征对比于表1-1。

表 1-1  $\sigma$ 键与 $\pi$ 键的比较

$\sigma$ 键	$\pi$ 键
可以单独存在，存在于任何共价键中	必须与 $\sigma$ 键共存，仅存在于重键当中
成键原子轨道头碰头重叠，重叠程度大	成键原子轨道侧面重叠，重叠程度小
电子云沿键轴对称分布，对称轴上电子云最密集	电子云面对称分布，对称面上电子云密度为零
键能大，稳定	键能较小，不稳定
可绕键轴自由旋转	不能绕键轴自由旋转
键的极化性小	键的极化性大

共价键的基本属性可用键能、键长、键角和键的极性等键参数来描述，有关键参数的详细讨论可参见普通化学有关章节，这里不多论述，仅把有机化学中常见共价键的部分键参数列于表1-2，以供参考。

表 1-2 常见共价键的键参数

价 键	键 能 (kJ/mol)	键 长 (nm)	键 矩 (D)
C—H	415.5	0.109	0.40
C—C	345.6	0.154	—
C=C	610	0.134	—
C≡C	835.1	0.12	—
C—O	357.7	0.143	0.86
C=O	736.4	0.122	2.3
C—N	304.6	0.147	0.40
C—F	485.3	0.138	1.41
C—Cl	332.9	0.176	1.46
C—Br	284.5	0.194	1.38
C—I	217.6	0.214	1.29

## 二、碳的成键特性

碳元素处于周期表中第二周期第四主族，恰好位于典型金属与典型非金属元素之间。周期表中的特殊位置决定了它特殊的成键性质。

1. 碳原子总是形成4个共价键 碳原子外层有4个价电子，由于它的电负性介于金属和非金属之间，故碳原子既难失去4个价电子，也难于通过得到4个电子而获得稳定的八电子结构，只能和其它原子共用电子，所以碳原子总是生成4个共价键，有机物分子中主要是共价键。

2. 碳碳原子间有较强的结合能力 碳原子不仅能与其它原子成键，而且，碳原子与碳原子之间也能形成稳定的共价键。碳原子这种结合能力特别强，碳—碳键能大约350kJ/mol，因此一个有机化合物分子中，碳原子的数目几乎是没有限制的。例如，聚乙烯分子中，碳原子数可高达几十万个。碳原子除以单键连接外，还可以双键、叁键相连接；除了可以连接成长短不等的链外，还可连接成大小不等的环。碳原子间较强的结合力和多种不同的连接方式是碳化合物数目特别多的一个根本原因。

3. 碳原子有多种杂化方式 碳原子电子排布式是 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，当它成键时伴随电子激发和原子轨道杂化。例如，当碳原子和4个氢原子组成甲烷分子时，碳原子先激发一个2s电子到空的2p轨道上去，然后一个2s和3个2p轨道进行杂化，组成4个能量相等形状相同的 $sp^3$ 杂化轨道。4个 $sp^3$ 杂化轨道对称轴分别指向正四面体的4个顶点，夹角 $109^\circ 28'$ 。成键时氢原子1s轨道沿碳原子 $sp^3$ 杂化轨道对称轴方向接近并重叠，形成4个等长的碳—氢 $\sigma$ 键。分子中碳原子位于正四面体中心，氢原子位于正四面体的4个顶点上。这就是甲烷分子的正四面体结构（图1-3）。

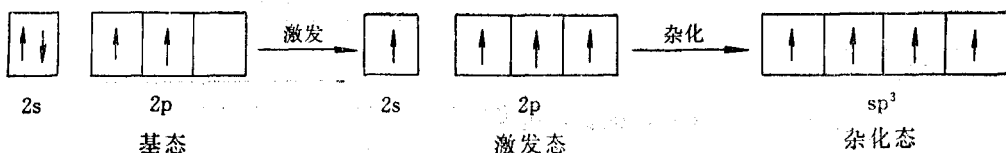


图 1-3a 碳原子电子激发和轨道杂化

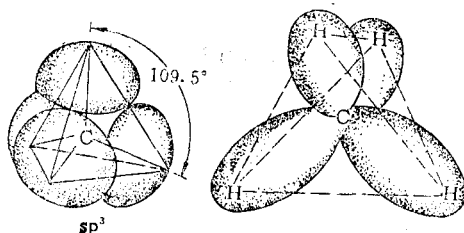


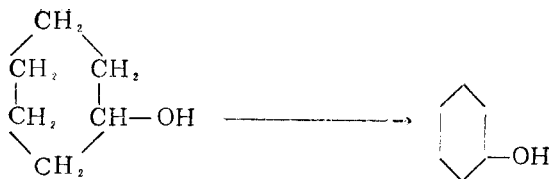
图 1-3b 碳原子 $sp^3$ 杂化轨道和甲烷分子的正四面体结构

碳原子有3种不同的杂化方式。对饱和碳原子来说，总是取 $sp^3$ 杂化态成键；双键碳原子以 $sp^2$ 杂化态成键；叁键碳原子以 $sp$ 杂化态成键。不同杂化态对比如下。

表 1-3 碳原子3种杂化态

杂化类型	参与杂化轨道数	杂化轨道中s、p轨道成分	杂化轨道间夹角
$sp^3$	1个s + 3个p	1/4s, 3/4p	$109^\circ 28'$
$sp^2$	1个s + 2个p	1/3s, 2/3p	$120^\circ$
$sp$	1个s + 1个p	1/2s, 1/2p	$180^\circ$





应该注意，正常构造式中碳原子都是四价的，不允许出现三价或五价。这一原则可以指导我们正确书写构造式或判断其正误。构造式是有机化合物的重要表示方法，应该熟练掌握。

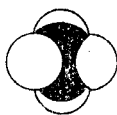
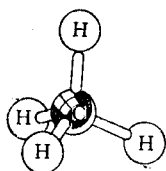


图 1-4 甲烷分子球棍模型和比例模型

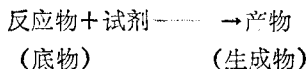
2. 有机化合物的构型 有机化合物分子内原子的空间排列方式称分子的构型。化合物的构型和分子的几何形象相联系，也称分子的立体构型。它描述分子内原子在三维空间的分布或排列情况。分子构型可用分子模型表示，如甲烷分子的正四面体构型可用球棍模型和比例模型表示如图 1-4。

分子构型也可以用化学式如透视式或投影式表示，有关内容将在以后章节陆续介绍。讨论有机化合物的结构，还应包括分子的构象问题，有关内容请参阅第二章。

综上所述，有机化合物的结构包括构造、构型和构象三方面内容。科学实验表明，有机物的性质不仅决定于其化学组成，更主要的决定于其分子结构。一般说，化合物结构不同性质不同，结构相似性质相似，结构和性质间存在对应关系。因此，根据化合物的结构可以推测其性质，根据其性质也可以推测其结构。事实上，通过以后章节的学习，可以看到结构对于研究有机化合物的重要性。每个章节基本上是先介绍这类化合物的结构，进而以结构和性质相联系的观点讨论其性质。

### § 1-3 有机化学反应概述

就其本质说来，有机化学反应是旧的化学键破坏新的化学键生成过程。可以化学方程式简要表示：



这里通常把有机化合物或主要有有机物称为反应物或底物，而把无机物或次要有机化合物称之为试剂。以上反应方程式只表示反应物和产物间的转化关系，并没有说明原料变成产物的具体过程，没有说明变化过程中经历的中间步骤及反应条件对反应速度和产物的影响等问题。为了深入了解一个反应，就需要研究反应历程。

化学反应中反应物转化成产物的具体过程叫反应历程或机理。研究反应历程，可以深刻认识反应规律，准确把握反应本质，从而能动地控制和利用化学反应。

本节简要介绍有机反应的特点和分类。

#### 一、有机化学反应的特点

有机反应不同于无机反应，非常复杂，多数有机反应表现以下特点，应予注意。

1. 有机反应速度慢, 副产物多 有机化学反应中, 常常涉及键能较高的共价键的断裂, 因此反应活化能高, 速度慢, 需要加热或催化剂存在下才能顺利进行。有机反应常伴随副反应, 反应结果同时得到多种副产物。因此有机反应产物多数是混合物, 需经分离提纯才能获得纯粹的有机物。

2. 多数情况下碳架不作大的变化, 而仅仅表现为官能团的转换 有机化合物分子中去掉其它原子所余下的碳原子连接而成的分子基本骨架叫碳架(或碳骨)。某些对化合物性质有决定性影响的原子或原子团叫做化合物的官能团。

由于碳—碳键键能很高。多数情况下, 有机反应过程中化合物的碳架并不发生变化, 而仅仅表现为碳架上官能团的转变, 即由一种向另一种的变化。有些时候, 碳—碳键断裂, 碳架发生变化, 但也多数表现为大碳架割裂成两个或有限个较小碳架, 或两个(几个)较小碳架连接在一起, 组成一个较大碳架。在我们研究的范围里, 碳架大的变化或完全破坏的情况并不多见。

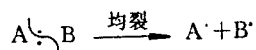
有机反应总是发生在官能团上或附近。官能团构成了分子的反应中心。可以这样说, 有机物的碳架表现化学惰性, 有保持不变的倾向。分子内引入官能团后, 活化了官能团进入区域或其附近原子(改变了这些部位的电荷分布), 从而形成了反应中心, 使分子易于参加反应。

3. 有机化学反应方向主要决定于反应物和其结构, 同时也受试剂的种类、性质和反应条件很大影响 进一步研究可知, 一种特定的化合物(官能团)对应着一种或数种可能的化学反应, 这是内因。一化合物究竟发生什么反应, 得什么样产物, 很大程度取决于试剂和反应条件的影响。因此, 判断化学反应的方向, 不仅要研究反应物的性质, 而且要研究试剂的作用和反应条件的影响。可能有这种情况, 反应物和试剂相同, 但反应条件不同, 获得的主要产物也不相同。因此, 对那些对反应方向有决定性影响的反应条件应给予足够的注意。

## 二、有机化学反应的分类

有机反应有两种主要的分类方法。因为反应总要涉及价键的断裂, 因此价键的断裂成为反应分类的主要依据。

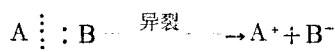
1. 按共价键断裂方式分类 共价键有两种不同的断裂方式, 均裂和异裂, 据此把反应分为两类:



(1) 自由基反应 共价键按右式断裂叫均裂:

A和B代表两个键合原子或原子团。共价键均裂后, A、B各保留一个价电子(用小圆点表示)。价键均裂产生的带单电子的原子或原子团叫游离基或自由基。自由基是活泼的反应中间体, 一般不能稳定存在, 只产生于反应过程中。按共价键均裂方式进行的反应叫自由基反应或游离基反应。

(2) 离子型反应 共价键按下式断裂, 组成共价键的一对电子并不分开, 而是全部保留在两个键合原子中的某一个原子上, 称共价键异裂:



共价键异裂形成带电荷原子或原子团即离子。离子是又一种活泼的反应中间体。按共价键