

# 第一章 绪论

## 一、有机化学的研究对象

有机化学是化学学科的一个分支，它的研究对象是有机化合物（简称有机物）。自有人类生命以来，人类就本能地与各种有机物打交道，从逐渐认识和利用有机物，到制造有机物。我国在夏、商时代就会酿酒、制醋；汉朝发明了造纸，神农本草经收集了 265 种重要的药物，其中大多数是植物药。这是我国古代认识和利用有机物对人类文明作出的贡献。

人类虽然较早就会利用有机物，但对纯的有机物的认识和获得却是近代的事。1807 年，瑞典化学家 Berzelius 首先使用“有机化合物”这个名词，但还不能从本质上认识有机化合物。因为当时流行着一种神秘的特殊力量即“生命力”学说，认为有机化合物只能从生物体中在“生命力”的影响下产生。人们只能从动植物体中提取有机物，而不能人工的方法从无机物来合成。这种唯心论的观点严重地阻碍了有机化学的发展。

随着科学技术的不断发展，对有机物的认识也得到提高，人们发现有机物不一定只存在于动植物体内，它还可以由无机物通过人工的方法合成。1828 年，德国化学家 F. Wöhler 在浓缩氰酸铵溶液时，得到了尿素，这是在实验室中首次用无机物合成有机物。此后人们相继合成了糖类和油脂等一系列有机物。人工合成有机物的事实，彻底粉碎了“生命力”学说的错误观点。我国于 1965 年成功地合成了具有生物活性的蛋白质——结晶牛胰岛素，1981 年又人工合成了酵母丙氨酸转移核糖核酸，在探索人类的生命奥秘及防治疾病方面迈出了极为重要的一步。

迄今，虽然多数有机物并非来自天然的有机体内，但由于历史和习惯的原因，仍保留“有机化合物”这个名词。按现代概念，有机化合物是指含碳的化合物，有机化学是指研究含碳化合物的化学。由于有机物分子中的碳原子常常连有氢原子，此氢原子往往又被其他原子或原子团所取代而衍生出各种有机物。所以，更确切地说，有机化合物是指碳氢化合物及其衍生物，而有机化学是指研究碳氢化合物及其衍生物的化学。但应该指出，有些含碳化合物，如一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐类和金属氰化物等，由于它们具有典型的无机化合物的性质，故习惯上仍放在无机化合物中讨论。

有机化合物的数量极多，目前已知有机化合物的数量约在 800 万种左右，并且这个数目还在不断地增加，而无机物只有几万种。组成有机物的元素，除碳和氢外，常见的还有氧、氮、硫、磷和卤素等元素。

有机化学与人民的生活、工农业生产和国防建设等有着密切的关系。人们的衣、食、住、行都离不开有机物和有机化学，例如食用的油、米、酱、醋、茶等都含有有机物；人工合成的各种塑料、纤维、农药、医药、食品添加剂、涂料等也都与有机物和有机化学有关。在医学课程中，有机化学是一门重要的基础理论课程。研究医学的目的是防病、治

病，为人类健康服务，其研究的对象又是组成成分复杂的人体。人体的组成成分绝大多数是有机物，而这些有机物在人体内进行着一系列的化学变化，以维持体内新陈代谢的正常平衡，保证人体健康。生物化学是有机化学和生物学相结合的一门学科，它是应用有机化学的原理和方法来研究人体内的各种变化，现已从分子水平上研究许多生物现象。医学检验学也离不开有机化学的基本知识。例如糖类及其代谢产物的测定、蛋白质测定、氨基酸及其代谢产物的测定、血红蛋白及其代谢产物测定等都需要用到有机化学知识，药物对失调的机体呈现有益作用的化学物质，包括有预防、治疗和诊断作用的物质，都与有机化学有关。由此可见，有机化学对科学的各个领域，对发展国民经济和医药卫生事业有着十分重要的作用。因此，作为一名祖国未来的医学检验工作者，必须掌握比较坚实的有机化学基础理论和实验方法，必须学好有机化学。

## 二、有机化合物的特性

由于有机化合物分子中碳原子与碳原子或其他元素的原子主要是以共价键相结合，从而表现出一些不同于无机物的特性。有机化合物具有以下共同特性：

### (一) 可燃性

大多数有机化合物都能燃烧，如汽油、棉花、酒精等，燃烧最后产物为二氧化碳和水，若含有碳、氢以外的其他元素，则还有这些元素的氧化物。当慢慢地加热时，有机物先碳化变黑，若无金属元素则最后完全烧尽，不留残渣。而大多数无机物不能燃烧，因此，利用燃烧法可初步区别有机物和无机物。

### (二) 熔点低

有机物在常温下为气体、液体和固体。固体有机物的熔点一般较低，多在 400 以下，例如，葡萄糖的熔点为 146℃、尿素的熔点为 133℃，这主要是排列在晶格上的有机分子之间是以较弱的范德华（Van der Waals）力相吸引，只需较低能量就可破坏这种晶格。所以，有机物的熔点一般较低。而固体无机物多属于离子晶格，排列在晶格上的正负离子主要靠静电引力相吸引，破坏这种晶格需要较高的能量，所以无机物的熔点一般较高。例如氯化钠的熔点为 808℃，氧化铝的熔点为 2050℃。

### (三) 难溶于水

多数有机物难溶或不溶于水，易溶于乙醇、乙醚、丙酮、氯仿等有机溶剂中。因为水是一种极性很强、介电常数大的液体。根据“相似相溶”的经验规律，极性强的无机物一般水溶性较大。有机物多数是非极性或弱极性，所以难溶或不溶于水，易溶于弱极性的有机溶剂中。当然，极性较大的有机物，如乙醇、乙酸等则易溶于水。

### (四) 反应速度较慢

无机物之间发生反应很快，往往瞬间完成。而有机物之间的反应则比较慢，需要较长的时间，如几十分钟、几个小时或更长的时间才能完成。这主要原因是无机物反应为离子反应，反应速度快。而有机物反应一般为分子之间反应，反应速度取决于分子之间的有效碰撞。因此，通常需要加热、搅拌或加催化剂等方法来加快反应速度。

### (五) 反应产物复杂

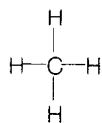
有机化合物分子结构比较复杂，当与某一种试剂发生反应时，并不局限在分子某一特

定的部位。所以，反应结果比较复杂，除主要反应外，常伴有一些副反应，而反应产物往往是混合物。因此，有时需要改变条件，选择最佳的反应路线，减少副反应，提高产率；并采用一些有效的分离提纯技术，如层析、离子交换、电泳等，以提高产品的纯度。

有机化合物的这些特性，是指对大多数有机化合物相对而言，并不是绝对的，也有例外的情况。例如四氯化碳不仅不易燃烧，而且用作灭火剂；醋酸不仅溶于水，而且能导电等。尽管这些特点都是相对的，但将它们合在一起，在一定程度上能够反映出大多数有机化合物的一般规律。

### 三、有机化合物的分子结构

组成有机化合物的基本元素是碳。碳元素位于周期表的第二周期第四主族，其最外层有 4 个电子，要完全失去或得到 4 个电子都很困难。所以，在有机化合物分子中，碳原子相互结合或与其他原子结合时，都是通过共用电子对形成共价键。碳原子为 4 价元素，当它形成化合物时，这 4 个价都用来和其他元素的原子相结合。例如甲烷分子。



每根短线代表一对共用电子，即代表一价。

在甲烷分子中，碳原子和 4 个氢原子并不是在一个平面上。而是碳原子的 4 个价键具有正四面体型的空间排列，碳原子处于正四面体的中心，它的 4 个价键从中心指向正四面体的 4 个顶点并和氢原子连结。甲烷的分子模型可用图 1-1 表示。

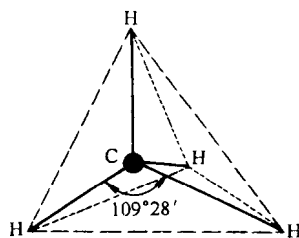
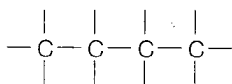


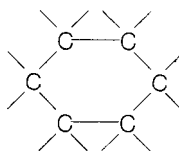
图 1-1 甲烷的正四面体构型

在有机化合物分子中碳原子可以用  $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}- \\ | \end{array} \begin{array}{c} | \\ -\text{C}- \\ | \end{array}$  单键、

$\begin{array}{c} | \\ -\text{C}=\text{C}- \\ | \end{array}$  双键或  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  叁键连结成链状或环状。



链状



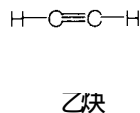
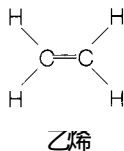
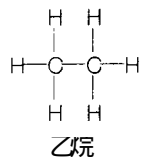
环状

#### (一) 共价键

运用量子力学的方法对共价键本质的解释，最常用的有价键理论和分子轨道理论，在此仅叙述共价键的价键理论。

价键理论认为共价键的形成是原子轨道重叠或电子配对的结果。成键的电子只处于以此化学键相连的原子的区域内。当具有自旋方向相反的未成对电子的两个原子相互接近到一定距离时，成键两个原子间的吸引力和排斥力达到平衡，体系能量最低，可以配对形成稳定的共价键。反之，若它们的自旋方向平行，则不能形成稳定的共价键。由一对电子形成的共价键称为单键，用一条短直线表示。如果两个原子各有两个或叁个未成对的电子偶

合配对可以形成双键或叁键。例如：



一个原子的未成对电子已经配对成键后，就不能再与其他原子的未成对电子配对，这就是共价键的饱和性。例如当氢原子的 1s 电子与氯原子的 3p 电子配对形成 HCl 后，不可能再与第二个氯原子结合。一般情况下，原子的未成对电子数等于它的化合价或共价数。

原子轨道重叠成键时，尽可能沿着重叠最大的方向进行，这就是共价键的方向性。原子轨道重叠程度越大，所形成的键越牢固。例如形成 HCl 时，只有氢原子的 1s 轨道沿着氯原子 3p 轨道对称轴方向；才能达到最大重叠（图 1-2），形成稳定的共价键。如果按其他方向接近，都不能得到最大的重叠。

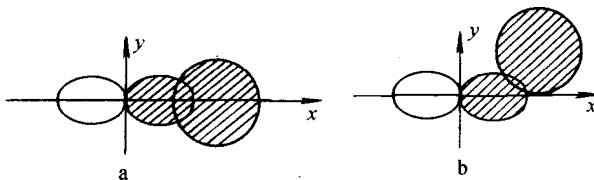


图 1-2 s 轨道和 p 轨道的重叠  
a—最大重叠；b—不是最大重叠

现代价键理论包括轨道杂化概念，将在第二章中介绍。

## (二) 共价键的键参数

共价键的基本性质如键长、键角、键能以及键的极性物理量通称为键参数。根据这些参数可进一步了解化合物的性质及其空间结构。

### 1. 键长

形成共价键的两个原子核间的距离称为键长。单位用 nm（纳米）表示。共价键的键长可以用光谱法、X-射线法和电子衍射法测定。表 1-1 列出一些常见共价键的键长。

表 1-1 一些常见共价键的键长

键	键长 (nm)	键	键长 (nm)
C—H	0.109	C=C	0.134
C—C	0.154	C≡C	0.120
C—N	0.147	N—H	0.103
C—O	0.143	O—H	0.097
C—Cl	0.177	C=O	0.122
C—Br	0.191	C≡N	0.116

不同原子形成共价键的键长是不同的，即使同一类型的共价键在不同的化合物中也略有差异，因为它要受到分子中其他原子或原子团的影响。例如， $\text{CH}_3-\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$  分子中 C—C 单键的键长分别为 0.154nm、0.151nm、0.146nm。化

学键的键长越长，越容易受外界电场的影响而发生极化。反之，键长越短，形成的共价键越稳定。所以有时可以从键长的数据来估计化学键的稳定程度。

## 2. 键角

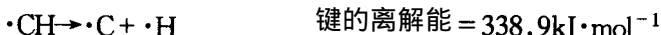
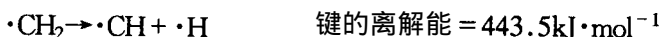
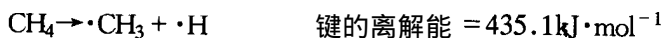
键角是指分子中键与键之间的夹角。键角的大小随着分子结构的不同而有所改变。键角反映了分子的空间结构。表 1-2 列出一些化合物的键角。

表 1-2 一些化合物的键角

键角	数值	化合物	键角	数值	化合物
H—C—H	109.5°	甲烷	C—O—C	110°	甲醚
	109.3°	乙烷	H—N—H	105.8°	甲胺
	116.5°	甲醛	C—S—C	105°	甲硫醚
	110°	氯甲烷	C—N—C	108°	三甲胺
C—O—H	108.9°	甲醇	C—C=O	120°	乙醛
	107.8°	甲酸	O—C=O	124.3°	甲酸

## 3. 键能

当双原子分子 A、B 两原子（气态）以共价键结合生成 1mol A—B 分子（气态）时，所放出的能量，或者 1mol A—B 分子（气态）的共价键断裂，分解为 A、B 两原子（气态）时，所吸收的能量称为 A—B 键的离解能，也就是它的键能，键能的单位为  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。例如 1mol 氢气离解成 2mol 氢原子时需要吸收 435kJ 的能量。这个数值就是 H—H 键的离解能，也就是 H—H 键的键能。所以双原子分子的键能也就是该键的离解能。在多原子分子中，键能是指同类型键的离解能的平均值，它与键的离解能并不一致。例如甲烷分子中四个 C—H 键的离解能是不相同的。



每一个 C—H 键的平均键能为  $(435.1 + 443.5 + 443.5 + 338.9) \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} / 4 = 415.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

键能是化学键强度的主要标志之一，它在一定程度上反映键的稳定性。键能越大，键越稳定。表 1-3 列出了一些常见共价键的键能。

表 1-3 一些常见共价键的键能

键	键能 ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	键	键能 ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
C—H	415.3	C—F	485.3
C—C	345.6	C—Cl	338.9
C—N	304.6	C=C	610.0
C—O	357.7	C≡C	835.1
C—Br	284.5	N—H	390.8
C—I	217.6	O—H	462.8

#### 4. 键的极性

两个相同的原子形成的共价键，由于成键电子云对称地分布在两个原子核之间，正电荷中心和负电荷中心重合，这样的共价键没有极性，称为非极性键。但不相同原子形成的共价键，由于成键原子的电负性不同，使电子云靠近电负性较大的原子一端，这样的共价键具有极性，称为极性键。电负性较大的原子的一端带部分负电荷，用  $\delta^-$  表示；电负性较小的原子的一端带部分正电荷，用  $\delta^+$  表示，这样正负电荷中心不重合，构成一个偶极，有一定的偶极矩。例如， $\text{CH}_3\text{Cl}$  中的  $\text{C}-\text{Cl}$  键，氯原子的电负性比碳大，所以电子云偏向氯原子  $\text{CH}_3 \rightarrow \text{Cl}$ 。键的极性大小取决于成键原子的电负性之差，电负性差越大，键的极性越大；反之，若电负性差越小，键的极性越小。表 1-4 列出一些元素的电负性。

表 1-4 一些元素的电负性

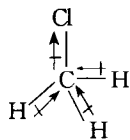
元素	电负性	元素	电负性
C	2.5	Cl	3.0
H	2.2	F	4.0
N	3.0	Br	2.9
O	3.5	I	2.6
S	2.5	P	2.2

共价键极性的常用偶极矩 ( $\mu$ ) 来表示。偶极矩为正、负电荷中心的电荷值 ( $q$ ) 和正、负电荷中心之间的距离 ( $d$ ) 的乘积。

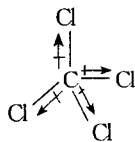
$$\mu = q \times d$$

偶极矩的 SI 单位为  $\text{C} \cdot \text{m}$  (库仑·米)。偶极矩具有方向性，通常规定其方向由正到负

用  $\rightarrow$  表示。例如， $\overset{+}{\text{H}}-\overset{-}{\text{F}}$   $\mu = 5.84 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 。键的偶极矩越大表示键的极性越大。对于双原子分子来说，键的极性就是分子的极性，键的偶极矩就是分子的偶极矩。而对于多原子分子来说，分子的偶极矩是分子中各个键偶极矩的向量和。例如，一氯甲烷分子的偶极矩为  $6.21 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ ，为极性分子；四氯化碳分子的偶极矩为零，为非极性分子。所以，键的极性和分子的极性是不相同的，某一共价键表现有极性，而整个分子可能无极性。如四氯化碳，也可能有极性如一氯甲烷。



一氯甲烷  $\mu = 6.21 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$



四氯化碳  $\mu = 0$

在外界电场影响下，物质分子中原来正负电荷的中心将会发生改变，因而键的极性也会发生变化。这种由于外界电场作用而使共价键极性改变的现象叫做键的极化。键极化的难易程度则称为键的极化度。共价键的极化度大小主要决定于成键原子电子云流动性的大小，电子云流动性越大，键的极化度也越大；反之则小。例如，碳卤键的极化度大小为：



又如  $\pi$  键的极化度比  $\sigma$  键大，因为原子核对  $\pi$  电子的约束力比对  $\sigma$  电子的约束力要小。

键的极性和极化有所不同，键的极性是由成键两个原子的电负性决定的，因此是键本身的固有性质，也是一种永久现象。而键的极化是在外界电场影响下产生的暂时现象，一旦消除外界电场时就恢复到原来的状态。键的极性和极化与化学反应性能有着密切关系。

### (三) 有机化合物的异构现象和表示有机化合物结构的方法

#### 1. 有机化合物的异构现象

所谓同分异构现象是指分子式相同而化学结构不同，因而表现出性质不同的现象，简称异构现象。分子式相同而结构不同的化合物互为同分异构体，简称异构体。例如，乙醇和甲醚具有相同的分子式为  $C_2H_6O$ ，但它们是两个性质不同的化合物。

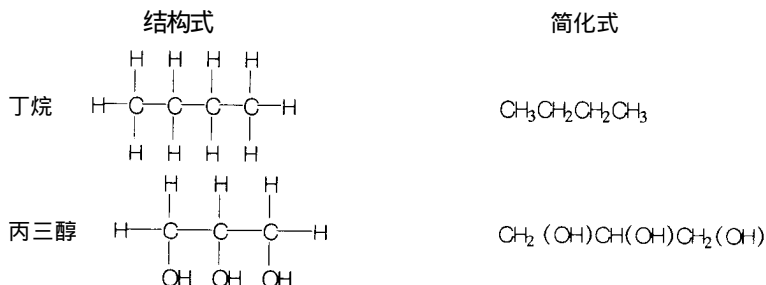


乙醇与金属钠反应，放出氢气，而甲醚与金属钠不反应。它们互为同分异构体。

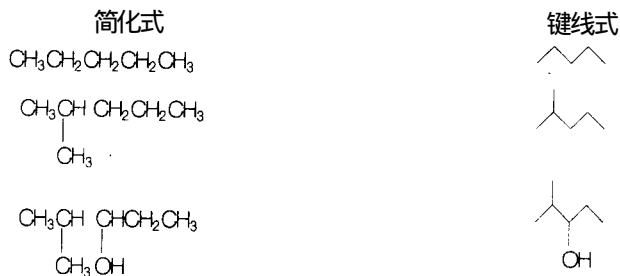
#### 2. 表示有机化合物结构的方法

由于有机化合物普遍存在着同分异构现象，所以必须用结构式来表示有机物分子的客观存在。书写结构式时，根据各元素的化合价用短线把各原子连接起来，每一条短线代表一价。为了书写方便，常用简化式表示。

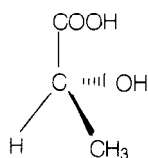
例如：



现在一般还采用更简便的键线写法，所得式子称为“键线式”。这种写法是不写出碳、氢的元素符号，碳键只用短线表示；两个相连的碳键，则写成互为约  $120^\circ$  角的两条短线，每个角度顶处代表一个碳原子。若短线上不标明其他原子或原子团，则表明碳原子被氢所饱和，若连有其他原子或原子团，则需将其标出。例如：



为了表示分子的立体形象，可采用立体结构式，以便描述分子中原子或原子团在空间相互关系。例如乳酸的一种立体结构式：



式中的楔形实线“ $\text{—}$ ”表示指向纸平面的前方；细实线“ $\text{—}$ ”表示位于纸平面，楔形虚线“ $\text{---}$ ”表示指向纸平面的后方。

在讨论有机化合物分子结构时，常常用分子模型来表示分子的立体构型。比较常见的分子模型有两种：

(1) Kekule (凯库勒) 模型 它又称为球棒模型，是以不同颜色的小圆球表示各种不同的原子，用短棒表示原子间的化学键。圆球之间以短棒插入小孔，互相连接组成分子。这种模型只能表示分子中各原子在空间的结合情况，而不能反映分子的真实状态，如图 1-3a 所示。

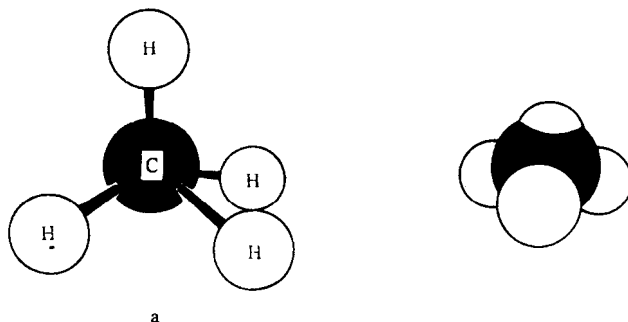


图 1-3 分子结构模型

a—甲烷分子的 Kekule 模型；b—甲烷分子的 Stuart 模型

(2) Stuart (斯陶特) 模型 它又称比例模型，是按分子中各原子的原子半径和键长的比例作成，故称为比例模型。它能较真实地反映有机物的分子结构，如图 1-3b 所示。

#### 四、研究有机化合物的一般步骤

研究天然存在的有机化合物或人工合成的有机化合物，一般要经过下列步骤。

##### (一) 分离提纯

研究一个新的有机化合物首先要把它进行分离提纯，保证达到应有的纯度。分离提纯的方法很多，常用的有重结晶法、升华法、蒸馏法等。此外，近代发展起来的色谱法亦被广泛应用。

##### (八) 纯度的检验

经过精制提纯后的有机物，还需要进一步检验其纯度。纯的有机物都具有固定的物理常数，例如，熔点、沸点、相对密度和折光率等。因此通过测定有机物的这些物理常数就可以检验其纯度。一般纯有机物的熔点距很小，不纯的则没有恒定的熔点。

##### (三) 实验式和分子式的确定

提纯后的有机物可以进行元素定性分析，确定其是由哪些元素组成，各自占多少比

例，以求出该化合物的实验式，再测定其分子量，就可以确定它的分子式。

最常用的元素定性分析是钠熔法。即把少量的样品与金属钠混合熔融，将有机物破坏而转变为无机化合物，再用鉴定无机物的方法去鉴定。然后进行有机物元素定量分析，测定出各种元素的百分含量，通过计算得到它的实验式。

实验式仅说明该分子中各元素原子数目的比例，并不能确切表明各种原子的具体数目。因此，必须进一步测定分子量，从而确定分子式。测定分子量的方法很多，如蒸气密度法、凝固点下降法等。现在采用质谱仪来测定分子量，更为准确、迅速。

例如，有 3.26g 纯有机物，经燃烧后得到 4.74g CO<sub>2</sub> 和 1.92g H<sub>2</sub>O，没有得到其他燃烧产物，实验测得其分子量为 60，求分子式。

$$\text{含碳量} = 4.74 \times \frac{12}{44} = 1.29\text{g}$$

$$\text{碳占的百分比} = \frac{1.29}{3.26} \times 100\% = 39.6\%$$

$$\text{含氢量} = 1.92 \times \frac{2}{18} = 0.213\text{g}$$

$$\text{氢占的百分比} = \frac{0.213}{3.26} \times 100\% = 6.53\%$$

$$\text{氧占的百分比} = 100\% - (39.6\% + 6.53\%) = 53.87\%$$

根据百分含量，确定它的实验式：

$$\text{C} = \frac{39.6}{12} = 3.30 \quad \frac{3.30}{3.30} = 1$$

$$\text{H} = \frac{6.53}{1} = 6.53 \quad \frac{6.53}{3.30} = 1.98$$

$$\text{O} = \frac{53.87}{16} = 3.37 \quad \frac{3.37}{3.30} = 1.02$$

$$1:1.98:1.02 \approx 1:2:1$$

该有机物的实验式为：CH<sub>2</sub>O。已知它的分子量为 60，则其分子式为：

$$(\text{CH}_2\text{O})_n = 60$$

$$(12 + 1 \times 2 + 16)_n = 60$$

$$n = 2$$

故这个有机物的分子式为 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>。

#### (四) 结构式的确定

由于有机化合物普遍存在同分异构现象，分子式相同的化合物往往有好几个。因此，还需要利用化学方法和物理方法来确定其结构式。20世纪50年代前，只能用化学方法来确定有机物的结构，即通过各种化学反应来推测该化合物的结构，这是一项相当繁锁的工作。近年来，应用现代物理方法能够准确地、迅速地确定有机物的结构。物理方法中目前最广泛应用的有红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱及质谱等。在实际工作中，物理方法和化学方法常要结合运用，以便更准确地确定一个有机物的结构。

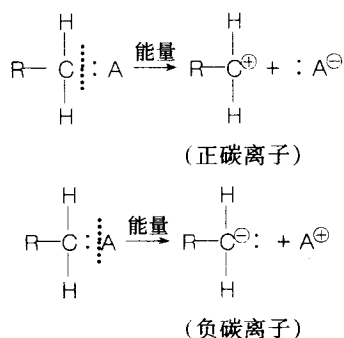
研究某种未知的有机物分子结构是一项相当复杂而艰巨的工作，必须按照上述的研究步骤和方法进行研究。对于研究某种已知有机物，通常是测定其物理常数和光谱数据，再与文献记载的已知物对照，即可确定该化合物的分子结构。

## 五、共价键的断裂方式和有机反应类型

有机化合物发生化学反应时，都包含着旧键的断裂和新键的形成，从而产生新的分子。共价键的断裂方式有两种，一种是异裂，另一种是均裂。根据共价键断裂的方式不同，可以把有机化学反应分为离子型反应和自由基反应。

### (一) 离子型反应

当共价键断裂时，共用电子对被键合原子的某一方获得而产生正负离子的反应称为离子型反应。这种离子型反应一般发生在有机物的极性分子中，通过共价键的异裂而产生离子型中间体，从而使反应进一步完成。其反应历程与无机物（如无机盐类）瞬间完成的离子反应是不相同的。例如：

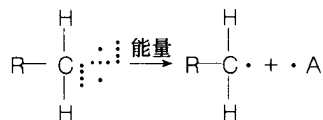


正碳离子或负碳离子都非常活泼，因此可作为反应中间体再与试剂进行反应。

正碳离子能与亲核试剂（如  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ROH}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{RNH}_2$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{CN}^-$  等）进行反应。这种由亲核试剂进攻正碳离子而引起的反应称为亲核反应。亲核反应又分为亲核取代反应和亲核加成反应。相反，负碳离子能与亲电试剂（如  $\text{H}^+$ 、 $\text{Cl}^+$ 、 $\text{Br}^+$ 、 $\text{NO}_2^+$ 、 $\text{AlCl}_3$  等）进行反应。这种由亲电试剂进攻负碳离子所引起的反应称为亲电反应。亲电反应可分为亲电取代反应和亲电加成反应。

### (二) 自由基反应

共价键断裂时，成键的一对共用电子平均分给两个原子或原子团。例如：



这种断裂方式称为均裂。均裂结果产生的具有不成对电子的原子或原子团称为自由基（或称游离基）。这种由共价键均裂生成自由基而发生的化学反应称为自由基反应或游离基反应。自由基反应一般在光、热或引发剂的作用下进行。

## 六、有机化合物的分类

有机化合物数目非常庞大，为了便于学习和研究，有必要对有机化合物进行分类。通常采用的分类方法有两种：一种是以碳链骨架为基础进行分类，另一种是以分子中所含的官能团来分类。

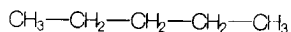
### (一) 按碳链骨架分类

根据碳链骨架不同，有机化合物分为三类。

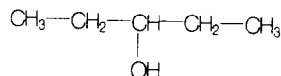
#### 1. 链状化合物

这类化合物分子中碳原子之间相互连接成链状，两端张开不成环，故称为链状化合物。

例如：



戊烷



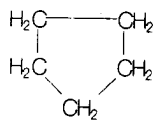
3-戊醇

由于链状化合物最初是在脂肪中发现，因此又称为脂肪族化合物。

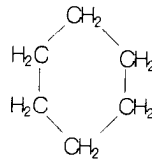
#### 2. 碳环化合物

这类化合物分子中碳原子相互连接成环状结构。按照碳环的结构和性质不同，它们又可分为两类。

(1) 脂环族化合物 这类化合物可看作是开链化合物的两端连接成碳环，其性质和脂肪族化合物相似，故称为脂环族化合物。例如：

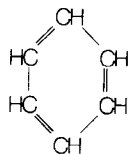


环戊烷

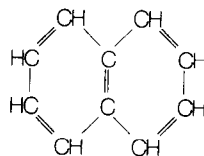


环己烷

(2) 芳香族化合物 这类化合物分子中含有苯环或稠合苯环，性质不同于脂环族化合物，因最早发现的几个化合物带有香味，故称为芳香族化合物。 例如：



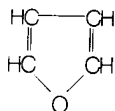
苯



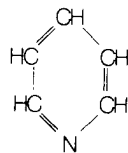
萘

#### 3. 杂环化合物

这类化合物分子中的环不完全是由碳原子组成，还含有其他杂原子 如 O、S、N 等，故称为杂环。含有杂环的化合物称为杂环化合物。例如：



呋喃



吡啶

### (二) 按官能团分类

官能团是指分子中比较活泼而且容易发生反应的原子或原子团。 它常常决定着化合物的主要性质。一般来说，含有相同官能团的化合物具有类似的性质。 因此将它们归为一类

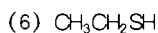
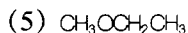
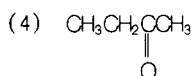
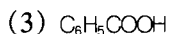
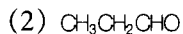
进行研究比较方便。现将常见官能团及其化合物类别列于表 1-5。

表 1-5 常见官能团及化合物类别

化合物类别	官能团		实 例	
	结 构	名 称		
烯 烃	$\text{>C=O<}$	双键	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	乙烯
炔 烃	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	叁键	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	乙炔
卤代烃	$-\text{X}$ (F、Cl、Br、I)	卤素	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	溴乙烷
醇和酚	$-\text{OH}$	羟基	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	乙醇
			$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	苯酚
醚	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	醚键	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	乙醚
醛和酮	$\text{>C=O}$	羰基	$\text{CH}_3\text{CHO}$	乙醛
			$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	丙酮
羧酸	$-\text{COOH}$	羧基	$\text{CH}_3\text{COOH}$	乙酸
酯	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\    \\ \text{O} \end{array}$	酯键	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	乙酸甲酯
硝基化合物	$-\text{NO}_2$	硝基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	硝基苯
氨基化合物	$-\text{NH}_2$	氨基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	苯胺
硫醇和硫酚	$-\text{SH}$	巯基	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	乙硫醇
			$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	苯硫酚
磺 酸	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺酸基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	苯磺酸

### 习 题

1. 有机化合物有哪些特点？有机化合物的这些特点与其组成和结构有什么内在联系？
2. 指出下列化合物所含官能团的名称及所属化合物类别。



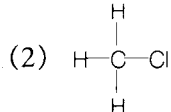
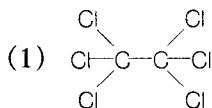
3. 怎样鉴别有机物和无机物？你认为可以用哪种最简便的方法来区别它们？

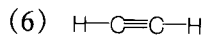
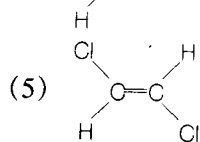
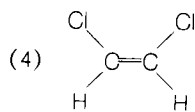
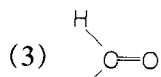
4. 举例解释下列名词。

(1) 键长 (2) 键角 (3) 键能 (4) 异裂 (5) 自由基 (6) 离子型反应

5. 判断下列化合物的偶极矩，哪些等于零？哪些不等于零？若不等于零者，指出其

方向





6.  $\text{CH}_4$  中有两个 H 被两个氯取代能生成几种化合物？ $\text{CH}_3-\text{CH}_3$  有两个 H 被两个氯取代能生成几种化合物？

7. 根据下列每个化合物的分析值，写出它们的实验式。

(1) 乙醇 70.4% C, 13.9% H

(2) 苯 92.1% C, 7.9% H

(3) 吡咯 71.6% C, 7.5% H, 20.9% N

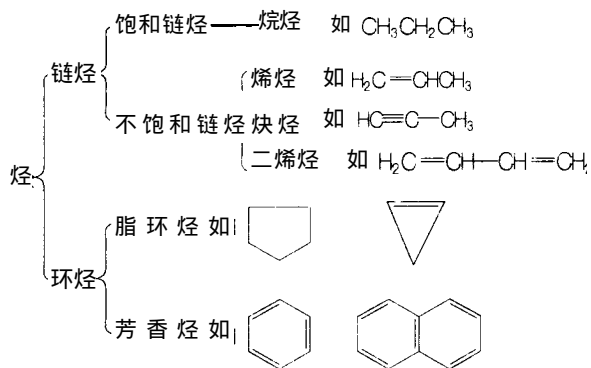
(4) 吗啡 71.6% C, 6.7% H, 4.9% N

## 第二章 链烃

仅由碳和氢两种元素组成的化合物称为碳氢化合物，简称为烃。烃是一切有机化合物的母体。

根据烃分子中碳原子与碳原子互相连接的方式不同，可将烃分为两大类：链烃和环烃。链烃的结构特征是分子中所有碳原子互相连接成链状，环烃的结构特征则是分子中碳原子互相连成一闭合的“环”状。烃的分类见表 2-1。

表 2-1 烃的分类



### 第一节 烷烃

烷烃是链烃的一类，其主要结构特征是所有碳原子彼此都以单链连接，剩余价键全被氢原子饱和，通式为  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 。在烷烃中，氢原子与碳原子数的比例达到最高值，故它又称为饱和烃。

#### 一、烷烃的结构

##### (一) 碳原子的 $\text{sp}^3$ 杂化

碳原子在基态的电子层构型是  $1s^22s^22p^2$ ，其中 2p 轨道上两个电子是未成键的。按照未成键电子的数目，碳原子应当是二价的，实际上甲烷等有机化合物分子中的碳原子一般都是四价而不是二价。

原子轨道杂化理论设想碳原子在形成烷烃时，碳原子的 2s 轨道中的一个电子跃迁到 2p 轨道上去。然后重新组合成新的轨道，称作杂化。由 1 个 s 轨道和 3 个 p 轨道杂化形成的四个能量相等的新轨道称  $\text{sp}^3$  杂化轨道。这种杂

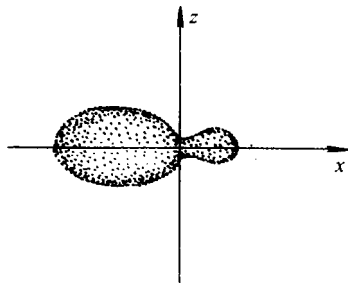
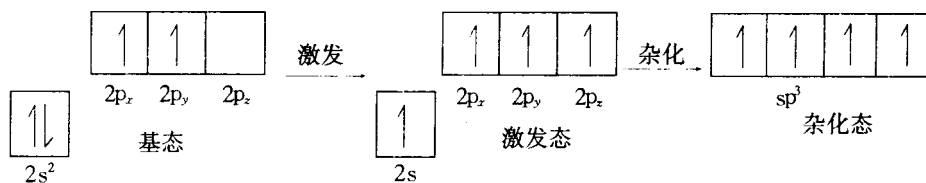


图 2-1  $\text{sp}^3$  杂化轨道

化方式称  $sp^3$  杂化。每一个  $sp^3$  轨道形状都不同于  $s$  轨道及  $p$  轨道。每一个  $sp^3$  轨道中含  $1/4s$  成分,  $3/4p$  成分。杂化轨道形状一头大, 一头小, 见图 2-1, 这样有利于沿键轴以大头重叠, 重叠面积大, 键更牢固。



### (二) 碳原子的 $sp^3$ 杂化轨道空间分布

杂化碳的四个  $sp^3$  杂化轨道的空间排布为正四面体构型, 碳原子处于正四面体中心, 四个杂化轨道分别指向正四面体的四个顶点, 杂化轨道间夹角均为  $109^\circ 28'$ , 这样各杂化轨道上的单电子相距最远, 从而使它们之间斥力最小, 同时, 允许杂化轨道有最大重叠, 形成很强的共价键。如甲烷的空间结构, 见图 2-2。

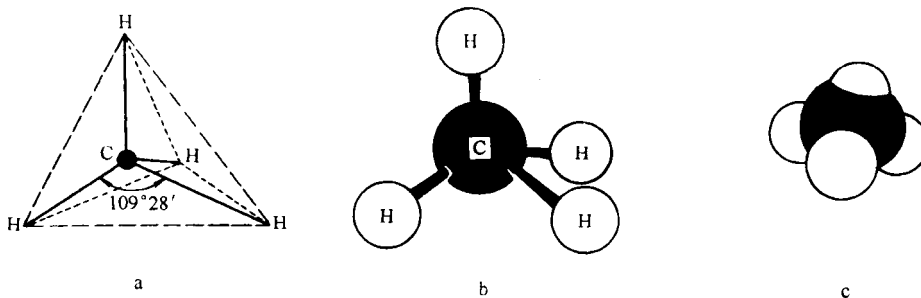


图 2-2 甲烷的空间结构模型  
a—正四面体模型; b—凯库勒模型; c—斯陶特模型

### (三) $\sigma$ 键

烷烃中所有碳碳键, 碳氢键均为  $\sigma$  键, 它是由原子轨道沿键轴“头碰头”重叠而成, 电子云沿键轴呈圆柱形的对称分布, 重叠程度较大, 键能较大, 键较牢固, 可沿键轴自由旋转, 两个原子间只能形成一个  $\sigma$  键。

### (四) 其他烷烃结构

其他烷烃结构中除含有碳氢  $\sigma$  键外, 还含有碳碳  $\sigma$  键, 由于碳碳键也基本保持  $109^\circ 28'$  的键角, 所以, 它的碳链的立体形式不是直线形, 而是呈锯齿状, 如图 2-3。

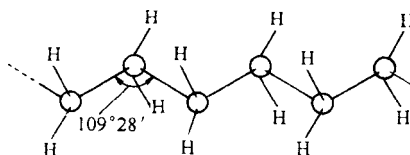


图 2-3 烷烃碳链的锯齿状结构

## 二、烷烃的同系列和同分异构现象

### (一) 同系列

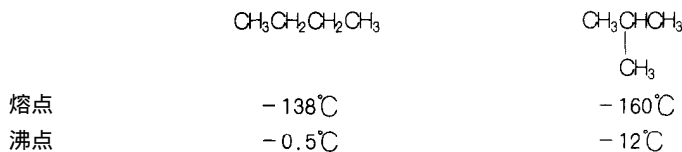
最简单的烷烃是甲烷, 分子式为  $CH_4$ , 依次有乙烷、丙烷、丁烷等。其分子式分别为

$C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$  等。从这些分子的组成可以看出，它们分子中碳原子和氢原子数目之比为  $n:2n+2$ ，因此，烷烃的分子通式为  $C_nH_{2n+2}$ 。具有同一分子通式和相同结构特征，化学性质也相似，且相邻化合物的差为一定值的一系列化合物称为同系列。同系列中各化合物互称为同系物。相邻两个同系物的组成差 ( $CH_2$ ) 称为同系差。同系物结构相似，性质也相似。

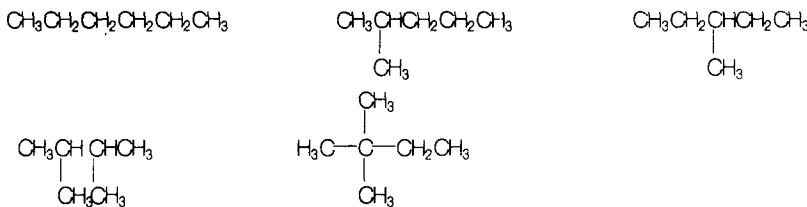
## (二) 同分异构

具有相同分子式，但具有不同结构式的现象称为同分异构现象，这类化合物互称为同分异构体。

烷烃的同分异构现象主要有碳链异构和构象异构。碳链异构指的是碳原子间的连接方式不同而带来的异构现象，异构体之间性质有差异，分属于不同的物质。如： $C_4H_{10}$  有两种异构体。



又如  $C_6H_{14}$  有五种碳链异构体：



构象异构在立体化学一章中介绍。

## (三) 碳氢原子的类型

根据烷烃中碳原子连结的其他碳原子数目不同，碳原子可以分为四类。

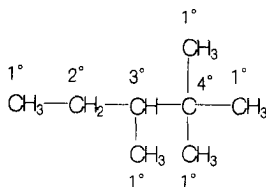
**伯碳原子** 只与一个碳原子直接相连的碳原子称为伯碳原子，也叫一级碳原子，用  $1^\circ$  表示。

**仲碳原子** 与两个碳原子直接相连的碳原子称为仲碳原子，也叫二级碳原子，用  $2^\circ$  表示。

**叔碳原子** 与三个碳原子直接相连的碳原子称为叔碳原子，也叫三级碳原子，用  $3^\circ$  表示。

**季碳原子** 与四个碳原子直接相连的碳原子称为季碳原子，也叫四级碳原子，用  $4^\circ$  表示。

如化合物：

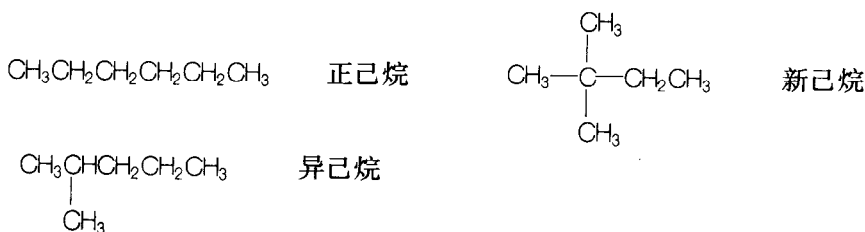


与伯、仲、叔碳原子相连的氢原子分别称为伯、仲、叔氢原子，也分别记为  $1^\circ\text{H}$ 、 $2^\circ\text{H}$ 、 $3^\circ\text{H}$ 。四种碳原子和三种氢原子所处环境不同，反应活性也不一样。

### 三、烷烃的命名

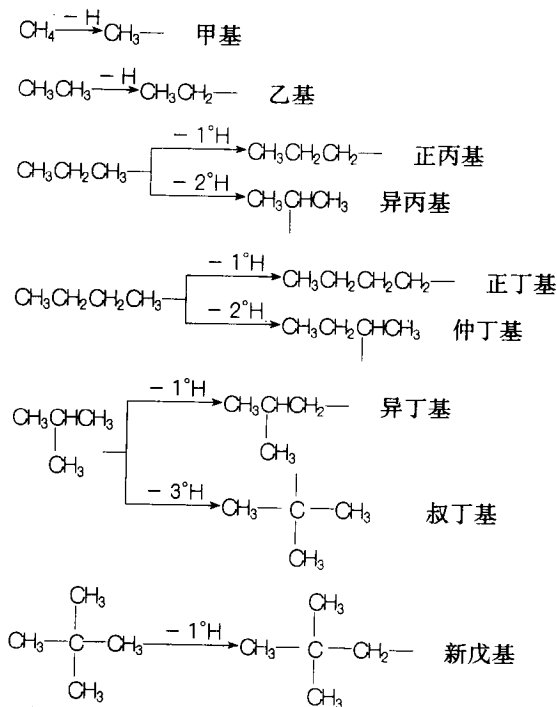
#### (一) 普通命名法

对于结构较简单的烷烃，常用普通命名法。命名原则为：按分子中碳原子总数称“某烷”，碳原子数在 10 个及 10 个以下用天干“甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸”十个字分别命名，10 个碳以上用中文数字命名；支链用“正”、“异”、“新”等字来表示。“正”表示无任何支链存在的直链烷烃，“异”表示碳链链端第二位碳原子上连有 1 个甲基，“新”表示碳链链端第二位碳原子上连有 2 个甲基。



#### (二) 烷基

烷烃中去掉一个 H 原子所形成的—价基称烷基，以—R 表示，通式  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 。其命名在相应的烷烃名称中去“烷”字加“基”字。常见的烷基如下所示：



#### (三) 系统命名法