

# 第 1 章 绪论

## ● 内容概要 ●

### 一、基本概念和术语

#### 1. 有机化学 (Organic Chemistry)

有机化学是研究有机化合物的来源、组成、结构、性质、变化规律和应用的科学。

#### 2. 有机化合物 (Organic Compound)

有机化合物是指烃类化合物及其衍生物。烃类化合物指含有碳和氢两种元素的化合物；烃的衍生物是指在分子组成中除了碳和氢两种元素外，还含有其他元素的化合物（主要为非金属元素，如：N、S、P、X、Si 等）。有机化合物中，分子内各原子之间主要是以共价键相连的。（在有机金属化合物中的碳金属键可以是离子键）

#### 3. 原子轨道

原子中，核外电子的运动状态称原子轨道；原子轨道以波函数  $\phi$  表示（ $\phi$  是核外电子运动轨迹的空间坐标的函数），原子轨道有方向性、饱和性。不同的原子轨道具有不同的能级。 $\phi^2$  与电子云的密度成正比；电子云密度是指电子在原子核外的某一空间区域内出现的几率密度。

原子轨道用于描述原子的结构，即原子核外电子的运动状态；碳原子的核外电子运动状态（也称电子构型）为： $1s^2 2s^2 2p^2 (2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0)$ 。

#### 4. 分子轨道

分子中电子的运动状态称为分子轨道；分子轨道用波函数  $\psi$  表示。分子轨道有一定的能量，不同的分子轨道有不同的能级，分子轨道也有方向性和饱和性。

分子轨道波函数  $\psi$  是由原子轨道  $\phi$  的线性组合得出的。组成分子轨道

的各原子轨道在能量上是相近的，对称性应相同，并能最大程度地相互重叠。分子轨道中的成键轨道能量低于相应的原子轨道能量，分子轨道中的反键轨道能量高于相应的原子轨道。

## 5. 分子结构

分子是由组成它的原子按一定的相互排列顺序 通过化学键力 相互作用相互影响而构成的整体；分子中这种原子相互结合的排列顺序和相互关系 称为分子结构。

## 6. 结构式

表示分子结构的化学式称结构式，结构式不但可描述分子中各原子相互结合的次序和成键状态，还可以体现分子几何形状。只表示分子中原子间相互连接顺序的化学式叫做构造式。构造式有路易斯式、短线式、缩简式、键线式四种，后两者常用。

## 7. 价键理论

共价键的形成是由两个成键原子的原子轨道相互交盖，在交盖区域内，两个原子轨道中自旋反平行的两个单电子相互配对并为两原子所共有而成键；由此对成键的两个原子核形成引力使两原子保持一平衡距离，每个原子都形成稳定电子结构。

价键理论认为成键电子处于成键原子之间，是定域的（分子轨道理论认为成键电子不定域在两个成键原子之间，而是在整个分子内运动，是离域的）

## 8. 诱导效应

由极性键的诱导作用而产生的在价键链中成键电子偏移并传递的现象称为诱导效应 (inductive effect) 简称 I 效应。诱导效应在共价键上的体现随着传递的共价键数的增多而减弱。

由分子中固有的极性键所表现出的诱导效应叫静态诱导效应。由外电场对分子或离子的作用而产生的键的极化所表现出来的诱导效应叫做动态诱导效应。

诱导效应是分子或离子中原子之间互相影响的一种电子效应。

### 二、共价键

由共用电子对在成键两原子之间形成的化学键，叫做共价键。

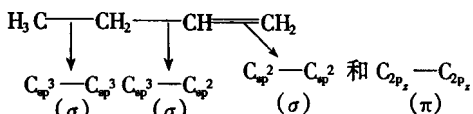
1. 在有机化合物中，构成分子的各个原子以一定的次序通过共价键互相结合起来。



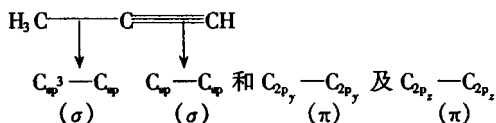




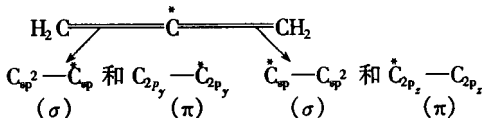
解析 A. 在化合物  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  中,  $\text{CH}_3$  和  $\text{CH}_2$  的碳原子是  $\text{sp}^3$  杂化 双键碳是  $\text{sp}^2$  杂化。碳碳键的构成为



B. 在化合物  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$  中,  $\text{CH}_3$  中碳是  $\text{sp}^3$  杂化,  $\text{C}\equiv\text{C}$  中的两个碳是  $\text{sp}$  杂化。碳碳键的构成为



C. 在化合物  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$  中,  $\text{CH}_2$  中的碳为  $\text{sp}^2$  杂化,  $\text{C}=\text{C}$  为  $\text{sp}$  杂化 碳碳键的构成为



例 2 回答下列问题。

(1) 排列 C—H 键的极性大小次序

- A.  $\text{CH}_3\text{F}$     B.  $\text{CH}_3\text{Cl}$     C.  $\text{CH}_3\text{Br}$     D.  $\text{CH}_3\text{I}$

(2) 排列化合物的极性大小次序

- A.  $\text{H}_2\text{CCl}$     B.  $\text{H}_2\text{CCl}_2$     C.  $\text{HCCl}_3$     D.  $\text{CCl}_4$

(3) 排列化合物酸性大小次序

- A.  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$     B.  $\text{H}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$   
C.  $\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$     D.  $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$

(4) 比较离子的稳定性:

- A.  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^\oplus$  和  $(\text{CF}_3)_3\text{C}^\oplus$     B.  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^\ominus$  和  $(\text{CF}_3)_3\text{C}^\ominus$

(5) 下列物种中哪个是路易斯酸? 哪个是路易斯碱?

$\text{BF}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $^+\text{NO}_2$ ,  $\text{RCH}_2$ ,  $\text{RCH}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HOR}$

解析 (1) 卤元素的电负性越大, 单卤代甲烷中的 C—H 极性越大 是诱



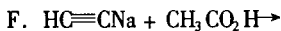
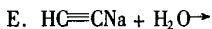
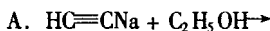
碱 产物是碳负离子。

B. 亲电加成反应 (离子型) 试剂  $\text{Cl}^+$  是亲电试剂 属路易斯酸 产物是碳正离子。

C. 酸碱中和反应 (离子型); 试剂  $\text{NaNH}_2$  是强碱 反应物  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  有弱酸性, 产物丙炔钠可看作盐。

D. 取代反应 (自由基型) 试剂  $\cdot\text{Br}$  是自由基 产物  $\cdot\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$  也是自由基。

例 4 试完成下列反应, 写出有关反应产物。



解析 A. 生成  $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{NaOC}_2\text{H}_5$

B. 生成  $\text{HC}\equiv\text{CLi} + \text{CH}_4$

C. 生成  $\text{HC}\equiv\text{CNa} + \text{H}_2$

D. 不反应

E. 生成  $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{NaOH}$

F. 生成  $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$

根据化合物的酸性强弱来判断上述反应是否能发生及生成什么产物。

有酸性强弱次序:

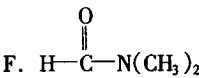
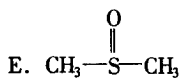


例 5 下列各化合物哪个属于质子极性溶剂?

A.  $\text{H}_2\text{O}$

B.  $\text{HCO}_2\text{H}$

C.  $\text{CH}_3\text{OH}$



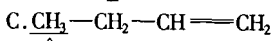
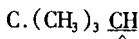
H.  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

I.  $\text{HCCl}_3$

J.  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$

解析 质子极性溶剂可发生电离并生成质子  $H^+$ 。所以上述各物质中，A、B、C为质子极性溶剂。

例 6\* 根据键能大小判断下列化合物在指定位置生成碳自由基的难易次序。



解析 共价键均裂生成自由基的反应是否易进行，取决于键能的大小及生成的自由基的稳定性高低。C—H键能越小，生成的碳自由基稳定性越大，则生成该自由基就越容易。上述两组化合物在指定位置生成碳自由基的容易次序为



## ● 习题全解 ●

1-1 扼要解释下列术语：

- (1) 有机化合物 (2) 共价键 (3) 键能 (4) 键长  
 (5) 键角 (6) 极性键 (7) 构造式 (8)  $\sigma$ 键  
 (9)  $\pi$ 键 (10) 均裂 (11) 异裂 (12) 活泼中间体  
 (13) 亲电试剂 (14) 亲核试剂 (15) 静态诱导效应 (16) 动态诱导效应

答 (1) 有机化合物是含碳的化合物，是碳氢化合物及其衍生物。

(2) 带有单个电子的两个原子，通过电子对的共用形成的化学键叫做共价键。

(3) 1 mol 双原子分子(气态)离解成原子(气态)时所吸收的能量叫做键能。

1 mol 多原子分子(气态)完全离解成原子(气态)时所吸收的能量即为该分子所有共价键键能总和。如果这些共价键是同类型的，则每一个共价键键能即为键能总和除以共价键数。

(4) 由共价键连接起来的两个原子的核间距离叫做共价键键长。

(5) 分子中由同一个原子所形成的两个共价键之间的夹角叫做键角。

(6) 两原子之间的成键电子对不是分布在电中性位置时，则形成了极性键。一般的离子键、配价键、极性共价键等都属于极性键。

(7)表示分子中原子间相互连接的顺序的式子称为分子的构造式。

(8)当两原子间的成键电子处于成键的  $\sigma$  轨道上时,属于相同位相的原子轨道重叠,则两原子核间的电子云密度最大,形成的分子轨道能量低,这样构成的键称为  $\sigma$  键。

(9)当两原子间的成键电子处于成键的  $\pi$  轨道上时,两个位相相同的原子轨道进行侧面重叠,形成的分子轨道能量降低,形成  $\pi$  键。

(10)共价键断裂时,成键的一对电子平均分给成键的两个原子或基团,生成带有单电子的原子或基团,称为均裂。

(11)共价键断裂时,成键的一对电子被成键原子或基团之一全部占有,生成正离子、负离子或者分子,称为异裂。

(12)在有机反应中生成的活性高,但又比活化络合物(过渡态)相对稳定的中间物种称为活性中间体,又叫做反应中间体。

(13)对电子有结构上的明显的亲和力,在反应中是电子对的接受体,此为亲电试剂,亲电试剂一般为具有空轨道的中性分子或正离子,属 Lewis 酸。

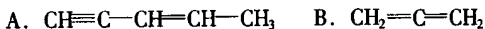
(14)对原子核有结构上的明显的亲和力,在反应中是电子对的给予体,此为亲核试剂;亲核试剂一般为具有未共用电子对的中性分子或负离子,属 Lewis 碱。

(15)、(16):在分子中因某一原子或原子团的电负性而引起分子中成键电子云分布发生变化,进而引起分子性质变化的效应叫做诱导效应。

由化学键固有的极性键所导致的诱导效应称为静态诱导效应;在化学反应过程中由于外电场的影响产生的键的极化所表现出来的诱导效应属于动态诱导效应。

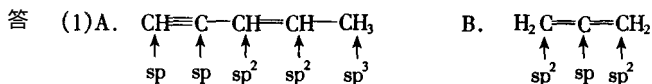
1-2 根据化学键的杂化理论回答下列各题:

(1)指出下列化合物中各碳原子的轨道杂化状态。



(2)解释下列数据为何有差异。

化合物	键	键长/nm	键能/( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$\text{CH}_3-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{H} \\   \end{array}$	0.110	410
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\begin{array}{c} =\text{C}-\text{H} \\   \end{array}$	0.108	422
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	$\equiv\text{C}-\text{H}$	0.106	460



(2)由于乙烷、乙烯、乙炔中的 C—H键分别是由碳原子的  $\text{sp}^3$ 、 $\text{sp}^2$ 、 $\text{sp}$  杂化轨道与氢原子的  $s$  轨道相互重叠形成的  $\sigma$  键； $s$  成分多的杂化碳原子与氢原子的成键能力强(电负性也大)所以键长较短 键能较大。

1-3 回答下列各题:

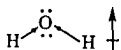
(1)虽然 HCl 键长 0.127nm 比 HF 的 0.092nm 长 但它的偶极矩却比较小(HCl 为  $3.44 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ , HF 为  $5.84 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ ) 如何解释这个事实?

(2) $\text{CO}_2$  的偶极矩  $\mu = 0$  而  $\text{H}_2\text{O}$  的  $\mu = 6.14 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$  试判断  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  分子的立体形状。

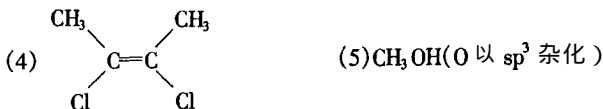
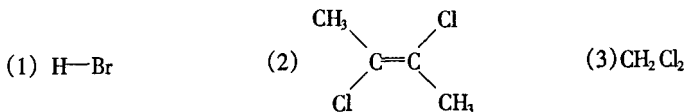
答 (1)偶极矩的表达式为:  $\mu = q \cdot d$ 。F 的电负性比 Cl 大 虽然  $d$  比较小 但  $q$  却比较大 因此有 HF 的极性大于 HCl 的极性。

(2)由于有电负性大小次序为:  $\text{O} > \text{C}$ , 所以氧碳键的极化方式为:  $\overset{\delta-}{\text{O}}-\overset{\delta+}{\text{C}}$  而  $\text{CO}_2$  的  $\mu = 0$  所以  $\text{CO}_2$  只有呈直线型结构时, 才能有  $\mu = 0$  的结果。即  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$

在  $\text{H}_2\text{O}$  分子中,  $\mu = 6.14 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$  这表明水中的  $\overset{\delta-}{\text{O}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$  键极性没有相互抵消; 因此, 水分子不会是直线型的, 而应有一定的立体结构和键角:

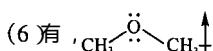
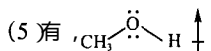
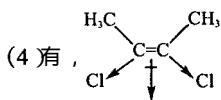
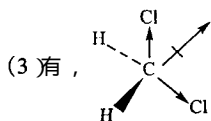


1-4 下列化合物是否有极性? 若有 试以  $\rightarrow$  标明偶极矩方向。

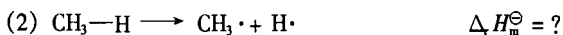


(6)  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  (O 以  $\text{sp}^3$  杂化)

答 (1)有,  $\text{H} \begin{array}{c} \text{H} \\ \rightarrow \\ \text{Br} \end{array}$       (2)无极性



1-5 写出下列反应式中能量的变化:

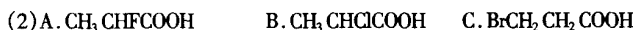
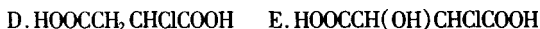


答 (1)  $-432\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

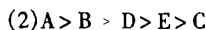
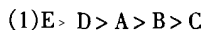
(2)  $439.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(3)  $192.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

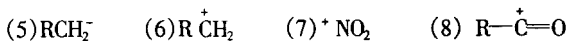
1-6 把下列各组化合物按酸性强弱排列成序:



答 根据诱导效应 (-I) 的大小进行比较判断。



1-7 下列物种哪些是亲电试剂? 哪些是亲核试剂?



答 亲电试剂有:  $\text{H}^+$ 、 $\text{Cl}^+$ 、 $\text{R}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$ 、 $^+\text{NO}_2$ 、 $\text{RC}^+$ 、 $\text{H}_2\text{O}$

亲核试剂有:  $\text{H}_2\text{O}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{RCH}_2^-$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{NH}_2^-$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{RO}^-$

## 第 2 章 有机化合物的分类及命名

### ● 内容概要 ●

有机化合物的命名有普通命名法(也称习惯命名法)、衍生命名法、俗名及简称;最重要的是系统命名法。

#### 一、系统命名法

有机化合物系统命名的基本方法包含四个内容:选择主要官能团,确定主链位次,排列取代基列出顺序,写出全名称。在具体命名某一个有机化合物时,一般涉及如下六个步骤:

(1)按官能团的优先次序确定化合物所属种类。

(2)选取含优先官能团在内的最长碳链作为母体。

(3)按最低系列原则对母体编号,使优先官能团(母体官能团)位次尽可能小。

(4)确定取代基的数目、位次和名称。在保证(2)和(3)的前提下,取代基应尽可能多,而且第一个取代基的位次应最小。

(5)按次序规则给出取代基列出顺序,较优基团后列出。

(6)按相关规定写出化合物全名称。

#### 二、官能团优先次序

化合物中含有多种官能团时,应选出主官能团作为命名的母体化合物名

称。一般有如下次序:  $-\text{CO}_2\text{H}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ ,  $-\text{COOR}$ ,

$-\text{COX}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ; 排在前面的官能团选作母体主官能团,排在后边的看做是取代基。这个次序称作“官能团优先次序”。 $-\text{OR}$ ,  $-\text{X}$ ,  $-\text{NO}_2$  通常只作为取代基;在主链上连接的烃基也

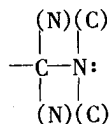
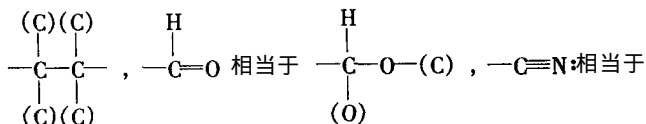
是取代基。

### 三、“次序规则”的主要内容

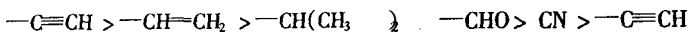
(1) 把各取代基的中心原子按原子序数由大到小排列 大者为‘优先’基团 是同位素者 质量大的为‘优先’基团 孤对电子最小 排在最后。例如：有‘优先’次序  $\text{Cl} > \text{O} > \text{C} > \text{D} > \text{H} > \text{H} > \text{H}$  (“ $>$ ”表示“优于”)。

(2) 如果两个取代基的中心原子相同 则比较与之相连的其他原子 先比较其中原子序数最大者，若还是相同，再依次比较第二个、第三个连接原子，依此类推。例如： $-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2 > -\text{OCH}_2\text{CH}_3 > -\text{OCH}_3 > -\text{OH}$ 。

(3) 含有双键或叁键的基团，应进行分解比较，如： $-\text{C}\equiv\text{C}-$  相当于



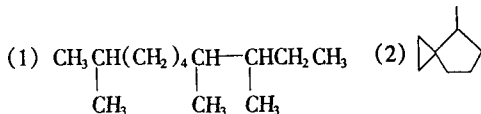
则有‘优先’次序：

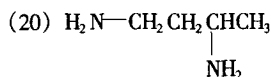
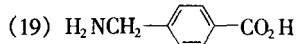
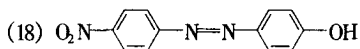
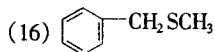
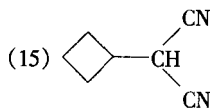
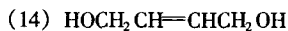
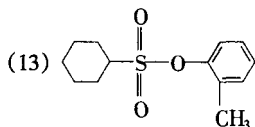
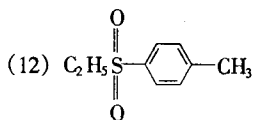
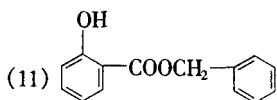
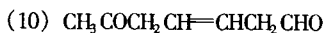
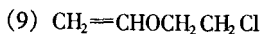
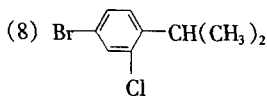
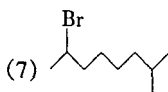


(4) 若两个取代基的构造完全相同 只存在构型不同时，“优先”次序为： $\text{R} > \text{S}, \text{Z} > \text{E}$ 。

### ● 同步例题 ●

例 1 命名下列化合物。





解析 (1)2,7,8-三甲基癸烷

(2)4-甲基螺[2,4]庚烷

(3)3-戊烯-1-炔

(4)1-戊烯-4-炔

(5)6,6-二甲基二环[3,2,0]-3-庚醇

(6)亚乙基环己烷

(7)2-甲基-7-溴辛烷

(8)2-氯-4-溴-异丙基苯

(9) $\beta$ -氯乙基烯基醚

(10)3-庚烯-6-氧代醛

(11)2-羟基苯甲酸苄酯

(12)对甲苯基乙基砷

(13)环己基磺酸邻甲苯酚酯

(14)2-丁烯-1,4-二醇

(15)环丁基丙二腈

(16)甲基苄基砷

(17)异丙基三甲砷碘化铵

(18)4-硝基-4'-羟基偶氮苯

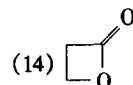
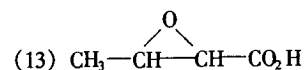
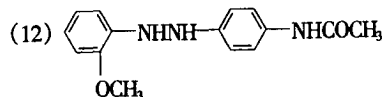
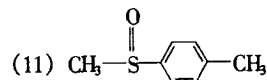
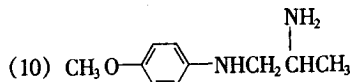
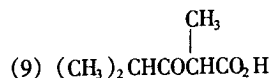
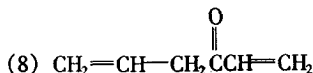
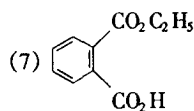
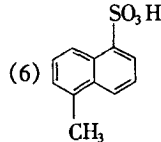
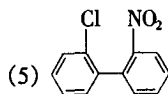
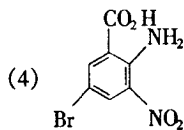
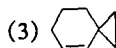
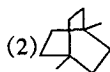
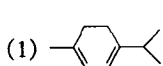
(19)4-氨基苯甲酸

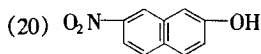
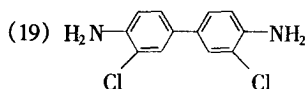
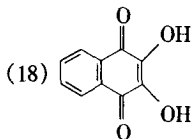
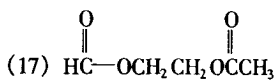
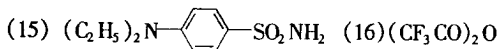
(20)1,3-丁二胺

例 2 写出下列化合物的结构式。

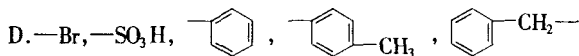
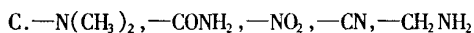
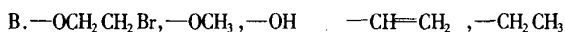
- (1) 1-甲基-4-异丙基-1,3-环己二烯      (2) 1,4-二甲基二环[2,2,2]辛烷  
 (3) 螺[2,5]-4辛烯      (4) 2-氨基-3-硝基-5-溴苯甲酸  
 (5) 2-硝基-2'-氯联苯      (6) 5-甲基-1-萘磺酸  
 (7) 邻苯二甲酸单乙酯      (8) 烯丙基乙烯基酮  
 (9)  $\alpha, \gamma$ -二甲基- $\beta$ -戊酮酸      (10) N-(2-氨基丙基)对甲氧基苯胺  
 (11) 甲基对甲苯基亚砷      (12) 2-甲氧基-4'-乙酰氨基氯化偶氮苯  
 (13) 2,3-环氧丁酸      (14)  $\beta$ -丙内酯  
 (15) 对N,N-二乙氨基苯磺酰胺      (16) 三氟乙酸酐  
 (17) 乙二醇甲乙酸酯      (18) 2,3-二羟基萘醌  
 (19) 3,3'-二氯联苯胺      (20) 7-硝基-2-萘酚

解析 根据名称写结构时应先写出母体再填写取代基。

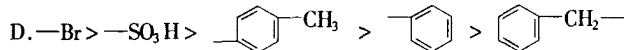
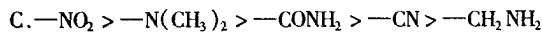
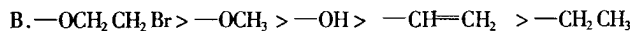
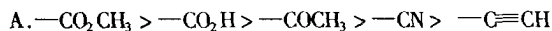




例3 按次序规则排列下面各组基团的优先次序。

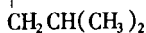
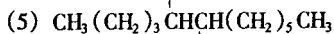
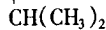
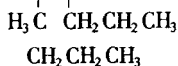
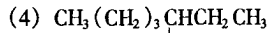
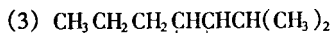


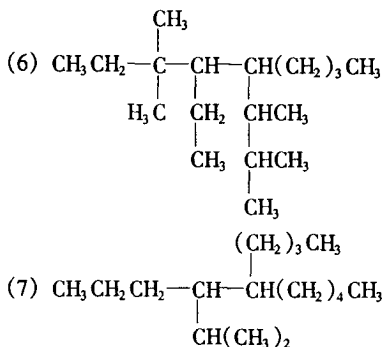
解析



## ● 习题全解 ●

2-1 用系统命名法命名下列烷烃：

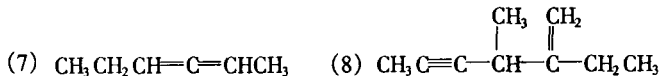




- 答 (1)2,2,4-三甲基戊烷 (2)3,6-二甲基-4-丙基辛烷  
 (3)4-甲基-5-异丙基辛烷 (4)2-甲基-3-乙基庚烷  
 (5)5-丙基-6-异丁基十二烷  
 (6)3,3-二甲基-4-乙基-5-(1,2-二甲基丙基)壬烷  
 (7)4-异丙基-5-正丁基癸烷

2-2 用系统命名法命名下列不饱和和烃：

- (1)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}\equiv\text{CH}$  (2)  $(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$   
 (3)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}\equiv\text{CCH}_3$  (4)  $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$   
 (5)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHC}\equiv\text{CH}$  (6)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$   
 $\quad \quad \quad |$   
 $\quad \quad \quad \text{CH}=\text{CHCH}_3$



- 答 (1)3-甲基-1-丁炔 (2)2,2-二甲基-3-己炔  
 (3)4-甲基-2-戊炔 (4)1-己烯-5-炔  
 (5)3-异丁基-4-己烯-1-炔 (6)1,3,5-己三烯  
 (7)2,3-己二烯 (8)3-甲基-2-乙基-1-己烯-4-炔

2-3 用系统命名法命名下列化合物：

