

第 1 章 有机化合物基本知识

学习目标

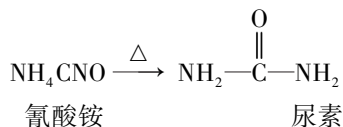
1. 掌握:有机化合物的特性;有机化合物的表示方法。
2. 熟悉:有机化合物的概念;碳原子的特性;同分异构现象;有机化合物分类。
3. 了解:共价键的断裂方式与反应类型。

第 1 节 有机化学的研究对象

物质是人们赖以生存的基础,在自然界里,物质的种类繁多,人们常常把物质分为两大类,即无机化合物和有机化合物。有机化合物与人们的衣、食、住、行和生老病死密切相关。有机化学知识已渗透各个领域和学科,如与人们的健康有关的环境科学、食品科学、预防医学、卫生监督、药理学、药剂学等。医学检验、药品检验、食品检验、中草药有效成分的提取与鉴定和药物的研制等均与有机化合物有关。本章内容是学习后续课程必备的基础知识。

一、有机化合物和有机化学

人们对有机化合物的认识是逐步发展的。最初人类从动植物中提取和加工得到各种有用的物质,如蛋白质、油脂、糖类、维生素和药物等生活必需品。1806年贝采里乌斯(J. Berzelius)首先把从动植物体内分离出来的物质定义为有机化合物,意思是“有生机之物”。当时人们认为,只有依靠动植物体内神秘的“生命力”才能创造出有机化合物,而无法用人工合成的方法来制备有机化合物。直到1828年德国化学家维勒(F. Vohler)在加热无机物氰酸铵时,得到了有机化合物尿素,这是人类第一次从无生命的无机化合物合成出有机化合物。这从根本上动摇了“生命力”学说。



后来人们先后合成了乙酸、油脂等许多有机化合物。于是关于创造有机化合物的“生命力”学说彻底破产,极大地推动了有机化学的发展,从此有机化学进入合成时代。现在大多数有机化合物都是由人工合成的方法制得的。因此“有机化合物”这个名称失去了历史上的意义,只是因为习惯而沿用至今。



通过对有机化合物的研究发现,有机化合物在组成上大多含有碳、氢、氧、氮等元素,少数还含有硫、磷、卤素等。任何一种有机化合物,在分子组成中都含有碳元素,绝大多数还含有氢元素。由于有机化合物分子的氢原子可以被其他元素的原子或原子团所替代,从而衍变出许许多多其他的有机化合物,所以人们定义为:碳氢化合物及其衍生物称为有机化合物(organic compounds),简称为有机物;研究有机化合物的组成、结构、性质、变化、合成及其应用的化学称为有机化学(organic chemistry)。

自然界中,一氧化碳、二氧化碳和碳酸盐等少数物质,虽然含有碳元素,但由于它们在组成和性质上与无机化合物相似,所以通常把这些化合物列为无机化合物(简称无机物)。

有机化学是一门历史悠久而充满活力的科学。如今,人们已经能够合成许多有机化合物,如合成塑料、合成橡胶、合成树脂、合成纤维、合成药物、合成染料、合成蛋白质等。越来越多的人工合成有机化合物进入家庭,不断充实人们的物质生活,促进了经济的发展和社会的进步。

▶▶ 二、有机化合物的特性

科学实践证明,有机化合物和无机化合物之间并没有严格的界限,两者可以互相转化,并遵循一般的化学规律。但是由于有机化合物分子中都含有碳原子,碳原子的特殊结构导致了大多数有机化合物与无机化合物相比,具有如下特点。

1. 可燃性 绝大多数有机化合物都可以燃烧,如乙醇、棉花、汽油、煤油、天然气、塑料、木材和油脂等。而多数无机化合物不能燃烧。我们常利用这一性质区别有机化合物和无机化合物。

2. 熔点低 有机化合物的熔点都较低,一般不超过 400℃。常温下多数有机化合物为气体、易挥发的液体或低熔点的固体。例如,甲烷为气体,乙醇为液体,尿素的熔点仅为 132℃。而绝大多数无机化合物熔点较高,如氯化钠的熔点为 800℃,氧化铝的熔点高达 2050℃。

3. 溶解性 绝大多数有机化合物难溶于水,而易溶于有机溶剂。有机溶剂是指能作为溶剂的液态有机化合物,如乙醇、汽油、四氯化碳、乙醚和苯等。而无机化合物则相反,大多易溶于水,难溶于有机溶剂。

4. 稳定性差 多数有机化合物不如无机化合物稳定。有机化合物常因温度、微生物、空气或光照的影响而分解变质。例如,许多食品或药物常注明有效期,就是因为这些物质的稳定性差,经过一段时间会发生变质现象。

5. 反应速率较慢 多数有机化合物的反应速率较慢,一般需要几个小时、几天、甚至更长的时间才能完成。因此有机化学反应常利用加热、搅拌、光照或催化剂来加速反应速率。而多数无机化合物反应速率较快,如酸碱中和反应、复分解反应可瞬间完成。

6. 反应产物复杂 多数有机化合物之间的反应,除生成主要产物的主反应外,常伴有许多副反应发生,所以反应产物常为复杂的混合物。因此有机反应在书写反应方程式时,一般只写主要产物,而且方程式一般用箭头(→)表示。而无机物之间的反应,一般很少有副反应发生。

7. 绝缘性 绝大多数有机化合物为非电解质,不导电,如蔗糖、汽油、乙醇等,而大多数无机化合物是电解质,在熔融或溶液状态下以离子形式存在,具有导电性。

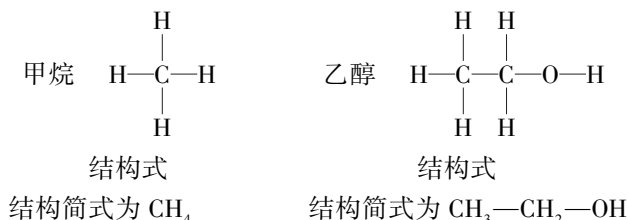
第2节 有机化合物的结构

有机化合物的结构是指分子中各原子或原子团相互连接的顺序、方式及空间位置。有机化合物的分子结构决定其性质,而有机化合物都是含碳的化合物,所以有机化合物的结构特点,主要是由碳原子的特性决定的。

一、碳原子的特性

(一) 碳原子的价态

碳原子的原子序数是6,电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^2$ 。碳原子位于元素周期表第2周期,第IVA族,它的最外层有4个电子,在化学反应中,既不容易失电子,也不容易得电子,碳与其他原子相互结合时都是通过4个电子形成共价键,因此碳在有机化合物中的化合价总是四价。用“—”表示一个共价键。例如,甲烷和乙醇可用下式表示:



这种用短横线表示分子中原子之间连接顺序和方式的化学式,称为结构式。对于碳原子个数较多的物质书写太繁琐,常省略了碳碳键和碳氢键,写成结构简式。

(二) 共价键的种类

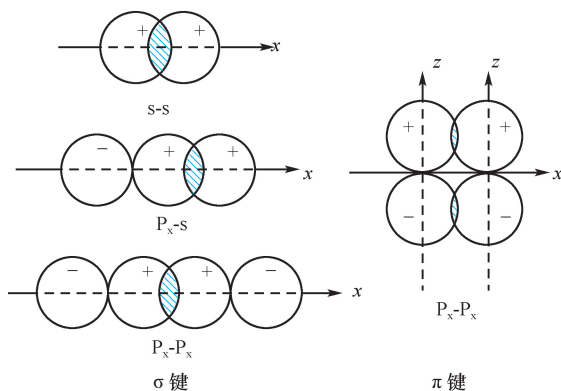
根据成键时原子轨道重叠方式不同,共价键可以分为 σ 键和 π 键两种。

1. σ 键 成键原子的原子轨道沿着轨道对称轴方向以“头碰头”的方式相互重叠所形成的共价键称为 σ 键。 σ 键沿键轴呈圆柱形对称分布,其特点是形成的 σ 键可以围绕键轴自由旋转,原子间电子云密度大,比较牢固,可以单独存在。

2. π 键 两个相互平行的p轨道在侧面以“肩并肩”的方式相互重叠所形成的共价键称为 π 键。 π 键重叠程度小,不如 σ 键稳定,其重叠部分不呈圆柱形对称分布,而是具有1个对称面,成键原子不能沿键轴自由旋转; π 键不能单独存在,只能与 σ 键共存。 σ 键与 π 键如图1-1所示。

σ 键和 π 键的主要区别见表1-1。

在有机化合物中,共价单键都是 σ 键,如甲烷分子中的C—H键等都是 σ 键,共价双键通常是由1个 σ 键和一个 π 键组成的,共价三键是由1个 σ 键和2个 π 键组成的。



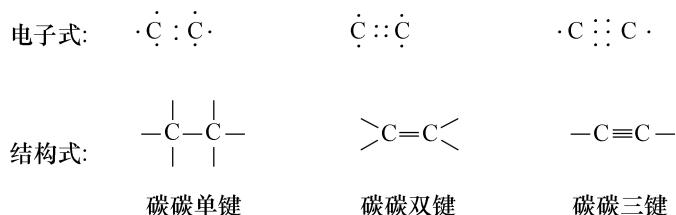
●● 图1-1 σ 键和 π 键示意图 ●●

表 1-1 σ 键和 π 键的主要区别

	σ 键	π 键
形成	“头碰头”重叠,重叠程度大	“肩并肩”重叠,重叠程度小
存在	可以单独存在	不能单独存在,只能与 σ 键共存
分布	沿键轴呈圆柱形对称分布	对称分布于 σ 键所在平面的上下
稳定性性质	键能较大,较稳定	键能较小,不稳定
	成键原子可沿键轴自由旋转	成键原子不能沿键轴自由旋转
	受原子核束缚大,不易极化	受原子核束缚小,容易极化

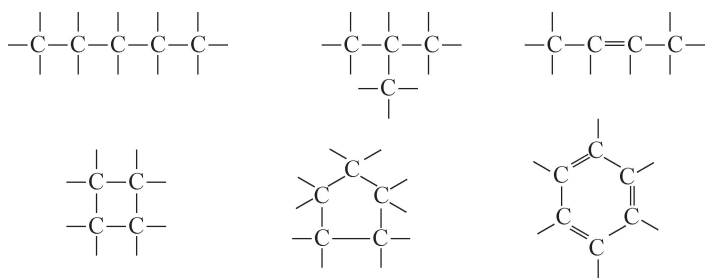
(三) 碳碳键的类型

在有机化合物中,碳原子不仅能与氢原子或其他元素(O、N、S等)的原子结合成键,而且碳原子之间也可以通过共价键自相成键。2个碳原子之间共用1对电子的共价键称为碳碳单键,用“—”表示;共用2对电子的共价键称为碳碳双键,用“=”表示;共用3对电子的共价键称为碳碳三键,用“≡”表示。碳原子之间的单键、双键和三键可表示如下:



(四) 碳原子的连接方式

碳原子可以由几个、几十个,甚至更多的碳原子相互以单键、双键或三键连接形成长短不一的链状和大小不等的各种环状,由此构成了有机化合物的基本骨架。例如:



综上所述,有机化合物中的碳碳之间可形成单键、双键、三键;既可形成开放的碳链,又可形成闭合的碳环。这些结构上的特点,是造成有机化合物种类繁多的原因之一。

▶▶ 二、同分异构现象

在有机化合物的分子中存在着分子式相同、结构和性质不同的现象,如分子组成都是 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 的化合物,可以有下列两种不同性质的有机化合物。它们的模型(图 1-2)、结构式和主要性质如下:



●● 图 1-2 乙醇(a)和甲醚(b)的球棍模型 ●●



(沸点 78.3℃,能与金属钠反应) (沸点-23.6℃,不能与金属钠反应)

这种分子组成相同,而结构不同的化合物互称为同分异构体,这种现象称为同分异构现象。

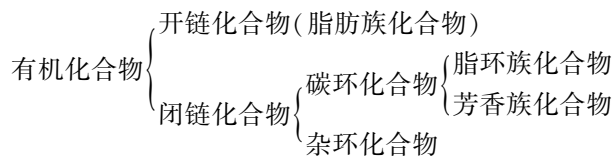
同分异构现象是有机化合物中普遍存在的一种现象,而且随着碳原子数的增加,同分异构体的数目也迅速增加,这是造成有机化合物种类众多的又一重要原因。同时也因为同分异构现象的存在,有机化合物一般写结构式或结构简式,不写分子式。

第3节 有机化合物的分类及表示方法

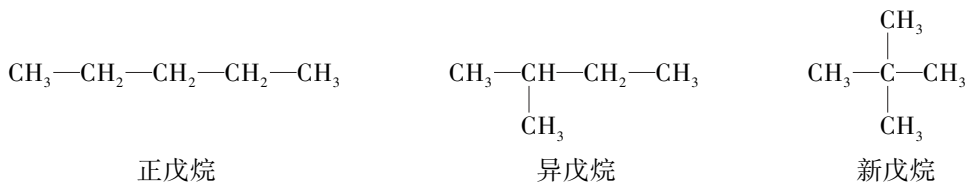
一、有机化合物的分类

有机化合物种类和数目繁多,为了便于学习和研究,需要一个完整的分类系统。一般有两种分类方法:一种是根据碳原子的连接方式(碳架)分类;另一种是按官能团分类。

(一) 按碳架分类



1. 开链化合物 又称为脂肪族化合物,因为最初是在脂肪中发现的。这类有机化合物的特点是分子中的碳架呈开链状结构,化合物中碳架形成一条或长或短的链。碳链可以是直链,也可以带支链。例如:

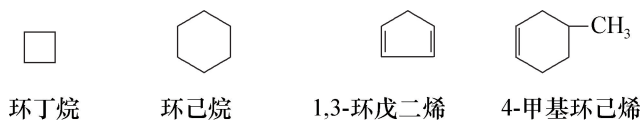


2. 闭链化合物 这类化合物分子中,碳原子之间或碳原子与其他元素的原子相互结合成环状结构。根据成环的原子种类不同又可分为碳环化合物和杂环化合物两类。

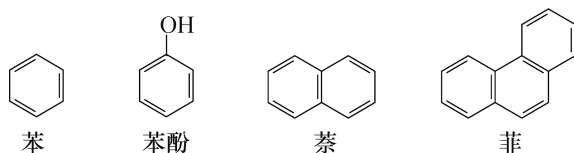
(1) 碳环化合物:是指完全由碳原子组成的环状化合物。根据碳环的结构又可分为脂环族化合物和芳香族化合物。



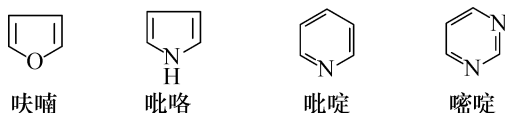
1) 脂环族化合物:是指与脂肪族化合物性质相似的碳环化合物。例如:



2) 芳香族化合物:大多数含有苯环或稠合苯环,其性质与脂环族化合物不同,具有一些特殊性质。例如:



(2) 杂环化合物:是指环中除碳原子外,还含有其他元素原子的化合物。例如:






(二) 按官能团分类

像乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)、丙烯($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$)、丁烯……这类化合物都具有相似的化学特性,这是因为它们分子中都含有碳碳双键原子团。像这种能决定一类有机化合物化学性质的原子或原子团称为官能团。

根据分子中所含官能团的不同,可将有机化合物分为若干类,见表 1-2。

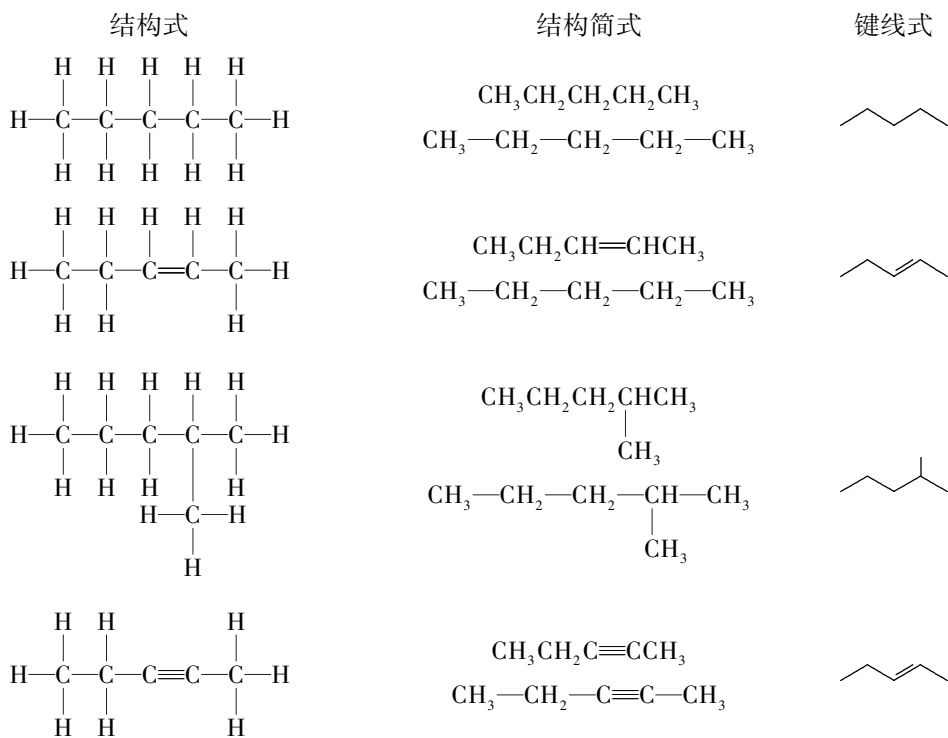
表 1-2 常见官能团和有机化合物类别

化合物类别	官能团	名称	实例
烯烃		双键	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 乙烯
炔烃	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	三键	$\text{CH}\equiv\text{CH}$ 乙炔
卤代烃	$-\text{X}$	卤原子	CH_3Cl 一氯甲烷
醇	$-\text{OH}$	羟基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 乙醇
酚	$-\text{OH}$	羟基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 苯酚
醛	$-\text{CHO}$	醛基	CH_3CHO 乙醛
酮		酮基	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ 丙酮
羧酸		羧基	CH_3COOH 乙酸
硝基化合物	$-\text{NO}_2$	硝基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 硝基苯

二、有机化合物的表示方法

有机化合物构造式的表达方式有如下三种:结构式(蛛网式)即有机物分子中原子间的一对共用电子(一个共价键)用一根短线表示,将有机物分子中的原子连接起来的式子。结构式

完整准确地表示了组成有机化合物分子的原子种类和数目,以及分子内各个原子的连接顺序和连接方式,但书写起来比较繁琐。结构简式即结构式中省略碳碳单键或碳氢单键等短线后形成的式子;结构简式既能表示有机化合物的分子组成、原子间的连接顺序及方式,书写起来也比结构式简单,所以是表示有机化合物最常用的表示方法。键线式是将碳、氢元素符号省略,只表示分子中键的连接情况,每个拐点或终点均表示有一个碳原子的式子。例如:



键线式在环烃及大分子结构中使用比较普遍。

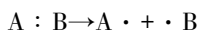
第 4 节 有机化合物的反应类型

一、共价键的断裂方式与反应类型

有机化学反应是旧键的断裂和新键的形成过程,旧键的断裂方式不同,有机化学的反应类型不同。共价键断裂方式主要有两种:均裂和异裂。

(一) 均裂与游离基反应

均裂是指共价键断裂时电子对平均分配到两个键合原子上,形成带有单电子的原子或基团。如下所示:

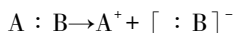


经均裂形成的带有单电子的原子或基团称为游离基或自由基。游离基在反应中作为活性中间体出现,只能瞬间存在。由共价键的均裂产生游离基进而引发的反应称为游离基反应,也称自由基反应。游离基反应一般在光、热或过氧化物存在下进行,多为连锁反应,反应一旦发生,将迅速进行,直到反应终止。

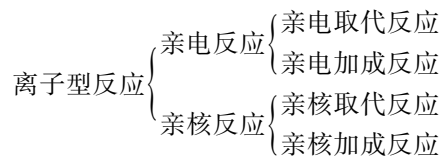


(二) 异裂和离子型反应

异裂是指共价键断裂时电子对完全被一个原子所占有,形成带相反电荷的正、负离子。如下所示:



因共价键的异裂产生带正电荷或负电荷的离子而进行的化学反应称为离子型反应。共价键的异裂往往是在外电场或酸碱等催化剂的作用下进行的。产生的离子也是非常不稳定的中间体,也只能瞬间存在。但它能引发反应,对反应的发生起重要的作用。有机化学中的离子型反应一般发生在极性分子之间。根据反应试剂类型的差异,离子型反应又分为:

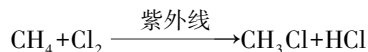


▶▶ 二、反应形式与反应类型

有机化学反应也常根据反应物与生成物的组成与结构的变化进行分类。

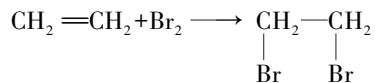
(一) 取代反应

有机化合物分子中的原子或基团被其他元素的原子或基团所替代的反应称为取代反应(substitution reaction)。例如:



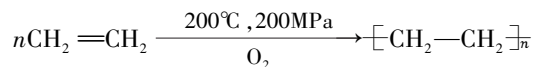
(二) 加成反应

有机化合物与另一物质(加成试剂)作用,其中有机化合物两原子之间的 π 键断开,断开 π 键的两个原子各加上一个加成试剂中的一价原子或基团,形成两个新的 σ 键的反应称为加成反应(addition reaction)。例如:



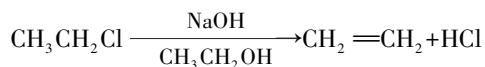
(三) 聚合反应

由低分子结合成高分子(或较大分子)的反应称为聚合反应(polymerization)。例如:



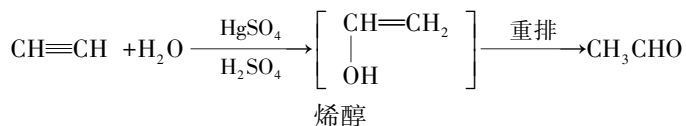
(四) 消除反应

有机化合物分子中消去一个简单分子(如 H_2O 、 HX 等)而生成不饱和化合物的反应称为消除反应(elimination reaction)。例如:



(五) 重排反应

有机化合物由于自身的稳定性较差,在常温、常压下或在某些试剂及加热等外界因素的影响下,分子中的某些基团发生转移或分子中碳原子骨架发生改变的反应,称为重排反应(rearrangement reaction)。例如:



链接

有机化合物分子式和结构式的确定

正确写出某有机化合物的分子式，则需要知道该化合物分子中所含元素的种类和数目。对有机化合物进行定性分析来确定其组成元素；通过元素的定量分析，求出各元素的质量比，计算出它的实验式（最简式）；再通过相对分子质量的测定和计算来确定它的分子式。

例如，实验测得某碳氢化合物 A 中，含碳 80%、含氢 20%，求该化合物的实验式；又测得该化合物的相对分子质量是 30，求该化合物的分子式。

解：(1) 求实验式（N-表示原子数目）

$$N(\text{C}):N(\text{H}) = \frac{80\%}{12} : \frac{20\%}{1} = 1:3$$

该化合物的实验式是 CH_3 。

(2) 求分子式：设该化合物分子中有 n 个 CH_3 ，则：

$$n = \frac{\text{Mr}(\text{A})}{\text{Mr}(\text{CH}_3)} = \frac{30}{15} = 2 \quad (\text{Mr 代表分子、原子或原子团的相对质量})$$

该化合物的分子式是 C_2H_6 。

答：该碳氢化合物的实验式是 CH_3 ，分子式是 C_2H_6 。

由于有机化合物中普遍存在着同分异构现象，1 个分子式可能代表 2 种或更多种不同结构的物质；因此只有确定了结构式，才能确定某有机化合物。许多时候人们常利用物质的特殊性（官能团特性），通过定性、定量分析实验来确定有机物的结构式。随着新技术的发展，红外光谱、磁共振谱、质谱、X 射线衍射法、紫外光谱等近代物理方法已成为测定和研究分子结构的重要手段。



目标检测

一、单项选择题

- 下列性质不属于有机化合物特性的是()
 - 易燃
 - 反应较缓慢
 - 熔点低
 - 溶于水
- 有相同分子式、不同结构式的化合物互称()
 - 同素异形体
 - 同分异构体
 - 同位素
 - 同系物
- 下列不属于有机化合物的是()
 - 甲烷
 - 乙烯
 - 一氧化碳
 - 乙醇
- 有机化合物中原子间大多数以()结合
 - 离子键
 - 共价键
 - 氢键
 - 配位键
- 据碳原子结构特点,在有机化合物中,碳原子的价键数是()
 - 四个以上
 - 四个
 - 四个或两个
 - 任意个
- 有机化合物中的碳碳共价键没有()
 - 碳碳单键
 - 碳碳双键
 - 碳碳三键
 - 碳碳四键
- 下列说法正确的是()
 - 含碳的化合物一定是有机化合物
 - 有机化合物中一定含有碳元素
 - 在有机化合物中,碳的价键可以是二价,也可以是四价
 - H_2CO_3 可以归类为有机物



8. 下列物质不能燃烧的是()
- A. 甲烷 B. 汽油
C. 二氧化碳 D. 乙醇
9. 有机化学反应式只能用箭头而不能等号来连接的原因是()
- A. 有机物不同于无机物
B. 大多数有机化学反应复杂,副反应、副产物比较多
C. 大多数有机物熔点低、易燃烧
D. 大多数有机化学反应速度比较慢
10. 下列结构式书写错误的是()
- A. CH_3CH_3 B. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$
C. $\text{HC}=\text{CH}$ D. $\text{O}=\text{C}=\text{O}$
- _____、_____、_____、_____、
_____、_____。
2. 有机化合物中碳元素总是显_____价,碳碳之间不仅可以单键相结合,而且还可形成_____或_____键。
3. 有机化合物的主要组成元素有_____、_____、_____、_____、_____等元素。
4. 有机化合物有两种分类方法,即根据_____分类和根据_____分类。
5. 造成有机化合物种类繁多的主要因素有_____、_____。
6. 有机化合物中_____相同,而_____不同的现象,称为同分异构现象。
7. 分子结构式是指_____。
8. 官能团指的是_____。

二、填空题

1. 与无机化合物相比,有机化合物的特性为_____、

(赵桂欣)