

第1章 绪论

学习目标

有机化学是化学学科的一个重要分支,是研究有机化合物的组成、结构、性质、制法、来源、相互转化关系及其应用的一门科学。本章主要介绍有机化合物的一般常识,如有机化合物的结构与特性、有机化合物的来源及分类、有机化学工业的发展现状及其远景展望等。

通过本章的学习,应该达到以下学习目标:

1. 了解有机化合物的结构,熟悉有机化合物的一般特性;
2. 熟悉有机化合物的分类,掌握有机化合物的构造简式的书写方法;
3. 了解有机化合物的天然来源和工业制法;
4. 了解有机化学工业的发展现状和前景;
5. 掌握有机化学的学习方法。

1.1 有机化学和有机化合物

1.1.1 有机化学

有机化学是化学的重要分支,它是研究有机化合物的化学。有机化学的主要研究内容是有机物的组成、结构、性质、制法、变化规律、相互之间的转化关系及其应用。

有机化学和无机化学是化学的两个重要组成部分。随着化学科学的飞速发展,有机化学和无机化学的相互渗透,出现了许多新的交叉学科,如有机金属化学等。本书主要介绍基础有机化学。

1.1.2 有机化合物

化学上通常将化合物划分为无机化合物和有机化合物两大类。例如,水(H_2O)、氯化钠(NaCl)、硫酸(H_2SO_4)、硫酸钠(Na_2SO_4)等是无机化合物;而甲烷(CH_4)、乙烯(C_2H_4)、醋酸(CH_3COOH)、葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)等是有机化合物。

迄今为止,所有有机化合物均含有碳元素,绝大多数含有氢元素,有的还含有氧、氮、硫、卤素等元素。所以,从化学组成上看,有机化合物就是碳氢化合物及其衍生物。但是并不是所有的含碳化合物都是有机化合物,如二氧化碳、氢氰酸、碳酸及其盐等是无机化合物。

有机化合物简称有机物。它与人类的日常生活密切相关,如人们食用的粮食、油脂、蔗糖等都是有机物,日常用品如塑料、染料、医药、化纤及棉麻织物等也是有机物。

1.2 有机化合物中的化学键和结构

分子中相邻的两个或多个原子之间强烈的相互作用,称为化学键。化学键分为离子键、共价键和金属键。共价键是指原子之间通过共用电子而产生的化学结合作用。有机化合物分子中的化学键主要是共价键。

1.2.1 共价键的属性和断裂方式

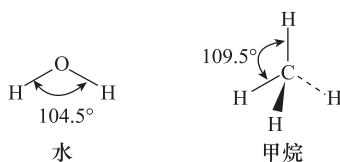
1. 共价键的属性

(1)键长 形成共价键的两个原子的原子核之间的距离称为键长。同一种键,在不同的化合物中键长差别不大;但不同的键,即使在同一个化合物中,键长差别也很大。一般来说,键长越长,表示两个原子结合的程度越低,则这个键的稳定性越差。有机化合物中常见的共价键的键长见表 1-1。

表 1-1 常见的共价键的键长

共价键	键长/nm	共价键	键长/nm
C—C	0.154	C≡N	0.116
C=C	0.134	C—O	0.143
C≡C	0.120	C=O	0.122
C—H	0.109	C—Cl	0.177
C—N	0.147	C—Br	0.191
O—H	0.0970	C—I	0.212

(2)键角 两价以上的原子在与其他原子形成共价键时,键与键之间的夹角称为键角。例如,水分子中两个氢氧键之间的夹角为 104.5° ;甲烷分子中每两个碳氢键之间的夹角为 109.5° 。分子的空间构型与键角有关。

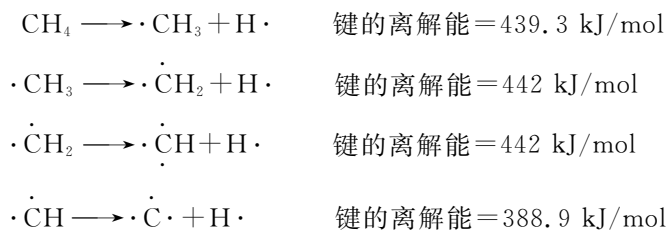


键长和键角都可以用近代物理方法如 X 光衍射法、电子衍射法等测量。参照键长和键角可以确定分子的几何性状和大小。

(3)键能 化学键断裂时所吸收的能量或化学键形成时所放出的能量称为键能。键能的单位为 kJ/mol 。

键能与键的离解能不同。键的离解能是指分子中某一给定的共价键断裂时所吸收的能

量。对于双原子分子,键的离解能等于键能。对于多原子分子,键的离解能不等于键能。例如,甲烷分子中的四个 C—H 键的离解能分别为:



而甲烷分子中 C—H 键的键能则是 $\frac{(439.3 + 442 + 442 + 388.9)}{4} = 415.5 \text{ (kJ/mol)}$ 。

键能表示两个成键原子结合的程度,键能越大,表示两个成键原子结合越牢固,这个键就越稳定。

有机化合物中常见的共价键的键能见表 1-2。

表 1-2 常见的共价键的键能

共价键	键能/(kJ/mol)	共价键	键能/(kJ/mol)
C—C	347	C≡N	305
C=C	611	C—O	360
C≡C	837	C=O*	649
C—H	414	C—Cl	339
C—N	305	C—Br	285
O—H	464	C—I	213

* 代表甲醛分子中羰基;酮分子中羰基的键能为 748 kJ/mol。

(4)键的极性 元素原子吸引电子的能力,称为元素的电负性。原子吸引电子的能力越大,元素的电负性越大。有机化合物中常见元素的电负性见表 1-3。

表 1-3 常见元素的电负性

元素	C	H	O	N	Cl	Br	S
电负性	2.55	2.20	3.44	3.04	3.16	2.96	2.58

当形成共价键的两个原子不同时,两个原子对成键电子的吸引能力不同,使键的一端带部分负电荷(用 δ^- 表示),另一端带部分正电荷(用 δ^+ 表示),这样的共价键称为极性共价键,简称极性键。由同种原子形成的共价键称为非极性共价键,简称非极性键。例如,氯化氢中的 H—Cl 键是极性键,表示为: $\overset{\delta^+}{\text{H}}-\overset{\delta^-}{\text{Cl}}$

键的极性用偶极矩(μ)表示,单位为德拜(D)。偶极矩越大,键的极性就越大。

分子的极性由分子的偶极矩决定。分子的偶极矩是分子中各键偶极矩的向量和。对于双原子分子,分子的偶极矩等于键的偶极矩。对于多原子分子,分子的偶极矩等于分子中所

有键的偶极矩的向量和。分子的偶极矩越大,分子的极性就越大。

值得注意的是,由非极性键形成的分子是非极性分子,由极性键形成的分子不一定是极性分子。例如,甲烷、四氯化碳、二氧化碳、二硫化碳分子中均是极性键,但这些分子的偶极矩均为零,是非极性分子。

有机物中常见的共价键的偶极矩见表 1-4。

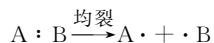
表 1-4 常见的共价键的偶极矩

共价键	μ / D	共价键	μ / D
C—H	0.40	C—O	0.74
C—N	0.22	C=O	2.30
N—H	1.31	C—Cl	1.46
O—H	1.51	C—Br	1.38
C≡N	3.50	C—I	1.19

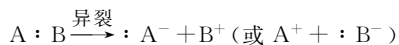
2. 共价键的断裂方式

化学反应的实质是旧键的断裂和新键的形成。在有机化学反应中,共价键的断裂方式有两种:

一种方式是共价键断裂时,两个成键原子之间的共用电子对均匀分裂,每个原子各占一个电子,这种方式称为共价键的均裂。共价键均裂产生的具有未成对电子的原子或基团,称为自由基,自由基非常活泼,一旦生成立刻引发一系列的反应。按照均裂进行的反应称为自由基反应。



另一种方式是共价键断裂时,两个成键原子之间的共用电子对完全转移到其中一个原子上,这种方式称为共价键的异裂。共价键异裂产生正、负离子,按照共价键异裂进行的反应称为离子反应。



值得注意的是,有机化学中的离子反应和无机化学中的离子反应不同。在有机化学反应中,正、负离子存在时间极短,甚至用一般的化学方法无法俘获到。无机化学反应中的正、负离子可以长时间存在,用一般的化学方法就可检测到它们的存在。

1.2.2 有机化合物的结构和特性

有机化合物的性质与结构密切相关,结构方面的变化会引起有机化合物性质的改变。随着化学科学的发展,有机化合物结构的研究已经发展为一门独立的学科。

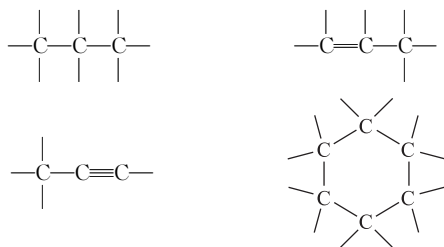
1. 有机化合物的结构

(1)碳原子是四价的 碳原子是有机化合物中共同的元素,它位于元素周期表中的第二

周期第Ⅳ族,最外层有四个价电子,成键时,不易失去电子,也不易得到电子,容易与其他原子以共用电子对的形式形成四个共价键,因此,碳原子是四价的。

(2)碳原子与其他原子的共价键结合形式 碳原子与其他原子形成的共价键有三种形式:共价单键、共价双键和共价叁键,如碳氢单键(C—H)、碳氧单键(C—O)、碳卤单键(C—X)、碳氧双键(C=O)、碳氮双键(C=N),碳氮叁键(C≡N)等。

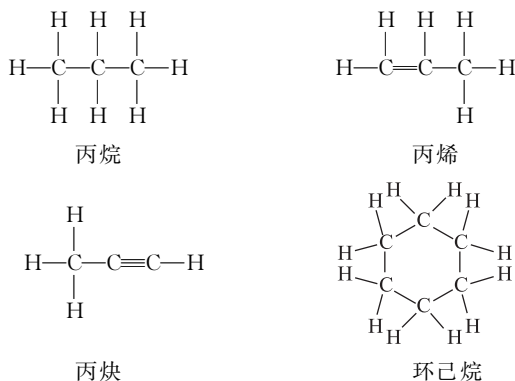
在有机化合物中,见到的最多的是碳原子之间结合成键,可以形成碳碳单键(C—C)、碳碳双键(C=C)和碳碳叁键(C≡C),也可以结合成碳链和碳环。例如:



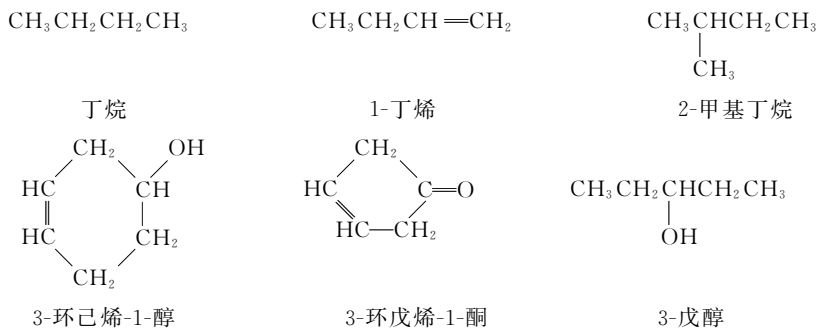
(3)有机化合物的构造式 分子是由原子组成的,而分子中原子的排列按照一定的顺序和方式进行。分子中原子间的排列顺序和连接方式称为分子的构造,用来表示分子构造的式子称为分子的构造式。

有机化合物的构造式可以用短线式、构造简式和键线式来表示。

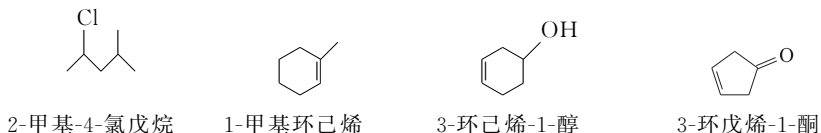
短线式是将每一个共价键都用短线表示出来。例如:



构造简式是为了书写方便,在不引起错觉的前提下,将单键省略得到的构造缩简式。但是,环上的单键和与环相连的键不能省略,链上的双键和叁键一般不能省略。例如:



键线式是碳原子和氢原子都省略不写,碳氢单键也省略不写,用短线代表碳碳键,每一个连接点和端点都表示碳原子,除碳原子和氢原子外,其他原子(称为杂原子)均需表示出来。例如:

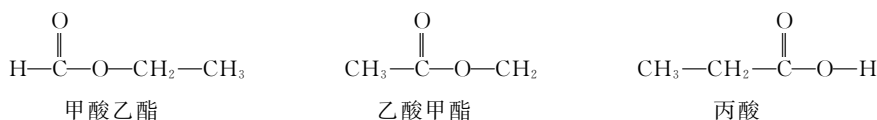


(4)同分异构现象 在有机化合物中,由相同的原子组成的分子,原子的排列顺序和方式可能不同,从而产生不同的构造式,即得到不同的化合物。例如:

分子组成为 C_4H_{10} 的物质有两种构造式:



分子组成为 $C_3H_6O_2$ 的物质有三种构造式:



上述化合物分子式相同,构造式不同,因而性质不同,它们是不同的化合物。这种分子式相同而构造式不同的化合物称为同分异构体,这种现象称为同分异构现象。同分异构现象在有机化合物中普遍存在,这是导致有机化合物数目繁多的主要原因。

2. 有机化合物的特性

与无机化合物相比,有机化合物有其明显的不同于无机化合物的一般特性。

(1)容易燃烧 除少数有机化合物不能燃烧外,一般有机化合物容易燃烧。人类常用的燃料如天然气、汽油、酒精、木材等均为有机化合物。而无机物一般不燃烧。所以,可以通过点燃的方法初步鉴别有机化合物和无机化合物。

(2)熔点较低 在常温下,大多数典型的有机化合物为气体、液体和低熔点的固体。有机化合物的熔点一般不超过 $400^\circ C$ 。而典型的无机化合物的熔点一般比较高,如氯化钠的熔点为 $801^\circ C$ 。这是因为有机化合物分子之间的结合力是比较弱的范德华引力,需要较少的能量就可以破坏分子之间较弱的作用力,因而熔点较低。而无机化合物分子之间的结合力是离子键,离子之间存在的这种强烈的相互作用,使得典型的无极化合物熔点很高。

(3)难溶于水 水是强极性溶剂,易溶解强极性物质,如离子型的无机化合物。而一般的有机化合物是极性较弱或是非极性的物质,因而有机化合物一般难溶于水,但易溶于弱极性的有机溶剂,如乙醚、汽油、苯、四氯化碳等。依据“相似相容原理(即结构和极性相近的物质才能相互溶解)”,可以利用合适的溶剂将有机化合物和无机化合物的混合物初步分离。

(4)反应速率慢 有机化合物之间的反应多数为分子反应,有机化合物分子首先要吸收能量,破坏原来的共价键,这需要一定的时间,因而反应速率比较慢。为了加快有机反应速

率,常需要提高反应温度、压力,并使用适当的催化剂。而无机化合物之间的反应一般是离子反应,因而反应速率比较快。

(5)副反应多 有机化合物的结构比较复杂,发生反应时分子中可以断裂的共价键较多。因此在同样的反应条件下,可以得到多种不同的产物。其中,把生成较多的产物称为主产物,该反应称为主反应;把生成较少的产物称为副产物,该反应称为副反应。转化为所有产物的反应物占总反应物的百分比称为转化率,其中一种产物占有所有产物的百分比称为该产物在这一反应中的选择性。为了提高有机反应的转化率或某一产物的选择性,应该选择适当的试剂、催化剂及温度、压力等其他反应条件。

因为有机反应常伴随副反应,因此一般情况下,书写有机反应式时,反应物和生成物之间写箭头(\rightarrow)而不写等号(\equiv),反应条件写在箭头的上下方;反应产物只写主产物,不写副产物。

以上是有机化合物的一般特性,但有些有机化合物不具有上述性质。例如,四氯化碳是常用的灭火剂;特氟龙是超级耐高温的润滑剂;醋酸和酒精可以与水互溶;TNT可在瞬间发生爆炸反应等。

1.3 有机化合物的分类

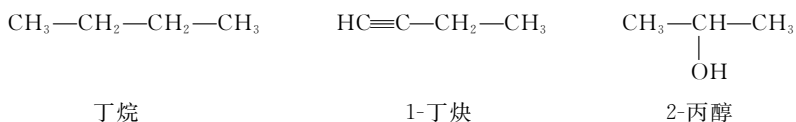
有机化合物数目庞大,种类繁多,为了便于学习和研究,需要对有机物进行合理的分类。一般有机化合物的分类有两种:一种是按照构成分子的碳架分类;另一种是按照分子中所含官能团分类。

1.3.1 按碳架分类

根据构成有机化合物分子的碳架不同,可以将有机化合物分为三类。

1. 开链化合物

有机化合物分子中碳架的特征是碳原子之间相互连接成首尾不相连的链状。例如:



由于这类化合物最初从脂肪中分离得到,因而,又称脂肪族化合物。

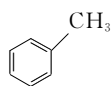
2. 碳环化合物

有机化合物分子中的碳架特征是碳原子之间相互连接成环状。根据化合物性质不同,将碳环化合物又分为脂肪族化合物和芳香族化合物两种。

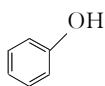
(1)脂环族化合物 这类有机化合物的碳架为环状,但性质与脂肪族化合物相似。例如:



(2)芳香族化合物 这类有机化合物的碳架中均含有苯环,性质与脂肪族化合物不同,最初是从香树脂中发现的,具有一定的芳香气味,因而得名芳香族化合物,并沿用至今。例如:



甲苯



苯酚



萘

3. 杂环化合物

这类有机化合物的结构特征是碳原子与氮、氧、硫等杂原子共同构成环状。例如:



吡啶



呋喃



噻吩

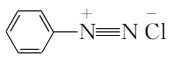
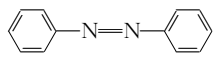
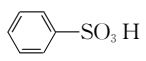
1.3.2 按官能团分类

官能团是指有机化合物分子中比较活泼、容易发生化学反应的原子或基团。有机化合物的性质主要由官能团决定。一般地,具有相同官能团的化合物,性质相似、变化规律也相似,因此归为一类。有机化合物中常见的官能团、名称及其结构见表 1-5。

表 1-5 常见有机化合物的官能团

化合物类别	官能团结构	官能团名称	化合物举例
烯烃		碳碳双键	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 乙烯
炔烃	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	碳碳叁键	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ 丙炔
卤代烃	$-\text{X}$	卤原子	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 溴乙烷
醇	$-\text{OH}$	醇羟基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 乙醇
酚	$-\text{OH}$	酚羟基	苯酚
醚	$-\text{O}-$	醚键	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 乙醚
醛		醛基	CH_3CHO 乙醛
酮		酮基	CH_3COCH_3 丙酮
羧酸		羧基	CH_3COOH 乙酸
硝基化合物	$-\text{NO}_2$	硝基	硝基苯
胺	$-\text{NH}_2$	氨基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ 乙胺

续表

化合物类别	官能团结构	官能团名称	化合物举例
腈	$-\text{CN}$	氰基	CH_3CN 乙腈
重氮化合物	$-\text{N}\equiv\text{N}^+$	重氮基	 氯化重氮苯
偶氮化合物	$-\text{N}=\text{N}-$	偶氮基	 偶氮苯
磺酸	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺酸基	 苯磺酸

1.4 有机化合物的天然来源和有机化学工业

1.4.1 有机化合物的天然来源

甲烷、乙烯、苯、甲苯等有机化合物是有机化学工业的基础原料,这些有机化合物的主要天然来源是天然气、石油、煤和农副产品。

1. 天然气

天然气是蕴藏在地层内的可燃性气体。天然气主要作为燃料,也是重要的化工原料。

天然气可分为湿气和干气两类。其中,湿气的主要成分是甲烷、乙烷、丙烷和丁烷等相对分子质量较低的烷烃,主要用于工业生产乙烯、丙烯和丁烯等;干气的主要成分是甲烷,主要用来生成甲醇、乙炔和炭黑等。天然气中除含有上述低级的烷烃外,还含有少量的氮、氦、硫化氢、二氧化碳等气体。天然气的产地不同,组成也不一样。

我国天然气储量丰富,具有巨大的开发潜力和利用价值。

2. 石油

石油是蕴藏在地层内的可燃性黏稠状液体。一般为黑色或深褐色,也称为原油。石油的主要成分是碳氢化合物(即烃类),占石油组成的95%~99%,主要是烷烃、环烷烃和芳香烃,一般原油中不含有烯烃和炔烃。此外,石油中还含有少量的含硫、含氧和含氮的有机化合物。

将原油按照一定温度进行分馏,可以得到不同馏分的石油产品,如石油气、汽油、煤油、柴油、石蜡和沥青等。这些馏分经进一步加工可以得到乙烯、丙烯、苯、甲苯等基本有机化工原料。

石油主要被用做燃料,目前,全世界开采出来的石油约有88%用做燃料。

石油是一个国家的经济命脉,必须大力发展石油工业。但是,石油是不可再生资源,因此,必须节约能源,合理开采石油。

3. 煤

煤是蕴藏在地层内的可燃性固体。碳是煤的重要组成部分,无烟煤中碳的质量分数高达90%~98%。煤是重要的能源,也是冶金、化学工业的重要原料。

将煤在炼焦炉内隔绝空气加热到 $950\sim 1050^{\circ}\text{C}$ ，煤分解为气体、液体和固体。这一过程称为煤的干馏。

煤干馏得到的气体称为焦炉煤气，主要成分为甲烷和氢气，以及少量的乙烯、一氧化碳和二氧化碳等。

煤干馏得到的黑色黏稠状液体称为煤焦油，主要成分是由苯、甲苯、二甲苯、萘和蒽等组成的粗苯。此外，煤焦油中还含有酚类和杂环化合物，以及沥青等。粗苯是芳烃的主要来源。沥青主要用做铺路、防腐和防水材料。

煤干馏得到的固体是焦炭，用于冶金和铸造业，也作为生产电石的原料。

我国天然气、石油和煤储量丰富，但我国人口众多，人均占有量远低于世界人均占有量，人均资源严重不足。天然气、石油和煤是不可再生资源，因此，必须合理利用资源、节约能源、减少浪费。

4. 农副产品

农副产品是由农业生产所带来的副产品，包括农、林、牧、副、渔五业产品，分为粮食、经济作物、竹木材、工业用油及漆胶、禽畜产品、蚕茧蚕丝、干鲜果、干鲜菜及调味品、药材、土副产品、水产品等若干大类。这些农副产品大多是有机物的重要来源。我国是农业生产大国，具有丰富的农副产品，综合开发利用这些农副产品，可以获得更多、更好的有机化工原料和产品。

1.4.2 有机化学工业

有机化学的深入研究推动了有机化学工业的快速发展。从 19 世纪末 20 世纪初有机化学工业主要依赖于煤，到如今有机化学工业的原料来源已有多种渠道，如石油、天然气等。有机化工产品多种多样，涉及轻工、纺织、医药、农药、机械、电子等国计民生的各个部门。新兴合成技术的应用，加速了有机化学工业的发展，高质量优性能的合成材料不断涌现，给人们的衣、食、住、行带来了更大的方便和实惠，同时也提高了人们的生活质量。

有机合成材料得到了飞速的发展和广泛的应用。例如，合成生物材料中人工关节、人工瓣膜、人造皮肤、人造骨骼等已在医疗行业被广泛应用；有机合成药物已在医药中占领主导地位，等等，这些有机化学品对提高人类的生活质量、保障人类健康作出了巨大的贡献。

有机化学工业的飞速发展促进了有机化学的研究，同时也促进了各学科之间的交叉和渗透。生命科学是利用有机化学研究生命现象、生命本质和生命过程的现代自然科学之一。从 DNA 结构的确定到遗传密码的破译，从核酸的复制到遗传信息中心法则的发现，生命的神秘面纱逐渐被揭开。

食品的质量是全世界人类共同关注的问题。基因技术是有机化学与生物技术的结合，通过基因修正，我们可以得到更多、更优良的食品，以满足人类高质量生存的需求。

有机化学工业的发展需要丰富的能源作为支撑。我国能源资源石油、煤、天然气等储量丰富，为我国有机化学工业的飞速发展提供了强有力的保障。21 世纪，我国的有机化学工业将更加辉煌！

1.5 有机化学的学习方法和要求

有机化学与生活、生产密切相关,是一门系统性、实用性很强的自然科学,是化学化工类专业及相关专业的一门专业基础课。有机化学具有很强的规律性,在学习过程中应该注重基础知识、掌握规律。要学好有机化学,应该注意以下几点。

1. 明确学习目的,培养学习兴趣

有机化学是化学化工类专业基础课。通过有机化学的学习,不仅要为后续专业课的学习准备充足的有机化学的基础知识,更重要的是提高自己的综合知识和能力素质,用辩证思维的方法发现问题、分析问题和解决问题,提高自己的实践能力和创新意识,为今后能够胜任各行业的工作打下坚实的基础。

知识来源于生活服务于生活,有机化学是一门实用性很强的自然科学,它贯穿于我们衣、食、住、行等各方面。平时应注重收集有机化学在生活、生产等方面的应用,了解有机化学及有机化合物在医药、农药、能源、环保和生命科学等方面的最新进展,培养自己的学习兴趣,享受学习的乐趣。

2. 养成良好的学习习惯,提高学习效率

良好的习惯是做事成功的关键。学习是贯穿终生的脑力劳动,只有养成良好的学习习惯,才会自觉学习、享受学习。有机化学是一门规律性很强的学科,在学习过程中,应该自觉养成“预习—复习—总结—讨论”的优良习惯,利用合适的学习方法如对比分析法、小组讨论释疑法等,使知识系统化、条理化。化学是一门实验科学,有机化学更是如此,遇到问题应该多从实践找答案,积极动脑设计验证性实验、积极动手操作实验,培养自己探索知识的能力。学习是知识积累的过程,要循序渐进、持之以恒,通过良好的学习习惯和学习方法,一定能够高效完成有机化学的学习。

本章小结

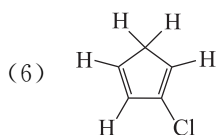
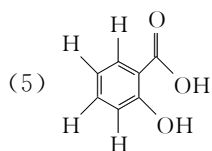
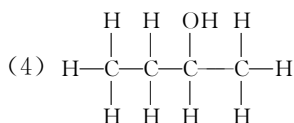
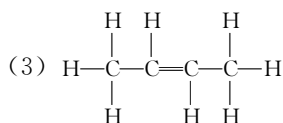
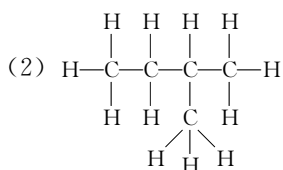
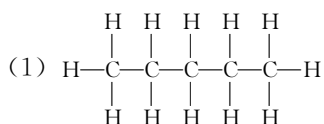
1. 有机化合物:碳氢化合物及其衍生物。
2. 有机化学:研究有机化合物的组成、结构、性质、来源、制法、用途及其相互转化关系。
3. 有机化合物的结构:
 - (1)碳原子是四价的;
 - (2)分子中的原子以共价键结合的;
 - (3)共价键的断裂方式:①均裂——自由基反应;②异裂——离子反应。
4. 有机化合物的特性:
 - (1)容易燃烧;
 - (2)熔点较低;
 - (2)难溶于水;
 - (4)反应较慢;
 - (5)产物复杂。
5. 有机化合物的分类:(1)按碳架分类;(2)按官能团分类。

本章习题

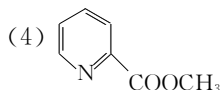
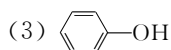
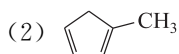
1. 回答下列问题。

- (1) 与典型的无机化合物相比较,典型的有机化合物有哪些特性?
- (2) 共价键的断裂方式有哪些? 有机化合物的反应类型有哪些?
- (3) 什么是同分异构现象? 请举例说明。
- (4) 什么是官能团? 有机化合物中常见的官能团有哪些?

2. 用构造简式表示下列化合物。



3. 将下列化合物按照碳架分类。



4. 将下列化合物按照官能团分类,并指出官能团的名称。

