一、八电子规则

用"·"表示一个电子

原子之间失去、得到或共享电子以达到八电子结构

1. 把电负性较小的原子视为中心原子（或原子数较少的）

需要更多电子以达到8电子 → 成多键

以共价键为前提，有机中不讨论离子键

H原子由于只有一个电子且2电子即稳定，故一定在外围

2. 计算总的价电子数，在画结构式时加以检验。

3. 画出成键情况

4. 减去成键电子，补全剩余电子

C_2H_4

$4\times2+4\times1=12e^-$

$12-5\times2=2e^-$

特例 BF_3、$AlCl_3$

缺电子分子，易与有电子分子反应，可作为某些反应的催化剂

卤素通常与其他原子只形成单键

在判断时可引入形式电荷以帮助判断

形式电荷计算方式：

$N=$ 价电子个数 − 孤对电子数 − 成键电子数

推导结构

若出现多种结构，则形式电荷小者更稳定，更稳定者更重要

$O_a=6-(4+2)=0$

$O_b=6-(2+3)=1$

$O_c=6-(6+1)=-1$

O_3 真实结构为 1.5 键

第五版前言

进入21世纪以来，全球化学发现呈大幅增长趋势，化学学科也得到持续飞速发展，有机化合物的种类更以惊人的速度增长。为适应当前学科发展和我国高等教育改革与人才培养的需要，受汪小兰教授的委托，对《有机化学》（第四版）进行修订。

本次修订，在保持原书特色与风格的基础上，结合现代教学的发展与特点，进行了适当的修改、删减和调整：

1. 对一些在有机合成中有重要应用的有机反应，在原反应通式的基础上，增加了反应实例，如Diels－Alder反应、羰基化合物及羧酸衍生物与格氏试剂等的反应。

2. 根据原书的特色，鉴于一些有机化合物在生命科学和生活中的重要性，通过文献调研，对合成橡胶、有机磷农药、染料和糖精等内容进行了更新，增加了对水果催熟剂——乙烯利，抗氧化剂——BHT及酚类抗氧化剂的介绍。

3. 增加了有机化学方面具有重要意义的新进展的介绍，如石墨烯、青蒿素和不对称合成。

4. 为方便学生检验自己对有机化学知识的理解与掌握，适当增加了习题的答案与提示。

本次修订得到了汪小兰教授的精心指导；华南师范大学有机化学研究所全体同事对本次修订提出了许多宝贵的意见与建议；修订稿经北京师范大学尹冬冬教授审阅，并提出修改意见，在此一并表示衷心的感谢。

鉴于本人水平所限，书中错误和不妥之处，敬请读者批评指正。

扩展后理论

蒋腊生

2016年9月

二、共振理论 → 无法用单一结构式描述化合物真实结构

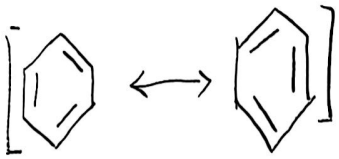
臭氧结构（共振式）

共振杂化结构

描述电子离域和参与此离域的电子情况

大π键 π_3^4

扫描全能王 创建



共振杂化结构

共振论认为：不能用经典结构式圆满表示的分子，其真实结构是由多种可能的经典结构式叠加（共振杂化）而成的

共振杂化体是单一物，不是混合物，也不是几种结构的互变平衡

共振式中，只有电子排布不同，原子排列顺序完全相同

$CH_2=CH-OH \longleftrightarrow CH_3-CH=O$ ✗

共振式中，配对的电子数目和未配对电子数目保持不变

共振杂化或体比共振式中任何一个经典结构式都稳定，共振杂化体的不稳定性大小与共振式结构有关

判断共振杂化体的相对稳定

1. 在共振式中，若经典结构式的不稳定性相同，则形成的共振杂化体往往特别稳定
2. 共振式中，经典结构越稳定，对共振杂化体的贡献越大（稳定性不同时）
3. 经典结构与共振杂化体结构越接近，参与形成的共振杂化体越不稳定

判断共振式中经典结构式相对稳定

1. 满足八隅体的经典结构式稳定
2. 没有正负电荷分离的经典结构式稳定
3. 共振式中经典结构式越多，参与形成的共振杂化体越稳定
4. 在满足八隅体电子结构但有电荷分离的共振式中，电负性大的原子带负电荷，电负性小的原子带正电荷的经典结构式较稳定

二. 价键理论 I

分子通过形成共价键，使体系的能量达到最低

共价键数越多，两原子间的吸引力越强，键长越短，键能越高

键能越大，键越牢固

共价化合物熔沸点一般较低（分子晶体），网状结构熔沸点较高

取决于分子间作用力和氢键

化学反应的实质是反应物中化学键的断开和生成物中化学键的形成

化学反应的反应热等于反应物断开的化学键键能总和减去生成物中形成化学键的键能总和

键的极性——由于成键原子电负性不同而引起

极性大小取决于

共价键的可极化性——外电场引起

在外电场作用下，共价键的极性发生变化的相对程度

键的可极化性用极化度衡量，表示成键电子被成键原子核约束的相对程度，与成键原子的体积、电负性、键的种类以及外电场强度有关

成键原子半径↑可极化性↑

扫描全能王 创建

极化性↑ 键能↓ 可极化性↑ 键能↓

C-F C-Cl C-Br C-I → 极性↓ 可极化性↑

分子的极性大小通常用分子的偶极矩 μ(矢量)表示

$\mu = q \times d$ q:正(负)电荷中心的电荷值 d:正、负电荷中心间的距离

三. VSEPR理论

推测分子空间结构使用 → 判断反应中选择键顺序

NH_3 N 有1对孤对电子 孤对电子排斥力较大

$COCl_2$ 光气 平面三角形

CH_3CH_2OH 乙醇 → O中心V形(四面体结构,2对孤对电子)

分子的空间构型,决定分子间作用力

四. 价键理论

第四版前言

随着化学与相关学科的发展及深化教学改革,培养高素质人才的需要,对本书第三版再次进行修订。

此次修订在保留本书原有特色及不增加过多篇幅的原则上,进行了修改、删减、增加及调整,并增加了部分习题的参考答案或提示。

鉴于光谱法的应用已非常广泛,故将"光谱法在有机化学中的应用"一章提前至第七章,并对内容进行了调整。在该章中,对红外光谱、紫外光谱及^1H核磁共振谱进行了一般讨论。对羟基、羰基、羧基、氨基等官能团的红外光谱分别在有关章节再作具体讨论以加深印象;并在这些章中附有习题以巩固所学知识。

随着有机化学学科的发展及生物学科的实际需要,删去了一些应用已逐渐减少的反应,增加了一些立体化学的内容。

为适应双语教学的需要,将有机化学中最基本的名词、术语以及与生物密切相关的化合物等的英文名称,均附在正文中。并增加了以小字编排的几类主要化合物的最基本的英文命名原则。

为拓宽知识面,增加了一些近年来有机化学与相关学科间的联系及有机化学在生产与生活中应用方面的内容,这些内容大都可以自学。

由于有机化学的习题常常不只有一种解法,故书后所附习题答案仅为参考答案。此次修订对习题作了少量的增删。如果希望做更多的习题,可以参阅由高等教育出版社出版,王长凤、曹玉蓉编写的《有机化学例题与习题》第二版。

北京师范大学尹冬冬教授、首都师范大学吴毅为教授、天津师范大学冯金城教授、南开大学曹玉蓉教授等,对本书的修订提出过许多宝贵的意见与建议;修订稿经南开大学唐士雄及曹玉蓉二位教授审阅,并提出修改意见,在此一并表示衷心的感谢。

书中错误或不妥之处,恳请读者批评指正。

2004年岁末

具有一定形状和取向的原子轨道必须沿一定方向重叠,饱和性

共价键的形成是两个成键原子的原子轨道相互重叠的结果,且遵循最大重叠原理

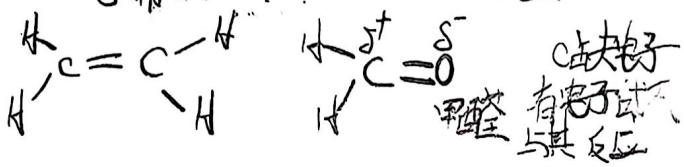
只有自旋方向相反的电子可以成键

每个原子所形成的VB数目取决于该原子的单电子数目,有几个单电子就可与几个自旋方向相反的电子成键,饱和性

1. 杂化轨道理论 → 成更多键,使分子更稳定

在有机中主要为sp、sp^2、sp^3

乙烯 有电子缺乏试剂与其反应



甲醛 C缺电子 有电子试剂与其反应

扫描全能王 创建

π键不能单独存在，必须先有σ键
且π键不能一方单独方向转，σ可以 → σ比π更牢固

杂化轨道的形状不同轨道间为使斥力最小，而形成的空间结构决定了分子的空间结构

不同杂化态的C的电负性不同

	sp^3	sp^2	sp
s成分	1/4	1/3	1/2
电负性	最小	中间	最大

→ 离核更近，吸引更强

2. 分子轨道(MO)理论

分子中的电子在遍及整个分子的范围内运动

为有效组成分子轨道，原子轨道必须满足三个原则

①对称性匹配 ②能量近似 ③轨道最大重叠

HOMO能量最高已占轨道 LUMO能量最低已空轨道

3. 共轭效应 (电子离域)

在共轭体系中，由于相邻P轨道的重叠而发生电子间相互流动，使体系能量降低，键长平均化，分子趋于稳定的电子效应

→ 三个或以上互相平行的P轨道形成的大π键

电子离域：共轭体系中，成键电子运动范围扩大的现象，电子离域使共轭体系能量降低

$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ 非离域

$CH_3CH=CH-CH=CH_2$ 离域

226kJ/mol

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$

离域能 254-226=28 kJ/mol

4个带有p轨道的C被隔开

π-π共轭体系结构特征：一单双键交替

4. 共轭体系的表示及其特点 小电场干扰

$H_2C=CH-CH=CH_2 \leftarrow Y$ 丁三烯 → C=C

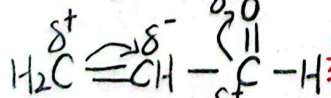
第一、三个C-C键为双键

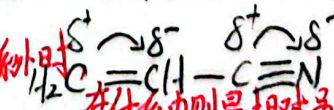
①用弯箭头表示由共轭效应引起的电子流动方向

②共轭不饱链可产生极性(正负电荷交替现象)

③共轭效应不随共轭链增大而减弱

三键也可形成π-π共轭体系，组成共轭体系的原子也不限于C原子，N、O均可





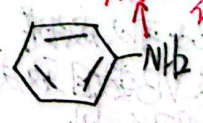
基团在体系外时 / 在体系内则是相对为一共轭整体

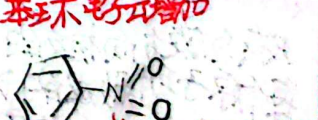
吸电子共轭效应 取代基降低了体系的电子云密度

$-NO_2$、$-COOH$、$-CHO$ 等

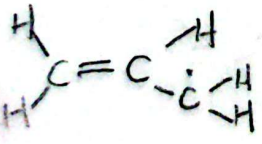
给电子共轭效应 取代基增加了体系的电子云密度

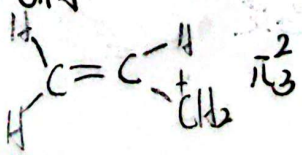
$-NH_2$、$-OH$ 等

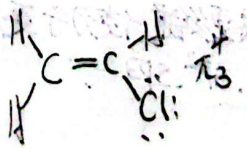




N的电负性大，吸电子不给电子



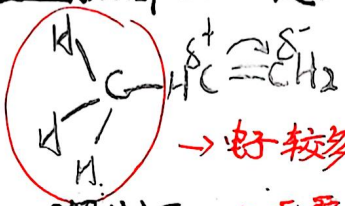




Cl给电子

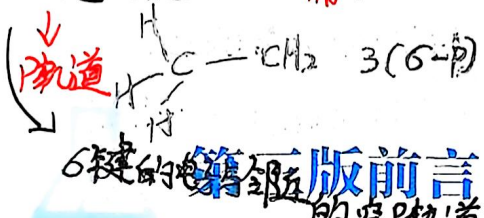
σ-π超共轭

定义：与相邻C-H σ键重叠/相互作用



→ 电子较多产生排斥

σ-π超共轭 → 无需3个及以上中心原子



3(6-P)　9(6-P)

→ 轨道

σ键的电子填入邻近的空p轨道或含单电子的p轨道发生相互作用

第二版前言

第一章：酰胺与石碱

一、阿伦尼乌斯酸碱理论

酰胺：在水中产生H^+（H_2O）　石碱：在水中产生OH^-

二、布朗斯特劳莱酸碱理论

酸：能给出质子　碱：能接受质子

本书第一版是为生物系非生化专业编写的少学时的有机化学教科书，但多年来，第一版及第一版除生物系外，还被许多院校的非生物专业采用，许多院校的老师曾对本书提出过不少很好的建议与意见。

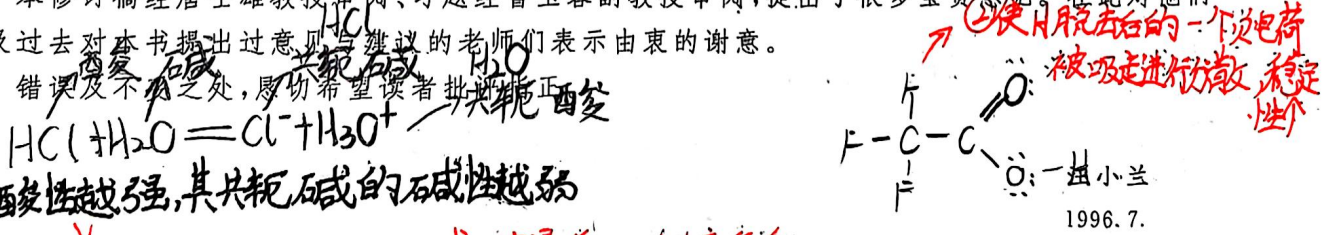
近年来有机化学的发展是惊人的，但作为非化学专业的基础课，只需要掌握有机化学的最基本知识点。此次修订，虽对第二版的内容未做过多的变动，但更新一些知识是必要的。为了基本保持原来的篇幅，根据学科的发展及当前教育教学改革的形势，删去了一些与无机化学重复的内容，或不属于有机化学的基本知识点的内容，或现今已显得有些过时的内容。而对某些理论问题、反应机理等有所修改或加深；用较少的篇幅增加了一些对拓宽知识面可能是有益的内容；对文字叙述进行了全面、仔细的修订；某些化合物的物理性质等，按 The Merck Index 10 th Ed 进行了校正。

由于从生化角度考虑，将第二版中的第十五章及第十六章合并为类脂化合物，基本内容未做变动。

每章之后附有相当数量的习题，难易程度不同，以便根据需要选择。在学习上潜力较大的学生，如希望做更多的习题，可以选用王长凤、曹玉蓉编写的《有机化学例题与习题》。

本修订稿经唐士雄教授审阅、习题经曹玉蓉副教授审阅，提出了很多宝贵意见。在此对他们以及过去对本书提出过意见与建议的老师们表示由衷的谢意。

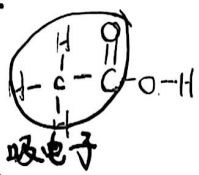
错误及不妥之处，恳切希望读者批评指正。

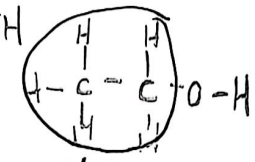


1996.7.

扫描全能王 创建

吸电子诱导

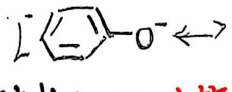
CH_3COOH 

CH_3CH_2OH 

给电子

$CH_3CH_2O^-$ 石碳性强于 OH^-

吸电子(弱)



共振式不对称,稳定性弱于乙酸负离子,负电荷离域,共振式

③原子半径↑ 酸性↑ 同一主族 $HI>HBr>HCl>HF$ 半径↑,对电子吸引能力↓ A^-不稳定性↑

2.石碳性强弱

给电子基团增强石碳性

吸性强不易给电子,石碳性↓

④共振结构↑,共轭石碳不稳定性↓ 酸性↑

①是否容易给电子

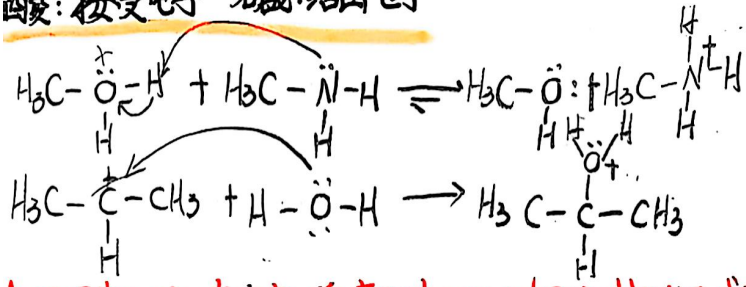
②共轭,酸的不稳定性/酸性强弱

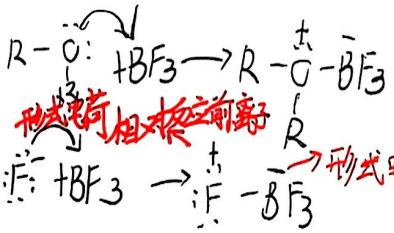
③基团↑水中形成的氢键↓共轭↑酸稳定性↓石碳性↓

给电子基团↑ 给电子效应↑ 石碳性↑ 仲乙胺(二)石碳性↑

三.路易斯酸碱石碳理论

酸:接受电子 石碳:给出电子





形式电荷 相对稳定前提

路易斯酸:有空轨道,表现为不足八电子的中性分子或阳离子

路易斯石碳:有电子,表现为有孤对电子的中性分子或阴离子

亲电:缺电子 阳离子或有空轨道

亲核试剂:富电子的试剂 → 阴离子或有孤对电子的中性分子

亲核位点:有电子的原子

(或形成出电子的多重键)

所有路易斯石碳都是亲核试剂

强调与 C^+ 的反应

强调与 H^+ 的反应

→ 电负性↑ 亲核性↓

亲核性的本质是给电子能力,与石碳性密切相关

不易给电子

同一周期的原子作为中心,石碳性↑ 亲核性↑

同体中元素的原子作为中心,石碳性↑ 亲核性↑

空间位阻↑ 亲核性↓ $CH_3O^- > CH_3CH_2O^- > (CH_3)_2CO^- > (CH_3)_3CO^-$ 体系大↑ 亲核性↓

亲核性与溶剂有关,在质子溶剂(如水或醇)亲核中心体积大↑亲核性↑ $RS^- > RO^-$ $HI>HBr>HCl>HF$

不能与阴离子形成氢键的溶剂中,亲核性顺序与石碳性一致 $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

亲电试剂:缺电子的试剂 → 阳离子或缺电子的中性分子(带 δ^+ 也可) $AlCl_3$

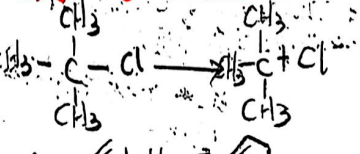
有空轨道

第三章 有机化学反应

键的断裂有均裂和异裂两种(均需一定外界条件)

1.均裂 → 自由基反应 $H_3C-H \rightarrow H_3C\cdot + H\cdot$

2.异裂 → 离子型反应(前提为极性共价键)

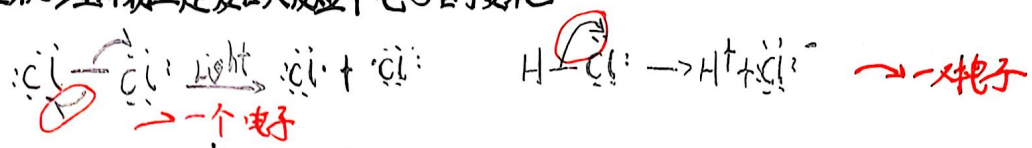


通过均裂生成自由基的反应叫作自由基反应

自由基稳定性

扫描全能王 创建

反应机理本质上是反应中电子的变化



第二章补：软石更酸碱石成理论

石更酸碱(机电子对给与)，反之称为软酸(石成)

石更酸中心原子体积小，正电荷数高，可极化性低

石更酸石更石成 / 软酸软石成结合较牢定 $Ag^+ + I^- \rightarrow AgI$

软酸 软石成

第三章：烷烃 1.概况 脂肪烃 烷烃 C_nH_{2n+2}

烃：碳氢化合物 烯烃 $>C=C<$

炔烃 $-C\equiv C-$

芳香烃

C原子个数 烷基 烷烃

1 Methyl Methane

2 Ethyl Ethane

3 Propyl propyane

4 Butyl Butane

5 Pentyl Pentane

6 Hexyl Hexane

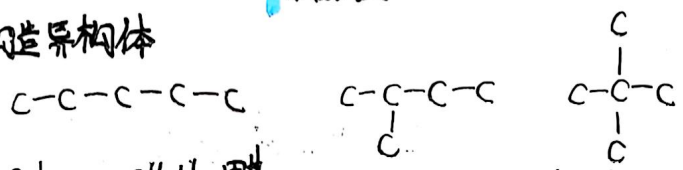
7 Heptyl Heptane

8 Octyl Octane

9 Nonyl Nonane

10 Decyl Decane

构造异构体



CH_3- methyl 甲基

CH_3CH_2- ethyl 乙基

$CH_3CH_2CH_2-$ (正)丙基 n-propyl

$CH_3CH_2CH_2CH_2-$ (正)丁基 n-butyl

$CH_3CH_2CH(CH_3)-$ sec-butyl 仲基

$CH_3CH(CH_3)CH_2-$ iso-butyl 异基

$(CH_3)_3C-$ tert-butyl 叔基

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2-$ (正)戊基 n-pentyl

$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2-$ iso-pentyl 异戊基

$(CH_3)_3CCH_2-$ neo-pentyl 新戊基

$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 2-methylbutyl

$CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)-$ 1-methylbutyl

$CH_3CH_2C(CH_3)_2-$ tert-pentyl 叔戊基

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ (正)己基 n-hexyl

掌握了烷及小同

近年来有机理论方面的发展极为迅速。有机理论已不再只是用来解释已知的实验事实，而是可以用来指导实践，探索新的合成途径，设计新的分子，因此有机理论在有机化学中应该占有相当的地位。再者，生物科的发展对有机化学也愈来愈深，仅仅掌握各类官能团的性质，是不能适应实际需要的，必须对反应机理、立体化学等方面的内容有较为深入的了解，才能更好地理解与研究生物体内的化学变化。因此，这次修改的一个方面是，增加或加深了与生化过程有关的某些反应机理的论述。但这本教材是为非生化专业编写的，而且由于学时所限，这部分内容不可能过多，过深。

分子轨道理论简介 已经重要，学习一些简单的概念看来是有必要的。因此增加了“分子轨道理论简介”一章。考虑到目前的实际需要及学时，该章的内容是基于在无机及分析化学中已学过一些有关价键理论的基础知识的基础上，仅对乙烯、1,3-丁二烯及苯的结构作一些定性的介绍。

应用近代物理方法研究有机分子的结构，已是有机化学中极为重要的一个方面。此次修订，增加了“光谱法在有机化学中的应用”一章，简单地介绍了紫外、红外及核磁共振谱。

为了使不同学校便于根据自己的具体情况灵活处理，所以将分子轨道理论及光谱法作为单独的两章，而没有分散在有关章节中。同时在第十一章的偶氮化合物及染料一节中仍保留了与光谱法一章有些重复的内容。

各类有机化合物的制备是有机化学中极为重要的一个方面，但鉴于某一类化合物的性质，往往就是另一类化合物的制备方法，又由于考虑到生物系的实际需要及篇幅，所以第一版以至此次修订，都没有将制备列入。但在习题中将尽可能地反映这方面的内容，并且也为此增加了一些有机合成中极为重要的反应。

书中所编内容，较目前教学学时为多，可根据情况自行取舍，或做学生自学内容。

为有助于加深理解并牢固掌握所学内容，多做习题是极为必要的。由于本书修订后习题增加量较多，故不再附于本书末。已由王长凤及曹玉蓉编写了与本书配合的《有机化学例题与习题》，另行出版。

书中所列出的物理常数，绝大部分摘自 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63rd Ed,

2.有机化合物命名法

1.选择最长且连续的C链为主C链

2.描述取代基位置 1,2,3,4,5 (阿拉伯数字)

3.取代基描述顺序 按取代基英文首字母

4.C链读取顺序按位次最小

与n个碳相连的为 nC，仅有一个 H 的为伯(一级)H

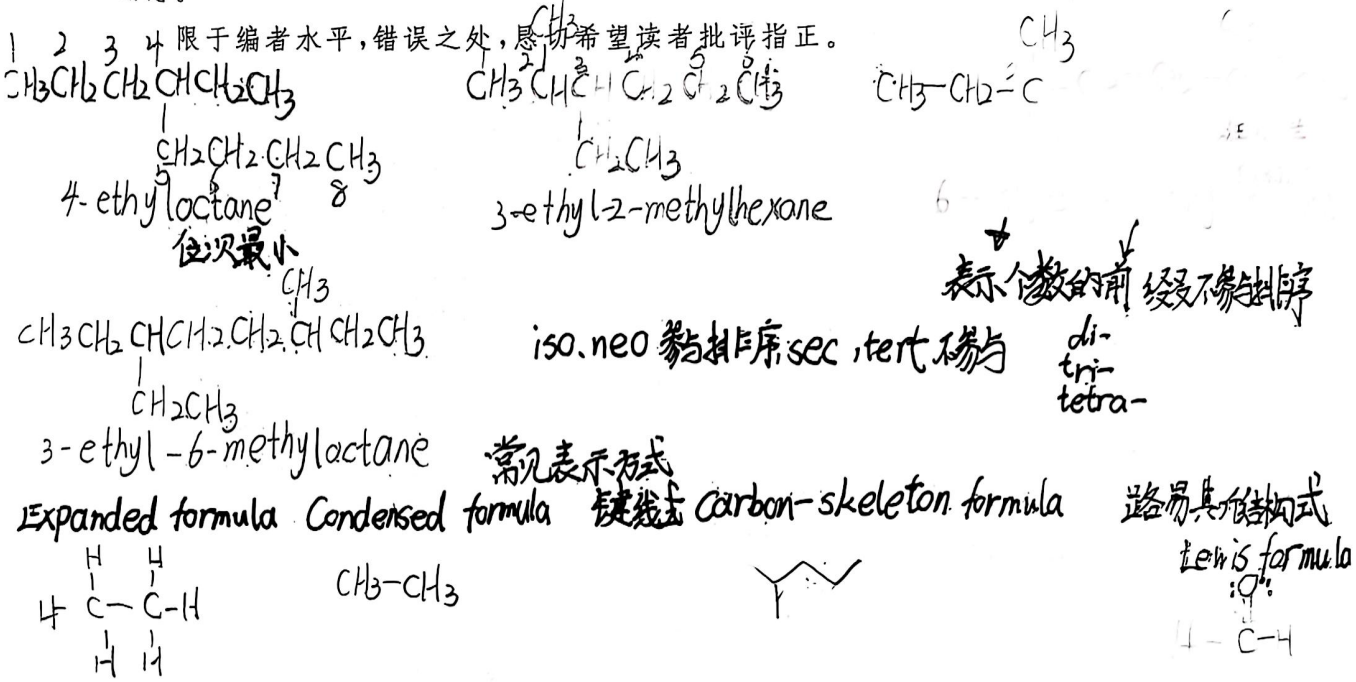
与其相连的为仲(二级)H

扫描全能王 创建

1982～1983,CRC Press,Inc. 其他一些摘自顾庆超等编．化学用表．江苏科学技术出版社 1979;Heilbron 等．Dictionary of Organic Compounds,4th Ed; The Merck Index,9th Ed 以及[英]斯塔克 J G,华莱士 H G 著．化学数据手册．杨厚昌译．石油工业出版社,1980 年版。

本书在编写过程中,得到我校王积涛、唐士雄、刘靖疆、王长凤、曹玉蓉等老师的指导与帮助,由北京大学等十六所院校组成的审稿小组对修改稿提出了许多宝贵意见,在此一并表示衷心的谢意。

限于编者水平,错误之处,恳切希望读者批评指正。



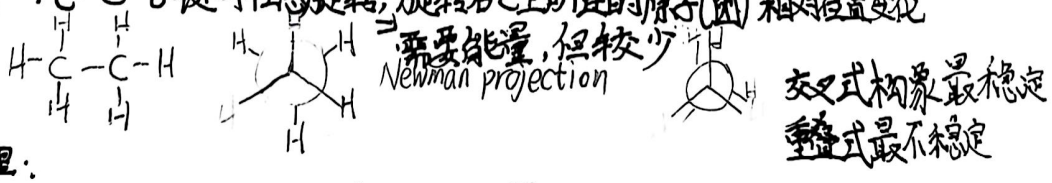
3. 性质

物理性质 沸点随分子量增大而升高

有支链的比无支链的沸点低,拉大了分子间距离

主链间距离↑

构象异构 C-C σ键可任意旋转,旋转后C上所连的原子(团)相对位置变化

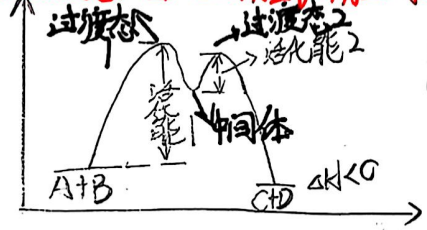


反应机理:

依据反应事实,对反应过程的详细描述和理论解释

活化能:发生反应所需要的最低能量(反应物能量与过渡态能量差)

过渡态:由反应物到产物之间的新键未完全形态,旧键未完全断裂的能量最高的共中间状态



活化能↓ 中间体稳定性↓ 反应越容易进行

(1)卤化(产生自由基)

$Cl:Cl \xrightarrow[\text{均裂}]{hr} Cl\cdot + Cl\cdot \quad \Delta H = +242.2\ kJ/mol$

$CH_4 \xrightarrow{hr} CH_3\cdot + H\cdot \quad \Delta H = +435\ kJ/mol$

链增长反应

$Cl\cdot + CH_4 \rightarrow CH_3\cdot + HCl \quad \Delta H = +7.5\ kJ/mol$ (决速步骤)

$CH_3\cdot + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl\cdot \quad \Delta H = -129\ kJ/mol$

扫描全能王 创建

叔氢>仲氢>伯氢，取代容易程度排序

原因：叔氢脱去后部分可形成6-p超共轭，叔C p轨道上单电子（也是齿大电子），其余部分齿电子基团使其更稳定，反应即中间体更稳定

△ 键张力为9.2kcal·mol⁻¹　键角小于109°28'

□ 键张力为为6.6kcal·mol⁻¹　↓恢复至109°28'

⬠ 键张力为6.5kcal·mol⁻¹

稳定性：环不己烷完>环戊烷完>环不丁烷完>环不丙烷完

环烷烃　通式 C_nH_{2n}

小环：环不丙烷，环丁烷

普通环：环不戊烷，环己烷，环庚烷

3、4、5、6元环

△ C-C σ键部分交叠，不是全部重叠

容易被缺电子试剂进攻

环丙烷完C-C不能自由绕σ键

重叠式构象趋向于形成交叉式构象，导致扭转张力↑，稳定性↓

顺反异构型个构象异构转化需要迷键分子中有不能旋转的因素（环，双键）

cis-顺式

trans-反式

1-ethyl-3-methylcyclohexane　1-chloro-2-methyl-4-propylcyclopentane

从某一个取代基开始按次序最小和首字母排序

环丙烷完

椅式（不稳定）　平面式

环戊烷完

第一版《序》

本书是根据1977年10月在武昌召开的全国高等学校理科化学类教材编写会议上制订的生物系各专业用的有机化学教材编写大纲编写的。

由于近年来有机化学及分子生物学的迅速发展，1965年编的《有机化学简明教程》已不能满足当前的需要，也不是在原基础上稍加修改就能适用的，因而，此次编写作了较大的变动。

火完烃反应多为取代，条件为高温/光照

本书力图从电子效应、空间效应、共轭效应等基本概念出发，由结构的角度阐述各类化合物的物理化学性质。对于一些有机反应历程，如卤代、硝化、磺化、亲电加成、亲核加成、亲电取代、亲核取代等都做了适当的讨论。对于一些有机反应与生物体间的关系，如维生素、激素、酶、核酸、糖、蛋白质、脂肪、萜类、甾族化合物、生物碱、抗生素、药物、农药等也作了适当的介绍。对于立体化学，如构象、构型、外消旋体、对映异构体、内消旋体、不对称合成、不对称诱导、Walden转化、Cram规则、Prelog规则等也作了适当的介绍。

考虑到教材除应适应教学计划的需要外，还应对学生有考价值，因此书中所编内容较丰富，教学时可根据需要自行取舍。

本书在编写过程中得到北京大学张滂教授、南开大学有机化学教研室周秀中、唐士雄、徐伯献、孙正元、高怀桐、王凤以及生物系的许多老师的指导与帮助，中国科学院上海有机化学研究所、复旦大学、北京大学、北京师范大学、南京大学、南京化工学院、华东化工学院、浙江大学、厦门大学、湖南大学、河北师范大学、无锡轻工业学院等兄弟院校的老师组成的审稿小组对本书初稿进行了仔细的审阅。此外，山东大学、北京师范大学、南开大学、武汉大学、四川大学、陕西师范大学、兰州大学、中山大学、郑州大学、湖南师范学院、江西师范学院、安徽师范大学、河北大学、内蒙古大学、新疆大学、福建师范大学、云南大学、贵州大学、广西师范学院、西北大学、青海师范学院、宁夏大学、西藏大学、延边大学、哈尔滨师范学院、吉林大学、东北师范大学、辽宁大学、大连轻工业学院、大连工学院、大连医学院、沈阳药学院、沈阳化工学院、沈阳师范学院、辽宁师范学院、长春地质学院、长春邮电学院、长春中医学院、长春师范学院、吉林化工学院、吉林医学院、黑龙江大学、哈尔滨医科大学、哈尔滨工业大学、哈尔滨师范学院、哈尔滨建筑工程学院、哈尔滨工程学院、哈尔滨船舶工程学院、哈尔滨电工学院、哈尔滨农业机械化学院、哈尔滨医药学院、哈尔滨商业学院、哈尔滨轻工业学院、哈尔滨科技大学、哈尔滨水利电力学院、哈尔滨铁道学院、哈尔滨林业学院、哈尔滨农业学院、哈尔滨兽医学院、哈尔滨医科大学、哈尔滨师范大学、无锡轻工业学院等兄弟院校的老师提出了许多宝贵的修改意见，谨在这里向他们表示衷心的感谢。

限于水平，加之时间紧迫，书中难免存在错误及不足之处，望读者提出批评指正。

环己烷　张力最小，夹角109°28'且取代基对称分布

椅式（不稳定）　有张力

3元环、4元环不易开环，5、6不易且较难反应

反应物机又代

1. 简介

第四章：炔烃

汪小兰

饱和烃 C_nH_{2n+2}

烯烃 C_nH_{2n} 有一个C=C

炔烃 C_nH_{2n-2} 有一个C≡C

1个不饱和度　1个环或1个C=C

2个不饱和度　2个环或2个C=C或1个C≡C或1个环和1个C=C

C=C双键无法自由旋转→构型异构

几键易被亲电试剂进攻，形成σ键

氢键加成反应

扫描全能王 创建

形成顺反异构的条件

(1)分子中有限制 C-C σ键旋转的因素(C=C或碳环)

(2)每个双键C必须连接两个不同的原子或原子团

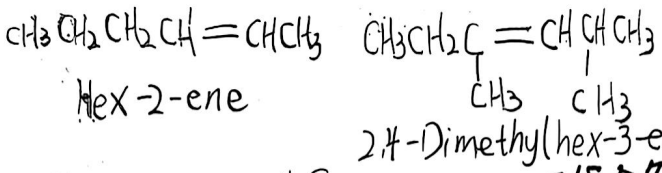
相同基团在同侧为顺式，异侧为反式

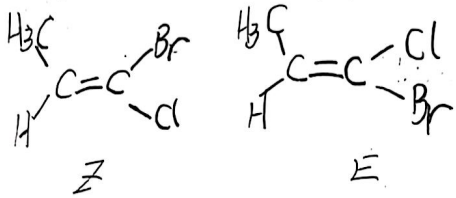
若所有基团都不同，也为顺反异构，但无法给出顺反

2.命名

①选择含C=C的最长C链为主链

②编号从距离C=C最近的一端开始，并用数字表示双键位置





Z/E命名：优先基团在同侧 Z，优先基团在异侧 E

①首先比较与主C链相连原子的原子序数，原子序数大的优先基团

②若与主链相连的原子相同，则比较与该原子相连的其他原子依次外推(不是加和)

③若取代基的一个原子以双键(三键)与其他原子相连，则把它看作与该原子二次(三次)相连

3.烯烃结构反应

有π键，π电子易参与反应，是电子供体，有亲核性

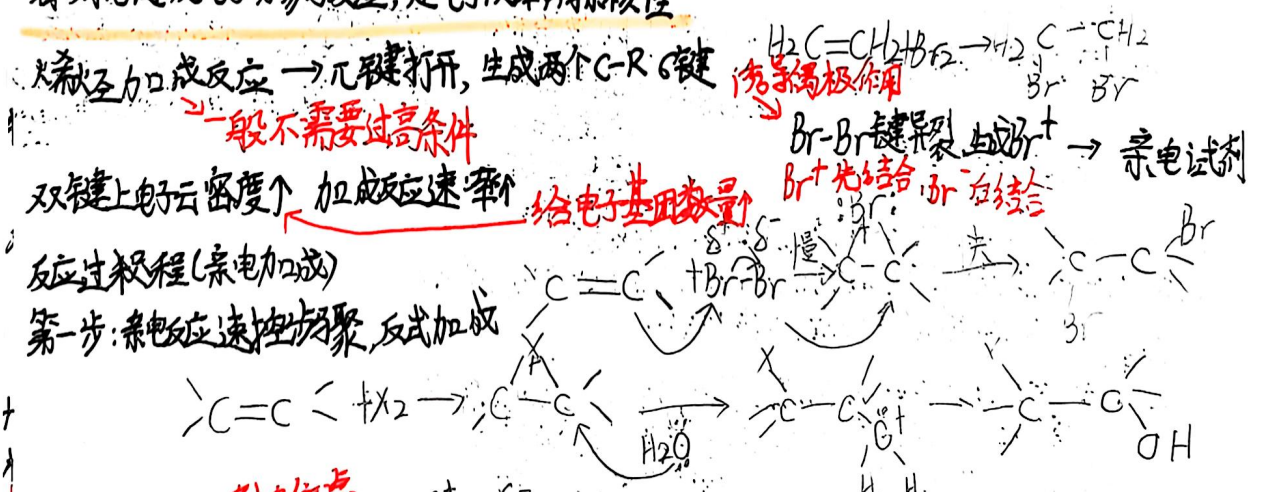
烯烃加成反应 → π键打开，生成两个C-R σ键

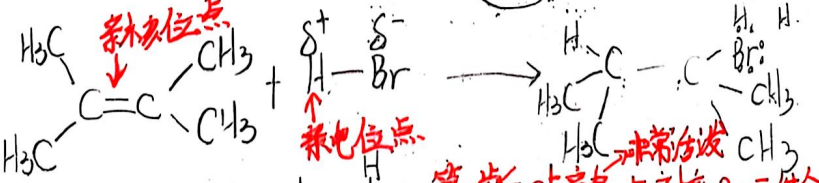
一般不需要过高条件

双键上电子云密度↑ 加成反应速率↑ ← 给电子基团数量↑

反应过程(亲电加成)

第一步：亲电反应速控步骤，反式加成





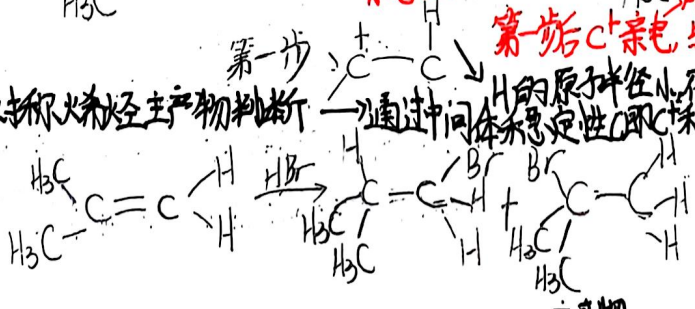
第一步 C+亲电，与亲核Br-结合

非对称烯烃主产物判断 → 通过中间体稳定性(即C+稳定性)

→ 马氏规则 H+在含H较多C

H的原子个数不是以一个成环

C+超共轭与给电子基团反应效应使2号位的C+更稳定，其中间体更稳定



扫描全能王 创建

第一章　绪论 …… 1
有机化学的研究对象与任务 …… 1
化学键与分子结构 …… 2
共价键的键参数 …… 3
分子间的力 …… 5
有机化合物的一般特点 …… 6
有机反应的基本类型 …… 7
研究有机化学的方法 …… 8
有机化合物的分类 …… 9
习题 …… 11

第二章　饱和烃(烷烃) …… 12
同系列和同分异构 …… 12
命名 …… 14
烷烃的结构 …… 17
乙烷和丁烷的构象 …… 19
物理性质 …… 22
化学性质 …… 23
1. 氯化 …… 23
2. 氧化和燃烧 …… 27
自然界的烷烃 …… 28
习题 …… 28

第三章　不饱和烃 …… 31
Ⅰ. 烯烃 …… 31
乙烯的结构 …… 31
命名和异构 …… 32
物理性质 …… 34
化学性质 …… 35
1. 加成反应 …… 35
(1) 催化加氢 …… 35
(2) 与卤素加成 …… 36
(3) 与卤化氢加成 …… 37
(4) 与水加成 …… 38
(5) 与硫酸加成 …… 38
(6) 与次卤酸加成 …… 39
(7) 与烯烃加成 …… 39
(8) 硼氢化反应 …… 40
2. 氧化 …… 40
(1) 与高锰酸钾的反应 …… 40
(2) 臭氧化 …… 41
(3) 环氧乙烷的生成 …… 41
3. 聚合 …… 41
4. α-氢的卤化 …… 42
自然界的烯烃 …… 42
Ⅱ. 炔烃 …… 43
乙炔的结构 …… 43
命名和异构 …… 44
物理性质 …… 44
化学性质 …… 45

化热：1mol不饱和烃氢化时所放出的热量 → 氢化加成
氢化热越大，不饱和烃稳定性越差
双键烃上连在的取代基越多，烯烃越不稳定

第五章：炔烃及二烯烃 C_nH_{2n-2}

Ethyne	C_2H_2	$CH\equiv CH$
Propyne	C_3H_4	$CH\equiv CCH_3$
1-Butyne	C_4H_6	$CH\equiv CCH_2CH_3$
2-Butyne	C_4H_6	$CH_3C\equiv CCH_3$
1-Pentyne	C_5H_8	$CH\equiv CCH_2CH_2CH_3$

$CH_3C\equiv C-CHCH_3$（1 2 3 4 5，4位连CH_3）

4-Methyl-2-pentyne

命名与烯烃一致

1.结构：
①线性，无顺反异构 ②C sp杂化，π键较烯烃不易断，C电负性高，C-H键氢极性一定，炔氢显一定酸性

2.化学反应：
$R-C\equiv CH+H-X \rightarrow R-C(X)=CH_2 \xrightarrow{HX} R-C(X)_2-CH_3$
双键上连卤素更易发生该反应
π键电子能量高，在空间上伸出，有利于亲电试剂靠近

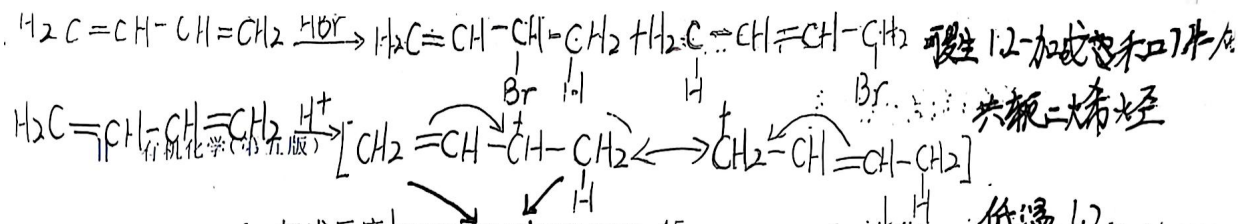
$R-C\equiv CH+H-OH \xrightarrow[HgSO_4]{H_2SO_4} R-C(OH)=CH_2 \rightleftharpoons R-C(=O)-CH_3$（互变异构）
水合反应（较烯烃困难）
石蕊性条件下OH中的H更易断键反应
互变异构：两个构造异构体在室温下可迅速转化
互变异构体：分子中因某一原子的位置转移而产生的官能团异构体
π显酸性，亲电试剂、π键亲核试剂

3.酸性
$H_2O > ROH > HC\equiv CH > NH_3 > RH$ 强酸制弱酸
炔烃无法制备水
可用强碱与炔反应以产生炔氢离子，产生共轭碱，与氨碱强亲核

$R-C\equiv CH + NaNH_2 \rightarrow R-C\equiv CNa + NH_3$
$R-C\equiv CH + Ag(NH_3)_2NO_3$ 或 $Cu(NH_3)_2Cl$ → 产生沉淀，丙炔
无沉淀，丙烯

丙炔、丙烯、丙炔鉴定：丙烷、丙烯、丙炔 $\xrightarrow{Br_2/CCl_4}$ 或$KMnO_4$：褪色（丙烯、丙炔）；不褪色（丙烷）

扫描全能王 创建



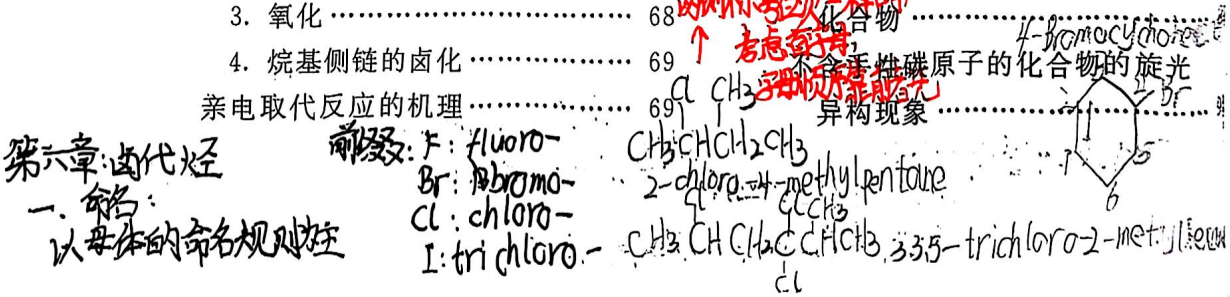
1. 加成反应 …… 45
(1) 催化氢化 …… 46
(2) 与卤化氢加成 …… 46
(3) 与水加成 …… 46
(4) 与氢氰酸加成 …… 46
2. 金属炔化物的生成 …… 47
Ⅲ. 双烯烃 …… 47
1,3-丁二烯的结构 …… 47
1,3-丁二烯的化学性质 …… 48
1. 1,4-加成作用 …… 48
2. 双烯合成反应 …… 49
异戊二烯和橡胶 …… 50
习题 …… 51

第四章 环烃 …… 54

Ⅰ. 脂环烃 …… 54
环烷的结构 …… 56
环己烷及其衍生物的构象 …… 57
脂环烃的性质 …… 58
1. 催化氢化 …… 59
2. 与溴的反应 …… 59
金刚烷 …… 60
Ⅱ. 芳香烃 …… 60
芳香烃的分类及命名 …… 61
一、单环芳香烃 …… 63
苯的结构 …… 63
物理性质 …… 65
化学性质 …… 66
1. 取代反应 …… 66
(1) 卤化 …… 66
(2) 硝化 …… 66
(3) 磺化 …… 67
(4) 傅氏反应 …… 67
2. 加成反应 …… 68
3. 氧化 …… 68
4. 烷基侧链的卤化 …… 69
亲电取代反应的机理 …… 69
1. 卤化 …… 70
2. 硝化 …… 71
3. 磺化 …… 71
4. 傅氏反应 …… 72
苯环上取代基的定位规律(定位效应或称取向效应) …… 73
邻对位定位基(第一类定位基) …… 73
2. 间位定位基(第二类定位基) …… 74
定位规律与电子效应 …… 75
1. 诱导效应 …… 75
2. 共轭效应 …… 76
二、稠环芳香烃 …… 77
萘 …… 77
1. 萘的取代反应举例 …… 78
2. 加氢 …… 79
3. 氧化 …… 80
蒽和菲 …… 81
致癌烃 …… 82
石墨、C_{60}与石墨烯 …… 83
Ⅲ. 煤焦油和石油 …… 84
习题 …… 85

第五章 旋光异构 …… 87

偏振光和旋光活性 …… 87
比旋光度 …… 89
分子的对称性、手性与旋光活性 …… 90
含一个手性碳原子的化合物 …… 91
构型的表示方法 …… 92
费歇尔投影式 …… 92
含两个不相同手性碳原子的化合物 …… 94
含两个相同手性碳原子的化合物 …… 96
含多个手性碳原子的化合物的旋光异构现象 …… 97



扫描全能王 创建

环状化合物的立体异构 …… 93
旋光异构体的性质 …… 94
不对称合成，立体选择反应与立体专一反应 …… 95
分子中的前手性和前手性碳原子 … 98
外消旋体的拆分 …… 98
1. 化学分离法 …… 98
2. 生物分离法 …… 99
3. 柱层析法 …… 99
习题 …… 100

第六章 卤代烃 …… 103

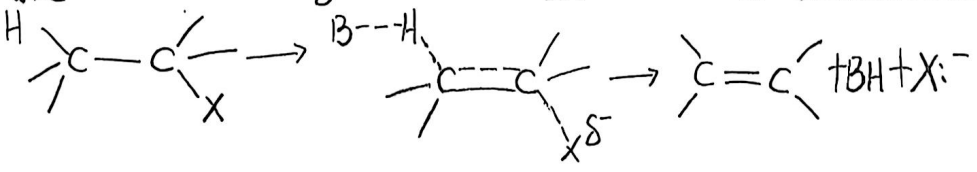
命名 …… 103
物理性质 …… 104
化学性质 …… 105
1. 亲核取代反应 …… 105
(1) 被羟基取代 …… 106
(2) 被烷氧基取代 …… 106
(3) 被氨基取代 …… 106
(4) 被氰基取代 …… 106
2. 消除反应 …… 106
3. 与金属的反应 …… 107
脂肪族亲核取代反应的机理 …… 108
1. 单分子机理 …… 108
2. 双分子机理 …… 108
不同卤代烃对亲核取代反应的活性比较 …… 109
亲核取代反应的立体化学 …… 110
亲核取代与消除反应的关系 …… 110
多卤代烃的性质 …… 112
卤代烃的生理活性 …… 113
重要代表物 …… 113
1. 三氯甲烷 …… 113
2. 四氯化碳 …… 113
3. 氯乙烯及聚氯乙烯 …… 114
4. 几种重要的含氟化合物 …… 114
习题 …… 114

第七章 光谱法在有机化学中的应用 …… 117
Ⅰ. 红外光谱 …… 117
Ⅱ. 紫外光谱 …… 122
Ⅲ. 核磁共振谱 …… 124
习题 …… 125
自旋耦合，裂分 …… 128
…… 133

第八章 醇、酚、醚 …… 138

命名 …… 138
物理性质 …… 139
化学性质 …… 141
1. 似水性 …… 141
2. 与无机酸的作用 …… 144
3. 脱水反应 …… 144
(1) 分子内脱水 …… 144
(2) 分子间脱水 …… 145
4. 氧化或脱氢 …… 145
5. 邻二醇与高碘酸的作用 …… 145
重要代表物 …… 147
1. 甲醇 …… 147
2. 乙醇 …… 147
3. 正丁醇 …… 148
4. 乙二醇 …… 148
5. 丙三醇 …… 148
6. 环己六醇 …… 149
7. 苯甲醇 …… 149
…… 149

命名 …… 150
物理性质 …… 151
化学性质 …… 151
酸性 …… 151
2. 酚醚的生成 …… 152
3. 与三氯化铁的显色反应 …… 153



扫描全能王 创建

4. 氧化 …… 153
5. 芳环上的取代反应 …… 154
(1) 卤化 …… 154
(2) 磺化 …… 154
重要代表物 …… 155
1. 苯酚 …… 156
2. 甲苯酚 …… 156
3. 苯二酚 …… 156
4. 萘酚 …… 156
5. 抗氧剂 BHT …… 157
醇和酚的红外光谱 …… 157
Ⅲ. 醚 …… 158
命名 …… 158
物理性质 …… 159
化学性质 …… 160
1. 醚键的断裂 …… 160
2. 形成铵盐与络合物 …… 161
3. 形成过氧化物 …… 161
环醚 …… 162
1. 环氧乙烷 …… 162
2. 1,4-二氧六环与四氢呋喃 … 162
3. 冠醚 …… 163
习题 …… 163

第九章 醛、酮、醌 …… 167

Ⅰ. 醛和酮 …… 167
命名 …… 168
物理性质 …… 169
化学性质 …… 171
1. 羰基上的加成反应 …… 171
(1) 与氢氰酸的加成 …… 171
(2) 与格氏试剂的加成 …… 172
(3) 与氨的衍生物的加成缩合 … 172
(4) 与醇的加成 …… 173
2. 还原 …… 175
3. 氧化 …… 175
4. 烃基上的反应 …… 176
α-氢的活性 …… 17
(2) 芳香环的取代反应 …… 17
5. 歧化反应 …… 17
亲核加成的立体化学 …… 18
α,β-不饱和羰基化合物的亲核加成 …… 18
重要代表物 …… 18
1. 甲醛 …… 18
2. 乙醛及三氯乙醛 …… 18
3. 丙酮 …… 18
4. 苯甲醛 …… 18
醛和酮的红外光谱 …… 18
Ⅱ. 醌 …… 18
命名与结构 …… 18
对苯醌的化学性质 …… 18
1. 羰基的加成 …… 18
2. 烯键的加成 …… 18
3. 1,4-加成作用 …… 18
4. 还原 …… 18
自然界的醌 …… 18
习题 …… 18

第十章 羧酸及其衍生物 …… 19

Ⅰ. 羧酸 …… 19
命名 …… 19
物理性质 …… 19
化学性质 …… 19
1. 酸性 …… 19
2. 羧基中羟基的取代反应 …… 19
(1) 酸酐的生成 …… 19
(2) 酰卤的生成 …… 19
(3) 酯的生成 …… 19
(4) 酰胺的生成 …… 20
3. 还原 …… 20
4. 烃基上的反应 …… 20
(1) α-卤化作用 …… 20
(2) 芳香环的取代反应 …… 20

扫描全能王 创建

三元羧酸的受热反应 …… 201
羧酸的结构对酸性的影响 …… 202
…… 204
…… 204
2. 乙酸 …… 205
3. 苯甲酸 …… 205
4. 乙二酸 …… 205
5. 丁二酸 …… 206
6. 邻苯二甲酸及对苯二甲酸 …… 206
7. 丁烯二酸 …… 207
Ⅱ. 羧酸的衍生物 …… 208
命名 …… 208
物理性质 …… 209
化学性质 …… 209
1. 水解 …… 210
2. 醇解 …… 210
3. 氨解 …… 211
4. 酯缩合反应 …… 212
5. 与格氏试剂反应 …… 213
6. 酰胺的酸碱性 …… 213
自然界的羧酸衍生物 …… 213
羧酸及其衍生物的红外光谱 …… 215
Ⅲ. 碳酸的衍生物 …… 216
1. 光气 …… 216
2. 尿素 …… 217
3. 胍 …… 218
习题 …… 218

第十一章 取代酸 …… 222

Ⅰ. 羟基酸 …… 222
一、醇酸 …… 222
物理性质 …… 223
化学性质 …… 223
1. 酸性 …… 223
2. α-羟基酸的氧化 …… 224
3. α-羟基酸的分解反应 …… 224
4. 失水反应 …… 224
自然界的醇酸 …… 225
1. 乳酸 …… 225
2. 苹果酸 …… 225
3. 酒石酸 …… 226
4. 柠檬酸 …… 226
二、酚酸 …… 227
1. 水杨酸 …… 227
2. 五倍子酸和五倍子丹宁 …… 227
Ⅱ. 羰基酸 …… 228
1. 乙醛酸 …… 228
2. 丙酮酸 …… 229
3. 乙酰乙酸及其酯 …… 229
(1) 乙酰乙酸乙酯的分解反应 …… 230
(2) 互变异构现象 …… 230
(3) 乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用 …… 232
4. 丙二酸二乙酯在有机合成中的应用 …… 233
习题 …… 234

第十二章 含氮有机化合物 …… 236

硝基化合物 …… 237
物理性质 …… 237
化学性质 …… 238
还原 …… 238
脂肪族硝基化合物的酸性 …… 238
硝基对芳环上邻、对位基团的影响 …… 238
(1) 对于邻、对位上卤原子的影响 …… 238
(2) 对酚的酸性的影响 …… 239
胺 …… 239
结构与命名 …… 239
物理性质 …… 241
化学性质 …… 242
1. 碱性 …… 242
2. 氧化 …… 243

扫描全能王 创建

3. 烷基化 …… 244
4. 酰基化 …… 244
5. 磺酰化 …… 245
与亚硝酸作用 …… 246
(1) 伯胺 …… 246
(2) 仲胺 …… 246
7. 芳香胺的取代反应 …… 247
重要代表物 …… 248
I、甲胺、二甲胺、三甲胺 …… 248
2. 乙二胺 …… 249
3. 胆碱 …… 249
4. 苯胺 …… 249
胺的红外光谱 …… 249
Ⅲ. 偶氮化合物及染料 …… 250
物质的颜色与结构的关系 …… 251
染料和指示剂举例 …… 253
2. 刚果红 …… 254
3. 酚酞 …… 254
4. 结晶紫和甲基紫 …… 255
5. 孔雀(石)绿 …… 255
6. 曙红 …… 256
7. 亚甲基蓝 …… 256
…… 256
习题 …… 256
第十三章 含硫和含磷有机化合物 …… 260
Ⅰ. 含硫有机化合物 …… 260
硫醇、硫酚、硫醚及二硫化物 …… 261
物理性质 …… 262
化学性质 …… 262
1. 硫醇、硫酚的酸性 …… 262
…… 263
…… 264
二、磺酸 …… 264
物理性质 …… 264
化学性质 …… 264
1. 磺酸基中羟基的取代反应 …… 26
2. 磺酸基的取代反应 …… 26
磺胺类药物 …… 26
离子交换树脂 …… 26
Ⅱ. 含磷有机化合物 …… 26
有机磷农药简介 …… 26
1. 敌百虫 …… 27
2. 敌敌畏 …… 27
3. 对硫磷 …… 27
4. 久效磷 …… 27
5. 乐果 …… 27
6. 马拉硫磷 …… 27
7. 草甘膦 …… 27
8. 异稻瘟净 …… 27
习题 …… 27
第十四章 糖类 …… 27
相对构型与绝对构型 …… 27
Ⅰ. 单糖 …… 27
单糖的构型 …… 27
单糖的环形结构 …… 28
物理性质 …… 28
化学性质 …… 28
1. 氧化 …… 28
2. 还原 …… 28
3. 成脎反应 …… 28
4. 差向异构化 …… 28
5. 莫利施反应 …… 28
6. 形成缩醛 …… 28
半缩醛环的大小的测定 …… 28
1. 甲基化法 …… 28
2. 高碘酸法 …… 29
重要的单糖及其衍生物 …… 29
1. D-核糖及 D-2-脱氧核糖 …… 29
2. D-葡萄糖 …… 29

扫描全能王 创建

3. D－果糖 …… 291
4. D－半乳糖 …… 291
5. D－甘露糖 …… 292
6. 维生素 C …… 292
7. 氨基已糖 …… 292
Ⅱ. 糖苷 …… 293
Ⅲ. 双糖 …… 295
还原性双糖 …… 296
1. 麦芽糖和纤维二糖 …… 296
2. 乳糖 …… 297
非还原性双糖 …… 297
Ⅳ. 多糖 …… 298
1. 淀粉 …… 298
2. 糖原 …… 301
3. 纤维素 …… 301
4. 半纤维素 …… 302
习题 …… 302

第十五章 氨基酸、多肽与蛋白质 …… 306

Ⅰ. 氨基酸 …… 306
氨基酸的构型 …… 308
物理性质 …… 308
化学性质 …… 308
1. 两性 …… 309
2. 与亚硝酸的作用 …… 310
3. 与甲醛作用 …… 310
4. 络合性能 …… 310
5. 氨基酸的受热反应 …… 310
6. 茚三酮反应 …… 311
7. 失羧作用 …… 311
8. 失羧和失氨作用 …… 312
个别 α－氨基酸举例 …… 312
1. 甘氨酸 …… 312
2. 半胱氨酸和胱氨酸 …… 313
3. 色氨酸 …… 313
4. 谷氨酸 …… 313
5. 蛋氨酸 …… 313
Ⅱ. 多肽 …… 314
多肽结构的测定 …… 316
1. 2,4－二硝基氟苯法 …… 316
2. 异硫氰酸酯法 …… 316
多肽的合成 …… 317
Ⅲ. 蛋白质 …… 319
习题 …… 321

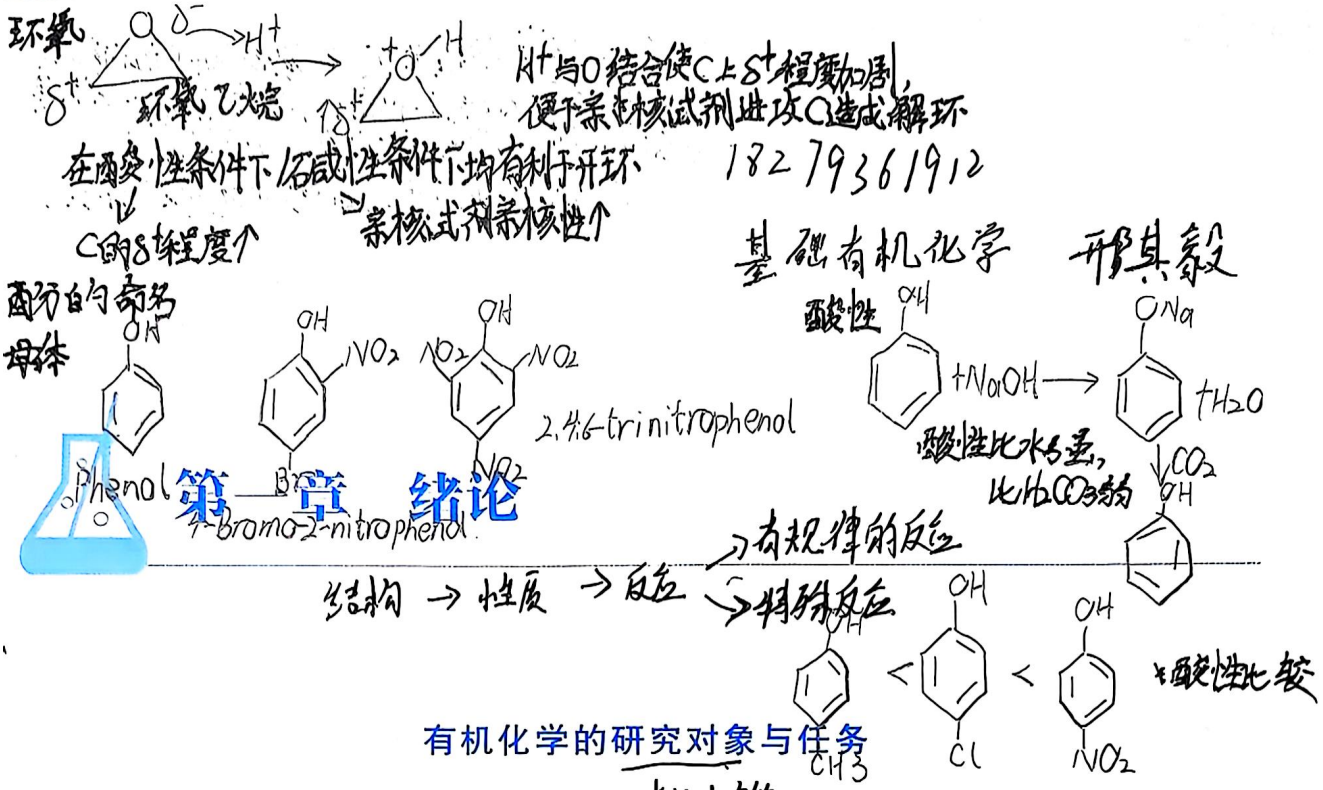
第十六章 类脂化合物 …… 323

Ⅰ. 油脂 …… 323
物理性质 …… 325
化学性质 …… 326
1. 皂化 …… 326
2. 加成 …… 326
(1) 氢化 …… 327
(2) 加碘 …… 327
3. 干性 …… 327
4. 酸败 …… 327
Ⅱ. 肥皂及合成表面活性剂 …… 327
肥皂的组成及乳化作用 …… 327
合成表面活性剂举例 …… 328
1. 阴离子型表面活性剂 …… 328
2. 阳离子型表面活性剂 …… 329
3. 非离子型表面活性剂 …… 329
Ⅲ. 蜡 …… 330
Ⅳ. 磷脂 …… 330
Ⅴ. 萜类化合物 …… 332
单萜 …… 333
1. 开链萜 …… 333
2. 单环萜 …… 334
3. 双环萜 …… 334
倍半萜 …… 336
二萜 …… 337
三萜 …… 338
四萜 …… 339
Ⅵ. 甾族化合物 …… 340
1. 胆固醇 …… 342

扫描全能王 创建

Ⅶ. 萜类与甾族化合物的生物合成 …… 340
习题 …… 348
第十七章 杂环化合物 …… 351
分类和命名 …… 351
1. 五元杂环 …… 352
2. 六元杂环 …… 353
3. 稠杂环 …… 353
几种重要杂环化合物的结构与性质 …… 353
1. 呋喃、噻吩、吡咯和吡啶的结构 …… 353
2. 呋喃、噻吩、吡咯、吡啶的性质 …… 354
(1) 亲电取代反应 …… 354
(2) 氧化 …… 355
(3) 还原 …… 355
(4) 吡咯及吡啶的碱性 …… 356
与生物有关的杂环及其衍生物举例 …… 356
1. 呋喃及α-呋喃甲醛 …… 356
2. 吡咯、叶绿素、血红素及维生素 B_{12} …… 357
3. 吡啶、烟酸、烟酰胺、维生素 PP、维生素 B_6 …… 357
及雷米封 …… 358
4. 维生素 B_1 …… 361
5. 吲哚及β-吲哚乙酸 …… 361
花色素 …… 361
7. 嘌呤及核酸 …… 361
8. 维生素 B_2 及叶酸 …… 362
生物碱 …… 364
1. 烟碱 …… 367
2. 颠茄碱 …… 367
3. 麻黄碱 …… 367
4. 金鸡纳碱 …… 368
5. 喜树碱 …… 368
6. 吗啡碱 …… 368
7. 小檗碱 …… 368
8. 利血平碱 …… 368
习题 …… 371
第十八章 分子轨道理论简介 …… 375
量子力学与原子轨道 …… 375
共价键的理论 …… 376
1. 价键法 …… 376
2. 分子轨道法 …… 376
(1) 乙烯 …… 376
(2) 1,3-丁二烯 …… 378
(3) 苯 …… 378
分子轨道对称性与协同反应的关系 …… 378
部分习题参考答案或提示 …… 381
索引 …… 391

扫描全能王 创建



有机化学的研究对象与任务

有机化合物

有机化学是碳化合物的化学，它与生命科学及人民生活密切相关，是化学中最大的一个分支学科。

有机化合物大量存在于自然界，如粮食、油脂、丝、毛、棉、麻、糖、药材、天然气和石油等。两千多年以前，人们就知道利用和加工这些由自然界取得的有机化合物。例如，我国古代就有关于酿酒、制醋、制糖及造纸术等的记载。19 世纪初期，当化学刚刚成为一门科学的时候，由于那时的有机化合物都是从动植物即有生命的物体中取得的，而它们与由矿物界得到的矿石、金属和盐类等物质在组成及性质上又有较大的区别，因此便将化学物质根据来源分成无机物与有机化合物两大类。“有机”(organic)一词来源于“有机体”(organism)，即有生命的物质。这是由于当时人们对生命现象的本质缺乏认识而赋予有机化合物的神秘色彩，认为它们是不能用人工方法合成的，而是“生命力”所创造的。随着科学的发展，越来越多的原来由生物体中取得的有机化合物，可以用人工的方法来合成，而无须借助于“生命力”。但“有机”这个名称却被保留下来。由于有机化合物数目繁多，而且在结构和性质上又有许多共同的特点，所以有机化学便逐渐发展成为一门独立的学科。

创立 规律

通过对众多有机化合物结构的研究发现，有机化合物的共同特点是，它们都含有碳原子，所以现代有机化学的定义是“碳化合物的化学”。但一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐及金属氰化物等含碳的化合物仍属无机化学研究的范畴。有机化合物分子中除含有碳外，绝大多数还含有氢，而且许多有机化合物分子中还常含有氧、氮、硫、卤素等其他元素，所以也常把有机化学叫作“碳氢化合物及其衍生物的化学”。有机化学学科发展迅速，有机化合物的种类也以惊人的速度增长。2015 年 6 月，美国化学文摘社(CAS)在 CAS 物质数据库中收录的物质已突破一亿大关，而有机化合物的总数目已超过了 8 000 万种。

有机化学的研究任务之一是分离、提取自然界存在的各种有机化合物，测定它们的结构和性质，以便加以利用。例如，从中草药中提取其有效成分，从昆虫中提取昆虫信息素，等等。从复杂的生物体中分离并提纯所需的某一个化合物往往是相当艰巨的工作。例如，由 7 万多只某种雌蟑螂中才分离出不到 1 mg 的该蟑螂信息素，并花费了 30 多年时间才确定其结构。由于近代分

扫描全能王 创建

Ethylene oxide　Tetrahydrofuran　1,4-dioxane

离技术及实验物理学的发展，为分离、提纯及结构测定提供了许多快速、有效而准确的方法。

物理有机化学研究是有机化学研究中的另一项重要任务，也就是研究有机化合物结构与性质间的关系、反应过程的途径和影响反应的因素等，以便控制反应向人们需要的方向进行。

有机化学研究第三项任务便是，在确定了分子结构并对许多有机化合物的反应有相当了解的基础上，以由石油或煤焦油中取得的许多简单有机化合物为原料，通过各种反应，合成人们所需要的自然界存在的，或自然界不存在的全新的有机化合物，如维生素、药物、香料、食品添加剂、染料、农药、塑料、合成纤维和合成橡胶等各种工农业生产和人民生活的必需品。

组成生物体的物质除了水和种类不多的无机盐以外绝大部分是有机化合物，它们在生物体中有着各种不同的功能。例如，构成动植物结构组织的蛋白质与纤维素；植物及动物体中储藏的养分——淀粉、肝糖、油脂；使花、叶及昆虫翅膀呈现各种鲜艳颜色的物质；花或水果的香气；黄鼠狼放出的臭气；葱、蒜的特殊气味；昆虫之间传递信息的物质，等等。

生物的生长过程实际上是无数的有机分子的合成与分解的过程，正是这些连续不断并互相依赖的化学变化构成了生命现象。生物体中进行的许许多多化学变化与实验室中进行的有机反应在一定程度上有其相似性，所不同的是催化生化反应的是结构极为复杂的蛋白质——酶。所以有机化学的理论与方法，是研究生物学的必要基础。只有对组成生物体的物质分子的结构和化学变化有所了解，才能弄清生物过程的机理。至今几乎所有生物化学的重要突破，都包含了大量化学、物理学等方面的研究工作。例如，作为生命现象物质基础的蛋白质，是结构极为复杂的有机高分子化合物，随着物理学、化学等多种学科的发展成就，对核酸、蛋白质等复杂分子的结构有了相当的认识，并且了解到核酸及蛋白质在遗传信息传递的控制，各种不同的酶在机体中的专一作用等，都与它们的结构密切相关。彻底揭开蛋白质结构的奥秘，将对生物学的研究有着极为重要的意义。因此，研究有机化学的深远意义之一在于研究生物体及生命现象。

化学键与分子结构

讨论分子结构就是讨论原子如何结合成分子、原子的连接顺序、分子的大小及立体形状，以及电子在分子中的分布等问题。首先涉及的就是将原子结合在一起的电子的作用，即化学键。

化学键的两种基本类型，就是离子键与共价键，离子键是由原子间电子的转移形成的，共价键则是原子间共用电子形成的。

无机物大部分是以离子键形成的化合物。如氯化钠是典型的离子化合物，在氯化钠晶体中，每一个钠离子被六个氯离子包围，同样，每一个氯离子又被六个钠离子包围着。“NaCl”这个式子，只代表在晶体中有等量的正离子(Na^+)及负离子(Cl^-)。

有机分子中的原子主要是以共价键相结合的。一般说来，原子核外未成对的电子数，也就是该原子可能形成的共价键的数目。例如，氢原子外层只有一个未成对的电子，所以它只能与另一个氢原子或其他一价的原子结合形成双原子分子，而不可能再与第二个原子结合，这就是共价键有饱和性。

量子力学的价键理论认为，共价键是由参与成键原子的电子云重叠形成的，电子云重叠越多，则形成的共价键越稳定，因此电子云必须在各自密度最大的方向上重叠，这就决定了共价键

扫描全能王 创建

有方向性。

共价键的饱和性和方向性决定了每一个有机分子都是由一定数目的某几种元素的原子按特定的方式结合形成的，所以它们不同于氯化钠晶体，每一个有机分子都有其特定的大小及立体形状。分子的立体形状与分子的物理性质、化学性质都有很密切的关系，尤其是生理活性，分子在立体形状上的微小差异，常能给生理活性带来极大的影响。有机化合物中的立体化学是近代有机化学的重要研究课题之一。

相同元素的原子间形成的共价键没有极性。不同元素的原子间形成的共价键，由于共用电子对偏向于电负性较强的元素的原子而具有极性。

共价键的键参数

在描述以共价键形成的分子时，常要用到键长、键角、键能、键的极性等表征共价键性质的物理量，叫作共价键的键参数。

（1）键长　两个原子形成共价键，是由于两个原子借助原子核对共用电子对的吸引而联系在一起的，但两个原子核之间还有很强的斥力，使两原子核不能无限靠近，而保持一定的距离。实际上成键的吸引力与核间的斥力是相互竞争的，这就使得两核之间的距离有时较远，有时较近，这种变化叫作键的伸缩振动。键长是两核之间最远与最近距离的平均值，或者说是两核之间的平衡距离。同一种键，在不同化合物中，其键长的差别是很小的。例如，C—C 键在丙烷中为 0.154 nm，在环己烷中为 0.153 nm（1 nm＝10^{-9} m）。

（2）键角　分子中某一原子与另外两个原子形成的两个共价键在空间形成的夹角叫作键角。键长与键角决定着分子的立体形状。由图 1-1 可看出，在不同化合物中由相同原子形成的键角不一定完全相同，这是由于分子中各原子或基团相互影响所致。

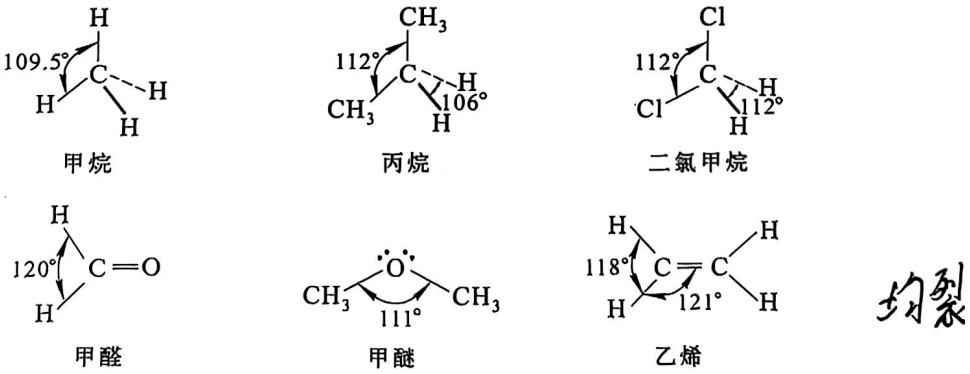


图 1-1　某些分子中的键角

（3）键能　原子结合成稳定的分子时要放出能量；相反的，如果将分子拆开成原子，则必须给以相同的能量。以双原子分子 AB 为例，将 1 mol 气态的 AB 拆开成气态的 A·及 B·所需的能量，叫作 A—B 键的解离能，通常就叫作键能。但对于多原子分子来说，键能与键的解离能是不同的。例如，将 1 mol 甲烷分解为 4 个氢原子及 1 个碳原子，亦即打开 4 个 C—H 键，需要吸收

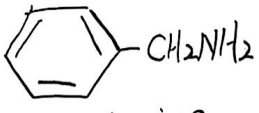
第十章：含N化合物

RNH_2 R_2NH R_3N 与C无关看与N相连的R基个数

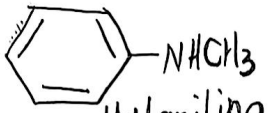
伯胺 仲胺 叔胺

H被脂肪烃取代 → 脂肪胺

H被芳香烃取代，N与苯直接相连 → 芳香胺



Benzylamine



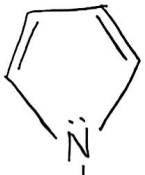
N-methylaniline

表示取代基连在N上

↓

+C > -I

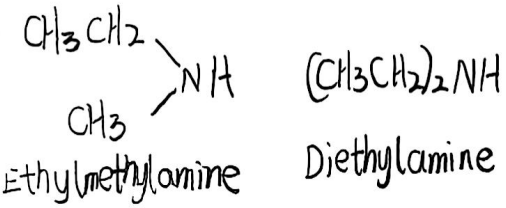
N使苯环电子密度增大，自电子密度↓ 亲核性↓ 石碱性↓



Pyrrole

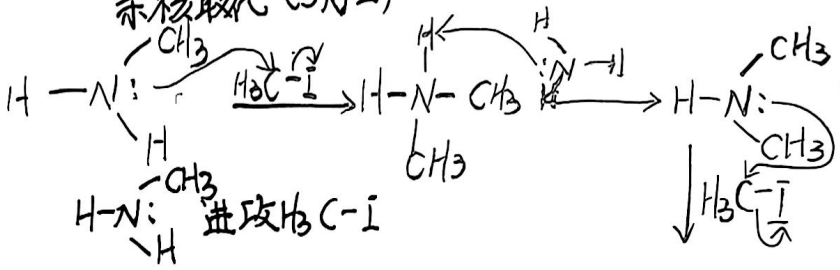
Pyridine

脂肪胺N上有一对孤对电子

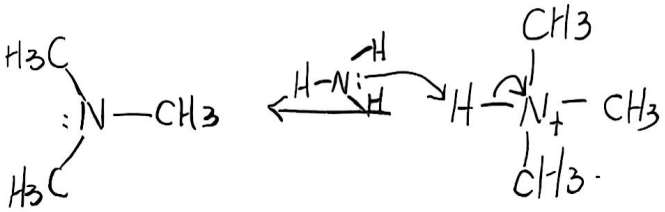


Ethylmethylamine Diethylamine

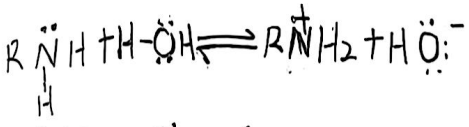
亲核取代 (S_N2)



进攻 H_3C-I



反应



石碱性 $RNH_2 > NH_3$

原因 ① R给电子可使N电子云密度↑

② R给电子可分散 RNH_3^+ 中N上正电荷

仲胺 > 伯胺 > 叔胺 空间位阻效应

溶剂化效应

溶剂化效应影响共轭酸稳定性，

H_2O 中O上孤对电子可以外部稳定 N^+，

R基↑ ⇒ 溶剂化效应↓ 共轭酸稳定性↓

若在空气中，无溶剂化效应，则叔胺最强

连的R基↑ 石碱性↓ 吸电子、空间位阻、溶剂化

石碱性

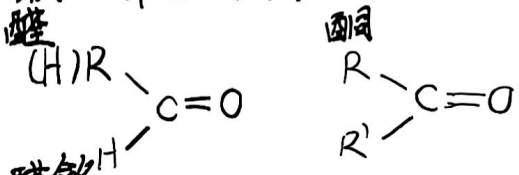
$NH_3 > R_2C{=}NR' > RC{\equiv}N$:

sp^3 sp^2 sp

杂化类型不同，sp^3 电负性小，sp大，sp^3 石碱性↑

第十一章：醛与酮

醛 酮



醛命名

CH_3CH_2CHO

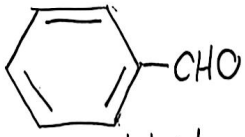
propanal

CH_3CHCHO (CH_3)

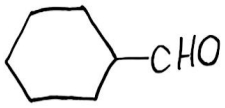
2-methylpropanal

$CH_2{=}CHCH_2CH_2CHO$

4-pentenal

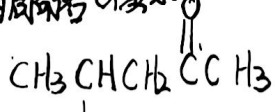


Benzaldehyde

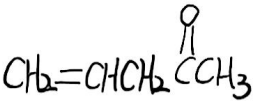


Cyclohexane carbaldehyde

酮同命名（不要求）



4-Methyl-2-pentanone

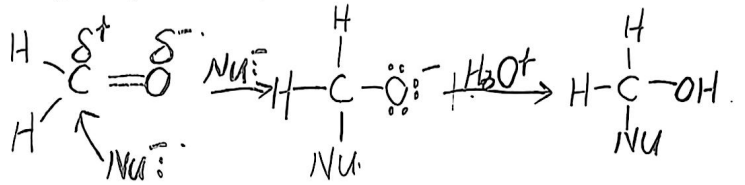


4-penten-2-one

扫描全能王 创建

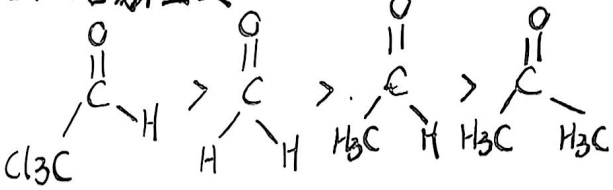
反应：

酮回醛易被亲核试剂进攻



亲核加成

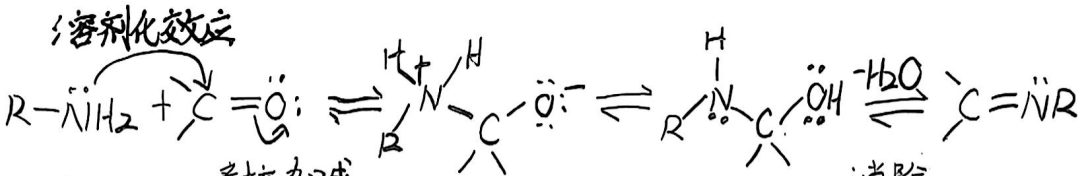
反应容易程度

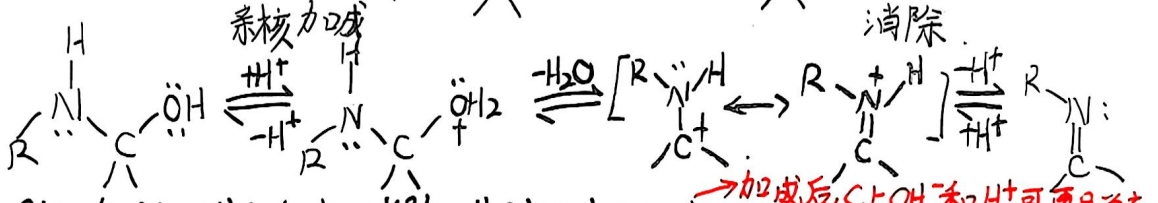


C上δ+越大，越易反应且R基个空阻↑

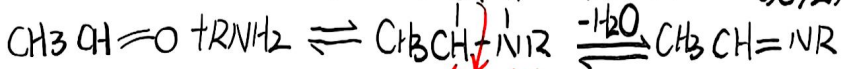
亲核试剂亲核性↑越易反应

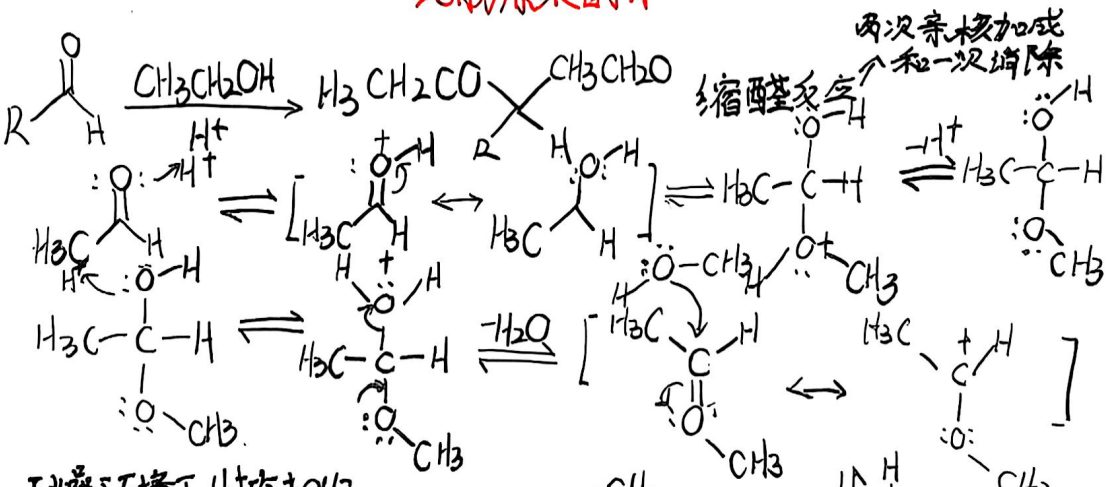
溶剂化效应



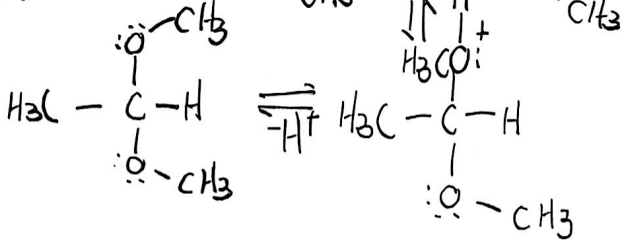


伯胺、仲胺可发生加成、消除，仲胺可发生加成（脱2H⁺），叔胺不反应（无法脱H⁺）





干燥环境下H⁺攻击OH⁻，反应正向进行，有水环境下H⁺攻击OCH₃⁻，反应逆向进行



扫描全能王 创建

醛、酮与烯醇式易发生互变异构