

高等学校理工科化学化工类规划教材

省精品课程教材

有机化学

ORGANIC CHEMISTRY

(第二版)

高等学校化学化工类规划教材编审委员会 组编



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

高等学校理工科化学化工类规划教材

有机化学

ORGANIC CHEMISTRY

(第二版)

组 编 高等学校化学化工类规划教材编审委员会

主 编 于丽颖

副主编 李红霞 陈宏博

编 者 (按姓氏笔画排序)

于丽颖 张 华 张 俭

李红霞 李 颖 陈宏博



大连理工大学出版社

DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

有机化学 / 于丽颖主编 ; 高等学校化学化工类规划教材编审委员会组编. — 2 版. — 大连 : 大连理工大学出版社, 2015. 7

ISBN 978-7-5611-9802-5

I. ①有… II. ①于… ②高… III. ①有机化学—高等学校—教材 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 062821 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

发行:0411-84708842 传真:0411-84701466 邮购:0411-84703636

E-mail:dutp@dutp.cn URL:http://www.dutp.cn

丹东新东方彩色包装印刷有限公司 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:185mm×260mm 印张:32.25 字数:706 千字
2009 年 3 月第 1 版 2015 年 7 月第 2 版
2015 年 7 月第 1 次印刷

责任编辑:于建辉

责任校对:许 蕾

封面设计:宋 蕾

ISBN 978-7-5611-9802-5

定价:48.00 元

前言

这本《有机化学》是按照教育部高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划的要求,以强化基本概念、基本理论和基本反应为核心,在编者多年从事教学工作的基础上进行编写和修订的,力求达到基础性、新颖性和科学性的统一。

本教材结构清晰、内容充实、体系完整,可作为普通高等院校应用化学、化学工程与工艺、生物化工、制药等专业的有机化学教学用书,也可作为其他相关专业的教学参考书。

当前,我国高等教育的教学改革不断深入,教学内容不断更新,教学手段和教育技术不断提高、日趋完善,教材建设也是推陈出新。本教材是在陈宏博主编的《有机化学》(第四版,大连理工大学出版社出版)的基础上,广泛征求用书学校的意见编写而成的。本教材的编者是长期在一线教学的教师,在教学研究、教学改革和教材建设等方面具有丰富的经验和较深刻的体会,在相互交流、借鉴和不断实践的基础上,对本教材的基本框架和主干内容以及对象达成共识。

本教材在内容安排上有如下特点:

(1)采用脂肪族和芳香族混编体系,按官能团类型编写,力求实现内容的系统性和知识的条理性;对知识点的介绍循序渐进,符合认知规律;重点突出,基本内容覆盖面宽而不杂。

(2)以结构特征为基本点,以各类化合物的基本性质、基本反应、变化规律为主线,突出有机化合物的官能团构效规律。

(3)整体上以简明为特点,但对典型反应的反应机理进行了较详细的阐述。例如,对亲电加成、亲电取代、亲核取代、亲核加成等重要反应的机理做了较细致的介绍和讨论。

(4)在有机化合物的分类和命名部分,对系统命名所涉及次序规则等内容进行了调整、补充和完善,系统性更强。对有机化合物的来源和制法做了适当介绍,有利于学习的归纳和总结。

(5)同分异构现象独立成章,使学生能较早、较系统地掌握有机化合物的命名和同分异构现象。立体化学基本知识提前讲授,有利于对后续的教学内容进行较深入的讨论。本次修订补充了同分异构现象涉及的构象异构内容,使学生能够系统掌握同分异

构类型及相关内容,也便于教师讲授异构体之间的相互联系和区别。

(6)在有机化合物的结构鉴定部分,对有机化合物波谱分析的基本原理和应用做了的较全面、系统的介绍,以适应教学和科研实践的需要。

为了确保学习效果,本次修订几乎替换了所有章后的习题,使其针对性更强,以加强学生的探索性,培养其举一反三的能力,有利于学生自主学习。

总之,本教材在第一版基本框架不变的基础上对部分内容做了调整、充实,淘汰了一些陈旧内容,对课后习题进行了修订和替换,也修订了一些印刷错误。

本教材共 16 章,本次修订各章编写分工如下:第 1 章(陈宏博),第 2、3 章(李颖),第 4~6 章(陈宏博、张俭),第 7 章(李红霞、陈宏博),第 8 章(张华),第 9~12 章(于丽颖),第 13~16 章(李红霞、陈宏博),各章习题由于丽颖编写。

大连理工大学袁履冰教授审阅了本书第一版书稿并提出了宝贵意见,在此向袁履冰教授致以衷心的感谢。本次修订和出版是在高等学校化学化工类规划教材编审委员会的领导和大连理工大学出版社的大力支持下完成的,在此一并表示感谢。

由于编者学识和水平有限,书中错误和不妥之处难免,恳请读者不吝指正。您有任何意见或建议,请通过以下方式与大连理工大学出版社联系:

邮箱 jcjf@dutp.cn

电话 0411-84708947

编 者

2015 年 7 月

目 录

第1章 绪 论 /1

- 1.1 有机化合物和有机化学 /1
 - 1.1.1 有机化合物 /1
 - 1.1.2 有机化学 /2
- 1.2 有机化合物的结构特征 /4
 - 1.2.1 分子的构造和构造式 /4
 - 1.2.2 分子的结构和结构式 /5
 - 1.2.3 共价键 /6
- 1.3 有机反应中的共价键断裂 /15
 - 1.3.1 共价键的断裂方式和有机反应的类型 /15
 - 1.3.2 有机反应中的活性中间体 /15
- 1.4 有机反应的酸和碱 /16
- 习 题 /18

第2章 有机化合物的分类和命名 /20

- 2.1 有机化合物的分类 /20
 - 2.1.1 按碳架分类 /20
 - 2.1.2 按官能团分类 /21
- 2.2 有机化合物的命名 /22
 - 2.2.1 命名法概述 /22
 - 2.2.2 系统命名法 /25
- 习 题 /35

第3章 同分异构现象 /39

- 3.1 构造异构现象 /39
 - 3.1.1 骨(碳)架异构现象 /39
 - 3.1.2 官能团位置异构现象 /40
 - 3.1.3 官能团异构现象 /41
 - 3.1.4 互变异构现象 /41
- 3.2 构象异构现象 /42

- 3.2.1 乙烷的构象 /42
- 3.2.2 丁烷的构象 /43
- 3.2.3 环己烷的构象 /44
- 3.2.4 取代环己烷的构象 /46
- 3.3 顺反异构现象 /48
 - 3.3.1 含双键化合物的顺反异构现象 /49
 - 3.3.2 含碳环化合物的顺反异构现象 /51
- 3.4 对映异构现象 /51
 - 3.4.1 手性和对称因素 /52
 - 3.4.2 物质的旋光性 /53
- 3.5 含有一个手性碳原子的对映异构现象 /55
 - 3.5.1 对映异构体的性质 /55
 - 3.5.2 构型的表示方法 /56
 - 3.5.3 构型和旋光方向的标记 /57
- 3.6 含有两个手性碳原子的对映异构现象 /59
 - 3.6.1 含有两个构造不同的手性碳原子的对映异构现象 /59
 - 3.6.2 含有两个构造相同的手性碳原子的对映异构现象 /60
- 3.7 脂环化合物的对映异构现象 /61
- * 3.8 不含手性中心化合物的对映异构现象 /62
- 3.9 有机反应中的对映异构现象 /63
 - 3.9.1 手性碳原子的生成 /63
 - * 3.9.2 手性合成 /64
- * 3.10 外消旋体的拆分 /65
- 习 题 /67

第4章 饱和烃 /71

I 链烷烃 /71

- 4.1 烷烃的结构 /71
 - 4.1.1 sp^3 杂化碳原子和碳碳 σ 键 /71
 - 4.1.2 烷烃的构造异构 /72
- 4.2 烷烃的物理性质 /72
- 4.3 烷烃的化学性质 /74
 - 4.3.1 烷烃的燃烧 /75
 - 4.3.2 烷烃的热裂解 /75
 - 4.3.3 烷烃的卤代反应 /76
 - 4.3.4 烷烃的硝化和磺化反应 /80

II 环烷烃 /81

- 4.4 环烷烃的分类 /81
 - 4.4.1 单环烷烃 /81
 - 4.4.2 多环烷烃 /82
 - 4.5 单环烷烃的结构 /82
 - 4.5.1 单环烷烃的稳定性 /83
 - 4.5.2 环丙烷的结构 /84
 - 4.6 环烷烃的物理性质 /85
 - 4.7 环烷烃的化学性质 /85
 - 4.8 烷烃的来源和制法 /86
- 习 题 /87

第5章 不饱和烃 /91

I 烯烃 /91

- 5.1 烯烃的结构 /91
 - 5.1.1 sp^2 杂化碳原子和碳碳双键 /91
 - 5.1.2 π 键的特性 /92
- 5.2 烯烃的分类 /93
- 5.3 烯烃的物理性质 /94
- 5.4 烯烃的化学性质 /95
 - 5.4.1 催化加氢 /95
 - 5.4.2 亲电加成 /96
 - 5.4.3 烯烃的自由基型反应 /103
 - 5.4.4 烯烃的 α -H 反应 /104

5.4.5 烯烃的氧化 /106

II 炔烃 /108

- 5.5 炔烃的结构 /108
- 5.6 炔烃的物理性质 /109
- 5.7 炔烃的化学性质 /109
 - 5.7.1 炔烃的加氢 /110
 - 5.7.2 炔烃的加成 /110
 - 5.7.3 炔烃的氧化 /113
 - 5.7.4 炔氢的酸性 /113

III 共轭二烯烃 /114

- 5.8 共轭二烯烃的结构 /114
 - 5.9 共轭体系和共轭效应 /116
 - 5.9.1 π - π 共轭体系 /116
 - 5.9.2 p - π 共轭体系 /117
 - 5.9.3 超共轭体系 /119
 - 5.10 共轭二烯烃的化学性质 /120
 - 5.10.1 1,4-加成反应 /120
 - 5.10.2 双烯合成反应 /121
 - *5.10.3 电环化反应 /122
 - 5.11 不饱和烃的聚合 /124
 - 5.12 不饱和烃的制法 /125
- 习 题 /127

第6章 芳香烃 /133

- 6.1 苯的结构与共振论 /133
 - 6.1.1 苯的结构 /133
 - 6.1.2 共振论 /134
- 6.2 芳香烃的物理性质 /136
 - 6.2.1 一般物理性质 /136
 - 6.2.2 光、波谱性质 /137
- 6.3 单环芳烃的化学性质 /137
 - 6.3.1 亲电取代反应 /138
 - 6.3.2 苯环上亲电取代反应定位规律 /143
 - 6.3.3 加成反应 /150
 - 6.3.4 芳烃侧链上的反应 /151
- 6.4 多环芳烃 /152
 - 6.4.1 联苯 /152

6.4.2	萘及其衍生物	/153
6.4.3	蒽与菲	/156
6.5	芳香性的判据和非苯芳烃	/157
6.5.1	芳香性的判据——Hückel 规则	/157
6.5.2	非苯芳烃	/158
6.5.3	富勒烯	/160
习 题		/160
第7章 卤代烃 /166		
7.1	卤代烃的分类和结构	/166
7.1.1	卤代烃的分类	/166
7.1.2	卤代烃的结构	/167
7.2	卤代烃的物理性质	/169
7.2.1	一般物理性质	/169
7.2.2	波谱性质	/170
7.3	卤代烃的化学性质	/170
7.3.1	亲核取代反应	/171
7.3.2	亲核取代反应机理	/173
7.3.3	消除反应及反应机理	/181
7.4	卤代烃与金属的反应	/187
7.4.1	卤代烃与镁的反应	/187
7.4.2	卤代烃与锂、钠的反应	/189
7.4.3	卤代烃与铜、锌的反应	/191
7.5	卤代烯烃和芳卤	/191
7.5.1	卤代烯烃	/191
7.5.2	芳 卤	/194
7.6	多卤代烃	/196
7.6.1	多卤代烷烃	/196
7.6.2	多卤代芳烃	/199
7.6.3	氟代烃和重要的 含氟化合物	/199
7.7	卤代烃的制备	/201
7.7.1	烃为原料合成卤代烃	/201
7.7.2	醇为原料合成卤代烃	/202
7.7.3	卤代烃的卤素交换反应 制碘代烃	/202
习 题		/203

第8章 有机化合物的结构鉴定 /207

8.1	有机化合物的波谱分析	/207
8.1.1	电磁辐射与物质的 作用方式	/207
8.1.2	有机光波谱的产生	/209
8.1.3	有机化合物结构鉴定最常用的 光波谱分析方法	/209
8.2	紫外-可见吸收光谱	/210
8.2.1	概 述	/210
8.2.2	光吸收定律	/211
8.2.3	紫外-可见吸收光谱的 基本原理	/211
8.2.4	有机化合物的紫外-可见 吸收光谱特征	/213
8.3	红外吸收光谱	/216
8.3.1	红外吸收光谱的 基本原理	/216
8.3.2	分子振动和特征 振动频率	/217
8.3.3	一些典型化合物的 红外光谱	/221
8.3.4	频率位移的影响因素	/225
8.4	核磁共振波谱	/226
8.4.1	核磁共振波谱的 基本原理	/226
8.4.2	质子核磁共振波谱	/229
* 8.4.3	^{13}C 核磁共振波谱	/235
8.5	有机质谱	/237
8.5.1	有机质谱的基本原理	/237
8.5.2	质谱中的离子	/240
8.6	有机化合物结构波谱解析	/245
8.6.1	紫外-可见光谱的解析	/245
8.6.2	红外光谱的解析	/246
8.6.3	质子核磁共振波谱的 解析	/250
* 8.6.4	^{13}C 核磁共振波谱的 解析	/253

* 8.6.5 电子轰击质谱(EIMS)的解析 /255

8.6.6 谱图的综合解析及结构推导 /258

习 题 /265

第9章 醇 酚 醚 /272

9.1 醇 /272

9.1.1 醇的结构 /272

9.1.2 醇的物理性质 /273

9.1.3 醇的化学性质 /274

9.1.4 醇的制备 /285

9.1.5 硫醇 /287

9.2 酚 /288

9.2.1 酚的结构与物理性质 /288

9.2.2 酚的化学性质 /289

9.2.3 酚的制备 /297

9.3 醚 /298

9.3.1 醚的结构与光波谱特性 /298

9.3.2 醚的化学性质 /299

9.3.3 醚的制备 /302

9.3.4 环氧乙烷 /303

9.3.5 四氢呋喃 /304

9.3.6 硫醚 /305

习 题 /306

第10章 醛和酮 /312

10.1 醛和酮的结构和物理性质 /312

10.1.1 醛和酮的结构 /312

10.1.2 醛和酮的物理性质 /312

10.2 醛和酮的亲核加成反应 /313

10.2.1 亲核加成反应机理 /313

10.2.2 亲核加成反应类型 /315

10.3 α -H 的反应 /323

10.3.1 互变异构 /323

10.3.2 卤代反应 /324

10.3.3 缩合反应 /325

10.4 醛、酮的氧化反应和还原反应 /326

10.4.1 氧化反应 /326

10.4.2 Cannizzaro 反应 /328

10.4.3 还原反应 /329

10.5 不饱和醛、酮化合物 /332

10.5.1 乙烯酮 /332

10.5.2 α, β -不饱和醛、酮 /333

10.6 醛和酮的制备 /334

10.6.1 由烃的氧化和水合制醛、酮 /334

10.6.2 胞二卤代物水解 /335

10.6.3 Friedel-Crafts 酰基化反应 /335

10.6.4 芳环的甲酰化 /335

10.6.5 醇的氧化或脱氢 /336

10.6.6 羧酸衍生物的还原 /336

10.6.7 羰基合成 /337

习 题 /337

第11章 羧酸及其衍生物 /343

11.1 羧酸及其衍生物的结构 /343

11.1.1 羧酸的结构特征 /343

11.1.2 羧酸衍生物的结构特征 /344

11.2 羧酸及其衍生物的物理性质 /345

11.2.1 物理性质 /345

11.2.2 波谱性质 /347

11.3 羧酸的化学性质 /347

11.3.1 酸性 /348

11.3.2 羧酸衍生物的生成 /351

11.3.3 还原反应 /355

11.3.4 脱羧反应与二元羧酸的受热反应 /355

11.3.5 α -H 的卤代反应 /356

11.4 羧基的性质 /357

11.4.1 脱水反应 /357

11.4.2	氧化和分解反应	/358
11.5	羧酸衍生物的化学性质	/359
11.5.1	酰基碳原子上的亲核取代反应	/359
11.5.2	与有机金属试剂反应	/364
11.5.3	还原反应	/365
11.5.4	α -H 的反应	/367
11.5.5	酰胺的特性反应	/368
11.6	羧酸及其衍生物的制备	/370
11.6.1	羧酸的来源与制备	/370
11.6.2	羟基酸的制备	/372
11.6.3	羧酸衍生物的制备	/373
11.7	自然界中的酯	/375
11.7.1	蜡	/376
11.7.2	油脂	/376
11.7.3	类脂	/378
11.8	碳酸衍生物	/381
11.8.1	碳酰氯	/381
11.8.2	碳酰胺	/382
11.8.3	胍	/384
习 题		/384

第12章 β -二羰基化合物 /390

12.1	α -H 的酸性	/390
12.2	酮式-烯醇式的互变异构	/392
12.2.1	酮式-烯醇式互变异构平衡	/392
12.2.2	酮式-烯醇式互变异构机理与反应性	/394
12.2.3	烯醇化过程的立体化学	/395
12.3	Claisen 缩合反应	/395
12.3.1	Claisen 缩合反应机理	/395
12.3.2	交叉酯缩合反应	/397
12.3.3	Dieckmann 缩合反应	/398
12.4	β -二羰基化合物的其他反应	/398
12.4.1	亚甲基活泼氢原子的取代反应	/399

12.4.2	分解反应	/400
12.5	β -二羰基化合物在有机合成中的应用	/401
12.5.1	乙酰乙酸乙酯合成法	/401
12.5.2	丙二酸二乙酯合成法	/403
12.6	Michael 加成反应	/404
12.7	Perkin 反应	/406
12.8	Knoevenagel 缩合反应	/407
习 题		/407

第13章 有机含氮化合物 /410

13.1	硝基化合物	/410
13.1.1	硝基化合物的分类和结构	/410
13.1.2	硝基化合物的物理性质	/411
13.1.3	硝基化合物的化学性质	/413
13.1.4	硝基化合物的制备	/417
13.2	胺	/418
13.2.1	胺的分类和结构	/418
13.2.2	胺的物理性质	/420
13.2.3	胺的化学性质	/423
13.2.4	季铵盐和季铵碱	/429
13.2.5	胺的制备	/430
13.3	重氮和偶氮化合物	/432
13.3.1	重氮盐的制备——重氮化反应	/433
13.3.2	重氮盐的结构	/434
13.3.3	重氮盐的反应及其在有机合成中的应用	/434
13.4	腈类化合物	/438
13.4.1	腈的结构和分类	/438
13.4.2	腈的性质	/439
13.5	异腈和异氰酸酯	/440
13.5.1	异腈	/440
13.5.2	异氰酸酯	/441
习 题		/442

第14章 杂环化合物 /447

14.1 杂环化合物的分类和命名 /447

14.1.1 杂环化合物的分类 /447

14.1.2 杂环化合物的命名 /448

14.2 单杂环化合物的结构和芳香性 /449

14.2.1 五元单杂环化合物 /449

14.2.2 六元单杂环化合物 /450

14.3 五元杂环化合物 /451

14.3.1 五元杂环化合物的化学性质 /452

14.3.2 重要的五元杂环化合物 /454

14.4 六元杂环化合物 /457

14.4.1 吡啶和喹啉 /457

14.4.2 嘧啶和嘌呤 /461

习题 /463

第15章 碳水化合物 /466

15.1 碳水化合物的来源和分类 /466

15.1.1 碳水化合物的来源 /466

15.1.2 碳水化合物的分类 /466

15.2 单糖 /467

15.2.1 单糖的结构 /467

15.2.2 单糖的性质 /474

15.3 脱氧单糖 /479

15.4 氨基糖 /479

15.5 低聚糖 /480

15.5.1 蔗糖 /480

15.5.2 麦芽糖 /481

15.5.3 纤维二糖 /481

15.5.4 乳糖 /482

15.6 多糖 /482

15.6.1 淀粉 /483

15.6.2 纤维素 /484

习题 /485

第16章 氨基酸、蛋白质及核酸 /487

16.1 氨基酸 /487

16.1.1 氨基酸的分类、命名和构型 /487

16.1.2 氨基酸的性质 /489

16.1.3 氨基酸的来源和制备 /491

16.2 蛋白质 /492

16.2.1 肽的结构和名称 /492

16.2.2 多肽 /493

16.2.3 蛋白质 /496

16.3 核酸 /499

16.3.1 核酸的组成和结构 /500

16.3.2 核糖核酸和脱氧核糖核酸 /502

习题 /505

绪 论

1.1 有机化合物和有机化学

1.1.1 有机化合物

由碳和氢两种元素组成的化合物统称为碳氢化合物(hydrocarbon),也叫作烃。有机化合物(organic compounds)一般是指碳氢化合物及其衍生物。碳氢化合物的衍生物是指在分子组成中除了含碳和氢两种元素之外,还含有其他元素的化合物,如含有O、N、S、P、F、Cl、Br、I、Si、B等非金属元素及Li、Mg、Al、Zn、Fe、Sn、Cu、Cd、Pb、Hg等金属元素。

在自然界中有机化合物的种类繁多,数目庞大,储量丰富,不但可从动、植物中获得,还可从石油、煤、天然气中获得。通过人工合成的方法在实验室和工厂中可获得更多种类的有机化合物。有机化合物与人类的生存及社会的发展有着密不可分的关系,人们日常生活中的衣、食、住、行、用等都离不开有机化合物,农业、化工、国防、能源、材料、交通、信息、医药、农药、染料、颜料和涂料以及日用化学品等行业都与有机化合物相关。

有机化合物在组成、结构、性质及应用上与无机化合物有明显的区别。有机化合物的一般特点是:

(1)有机化合物的分子中,原子之间是以共价键相结合的(在有机盐类化合物中存在离子键)。

(2)在有机化合物中,由于碳原子是四价的,碳原子和碳原子之间以及碳原子和其他非金属原子之间可以形成稳定的、不同类型的共价键;两个碳原子之间不但可以通过单键相连,还可以通过双键或叁键相连;各碳原子之间既可连接成链状分子骨架,也可连接成环状分子骨架,而且分子骨架中还可以掺杂着其他元素的原子(如N、O、S、P等);所以有机化合物的同分异构现象很普遍,这也是造成有机化合物结构复杂和数量庞大的主要原因。

(3)大多数有机化合物的水溶性不好,并且易于燃烧;液体有机化合物的挥发性较大,固体有机化合物的熔点较低(通常小于400℃)。

(4)有机化合物的化学反应速率一般较小,而且反应物的转化率和产物的选择性很少能达到100%,有机反应常伴有副反应(如平行反应、连串反应),这就使有机化合物的合成或制备要进行分离、提纯等操作。

但也有某些例外的情况:一些常见有机化合物如甲醛、乙醇、醋酸、葡萄糖等水溶性很好;苯酚或苯胺与溴水的反应十分迅速;有机阻燃剂不容易燃烧;苯甲醛与托伦试剂的银镜反应专一性很强。这些都是由有机化合物的结构特征所决定的。

1.1.2 有机化学

有机化学(organic chemistry)是研究有机化合物的来源、组成、结构、性质、合成以及应用的科学。

有机化学的产生至今已有250多年的历史了。最初是从分离提纯天然有机物开始,从1769年到1820年,先后得到了酒石酸、柠檬酸、乳酸、尿酸、吗啡、奎宁等。由于这些物质都是从有生命的生物体内获得的,法国化学家拉瓦锡(Lavoisier A L, 1743 ~ 1794)首先把这类物质称为“有机化合物”。1806年,瑞典化学家柏则里乌斯(Berzelius J J, 1779 ~ 1848)首先使用了“有机化学”一词。具有划时代意义的是,1828年德国Hinsberg大学医学院的学生维勒(Wöhler F, 1800 ~ 1882)由蒸发氰酸铵溶液制得了原来认为只能在动物体内才能产生的尿素:



其后,德国化学家柯尔柏(Kolbe A W H, 1818 ~ 1884)于1845年合成了醋酸,法国化学家柏赛洛(Berthelot M, 1827 ~ 1907)于1854年合成了油脂。随后又有其他一些有机化合物被人工合成出来。这些事实否定了有机化合物的“生命力学说”。19世纪初期,定量测定有机化合物组成的方法建立之后,实验发现,大多数有机化合物都含有碳元素和氢元素,由此,把有机化学看作是研究含碳化合物的化学,后来又修正为研究碳氢化合物及其衍生物的化学。从19世纪中叶开始,随着对有机化合物分子结构研究的不断深入,有机化学由实验性学科转变为实验与理论并重的学科。在这个过程中,值得提及的是:

1852年,英国化学家富兰克兰德(Frankland E, 1825 ~ 1899)首次提出了“价”的概念。他认为金属与其他元素结合时,存在着一种特殊的引力,称为化合价。

1856年,德国化学家凯库勒(Kekulé F A, 1829 ~ 1896)首先提出碳原子是四价的,而且碳原子和碳原子可相互结合成键,形成碳键;同年,英国有机化学家库帕(Couper A S, 1831 ~ 1892)也提出了同样的观点,并且建议使用价键表示分子结构。1865年,凯库勒又提出了苯的凯库勒式() ,并指出碳原子之间不但可以由单键相连,还可以由双键或叁键相连。

1861年,俄国化学家布特列洛夫(Butlerov A M, 1828 ~ 1886)提出了化学结构的概念和理论。他认为,有机分子中的各个原子是以一定的顺序相互连接的;物质的性质是由分

子组成和结构决定的,而化合物的结构可从其性质推导出来;分子中的原子或原子团是相互影响的,直接相连的原子间相互影响最强,不直接相连的原子间相互影响较弱。

1874年,荷兰化学家范特霍夫(Van't Hoff J H, 1852~1911)和法国化学工程师勒贝尔(Le Bel J A, 1847~1930)分别提出了饱和碳原子为正四面体的学说,建立了分子的立体概念,开创了有机化合物立体化学研究的先河。

1885年,德国化学家拜尔(Von Baeyer A, 1835~1917)提出了环状化合物的张力学说。到此,经典的有机结构理论的框架基本建立起来了。

19世纪末20世纪初,杰出的德国化学家费歇尔(Fischer E, 1852~1919)在糖类化合物结构的确定、从蛋白质水解产物中分离出氨基酸、由尿酸合成嘌呤以及对尿酸、黄嘌呤、茶碱、咖啡因等生物碱的结构确定等方面的出色工作开创了生命化学的基础研究。

1916年,英国化学家路易斯(Lewis G N, 1875~1946)提出了共价键的电子对理论,用电子配对说明化学键的形成,并说明了共价键的饱和性。而美国化学家鲍林(Pauling L, 1901~1994)随后提出了杂化轨道和共振论的概念,不但说明了共价键的方向性,而且对有机化合物的立体异构现象的本质进行了阐述。这些对丰富和发展价键理论做出了突出的贡献。

1932年,德国物理化学家休克尔(Hückel E, 1896~1980)用量子化学方法研究芳香化合物的结构;1933年,英国化学家英戈尔德(Ingold C K, 1893~1970)用化学动力学方法研究饱和碳原子上的取代反应机理。这对有机化合物的结构和反应机理的研究起到了重要作用。

1965年,著名的有机合成大师伍德瓦尔德(Woodward R B, 1917~1979)和他的学生霍夫曼(Hoffmann R H, 1937~)提出了有机化学反应中的“轨道对称性守恒原理”。这是现代理论有机化学和量子化学的重大成就之一。该原理用分子轨道理论对化学反应过程中的立体化学现象做了明确的阐述,解释了用价键理论无法回答的立体化学问题,对有机化学理论的发展起到了重要的推动作用。

有机化学的研究内容非常广泛,涉及的学科也很多,但主要体现在四个方面。一是对天然有机物的研究:从天然产物中分离、提取纯净的有机化合物,对其结构进行测定,研究其结构与性质之间的关系,开发其应用途径。二是有机化合物的合成:对天然有机化合物的人工合成和新化合物的合成以及相关的合成方法和实验技术的研究是有机合成研究的主要内容;通过对已知结构的天然有机物的合成,不但可以验证天然产物的结构和性质,还能够获得一系列与其结构相似的有机化合物,可从中筛选出不同性能和应用途径的工业产品;医药、农药、有机材料、精细化学品等产品都离不开有机合成。三是有机化学反应机理的研究:通过对有机化学反应机理的研究,不但可以正确认识、理解有机化学反应,深入了解有机化合物的结构与反应性能之间的关系,还能够合理地改变实验条件,有效地控制反应的发生与进行,提高反应的转化率和选择性,即提高合成效率。四是有机化合物的结构测定:通过合成得到的有机化合物,要对其结构进行表征,以判定所得合成产物是否正确;对天然有机物的结构测定是比较费时和复杂的工作,一般要通过分离、纯化、剖析(化学分析、仪器分析)三个过程。现在,利用近代的物理方

法,如红外光谱、核磁共振谱、质谱、色谱及色谱联用,再结合元素分析,可以使测定有机化合物的结构所需样品的量和测定时间大幅度缩减。通过计算化学进行分子结构的设计以及利用现代的合成方法和技术(如组合化学、固相合成、生物酶催化)合成一系列结构各异的新化合物和生物大分子及其模拟物,对有机结构的理论研究、有机合成化学、化学生物学和生命科学的发展等都具有重要意义。

1.2 有机化合物的结构特征

1.2.1 分子的构造和构造式

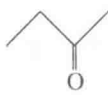
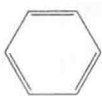
在有机分子中,各原子之间相互连接的方式和顺序为分子的构造,表示分子构造的化学式称为构造式。分子的构造式有路易斯式、短线式、缩简式和键线式四种(表1-1)。

表 1-1

有机化合物构造式的表示方法

化合物	路易斯式	短线式	缩简式	键线式
丁烷	$\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	
1-丁烯	$\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}:\text{C}:\text{C}:\text{C}::\text{C}:\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & & \end{array}$	$\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & / \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C} \\ & & & \backslash \\ \text{H} & \text{H} & & \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	
1-丁炔	$\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & & \\ & & & \\ \text{H}:\text{C}:\text{C}::\text{C}::\text{C}:\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & & \end{array}$	$\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & & \\ & & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & & \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	
正丁醇	$\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\ddot{\text{O}}:\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
乙醚	$\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} \\ & & & & \\ \text{H}:\text{C}:\text{C}:\ddot{\text{O}}:\text{C}:\text{C}:\text{H} \\ & & & & \\ \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} \\ & & & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & & & \\ \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	
正溴丁烷	$\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\ddot{\text{Br}} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{Br} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	

(续表)

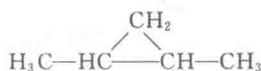
化合物	路易斯式	短线式	缩简式	键线式
正丁醛	$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & : \text{C} & : \text{C} & : \text{C} & : \text{C} & : \text{O} & \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & & \end{array}$	$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & = \text{O} & \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & & \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\ddot{\text{O}})$	
丁酮	$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{O} & \text{H} & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & : \text{C} & : \text{C} & : \text{C} & : \text{C} & : \text{H} & \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & & \end{array}$	$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{O} & \text{H} & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{H} & \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & & \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ $(\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{CH}_3)$	
环丁烷	$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & & \text{H} & & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & : \text{C} & : & \text{C} & : & \text{H} & \\ & & & & & & \\ \text{H} & : \text{C} & : & \text{C} & : & \text{H} & \\ & & & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & & & \end{array}$	$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & & \text{H} & & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - & \text{C} & - \text{H} & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - & \text{C} & - \text{H} & & \\ & & & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & & & \end{array}$	CH_2-CH_2 CH_2-CH_2	
苯	$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & & \text{H} & & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & : \text{C} & : & \text{C} & : & \text{H} & \\ & & & & & & \\ \text{H} & : \text{C} & : & \text{C} & : & \text{H} & \\ & & & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & & & \end{array}$	$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & & \text{H} & & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & = & \text{C} & - \text{H} & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & = & \text{C} & - \text{H} & & \\ & & & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & & & \end{array}$	$\text{CH}=\text{CH}$ $\text{CH}=\text{CH}$	

路易斯式又称电子对构造式,可清楚地表示出原子之间通过共用电子对相结合的状况;若以短线代替一对电子,则成为短线式(此时原子上未共用的价电子对可以不写出);省去分子中所有的单键,按分子中多价原子相互连接的次序写出的化学式为分子的缩简式;键线式则省去了构成烃或烃基中的碳原子和氢原子,用折线表示分子的骨架(碳链或碳环),折点或端点表示碳原子,其他原子或官能团仍在相应位置写出。缩简式是常用的构造式;在表达比较复杂的有机分子构造时,键线式更有优越性。

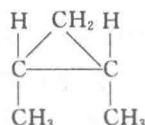
1.2.2 分子的结构和结构式

分子结构是指分子中各原子相互连接的次序、成键状态及彼此间的空间关系。分子的结构包括分子的构造、构型和构象。表示分子结构的化学式称结构式。分子的构造式和结构式之间的区别主要是后者可以描绘出分子的立体结构形态。例如,1,2-二甲基环丙烷的构造式只有一种,而它的结构式有两种,一个是两个甲基所处空间相对位置在环丙烷平面的同侧,另一个是异侧。即

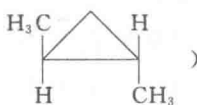
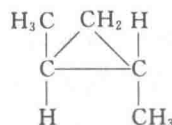
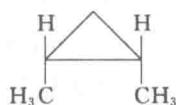
构造式:

(或 )

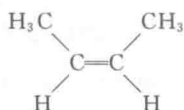
结构式:



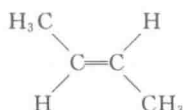
(或



又如,2-丁烯的构造式为 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$, 而它的结构式则有两个, 分别表示顺式2-丁烯和反式2-丁烯:



顺式 2-丁烯结构式



反式 2-丁烯结构式

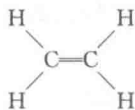
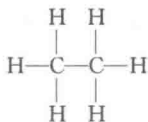
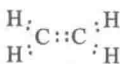
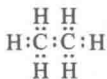
但在通常情况下, 如无特定说明, 所谓结构式往往是指构造式。

1.2.3 共价键

共价键是有机分子中最主要且最典型的化学键, 原子之间以共价键相结合是有机化合物最基本的结构特征。

1. 共价键的形成

键是分子中两原子之间相互结合的力。共价键是成键的两个原子通过共用电子对使两者结合在一起的力。共价就是电子对共用或共享。共价键的概念是路易斯于1916年提出的。在氢分子的形成中, 路易斯认为, 两个氢原子各提供一个电子, 这两个电子自旋反平行, 形成电子对, 通过共用这一对电子(即电子配对)对两个氢核形成引力——共价键, 从而形成氢分子, 其中每个氢原子的核外电子数达到氢原子的稳定结构。对于有机分子中的碳原子, 因为其外层有4个价电子, 可通过与其他原子(C、H、O、N、S、P、F、Cl、Br、I、Si、B等)共用电子对, 形成4个共价键, 使碳原子达到稳定的外层八电子结构; 一个碳原子和另一个碳原子共用一对电子形成单键, 共用两对电子形成双键, 共用三对电子形成叁键; 碳原子与氮原子之间也可形成单键、双键、叁键, 碳原子与氧原子可以形成单键和双键, 而碳原子与氢原子或卤素原子之间只能形成单键。例如, 在乙烷、乙烯、乙炔分子中分别存在碳碳单键、碳碳双键、碳碳叁键, 并都有碳氢单键, 在这些分子中每个碳原子的外层电子数都是8。



由共用电子对形成共价键的概念来描述分子的形成——分子中原子之间的成键情况——是比较直观而且方便的, 一直被采用至今。但它对共价键形成的本质没能进一步说明。随着量子化学的建立和不断发展, 人们对共价键的形成在理论上有了进一步的认识。根据量子力学对 Schrödinger 方程的不同近似处理, 对共价键的形成可有不同的理论解释, 但常用的是价键理论和分子轨道理论。