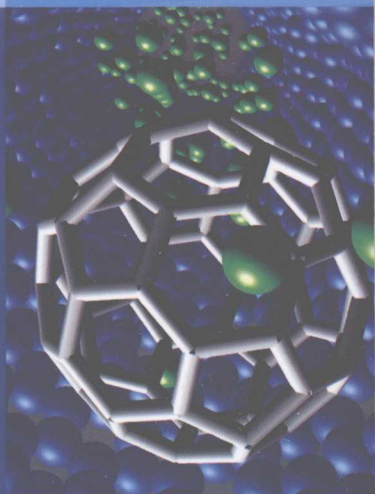


高等学校教材

Organic Chemistry

有机化学



颜朝国 主编

吴锦明 黄丹 孙晶 副主编



化学工业出版社

高等学校教材

有机化学

颜朝国 主编

吴锦明 黄丹 孙晶 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书按照有机化学的官能团体系编排教学内容,系统地介绍了各类有机化合物的结构、化学反应、合成反应和相关反应机理,也简要介绍了广泛用于有机化合物结构鉴定的现代物理方法。全书共分二十二章,每章都有相应化合物的反应总结,以及相当数量的习题。

本书可作为高等院校本科化学、应用化学、化学工程、高分子材料和制药工程等专业的有机化学教材,也可供其他专业和相关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/颜朝国主编. —北京:化学工业出版社, 2009.2
高等学校教材
ISBN 978-7-122-04145-6

I. 有… II. 颜… III. 有机化学-高等学校-教材 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 199334 号

责任编辑:宋林青
责任校对:陶燕华

文字编辑:李姿娇
装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装:化学工业出版社印刷厂
787mm×1092mm 1/16 印张 42 字数 1134 千字 2009 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 65.00 元

版权所有 违者必究

前 言

根据教育部组织实施的“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,我校对化学、应用化学、化学工程、高分子材料和制药工程等专业的基础课程教学体系和教材内容进行了全方位的改革,实施宽口径、厚基础、理工交融的办学模式,提出了在大学本科化学基础教学方面,既要注重学生基础知识、基本技能的培训,又要加强学生创新能力的培养;既要注重各专业的共性,统一基本要求,又要结合各专业自身的个性,带有鲜明的专业特色。为了达到上述目的,在有机化学的教学工作中,非常希望有一本既适合各专业学生,又能反映新世纪特点的有机化学教材。过去的几十年中,我国在理工科有机化学教材方面已经出版了一批有影响的优秀教材,但由于多种原因,这些教材还不能很好地适应我校理工交融的办学模式和人才培养计划的实际需要,为此我们组织编写了这本有机化学教材,在教学改革方面做了一点尝试。编写一本适应当前教学改革特点、适合现代教学方式与学习方法、在照顾到传统有机化学知识体系的同时,为学生提供高水平的知识源泉、体例新颖的教材,是一项很有挑战性的工作。

本书仍然按照有机化学的官能团体系编排教学内容,系统地介绍了各类有机化合物的结构、化学反应、合成反应和相关反应机理,较系统地介绍了有机化学的基础知识和基本理论,也简要介绍了广泛用于有机化合物的结构鉴定的现代物理方法,并对近期有机化学的一些新发展和新成就作了适当的介绍。全书共分二十二章,为方便学生学习,每章都有相应化合物的反应总结,以及相当数量习题,可以帮助学生熟练掌握和灵活应用所学知识。

参加本书编写工作的均是扬州大学、南通大学和江南大学多年从事有机化学教学的教师:颜朝国(第一、二、十一、十九章)、孙晶(第三、六、十章)、景峭壁(第四、八章)、吴锦明(第五、十二章)、张湛赋(第七、十八章)、袁宇(第九、十七章)、刘永红(第十三、十四章)、黄丹(第十六章)、韩莹(第十五、二十章)、陈建村(第二十一章)、李增光(第二十二章)。全书由颜朝国负责统稿。

扬州大学化学化工学院有机化学教研室的其他教师对本书的编写提出了许多宝贵的意见和建议,本书还得到了扬州大学出版基金和江苏省高等学校精品教材建设项目资助,在此一并致谢。

限于编者的水平,书中的不足之处在所难免,恳请读者批评指正。

编者

2008 年 12 月

目 录

第一章 绪论	1	一、烯烃的结构	56
第一节 有机化学的研究对象	1	二、同分异构现象	57
一、有机化合物和有机化学的起源	1	第二节 烯烃的命名	58
二、有机化学的产生和发展	1	一、普通命名法	58
三、有机化合物的特性	2	二、系统命名法 (IUPAC)	58
四、有机化学的作用	2	三、Z、E 命名法	59
第二节 有机化合物的分子结构	2	第三节 烯烃的物理性质	61
一、化学结构与构造式的写法	2	第四节 烯烃的化学性质	63
二、化学键	4	一、烯烃的亲电加成反应	63
三、价键理论	4	二、烯烃的自由基加成	72
四、分子轨道理论	9	三、烯烃的催化加氢	73
五、共价键的键参数	11	四、烯烃的氧化反应	74
六、分子间作用力和氢键	14	五、烯烃的聚合反应	76
第三节 酸和碱	15	六、烯烃的 α -氢卤代反应	77
一、Arrhenius 电离理论	15	第五节 二烯烃	78
二、Brønsted 质子理论	15	一、二烯烃的分类及命名	78
三、Lewis 电子理论	19	二、二烯烃的结构	79
第四节 有机化合物的分类	20	三、共轭体系和共轭效应	81
一、按碳架分类	20	四、共轭二烯烃的化学性质	82
二、按官能团分类	21	第六节 烯烃的工业来源和制法	85
习题	22	一、卤代烷脱卤化氢	85
第二章 烷烃 环烷烃	23	二、邻二卤代烷脱卤素	86
第一节 烷烃	23	三、醇脱水	86
一、烷烃的同系列和构造异构	23	第七节 重要的烯烃	86
二、烷烃的命名	24	一、乙烯	86
三、烷烃的构型	28	二、丙烯	87
四、烷烃的构象	29	三、1,3-丁二烯	87
五、烷烃的物理性质	31	四、异戊二烯	87
六、烷烃的化学性质	33	五、1,3-环戊二烯	87
七、重要的烷烃	42	烯烃的化学反应总结	88
第二节 环烷烃	43	习题	90
一、脂环烃的分类和命名	43	第四章 炔烃	94
二、脂环烃的结构与稳定性	45	第一节 炔烃的同分异构和命名	94
三、环烷烃的性质	46	第二节 炔烃的结构	95
四、环烷烃的立体化学	48	一、炔基的结构	95
习题	53	二、sp 杂化	95
第三章 烯烃	56	三、碳碳叁键的组成	96
第一节 烯烃的结构	56	四、端炔烃的酸性	96

第三节 炔烃的物理性质	97	第七章 立体化学	177
第四节 炔烃的化学性质	97	第一节 手性和对映异构现象	177
一、端炔的成盐反应	97	第二节 平面偏振光和物质的旋光性	179
二、炔负离子的亲核加成反应	98	一、平面偏振光	179
三、炔烃的加成反应	99	二、物质的旋光性和旋光度	180
第五节 炔烃的制备	103	三、旋光仪和比旋光度	180
本章反应小结	104	第三节 对映异构现象和分子结构的关系	181
习题	105	一、对称面	181
第五章 芳香族化合物	108	二、简单对称轴	182
第一节 芳香性	108	三、对称中心	183
一、苯的发现和凯库勒结构	108	四、更替对称轴	183
二、共振论对苯分子结构的解释	109	第四节 含有一个手性碳原子的化合物的	
三、分子轨道理论对苯芳香性的解释	111	对映异构	184
四、苯分子结构的表示方法	112	一、外消旋体	184
五、休克尔规则	112	二、构型的表示方法和标记	185
六、非苯芳香烃	113	第五节 含有两个手性碳原子的化合物的	
七、芳香性杂环化合物	116	对映异构	191
八、多核芳烃	119	一、含有两个不同手性碳原子的化合	
九、碳的同素异形体	120	物的对映异构	191
第二节 苯的衍生物的命名	122	二、含有两个相同手性碳原子的化合	
第三节 苯及其衍生物的物理性质	124	物的对映异构	193
第四节 芳香族化合物的化学性质	125	第六节 环状化合物的立体异构	194
一、亲电取代反应	126	第七节 不含手性碳原子的化合物的对映	
二、芳香族亲核取代反应	147	异构	195
三、苯及其衍生物的加成反应	150	一、丙二烯型化合物	195
四、苯及其衍生物的侧链反应	152	二、联苯类化合物	196
芳香族化合物的反应总结	155	三、螺并苯类化合物	196
习题	157	第八节 外消旋体的拆分和外消旋化	197
第六章 红外光谱和紫外光谱	162	一、外消旋体的拆分	197
第一节 基础知识	162	二、外消旋化	199
一、电磁波与辐射能	162	第九节 手性合成	199
二、吸收光谱的产生	163	第十节 立体化学在研究有机反应	
第二节 红外光谱	164	机理中的应用	200
一、分子振动	164	一、烷烃的光卤化反应	200
二、红外光谱的重要区段	166	二、烯烃的亲电加成反应	201
三、烃的红外光谱	167	习题	204
四、醇、酚的红外光谱	169	第八章 卤代烃	208
五、羰基化合物的红外光谱	170	第一节 卤代烃的结构	208
第三节 紫外和可见吸收光谱	171	一、分类	208
一、紫外吸收光谱的基本原理	171	二、卤代烃的物理性质	208
二、朗伯-比尔定律和紫外光谱图	172	第二节 卤代烃的命名	209
三、紫外光谱中常用的几个术语	173	一、普通命名法	209
四、紫外光谱与有机化合物分子		二、系统命名法	210
结构的关系	173	第三节 卤代烃的制法	210
五、紫外光谱的应用	174	一、烷烃直接卤代	210
习题	174	二、烯丙位卤代	211

三、烯烃和炔烃的加成	211	三、利用质谱推断结构	252
四、由醇制备	212	习题	253
五、卤素交换反应	212	第十章 醇、酚	257
六、氯甲基化反应	212	第一节 醇的结构、分类及命名	257
第四节 卤代烃的化学性质	212	一、醇的结构	257
一、亲核取代	213	二、醇的分类	257
二、消除反应	215	三、醇的命名	258
三、卤代物与活泼金属反应	217	第二节 醇的物理性质	259
四、卤代烃的还原反应	218	一、醇的物理性质	260
第五节 亲核取代的反应机理	219	二、醇的光谱性质	261
一、双分子亲核取代反应—— S_N2 机理	219	第三节 醇的化学性质	262
二、单分子亲核取代反应—— S_N1 反应机理	222	一、醇的酸性	262
三、 S_N1 反应和 S_N2 反应的比较	225	二、醇与氢卤酸的反应	264
第六节 消除反应的机理	225	三、醇与 PX_3 、 $SOCl_2$ 的反应	267
一、 $E1$ 反应	226	四、醇的酯化	268
二、 $E2$ 反应	227	五、醇的脱水反应	269
三、 $E1$ 和 $E2$ 的比较	230	六、醇的氧化和脱氢反应	271
本章反应小结	230	七、多元醇	273
习题	231	第四节 醇的制备	275
第九章 核磁共振和质谱	237	一、由烯烃制备	275
第一节 核磁共振基本原理	237	二、由卤代烃制备	277
第二节 屏蔽效应和化学位移	238	三、由格氏试剂制备	277
一、屏蔽效应	238	四、由醛酮还原	278
二、化学位移	239	第五节 重要的醇	279
第三节 影响化学位移的因素	240	一、甲醇	279
一、诱导效应	240	二、乙醇	279
二、各向异性	240	三、乙二醇	280
三、氢键的影响	241	四、丙三醇	280
四、常见化合物的化学位移范围	241	五、苯甲醇	280
第四节 自旋耦合-裂分	242	第六节 酚的结构、分类及命名	281
一、两个相邻氢的耦合	242	一、酚的结构	281
二、耦合常数	243	二、酚的分类	281
三、多个相同氢与相邻氢的耦合	243	三、酚的命名	281
四、积分面积和裂分峰的相对强度	244	第七节 酚的物理性质	282
第五节 1H NMR 谱图分析	244	一、酚的物理性质	282
第六节 质谱的基本原理	246	二、酚的光谱性质	283
一、质谱仪	246	第八节 酚的化学性质	284
二、质谱图	247	一、酚羟基的反应	284
第七节 分子离子和分子量、分子式的确定	248	二、芳环上的亲电取代反应	286
一、分子离子和分子量	248	三、氧化反应	289
二、分子式的确定	248	第九节 酚的制备	289
第八节 碎片离子和分子结构的推断	249	一、异丙苯法	289
一、离子分裂的一般规律	249	二、芳香磺酸盐碱熔法	290
二、几类化合物的离子分裂及质谱	250	三、芳香卤衍生物的水解	290
		第十节 重要的酚	291
		一、苯酚	291

二、甲酚	291
三、苯二酚	291
四、双酚 A	291
醇和酚的反应总结	292
习题	294
第十一章 醚和环氧化合物	300
第一节 醚	300
一、醚的结构、分类和命名	300
二、醚的物理性质	301
三、醚的化学性质	303
四、醚的制法	305
五、重要的醚	306
六、冠醚	306
第二节 环氧化合物	308
一、结构与命名	308
二、制备	308
三、开环反应	309
第三节 含硫有机化合物	314
一、硫醇和硫酚	314
二、硫醚	315
三、亚砷和砷	316
四、磺酸及其衍生物	317
本章反应总结	319
习题	321
第十二章 醛、酮	325
第一节 羰基官能团的结构	325
第二节 醛和酮的命名	326
一、IUPAC 命名法	326
二、普通命名法	327
第三节 醛和酮的物理性质	327
第四节 醛和酮的光谱性质	329
一、醛和酮的红外光谱	329
二、醛和酮的核磁共振氢谱	330
三、醛和酮的核磁共振碳谱	331
四、醛和酮的质谱	331
五、醛和酮的紫外光谱	333
第五节 醛和酮的合成方法	335
一、用醇氧化	335
二、用烯烃的臭氧分解	335
三、用傅-克 (Friedel-Crafts) 酰基化 反应	335
四、用炔烃的水合反应	336
五、利用 1,3-二硫烷合成醛和酮	338
六、从羧酸合成酮	338
七、从腈合成酮	339
八、从酰氯合成醛和酮	339

第六节 醛和酮的亲核加成反应	340
一、亲核加成反应总述	340
二、魏悌希反应	341
三、醛和酮的水合	343
四、缩醛和缩酮的生成	344
五、氰醇的生成	345
六、亚胺的生成	346
第七节 醛和酮的 α -取代反应	347
一、烯醇和烯醇离子	348
二、酮的 α -卤代	350
第八节 醛和酮的缩合反应	356
本章小结: 烯醇离子的加成和缩合	361
习题	362
第十三章 羧酸及取代羧酸	369
第一节 羧酸	369
一、羧酸的分类与命名	369
二、羧酸和羧酸根的结构	371
三、羧酸的物理性质及其结构	372
四、羧酸的波谱性质	373
五、羧酸的化学性质	375
六、羧酸的制备	389
七、重要的羧酸	391
第二节 卤代酸	394
一、卤代酸的制法	394
二、卤代酸的性质	394
三、重要的卤代羧酸——氯乙酸	396
第三节 羟基酸	396
一、羟基酸的制法	397
二、羟基酸的性质	398
三、重要的羟基酸	400
第四节 羧基酸	401
一、 α -羧基酸	401
二、 β -酮酸	403
三、 γ -酮酸	403
四、重要的羧基酸	404
第五节 α, β 不饱和羧酸	405
一、 α, β -不饱和羧酸的制备	405
二、重要用途	406
本章反应小结	406
习题	410
第十四章 羧酸衍生物	416
第一节 羧酸衍生物的种类和物理性质	416
一、羧酸衍生物的结构	416
二、羧酸衍生物命名	418
三、物理性质	419
四、羧酸衍生物的波谱性质	421

第二节 羧酸衍生物的化学性质	424	第十六章 含氮化合物	487
一、酰基上的亲核取代反应	424	第一节 胺的结构、分类和命名	487
二、羧酸衍生物的还原	432	一、胺的结构	487
三、与有机金属化合物的反应	434	二、胺的分类	489
四、酰胺氮原子上的反应	436	三、命名	489
五、酯的缩合反应	438	第二节 胺的物理性质	490
六、酯的热消除	441	一、红外光谱	491
第三节 重要的羧酸衍生物	442	二、核磁共振	493
一、乙酰氯和苯甲酰氯	442	三、质谱	493
二、乙酸酐和邻苯二甲酸酐	442	第三节 胺的化学性质	494
三、重要的酯	443	一、胺的碱性及影响因素	494
四、酰胺	443	二、季铵盐及相转移催化剂	497
第四节 碳酸及原酸衍生物	443	三、胺与醛、酮的反应	499
一、碳酸衍生物	443	四、胺的烃基化反应	501
二、原酸及其衍生物	447	五、胺的酰基化反应和磺酰化反应	501
本章反应小结	449	六、季铵碱和霍夫曼消除反应	503
习题	451	七、胺的氧化和科普消除反应	506
第十五章 β -二羰基化合物和缩合反应及		八、胺与亚硝酸的反应	508
在有机合成中的应用	456	九、芳香胺和吡啶环上的取代反应	510
第一节 α -氢的酸性	456	十、芳香重氮盐的反应	512
第二节 酯缩合反应	457	第四节 胺的制法	516
一、酯缩合反应	457	一、氨或胺的烃基化	516
二、交叉酯缩合	458	二、醛、酮的还原胺化	516
第三节 β -二羰基化合物 α -碳负离子的亲		三、含氮化合物的还原	518
核取代反应及在合成中的应用	460	四、盖布瑞尔 (Gabriel S.) 合成法	520
一、丙二酸二乙酯的烃基化及在合成		五、用羧酸及其衍生物制胺	521
中的应用	460	第五节 硝基化合物	522
二、“三乙”的烃基化及在合成中的		一、硝基化合物的结构和命名	522
应用	462	二、硝基化合物的物理性质	523
三、酯缩合产物和其他双重 α -氢化合		三、硝基化合物的化学性质	523
物的烃基化及在合成中的应用	463	本章反应总结	527
第四节 β -二羰基化合物的 α -碳负离子的		习题	531
亲核加成反应及在合成中的应用	464	第十七章 杂环化合物和生物碱	537
一、克诺文盖尔 (Knoevenagel) 反应	464	第一节 杂环化合物的分类和命名	537
二、迈克尔 (Michael) 加成	465	第二节 五元杂环化合物	539
三、瑞佛马斯基 (Reformatsky) 反应	466	一、呋喃、噻吩、吡咯杂环的结构	539
四、达尔森 (Darzens) 反应	467	二、呋喃、噻吩、吡咯的性质	540
五、普尔金 (Perkin) 反应	467	三、呋喃、吡咯的衍生物	543
第五节 有机合成简介	468	第三节 六元杂环化合物	545
一、碳路的形成	469	一、吡啶	545
二、官能团	473	二、喹啉和异喹啉	548
三、构型	476	三、嘌呤	549
四、合成路线	479	第四节 生物碱	550
本章反应总结	482	一、生物碱的定义	550
习题	483	二、生物碱的分类	550
		三、典型生物碱化合物	551

四、生物碱的理化性质	553	一、DNA 的结构	609
本章反应总结	554	二、RNA 的结构	610
习题	556	三、核酸类药物	611
第十八章 周环反应	559	本章反应总结	612
第一节 周环反应和分子轨道对称		习题	613
守恒原理	559	第二十章 氨基酸 蛋白质	615
一、周环反应及其分类	559	第一节 氨基酸	615
二、分子轨道对称守恒原理	560	一、氨基酸的结构和分类	615
第二节 π 电子体系的分子轨道对称性和		二、两性和等电点	617
前线轨道理论	561	三、氨基酸的化学反应	618
一、 π 电子体系的分子轨道和对称性	561	第二节 多肽	619
二、前线轨道理论	561	一、排列顺序与命名	619
第三节 电环化反应	562	二、肽结构的测定	620
一、 $[4n+2]$ π 电子体系的电环化反应	562	三、肽的合成	622
二、 $[4n]$ π 电子体系的电环化反应	564	第三节 蛋白质	622
三、 $[4n]$ π 和 $[4n+2]$ π 电子体系的		一、蛋白质的性质	623
开环反应	565	二、蛋白质的分子结构	625
第四节 环加成反应	567	本章反应总结	626
一、环加成反应选择规律	567	习题	628
二、Diels-Alder 反应	568	第二十一章 脂类化合物 (lipids)	630
三、1,3-偶极 $[3+2]$ 环加成	574	第一节 油脂 (glycerides)	630
第五节 σ 迁移反应	577	一、组成	630
一、 $[1,j]$ 迁移	577	二、脂肪酸的结构特点	631
二、 $[i,j]$ 迁移	581	三、油脂性质	632
习题	584	四、油脂的用途	634
第十九章 糖类和核酸	589	第二节 磷脂 (phospholipids)	634
第一节 单糖	590	一、来源	634
一、葡萄糖的物理性质	590	二、结构	634
二、葡萄糖的结构及构型	590	三、性质	634
三、葡萄糖的环状结构及 Haworth		四、用途	635
透视式	592	第三节 蜡 (wax)	635
四、葡萄糖的优势构象	595	一、存在	635
五、几种重要的单糖	595	二、化学组成	635
六、单糖的重要化学反应	598	三、性质	636
七、单糖的制备	602	四、用途	636
八、苷类化合物	602	第四节 萜类 (terpene)	636
第二节 低聚糖	603	一、单萜 (monoterpenes)	637
一、双糖	603	二、倍半萜 (sesquiterpenes)	637
二、其他低聚糖	605	三、二萜 (diterpenes)	637
第三节 多糖	606	四、三萜 (triterpenes)	638
一、淀粉	606	五、四萜 (quadroterpenes)	638
二、纤维素	607	第五节 甾族化合物 (steroids)	638
三、半纤维素	608	一、甾族化合物的基本骨架和构象式	639
四、葡萄糖凝胶 (葡聚糖) 和琼脂糖		二、胆固醇的结构和性质	639
凝胶	608	三、其他甾族化合物	639
第四节 核酸	609	本章要点	640

习题	640	一、加聚反应	649
第二十二章 合成高分子	643	二、缩聚反应	652
第一节 高分子的一般知识	643	第三节 高分子材料	653
一、高分子的定义	643	一、塑料	653
二、高分子的基本概念	643	二、橡胶	655
三、高分子结构和性能的关系	645	三、化学纤维	656
四、高分子的命名和分类	646	习题	658
第二节 高分子合成反应	649	参考文献	659

第一章 绪 论

第一节 有机化学的研究对象

一、有机化合物和有机化学的起源

有机化学 (organic chemistry) 是化学科学的一个分支, 它是研究有机化合物的组成、结构、性质及其变化规律的科学。

有机化合物简称有机物。那什么是有机物呢? 19 世纪初, 有机物都来之于动、植物体, 有机物的含义是“有生机之物”; 而当时研究过的大量无机化合物都来自矿物。那时的化学家们把有机化合物和无机化合物看成截然不同的两类化合物, 错误地认为有机化合物都来源于生物体, 且只有在一种神秘的“生命力”支配下才能产生, 人工是无法合成有机化合物的。到了 19 世纪中期, 人工合成了不少有机化合物。由此说明, 有机物既可从生物体取得, 也可人工合成。

自从 Lavoisier A. L. (1743—1794) 和 Von Liebig J. F. (1803—1873) 创立有机化合物的分析方法之后, 人们才发现有机化合物均含有碳元素, 绝大多数还含有氢元素。此外, 很多有机化合物还含有氧、氮等元素。于是, Gmelin L. (1788—1853)、Kekulé A. (1826—1896) 认为碳是有机化合物的基本元素, 把碳化合物称为有机化合物, 把有机化学定义为碳化合物的化学。后来, Schorlemmer C. (1834—1892) 在此基础上发展了这个观点, 即碳的四个价键除自相连接外, 其余与氢结合, 于是就形成了各种各样的烃, 其他的碳化合物都是由别的元素取代烃中的氢衍生出来的, 因此, 把有机化学定义为碳氢化合物及其衍生物的化学。

二、有机化学的产生和发展

科学的产生和发展都是与当时的社会生产力水平和科学水平相联系的。18 世纪欧洲工业革命之后, 由于科学技术的进步, 分离提纯有机物的技术进展很快, 先后分离出酒石酸 (1769 年)、乳酸 (1780 年)、奎宁 (1820 年) 等。随着有机物纯品的增加和分离技术的发展, 科学家们测定了不少有机化合物的组成, 这对于认识有机化合物无疑是一个重要阶段。但由于那时还未能用人工方法合成出有机物, 因而当时盛行的“生命力论”还统治着大多数化学家的头脑。不过, 科学总是不断前进的, 1828 年 Wöhler F. (1800—1882) 蒸发氰酸铵溶液得到了尿素:



其中, 氰酸铵是一种无机化合物, 尿素是一种有机化合物, 氰酸铵可由氯化铵和氰酸银反应制得。



尿素的人工合成, 提供了第一个从无机物人工合成有机物的例证, 强有力地动摇了“生命力论”。后来科学家又陆续合成了不少有机物, 如 1845 年 Kolbe A. W. H. (1818—1884) 合成了醋酸, 1854 年 Berthelot P. E. M. (1827—1907) 合成了属于油脂的物质等。这样不但彻底冲垮了唯心的“生命力论”的统治, 而且开创了有机合成的新时代。

从 19 世纪初期至 50 年代, 有机化学逐渐发展成为一门学科。为了研究有机物, 需要进行分子结构的研究和有机合成工作。在人们对有机物的组成和性质已有了一定认识的基础上, 1858 年, Kekulé 和 Couper A. S. (1831—1892) 分别独立地指出有机化合物分子中碳原子都是

四价的，而且碳碳可相互结合成碳链，这一概括奠定了有机化学结构理论的基础；接着，Butlerov A. M. (1828—1886) 在 1861 年提出了化学结构的概念；1865 年，Kekulé 提出了苯的构造式；1874 年，Van't Hoff J. H. 和 Le Bel J. A. (1847—1930) 分别提出碳四面体构型的学说，建立了分子的立体概念，说明了旋光异构现象；1885 年，Von Baeyer A. (1835—1917) 提出了张力学说。至此，经典的有机结构理论基本上建立起来了。

到了 20 世纪初，在物理学一系列新发现的推动下，建立了价键理论。30 年代量子力学原理和方法引入化学领域以后，建立了量子化学，使化学键理论获得了理论基础，阐明了化学键的微观本质，从而出现了诱导效应、共轭效应理论及共振论。自 60 年代起，由于现代物理方法应用到分子结构的测定上，使有机化学面貌一新，60 年代在合成维生素 B₁₂ 过程中发现了分子轨道守恒原理，使人们对有机化学过程有了比较深入的认识。

三、有机化合物的特性

有机化合物与典型的无机化合物有着不同的特性，过去人们常用有机化合物的一些特性来初步区分有机物和无机物。但随着科学的进步，发现有机化合物和无机化合物之间并无截然不同的界线。现将有机化合物的共同特性叙述如下：

(1) 有机化合物一般可以燃烧，而大多数无机化合物则不易燃烧；

(2) 有机化合物的熔点较低，一般不超过 400℃，而无机化合物一般熔点较高，难于熔化；

(3) 有机化合物大多数难溶于水，易溶于非极性或极性小的溶剂中，不过，也有一些有机化合物在水中有较大的溶解度；

(4) 有机化合物反应速率较慢，通常要加热，或加催化剂，副反应也较多。而很多无机化合物的反应瞬间就能完成。

必须再次指出，上述有机化合物的共同性质是就大多数有机化合物来说，而不是绝对的。例如，四氯化碳不但不易燃烧，而且可用作灭火剂；糖和乙醇极易溶于水；有的有机反应速率很大，可以爆炸方式进行。但这仅仅是个别情况，作为一般特性如上所述。

四、有机化学的作用

有机化学是一门基础科学，它是有机化学工业的理论基础，与经济建设和国防建设密切相关，不论是化学工业、能源工业、材料工业，还是国防工业的发展，都离不开有机化学的成就。

有机化合物与人们的生活也密切相关，人们的衣、食、住、行都离不开有机化合物。例如，脂肪、蛋白质、碳水化合物是食品的重要成分，属于有机化合物；木材、煤、石油、天然气的主要成分是有机化合物；橡胶、纸张、棉花、羊毛、蚕丝的主要成分是有机化合物；尤其现代的合成纤维、合成橡胶、合成塑料、各种药物、添加剂、燃料、化妆品等无一不是有机化合物。可以说，有机化合物是人类日常生活中一刻也离不开的必需品。

有机化学基本原理对于掌握和发展其他学科理论也是必不可少的，尤其是对生物学和医学。例如，生物化学就是有机化学和生物学相结合的一门学科，它已能从分子水平来研究许多生物问题。再如研制药物、进一步探索生命的奥秘等，都需要有坚实的有机化学知识基础。

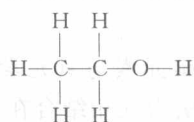
第二节 有机化合物的分子结构

一、化学结构与构造式的写法

(一) 化学结构

化学结构是指分子中原子相互结合的顺序和方式。(注意“结构”和“构造”两个术语的区别：分子中原子间相互连接的顺序及各原子或基团在空间的排列方式称为结构。结构包括内容较广泛，它包括构造、构型和构象。)

结构理论认为：分子是由原子组成的，但不是原子的杂乱堆积，而是各原子依照一定的分布顺序，相互影响、相互作用而结合起来的整体。这种分布顺序和相互关系就叫“化学结构”。由于这种相互影响和相互作用的结果，分子的性质不仅决定于组成元素的性质和数量，而且也决定于分子的化学结构。例如，乙醇和二甲醚虽然组成相同，分子式都是 C_2H_6O ，但分子中原子相互结合的顺序和方式不同，即化学结构不同，因而性质各异，是两种不同的化合物。

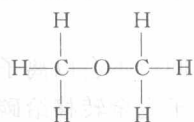


乙醇

沸点/ $^{\circ}\text{C}$ ：

78.5

化学性质：与金属钠剧烈反应，放出氢气



二甲醚

-23.6

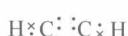
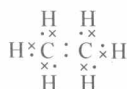
不与金属钠反应

因此，根据化合物的性质可以推断化合物的结构，也可以根据化合物的结构预测化合物的性质，这就为有机化学的理论打下了基础。

(二) 构造式的写法

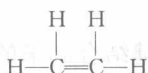
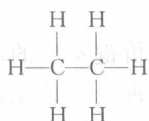
有机化合物分子中的化学键是共价键，分子中各原子之间的相互连接次序叫做分子的构造。表示分子中原子间的连接顺序和方式的式子叫做构造式。构造式通常有电子式、价键式、键线式三种写法，现简单介绍如下。

电子式 用元素符号和电子符号表示化合物的化学式叫电子式，也叫路易斯式。例如：



电子式
(路易斯式)

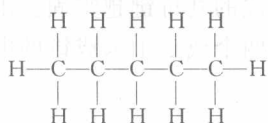
价键式 用元素符号和价键符号表示化合物构造的化学式叫价键式，也叫短线式。例如上述电子式可写成以下形式：



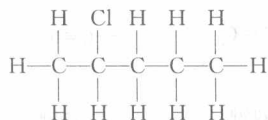
价键式
(短线式)

键线式 把碳、氢元素符号省略，只写出碳原子的锯齿形骨架的表示式，叫键线式。在键线式中，碳原子和氢原子都不需标出，只将每条线画成一定的角度，键线的端点或键线的交点代表碳原子。但若碳原子与氢原子以外的其他原子或基团相连，则应标出。为了方便些，常把构造式缩写成简写式或键线式。例如：

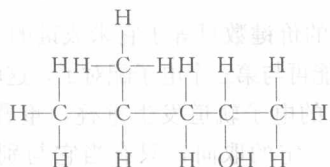
正戊烷



2-氯戊烷



4-甲基-2-戊醇



价键式

简写式

键线式

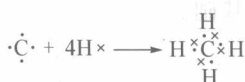
二、化学键

有机化合物分子中常见的化学键有三种：离子键、共价键、配位键。

离子键 离子键 (ionic bond) 是由原子间发生电子转移形成的，带相反电荷的离子间的静电引力就是离子键。有机化合物以离子键结合的不多。碳原子之间不会发生一个碳原子把电子完全转移给另一个碳原子，再以静电引力互相结合起来的情况。因此，碳原子间不能形成稳定的离子键。

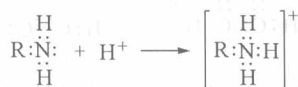
碳原子和氢原子之间会不会以离子键结合呢？由于碳元素与氢元素的电负性相差不够大，通常氢原子也不会把电子完全转移给碳原子，再靠静电引力互相结合在一起，所以碳原子和氢原子间亦不以离子键结合。但是在碳酸盐、磺酸盐、季铵盐等有机盐类和其他某些分子中却有离子键存在。

共价键 共价键 (covalent bond) 是通过电子对共用，彼此达到稳定的电子层结构，同时共用电子对与两个成键原子的原子核相互吸引而成键。例如：



在有机化合物中，主要的、典型的化学键是共价键，以共价键结合是有机化合物的基本特点和共同结构特征，所以，在有机化学中主要研究的化学键是共价键。

配位键 配位键 (coordinate bond) 是一种特殊的共价键。它的特点是由一个原子提供一对电子与另一个原子共享。例如：



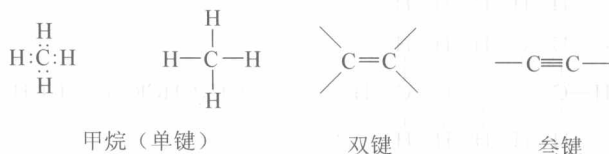
由成键原子之一提供电子形成的化学键叫配位键，前者叫电子给予体，后者叫电子接受体。

三、价键理论

有机化合物中，原子之间大多是通过共价键结合起来的。对共价键本质的解释，其中最常用的是价键理论和分子轨道理论。现代价键理论包含原子轨道重叠理论、杂化轨道理论以及共振论等。

(一) 原子轨道重叠理论

(1) 价键的形成可看作是原子轨道的重叠或电子配对的结果。成键的电子只处于以化学键相连的原子的区域内。两个原子如果都有未成键的电子，并且自旋相反，就能配对，也就是原子轨道可重叠形成共价键。重叠的部分越大，所形成的共价键越牢固。由一对电子形成的共价键叫单键，用一条短直线表示。如果两个原子各有两个或三个未成键的电子，则构成的共价键是双键或叁键。



(2) 共价键的饱和性 一般情况下，8 原子的价键数目等于它未成键的电子数，当原子未成键的一个电子与某原子的一个电子配对之后，就不能再与第三个电子配对了，这就是共价键的饱和性。

(3) 共价键的方向性 成键时，两个原子的电子轨道发生重叠，重叠部分的大小决定共价键的牢固程度。p 电子的原子轨道在空间具有一定的取向，只有当它与别的原子轨道以某一方向互相接近时，才能使原子轨道得到最大的重叠，生成的分子的能量得到最大程度的降低，形

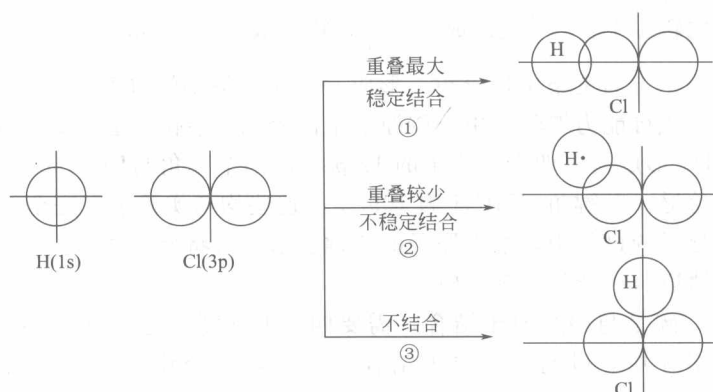


图 1-1 s 和 p 电子原子轨道的三种重叠情况

成稳定的分子。现以 H 和 Cl 为例，如图 1-1 所示：①H 沿 x 轴向 Cl 接近，重叠最大，结合稳定；②H 沿另一方向接近 Cl，重叠较少，结合不稳定；③H 沿 y 轴向 Cl 接近，不能结合。

(二) 杂化轨道理论

(1) CH_4 分子—— sp^3 杂化 在 CH_4 分子中，碳原子基态的电子构型是 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，其中 $2p$ 轨道上有两个自旋平行的未成对电子，能与两个氢原子形成两个 C—H 键，但实验事实清楚地指出，碳原子是四价的，且四个 C—H 键是等同的。为了解释以上实验事实，价键理论进一步提出了杂化轨道的概念。

杂化轨道的概念是价键理论的自然引申。价键理论的核心是两个自旋相反且平行的未成对电子进行最大程度的重叠，形成一个能量比两个孤立原子的能量还要低的化学键。基于这一理论，考虑到碳的化合价是四价的实验事实，提出原子在化合过程中为了使形成的化学键强度更大，更有利于体系能量的降低，趋向于将原有的原子轨道进一步线性组合成新的原子轨道，这种线性组合就称为杂化 (hybridization)，线性组合成的原子轨道 (或杂化后的原子轨道) 称为杂化轨道 (hybrid orbital)。例如 CH_4 分子，碳原子为了形成四个 C—H 化学键，必须将 $2s$ 轨道上的电子激发到空的 $2p$ 轨道上，从而形成 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 的电子构型。这个激发过程所需要的能量较小 (约 402kJ/mol)，完全可以被成键后放出的巨大键能所补偿。这时，四个轨道若单独直接形成化学键，从电子云重叠程度来看，对整个体系能量降低还不是最有利的，而且根据碳原子的四个键是等同的实验事实，必须把这两种轨道混合起来。即把一个 $2s$ 轨道、三个 $2p$ 轨道 (即 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$) 线性组合 (即杂化) 成四个等同的杂化轨道。这四个杂化轨道图形完全一致，只是它们的空间取向不同。常用 sp^3 表示这种杂化轨道。 sp^3 杂化轨道图形及空间取向如图 1-2 所示。

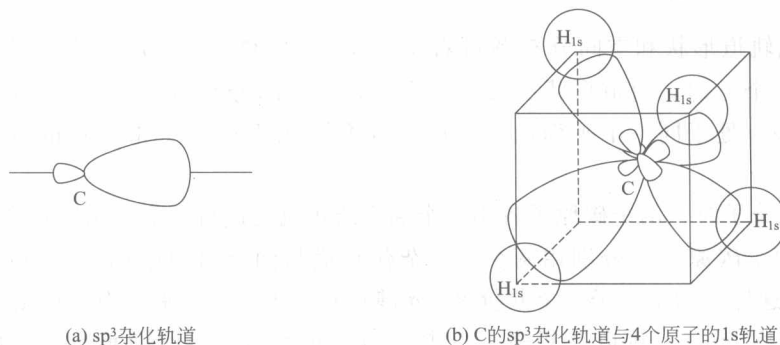


图 1-2 C 的 sp^3 杂化轨道和空间取向

每一个 sp^3 杂化轨道中含 $\frac{1}{4}s$ 轨道成分、 $\frac{3}{4}p$ 轨道成分。从 sp^3 杂化轨道的图形来看，杂化后的原子轨道沿一个方向更集中地分布，形成一头大一头小的轨道，当与其他原子轨道成键时，重叠部分增大，成键能力增强。由于碳原子中四个 sp^3 杂化轨道大头一瓣指向四面体的四个顶角，所以当 CH_4 形成时，四个氢原子的 $1s$ 轨道沿四个顶角与四个 sp^3 杂化轨道进行重叠形成四个 C—H 共价键。其键角 $\angle HCH$ 为 109.5° 。这些均与实验事实完全符合。

原子在化合成分子的过程中，根据原子的成键要求，可将原子轨道进行不同类型的线性组合，形成新的原子轨道（或杂化成杂化轨道）。

在烷烃分子中，碳是与四个原子结合，需要四个共价键，这时采用的是四个等同的 sp^3 杂化轨道。在乙烯分子中，碳与三个原子结合，只需要三个化学键，所以碳在化合成乙烯分子时，用的是有一个 $2s$ 轨道、两个 $2p$ 轨道（即 $2p_x$ 、 $2p_y$ ）杂化成的三个等同的 sp^2 杂化轨道，余下一个未杂化的 p 轨道。在乙炔分子中，碳和两个原子相连，只需要两个化学键，所以碳在化合成乙炔分子时，用的是由一个 $2s$ 轨道、一个 $2p$ 轨道（即 $2p_x$ ）杂化成的两个等同的 sp 杂化轨道，余下两个未杂化的 p 轨道。下面分别介绍一下碳原子的 sp^2 杂化轨道和 sp 杂化轨道。

(2) 乙烯分子结构—— sp^2 杂化 在乙烯 $\begin{bmatrix} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ H & & H \end{bmatrix}$ 分子中，一个碳原子和另一个碳

原子相连，这时碳原子只需要一个 $2s$ 轨道和两个 $2p$ 轨道（例如 $2p_x$ 、 $2p_y$ ）杂化成三个等同的 sp^2 杂化轨道。每一个 sp^2 杂化轨道包含 $\frac{1}{3}s$ 轨道成分、 $\frac{2}{3}p$ 轨道成分。碳原子就是用这三个 sp^2 杂化轨道构成乙烯分子骨架的。 sp^2 杂化轨道的形状和空间分布如图 1-3 所示。

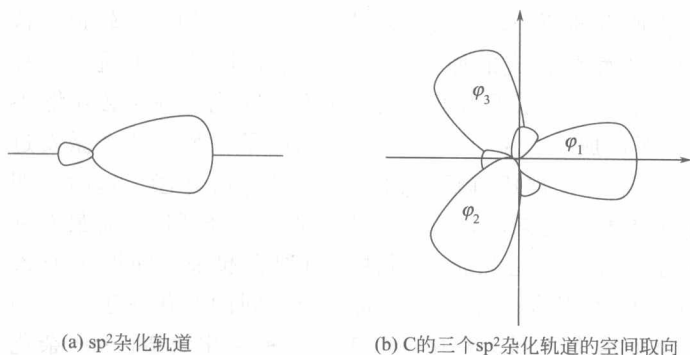


图 1-3 C 的 sp^2 杂化轨道和空间取向

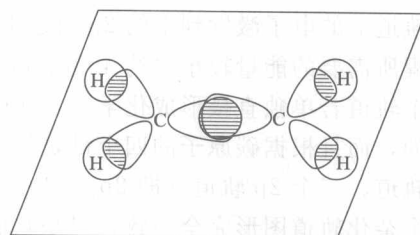


图 1-4 $CH_2=CH_2$ 中的 σ 键

从 sp^2 杂化轨道形状和空间分布图可看出， sp^2 杂化轨道和 sp^3 杂化轨道一样，电子云分布也集中在一个方向，轨道形状一头大一头小，其空间分布是：三个 sp^2 杂化轨道的对称轴经过碳原子核，处于同一个平面内，互成 120° 角。余下的一个未杂化的 p 轨道垂直于该平面。

在形成乙烯分子时，两个碳原子各用一个 sp^2 杂化轨道进行“头对头”重叠，形成一个共价键（ σ 键）；两个碳原子还分别用两个 sp^2 杂化轨道与两个氢原子的 $1s$ 轨道重叠形成两个 C—H 共价键。这样，六个原子五个共价键（ σ 键）共处于同一个平面内（见图 1-4）。

两个碳原子余下的 p 轨道互相平行，进行另一种重叠——侧面重叠，形成另一种共价键—— π 键。由此可以看出，乙烯分子中的 C=C 双键，一个是 σ 键，另一个是 π 键（见图 1-5）。