



规划精品教材

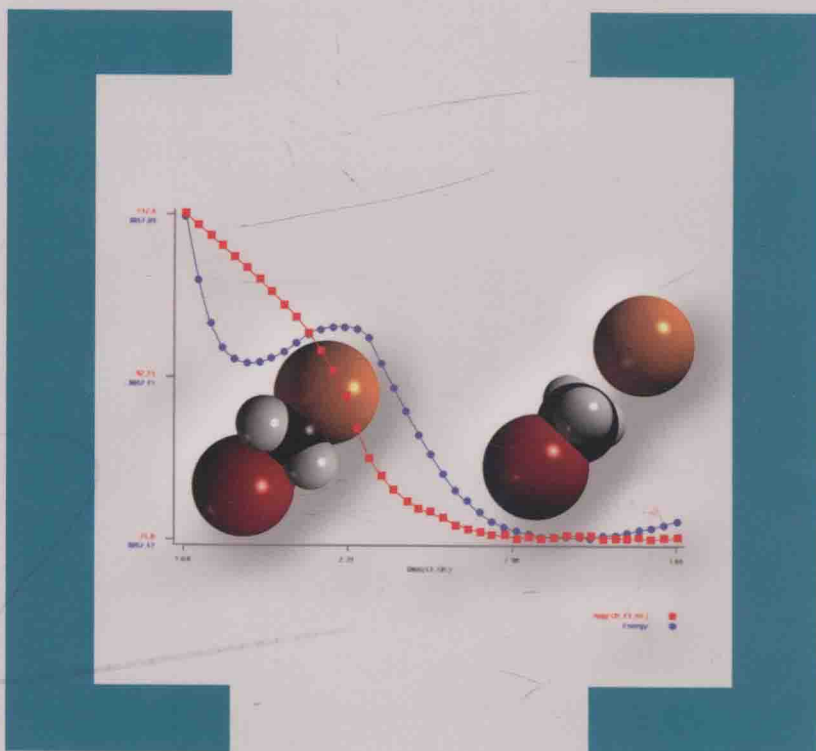
全国普通高等院校工科化学

有机化学

(第二版)

Organic Chemistry

李东风 主编
易 兵



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>

有机化学

(第二版)

主 编:	李东风	易 兵	
副主编:	薛 梅	伍平凡	邓 健
	李占才	朱 晔	田光辉
参 编:	尚雪亚	夏 艳	侯瑞斌
	党丽敏	杨清香	张 洁
	徐 亮	韦 玉	冯海燕

华中科技大学出版社

中国·武汉

内 容 提 要

本书是为普通工科高等院校编写的有机化学教科书。本书是根据教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会教学指导意见的要求编写的。

本教材按官能团体系讲授各类化合物的结构、性质和合成方法。全部教学内容分为三部分:第一部分为有机化学基本理论及烃类,包括化学键理论、立体化学基础、化合物命名、有机化合物的结构表征、烷烃、环烷烃、不饱和烃、芳香烃;第二部分为烃的衍生物,包括卤代烃、醇、酚、醚、醛、酮、羧酸及其衍生物,含氮化合物;第三部分为专论,包括杂环化合物、天然有机物(糖、氨基酸、蛋白质、核酸)、周环反应、有机合成等选学部分。

该教材主要针对学时数在 60~100 的普通工科高等院校的教学需要,供化工、生物工程、材料、食品、环境、高分子、制药等专业的本科生使用,也可作为其他相关专业的教学用书或学习参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/李东风,易兵主编. —2 版. —武汉:华中科技大学出版社,2017.1

全国普通高等院校工科化学规划精品教材

ISBN 978-7-5680-2456-3

I. ①有… II. ①李… ②易… 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(2016)第 303599 号

有机化学(第二版)

Youji Huaxue

李东风 易 兵 主编

策划编辑:王新华

责任编辑:王新华

封面设计:原色设计

责任校对:何 欢

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

电话:(027)81321913

武汉市东湖新技术开发区华工科技园

邮编:430223

录 排:武汉正风天下文化发展有限公司

印 刷:湖北新华印务有限公司

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:30.5

字 数:776 千字

版 次:2007 年 8 月第 1 版 2017 年 1 月第 2 版第 1 次印刷

定 价:68.00 元



华中出版

本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换
全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务
版权所有 侵权必究

第二版前言

近几年来,国内出版的《有机化学》教材有多种,每种教材各有其特色和针对的学生,但适合一般工科院校的少学时教材还相对较少。基于这一点,华中科技大学出版社组织了一些工科院校的具有多年有机化学教学经验的教师编写了这本《有机化学》教材。本教材主要针对60~100学时的普通工科高等院校的教学需要。

本教材充分注意到普通工科高等院校学生的学习能力,并注意到化工、生物工程、材料、食品、环境、高分子、制药等专业的要求。在教材编写时注意知识由浅入深,通俗易懂,便于教师讲授与学生自学。注重教材编写的趣味性,充分调动学生学习的积极性和主动性。注重学生的能力培养,培养学生对知识的总结与归纳能力,努力培养学生的创新思维 and 创新能力。

本教材的编写力求体现以下特色:

(1) 以教育部化学与化工学科教学指导委员会提出的工科有机化学教学要求为指导原则,既保证有机化学基本理论体系的系统性和层次感,又突出适当精简的原则;

(2) 注意用有机化学理论去理解有机反应和有机化合物的性质,注意安排结构与化合物性质和反应之间的内在联系,建立构效关系;

(3) 在内容选取和形式安排上注意创新思维的培养(章节中安排思考题、讨论题等);

(4) 课后习题采取少而精的原则,不搞题海战术,适当增加查文献解题和非单一答案的习题,培养学生查阅文献的能力和求异创新思维能力;

(5) 增加立体化学内容和波谱内容篇幅,反映当代科技发展,适应后续学习、研究与工作需要;

(6) 增加专业术语与常用有机化学词汇的英文标注,提高学生专业英语能力,为学生查阅英文文献和双语教学打下一定的基础;

(7) 注意安排教师讲解部分和自学扩展部分(书中加灰底部分),以适合不同专业和不同学时的教学要求。注意反映科学进步与时代气息,举例时注意联系生产和生活实际。

全书分三部分,第一部分为有机化学基本理论及烃类(约30学时:化学键理论、立体化学基础、有机化合物命名基本规则、有机化合物的结构表征、烷烃、环烷烃、不饱和烃和芳香烃);第二部分为烃的衍生物(约40学时:卤代烃、醇、酚、醚、醛、酮、羧酸及其衍生物,含氮化合物);第三部分为专论,包括杂环化合物,糖,氨基酸、蛋白质、核酸,周环反应,有机合成等,此部分为选学部分,由各院校根据具体情况安排。

本书由李东风教授、易兵教授主编。参加编写工作的有:长春工业大学李东风、侯瑞斌、夏艳,湖南工程学院易兵、党丽敏,石河子大学薛梅、张洁、徐亮、韦玉,湖北工业大学伍平凡,郑州轻工业学院李占才、尚雪亚、杨清香,南华大学邓健,石家庄学院朱晔、冯海燕,陕西理工大学田光辉。全书由李东风教授统稿,由长春工业大学吴臣教授审稿。华中科技大学龚跃法教授和张方林博士审读了教材并提出了宝贵意见。最后由龚跃法教授主审。

在本教材编写过程中,我们参阅了国内外一些比较好的教材,得到了各编委所在学校和华中科技大学出版社的大力支持,在此一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,教材的特色还有待进一步完善,书中难免还有不足之处,希望各位专家及同行们批评指正。

编 者

目 录

第1章 绪论	(1)
1.1 有机化学和有机化合物概述	(1)
1.1.1 有机化合物和有机化学的概念	(1)
1.1.2 有机化学的发展史	(1)
1.1.3 有机化合物的特点	(2)
1.2 有机化合物的结构理论	(3)
1.2.1 原子轨道	(3)
1.2.2 价键理论	(4)
1.2.3 分子轨道理论	(7)
1.2.4 共价键的参数	(9)
1.2.5 共价键的均裂和异裂	(10)
1.3 有机化学中的酸和碱	(11)
1.3.1 布朗斯特酸碱质子理论	(11)
1.3.2 路易斯酸碱电子理论	(12)
1.4 有机化合物的分类	(12)
1.4.1 按碳骨架分类	(12)
1.4.2 按官能团分类	(13)
1.4.3 同分异构	(14)
1.5 有机化学的现状与展望	(16)
1.6 如何学好有机化学	(17)
第2章 饱和烃	(18)
2.1 有机化合物的命名	(18)
2.1.1 普通命名法名称和俗名	(18)
2.1.2 衍生物命名法	(20)
2.1.3 系统命名法	(20)
2.2 烷烃	(27)
2.2.1 烷烃的结构	(27)
2.2.2 烷烃的构象	(28)
2.2.3 烷烃的物理性质	(30)
2.2.4 烷烃的化学性质	(32)
2.3 环烷烃	(37)
2.3.1 环烷烃的结构	(38)
2.3.2 环烷烃的性质	(41)
2.4 烷烃和环烷烃的主要来源和用途	(43)
2.4.1 烷烃的主要来源	(43)
2.4.2 环烷烃的主要来源	(43)

2.4.3 烷烃和环烷烃的用途	(44)
习题	(45)
第3章 不饱和烃	(46)
3.1 烯烃	(46)
3.1.1 烯烃的命名	(46)
3.1.2 烯烃的结构	(48)
3.1.3 烯烃的物理性质	(49)
3.1.4 烯烃的化学性质	(50)
3.1.5 烯烃的制法	(62)
3.2 炔烃	(63)
3.2.1 炔烃的命名	(63)
3.2.2 炔烃的结构	(63)
3.2.3 炔烃的物理性质	(64)
3.2.4 炔烃的化学性质	(65)
3.2.5 炔烃的制法	(68)
3.3 二烯烃	(69)
3.3.1 二烯烃的分类及命名	(69)
3.3.2 共轭体系及共轭效应	(70)
3.3.3 共轭二烯烃的化学性质	(72)
3.3.4 萜类化合物	(75)
习题	(79)
第4章 旋光异构	(82)
4.1 旋光异构的基本概念	(82)
4.1.1 偏光与旋光性	(82)
4.1.2 旋光仪与比旋光度	(84)
4.2 手性和对称性	(85)
4.2.1 手性与旋光性的关系	(85)
4.2.2 对映体和外消旋体	(86)
4.2.3 对称因素	(87)
4.3 手性碳原子的构型表示式与标记	(88)
4.3.1 构型的表示式	(89)
4.3.2 费歇尔投影式与分子构型	(89)
4.3.3 构型与旋光方向的标记	(90)
4.3.4 含有多个手性碳原子的光学异构现象	(92)
4.3.5 含手性轴及手性面的化合物的对映异构	(94)
4.3.6 碳环化合物的对映异构	(96)
4.3.7 以非碳原子为手性中心的光学活性化合物	(96)
4.3.8 外消旋体的拆分	(96)
4.3.9 不对称合成	(97)

习题	(98)
第 5 章 有机化合物的波谱分析	(101)
5.1 概述	(101)
5.2 红外光谱	(102)
5.2.1 分子振动、分子结构与红外光谱	(102)
5.2.2 脂肪族烃的红外光谱	(104)
5.2.3 芳香族烃的红外光谱	(106)
5.2.4 醇、醚的红外光谱	(107)
5.2.5 胺的红外光谱	(108)
5.3 核磁共振谱	(108)
5.3.1 核磁共振基本原理	(108)
5.3.2 ^{13}C -NMR 谱	(113)
5.4 质谱	(115)
5.4.1 质谱的基本原理	(115)
5.4.2 质谱仪和质谱图	(116)
5.4.3 质谱图的解析	(116)
习题	(118)
第 6 章 芳香烃	(121)
6.1 单环芳烃及其衍生物的命名	(122)
6.2 苯分子的结构	(122)
6.2.1 苯分子的凯库勒结构及分子轨道	(123)
6.2.2 苯环的稳定性	(126)
6.3 芳烃的物理性质	(127)
6.3.1 芳烃的宏观物理性质	(127)
6.3.2 芳烃的波谱性质	(128)
6.4 单环芳烃的化学性质	(130)
6.4.1 苯环上的亲电取代反应	(130)
6.4.2 单环芳烃的加成反应和氧化反应	(138)
6.4.3 芳烃侧链上的反应	(139)
6.4.4 苯环上亲电取代反应的定位规律	(142)
6.5 稠环芳烃	(148)
6.5.1 萘	(148)
6.5.2 其他稠环芳烃	(150)
6.6 休克尔规则及非苯芳烃	(152)
6.6.1 休克尔规则	(152)
6.6.2 非苯芳烃	(152)
6.7 芳烃的来源、制法与应用	(153)
习题	(155)

第7章 卤代烃	(159)
7.1 卤代烃的命名	(159)
7.1.1 卤代烃的习惯命名法	(159)
7.1.2 卤代烃的系统命名法	(159)
7.2 卤代烃的物理性质	(160)
7.3 卤代烃的化学性质	(162)
7.3.1 亲核取代反应	(163)
7.3.2 消除反应	(165)
7.3.3 与活泼金属反应	(166)
7.4 亲核取代反应历程及影响因素	(169)
7.4.1 双分子亲核取代(S_N2)反应	(169)
7.4.2 单分子亲核取代(S_N1)反应	(170)
7.4.3 影响亲核取代反应的因素	(172)
7.5 消除反应历程及影响因素	(175)
7.5.1 双分子消除(E2)反应	(176)
7.5.2 单分子消除(E1)反应	(177)
7.5.3 影响消除反应的因素	(178)
7.6 不饱和卤代烃和卤代芳烃	(181)
7.6.1 分类	(181)
7.6.2 不饱和卤代烃的化学活性	(182)
7.6.3 不饱和卤代烃的结构对化学活性的影响	(182)
7.7 卤代烃的制备	(185)
7.8 重要的卤代烃	(187)
7.8.1 一卤代烷	(187)
7.8.2 多卤代烷	(188)
7.8.3 有机氟化物	(189)
7.8.4 其他重要的卤代烃	(190)
习题	(192)
第8章 醇、酚、醚	(195)
8.1 醇	(195)
8.1.1 醇的命名	(195)
8.1.2 醇的分类	(196)
8.1.3 醇的结构	(197)
8.1.4 醇的物理性质	(198)
8.1.5 醇的化学性质	(201)
8.1.6 多元醇	(207)
8.1.7 醇的制法	(208)
8.1.8 重要的醇	(211)
8.2 酚	(212)
8.2.1 酚的命名和分类	(212)

8.2.2 酚的结构	(213)
8.2.3 酚的物理性质	(214)
8.2.4 酚的化学性质	(215)
8.2.5 酚的制法	(224)
8.2.6 重要的酚	(226)
8.3 醚	(228)
8.3.1 醚的分类、构造异构和命名	(228)
8.3.2 醚的结构	(229)
8.3.3 醚的物理性质	(229)
8.3.4 醚的化学性质	(231)
8.3.5 醚的制法	(234)
8.3.6 重要的醚	(236)
8.4 环醚	(237)
8.4.1 酸催化下的开环反应	(237)
8.4.2 碱催化下的开环反应	(238)
8.4.3 开环反应的立体化学	(239)
8.4.4 环氧化合物的制备	(240)
8.5 冠醚	(241)
8.5.1 冠醚概述	(241)
8.5.2 冠醚的命名和合成	(242)
8.5.3 冠醚的性质	(243)
8.6 硫醇	(244)
8.6.1 硫醇的化学性质	(244)
8.6.2 硫醇的制备	(245)
8.7 硫醚	(245)
8.7.1 硫醚的化学性质	(246)
8.7.2 硫醚的制备	(246)
习题	(247)
第9章 醛、酮、醌	(250)
9.1 醛、酮的结构和命名	(250)
9.2 醛、酮的物理性质	(251)
9.3 醛、酮的化学性质	(253)
9.3.1 醛、酮的加成反应	(253)
9.3.2 α -氢原子的反应	(259)
9.3.3 醛、酮的氧化和还原	(265)
9.4 醛、酮的制备	(269)
9.5 α, β -不饱和醛、酮及取代醛、酮	(272)
9.5.1 α, β -不饱和醛、酮	(272)
9.5.2 取代醛、酮——羟基醛、酮	(275)

9.6 醌类化合物简介	(278)
9.6.1 醌类化合物的结构和命名	(278)
9.6.2 醌类化合物的性质	(278)
习题	(283)
第10章 羧酸及其衍生物	(288)
10.1 羧酸及其衍生物的分类和命名	(288)
10.2 羧酸的结构与羧酸及其衍生物的物理性质	(289)
10.3 羧酸的化学性质	(293)
10.4 取代羧酸	(301)
10.4.1 羟基酸	(301)
10.4.2 羧基酸	(303)
10.5 羧酸衍生物的化学性质	(303)
10.6 乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯	(308)
10.6.1 乙酰乙酸乙酯	(308)
10.6.2 丙二酸二乙酯	(313)
10.7 其他活泼亚甲基化合物的反应	(316)
10.8 重要的羧酸及羧酸衍生物	(317)
10.8.1 重要的羧酸类化合物	(317)
10.8.2 其他重要羧酸衍生物	(320)
习题	(322)
第11章 有机含氮化合物	(324)
11.1 硝基化合物	(324)
11.1.1 硝基化合物的结构与物理性质	(324)
11.1.2 硝基化合物的化学性质	(326)
11.2 胺	(330)
11.2.1 胺的分类和命名	(330)
11.2.2 胺的结构	(332)
11.2.3 胺的物理性质	(333)
11.2.4 胺的化学性质	(335)
11.2.5 烯胺	(341)
11.2.6 季铵盐和季铵碱	(342)
11.2.7 胺的制法	(343)
11.3 重氮及偶氮化合物	(345)
11.3.1 重氮盐的制备及结构	(346)
11.3.2 重氮盐的化学性质及其应用	(346)
11.3.3 重要的重氮和偶氮化合物	(350)
11.4 脒、异脒和异氰酸酯	(356)
11.4.1 脒	(356)
11.4.2 异脒和异氰酸酯	(357)

习题	(359)
第 12 章 杂环化合物	(363)
12.1 杂环化合物的分类和命名	(363)
12.2 单杂环化合物的结构与芳香性	(365)
12.2.1 五元单杂环化合物	(365)
12.2.2 六元单杂环化合物	(366)
12.3 五元杂环化合物	(366)
12.3.1 五元杂环化合物的化学性质	(367)
12.3.2 重要的五元杂环化合物及其衍生物	(369)
12.4 六元杂环化合物	(371)
12.4.1 吡啶	(371)
12.4.2 喹啉和异喹啉	(374)
12.4.3 嘧啶和嘌呤	(375)
12.5 生物碱	(377)
12.5.1 生物碱概述	(377)
12.5.2 生物碱的通性	(379)
12.5.3 重要的生物碱	(379)
习题	(381)
第 13 章 糖类化合物	(384)
13.1 糖类化合物概述	(384)
13.2 单糖的结构	(385)
13.2.1 葡萄糖的结构	(386)
13.2.2 果糖的结构	(391)
13.3 单糖的化学性质	(392)
13.3.1 氧化反应	(392)
13.3.2 还原反应	(394)
13.3.3 成脎反应	(395)
13.3.4 成苷反应	(395)
13.3.5 成醚、成酯反应	(396)
13.3.6 递升与递降反应	(396)
13.4 重要的单糖	(397)
13.5 低聚糖	(398)
13.6 多糖	(401)
13.6.1 淀粉	(402)
13.6.2 纤维素	(405)
习题	(407)
第 14 章 氨基酸、蛋白质和核酸	(409)
14.1 氨基酸	(409)
14.1.1 氨基酸的分类、命名与结构	(409)

14.1.2 氨基酸的来源及制法	(411)
14.1.3 氨基酸的性质	(412)
14.2 肽	(414)
14.2.1 肽的基本结构	(414)
14.2.2 多肽	(416)
14.3 蛋白质	(420)
14.3.1 蛋白质的分类、组成与性质	(420)
14.3.2 蛋白质的结构	(423)
14.4 核酸	(426)
14.4.1 核酸的组成	(427)
14.4.2 脱氧核糖核酸和核糖核酸	(429)
习题	(433)
第15章 周环反应	(435)
15.1 周环反应的理论	(435)
15.1.1 周环反应的定义及其特点	(435)
15.1.2 分子轨道对称性守恒原理	(435)
15.1.3 前线轨道理论	(436)
15.2 电环化反应	(437)
15.2.1 含 $4n+2$ 个 π 电子的体系	(438)
15.2.2 含 $4n$ 个 π 电子的体系	(440)
15.3 环加成反应	(442)
15.3.1 $[4\pi+2\pi]$ 环加成反应	(442)
15.3.2 $[2\pi+2\pi]$ 环加成反应	(444)
15.4 σ 键迁移重排反应	(446)
15.4.1 氢原子的迁移反应	(447)
15.4.2 碳原子的迁移反应	(449)
15.4.3 $[3,3]\sigma$ 键迁移	(450)
习题	(451)
第16章 有机合成	(455)
16.1 分子的拆分	(455)
16.1.1 逆合成法	(455)
16.1.2 分子结构变化的分类	(456)
16.1.3 分子拆分方法的选择	(457)
16.1.4 分子拆分部位的选择	(460)
16.2 各类特定结构化合物的拆分与合成	(463)
16.2.1 β -羟基、羰基化合物和 α,β -不饱和化合物	(463)
16.2.2 1,3-二羰基化合物	(465)
16.3 芳香化合物的制备	(469)
习题	(473)
参考文献	(474)

第 1 章 绪 论

1.1 有机化学和有机化合物概述

1.1.1 有机化合物和有机化学的概念

有机化合物(organic compound)指碳氢化合物及其衍生物。

有机化学(organic chemistry)是化学的一个分支,是研究有机化合物的组成、结构、性质、制备及变化规律的一门科学。

我们身边到处存在有机化合物,它与我们的生活息息相关,如粮、油、棉、麻、毛、丝、木材、糖、蛋白质、农药、塑料、染料、香料、医药、石油等主要是由有机化合物组成的。现代社会处处离不开有机化学。有机化学是核心的基础科学之一,是许多学科,如化学工程、高分子科学与工程、环境工程、生命科学、药物科学、材料科学、食品科学等的基础。没有有机化学基础知识,就很难学好后续的相关课程。

1.1.2 有机化学的发展史

人类对于有机化合物和有机化学的认识,与人类社会不同的发展阶段相对应,是随着科学和技术的进步逐渐发展而来的。

人类使用有机化合物的历史很悠久,世界上几个文明古国很早就掌握了酿酒、酿醋和制饴糖等技术。据记载,中国古代曾从天然产物中提取到一些较纯的有机物质,如没食子酸(982—992年)、乌头碱(1522年以前)、甘露醇(1037—1101年)等。

但有机化学作为一门科学,奠基於 18 世纪中叶。当时发现从一些动、植物体内得到的物质与发现于矿物中的物质在性质上有许多不同之处,如前者不易分离与纯化,得到的物质容易分解等。由于这些化合物都是直接或间接地来自动、植物体,因此,1777 年瑞典化学家 Bergman T. O. (1735—1784)将从动、植物体内得到的物质称为有机物(organic compound),以区别于矿物质的无机物(inorganic compound)。1806 年瑞典化学家 Berzelius 首先使用了“有机化学(organic chemistry)”这个名词,之后“有机化学”被逐渐推广使用。

当时有机化合物都来自动、植物体,人们因此认为有机物只能在有生命的生物体中制造出来。生物是具有生命力的,因此生命力的存在是制造或产生有机物质的必要条件。这就是以瑞典化学家 Berzelius 为代表的“生命力”学说(vitalistic theory)的观点。

对于有机化合物与有机化学含义的不正确理解直到 19 世纪初才逐步改变。1828 年,德国科学家魏勒(Wöhler F., 1800—1882)合成出尿素,他给 Berzelius 的信中这样写道:“I can no longer, as it were, hold back my chemical urine; and I have to let out that I can make urea without needing a kidney, whether of man or dog; the ammonium salt of cyanic acid is urea.”其反应式为



这项工作具有划时代的意义:它打破了不能从无机物人为制造有机物的定论,动摇了“生命力”学说,对科学与哲学的发展起到了巨大的推动作用。“有机化合物”不再具有传统的意义。

自从 Lavoisier A. L. (1743—1794) 和 Von Liebig J. F. (1803—1873) 创造了有机化合物分析方法之后,利用元素分析方法的研究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,很多有机化合物含有氧、氮等元素,于是 Gmelin L. (1788—1853)、Kekulé F. A. (1829—1896) 认为碳是构成有机化合物的基本元素,把碳化物称为有机化合物,把有机化学定义为碳化物化学。之后,许多科学家提出了相关的理论,如:

1858 年, Kekulé F. A. 和 Couper A. S. 分别独立地提出了碳四价理论;

1865 年, Kekulé F. A. 提出了苯的结构式;

1874 年, Van't Hoff J. H. 和 Lebel J. A. 分别提出了碳四面体结构学说;

1885 年, Von Baeyer 提出了张力学说。

Schorlemmer C. (1834—1892) 发展了有机化学理论,提出碳的四个价键除自相连接外,其余的与氢结合,形成各种各样的烃,其他碳化物都是由别的元素取代烃中的氢衍生出来的,因此,将有机化学定义为研究烃及其衍生物的化学,建立了经典的有机结构理论。

20 世纪初,量子化学的引入、现代测试技术的不断进步使得人们对有机化学的认识进一步深入,建立了现代有机化学理论。

1931 年,德国化学家 Hückel 提出芳香结构理论;

1933 年,英国的 Ingold 提出化学动力学——饱和碳原子的亲核取代;

1962 年,日本的福井谦一提出前线轨道理论;

1965 年, Woodward、Hoffmann 提出分子轨道对称性守恒原理;

1967 年, Corey 提出逆合成分析原理;

1972 年, Olah 提出碳正离子的系统概念;

1978 年, Lehn 提出超分子化学(主客体化学)。

由于众多化学家的贡献,有机化学得到了不断的发展与完善,形成了完整的理论体系。

1.1.3 有机化合物的特点

有机化学作为一门独立的学科,其研究的对象即有机化合物,与无机化合物相比在性质上存在着一定的差异。有机化合物一般具有如下特性。

(1) 数量庞大。组成有机化合物的元素不多,只有 C、H、O、N、S、P、卤素等,但组成的有机化合物数量庞大。据报道,人类已知的化合物有 2340 万种(参见《化学通讯》2001 年第 5 期),其中有机化合物占 90% 以上,达 2000 多万种(现估计达 3000 多万种)。其原因是有机化合物既可以碳原子相互连接成开链化合物,又可形成环状化合物,碳原子还可与氢、氮、氧、硫、卤素、磷、金属等成键,形成各种各样的化合物。

(2) 易燃烧。除少数外,有机化合物一般含有碳和氢两种元素,因此容易燃烧,生成二氧化碳和水,同时放出大量的热量。有机化合物是重要的能源,如汽油、柴油、蜡、酒精、天然气等都是有机化合物。

(3) 熔点、沸点低。有机化合物分子之间靠分子间力作用,结合较弱,常温、常压下通常为气体、液体或低熔点的固体。大多数有机化合物的熔点在 400 °C 以下,而且它们的熔点、沸点

随着相对分子质量的增加而逐渐增加。一般来说,纯粹的有机化合物都有固定的熔点和沸点。因此,熔点和沸点是有机化合物的重要物理参数,人们常利用熔点和沸点的测定来鉴定有机化合物。

(4) 难溶于水、易溶于有机溶剂。有机化合物一般是共价型化合物,极性很小或无极性,所以大多数有机化合物在水中的溶解度很小,但易溶于极性小的或非极性的有机溶剂(如乙醚、苯、烃、丙酮等)中。

(5) 反应速度(又叫反应速率)慢。有机反应大部分是分子间的反应,反应过程中包括共价键旧键的断裂和新键的形成,所以反应速度比较慢,一般需要几小时,甚至几十小时才能完成。为了加速有机反应的进行,常采用加热、光照、搅拌或加催化剂等措施。随着新的合成方法的出现,改善反应条件,促使有机反应速度的加快也取得了一些新进展。

(6) 副反应多,产物复杂。有机化合物的分子大多是由多个原子结合而成的复杂分子,所以在有机反应中,反应往往不局限于分子的某一固定部位,即可以在不同部位同时发生反应,得到多种产物。反应生成的初级产物还可继续发生反应,得到进一步的产物。因此在有机反应中,除了生成主要产物以外,还常常有副产物生成。

1.2 有机化合物的结构理论

化合物的结构决定化合物的性质,性质是结构在宏观方面的表现。理解化合物的结构特点,对推断和掌握化合物性质具有重要意义,是学好有机化学的基础。

1.2.1 原子轨道

原子由原子核与核外电子组成,电子在核外不同的原子轨道(atomic orbital)上做高速运动,如图 1-1 所示。化学反应主要涉及原子外层电子运动状态的改变。

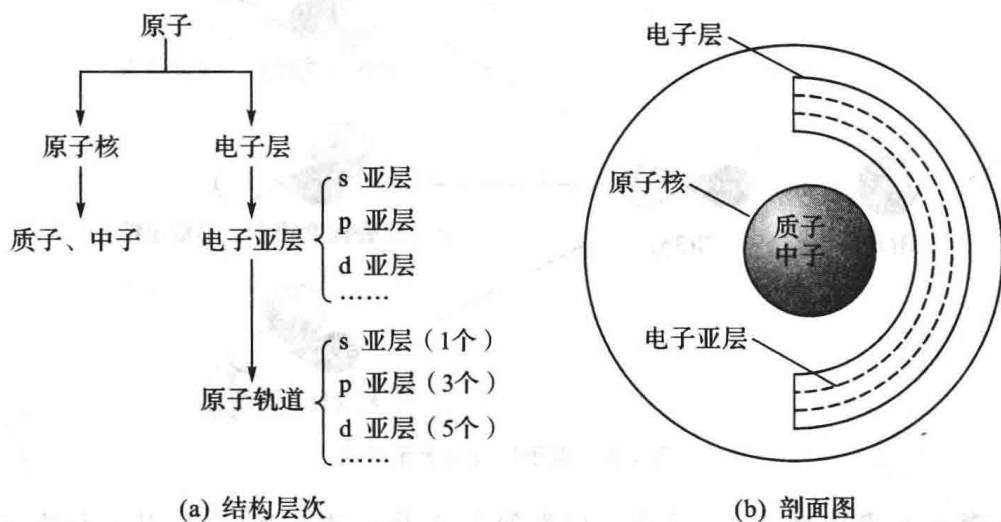


图 1-1 原子结构示意图

s、p、d 电子的原子轨道的形状如图 1-2 所示。每个原子轨道可以容纳两个自旋方向相反的电子。

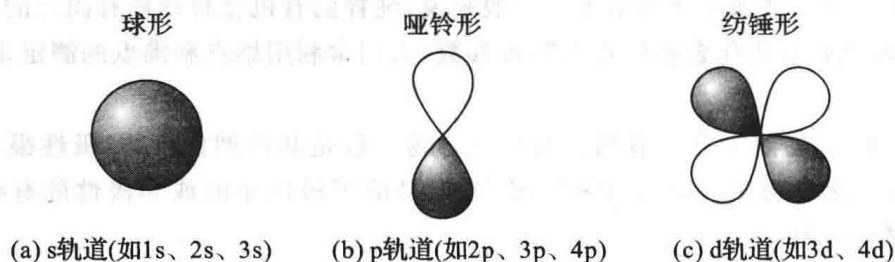


图 1-2 s、p、d 电子的原子轨道的形状示意图

1.2.2 价键理论

1. 价键理论的基本内容

价键理论(VB, valence bond theory)认为,共价键的形成可以看成原子轨道的重叠或电子配对的结果。原子轨道重叠后,在两个原子核间电子云密度较大,因而降低了两核之间的正电排斥力,增加了两核对负电的吸引力,使整个体系的能量降低,形成稳定的共价键。成键的电子定域在两个成键原子之间。例如:



价键理论包含三个要点。

(1) 定域性:自旋反向平行的两个电子绕核做高速运动,属于成键原子共同所有。电子对在两核之间出现的概率最大。

(2) 饱和性:每个原子成键的总数(或以单键连接的原子数目)是一定的。原子中的成单电子数(激发后)决定成键总数。

(3) 方向性:原子轨道(p、d 轨道)有一定的方向性,与相连原子轨道重叠成键要满足最大重叠条件,如图 1-3 所示。因此,一个原子与周围原子形成的共价键之间有一定的角度。

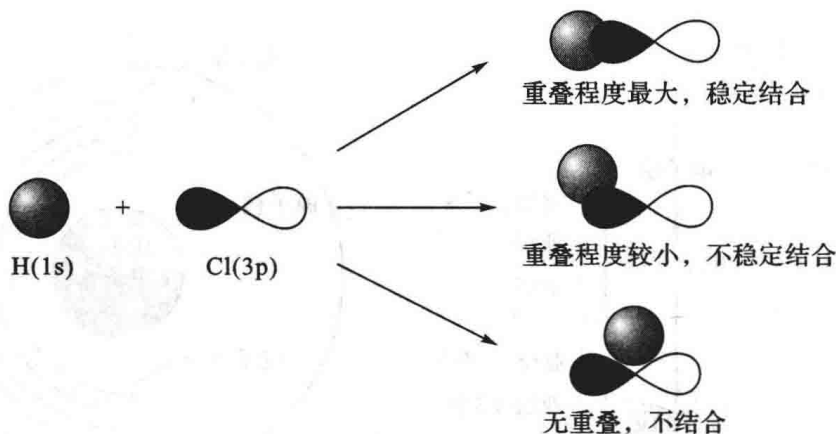


图 1-3 原子轨道重叠示意图

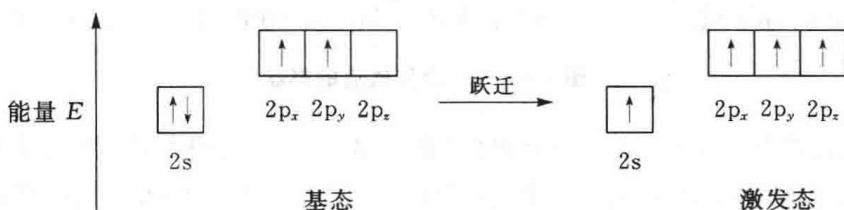
碳元素在元素周期表中,是第二周期第ⅣA族元素。基态时,其核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ 。碳在周期表中的位置决定了它既不容易得到四个电子形成 C^{4-} 型化合物,也不容易失去四个电子形成 C^{4+} 型化合物。因此,碳原子之间相互结合或与其他原子结合时,都是通过共用电子对而结合成共价键。

2. 杂化轨道理论

碳原子在基态时,只有两个未成对电子。根据价键理论和分子轨道理论,碳原子应是二价的。但大量事实都证明,在有机化合物中碳原子都是四价的,而且在饱和化合物中,碳的四个价键都是等同的。为了解决这类矛盾,1931年鲍林(Pauling L., 1901—1994)提出了杂化轨道理论(hybrid orbital theory)。

杂化是指在形成分子时,由于原子间的相互影响,若干不同类型而能量相近的原子轨道混合起来,重新组合成一组新轨道的过程。杂化所形成的新轨道称为杂化轨道(hybrid orbital)。

杂化轨道理论认为:碳原子在成键的过程中首先要吸收一定的能量,使 $2s$ 轨道的一个电子跃迁到 $2p$ 空轨道中,形成激发态的碳原子。激发态的碳原子具有四个单电子,因此碳原子可以是四价的。

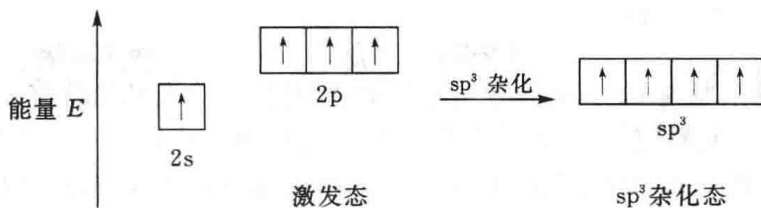


但这并不能解释甲烷的4个碳氢键是等同的。因此,杂化轨道理论又认为碳原子在成键时,四个原子轨道可以“杂化”形成四个能量等同的新轨道,即杂化轨道。杂化轨道的能量稍高于 $2s$ 轨道而稍低于 $2p$ 轨道。杂化轨道的数目等于参加组合的原子轨道的数目。

碳原子轨道的杂化有三种形式: sp^3 杂化、 sp^2 杂化和 sp 杂化。

1) sp^3 杂化

由一个 $2s$ 轨道和三个 $2p$ 轨道杂化形成的四个能量相等的新轨道,叫做 sp^3 杂化轨道,这种杂化方式叫做 sp^3 杂化。例如:



sp^3 杂化轨道的形状(见图1-4)及能量既不同于 $2s$ 轨道,又不同于 $2p$ 轨道,它含有 $1/4$ 的 s 成分和 $3/4$ 的 p 成分。 sp^3 杂化轨道是有方向性的,四个 sp^3 杂化轨道呈正四面体分布(见图1-5),轨道对称轴之间的夹角均为 $109^\circ 28'$ 。

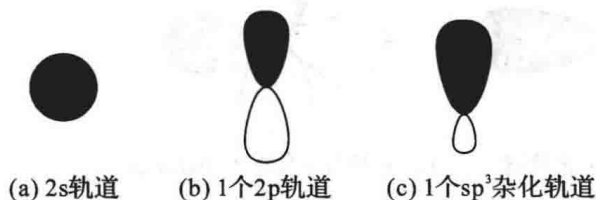


图 1-4 sp^3 杂化轨道的形状

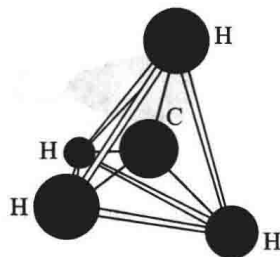


图 1-5 甲烷分子中碳、氢原子所处位置

2) sp^2 杂化

由一个 $2s$ 轨道和两个 $2p$ 轨道重新组合成三个能量等同的杂化轨道,称为 sp^2 杂化。