

■ 高等学校“十二五”规划教材

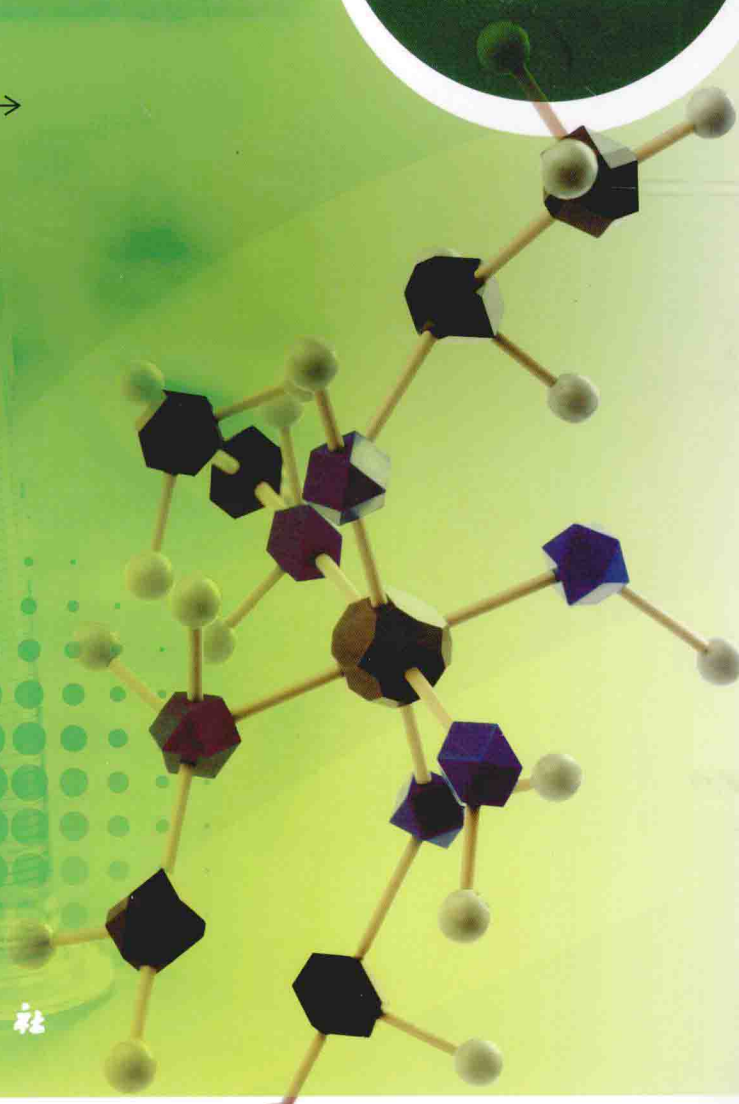
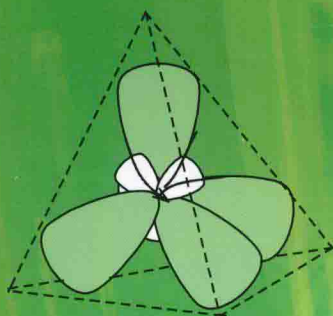
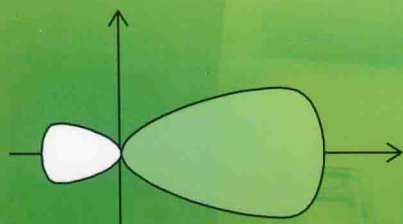
有机化学

Organic Chemistry

卢会杰 王敏灿 龚军芳 郝新奇 主编

基础篇

Essential



化学工业出版社

高等学校“十二五”规划教材

有机化学

(基础篇)

卢会杰 王敏灿 主编
龚军芳 郝新奇



化学工业出版社

· 北京 ·

本书第一部分即第1章到第4章介绍有机化学的基础知识,内容包括有机化学的发展和有机化合物的结构理论,有机化合物的异构,有机化合物的命名,有机化合物的物理性质。第二部分集中学习各类有机化合物的结构、基本化学性质和制法,抓住化合物结构与性质之间的关系进行分析对比,以实现有机反应之间的相互联系。这部分篇幅较大,为第5章到第16章,内容包括链烃、碳环化合物、含卤化合物、含氧化合物、含氮化合物、杂环化合物、生物高分子化合物和合成高分子化合物。第13章集中介绍化合物结构的物理测定方法,包括紫外光谱、红外光谱、氢谱和碳谱以及质谱。为方便学生学习,每章后均有习题,每隔几章有一些阶段练习供复习之用。

本书可供化学、应用化学、化工、制药、生物科学与生物工程、食品、环境、材料、医药等专业的学生使用,也可供相关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学(基础篇)/卢会杰等主编. —北京:化学工业出版社, 2014. 7

高等学校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-20677-0

I. ①有… II. ①卢… 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(2014)第098503号

责任编辑:宋林青

文字编辑:林媛

责任校对:吴静

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:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张27 $\frac{3}{4}$ 字数711千字 2014年10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:48.00元

版权所有 违者必究

前 言

传统的有机化学课程以有机官能团为主要讲授线索，结构-性能的关系比较清晰，但常给人反应繁多、理论线索不明晰的印象，让很多初学者望而生畏。因此，本课程从 20 世纪 90 年代开始试用以专题方式讲授，把有机化学的内容以基础篇和提高篇进行介绍。

“基础篇” (Essential) 包括两部分，第一部分即第 1 章到第 4 章，介绍有机化学的基础知识，内容包括有机化学的发展和有机化合物的结构理论，有机化合物的异构，有机化合物的命名，有机化合物的物理性质。第二部分集中学习各类有机化合物的结构、基本化学性质和制法，抓住化合物结构与性质之间的关系进行分析对比，以实现有机反应之间的相互联系。这部分内容较多，篇幅较大，为第 5 章到第 16 章，内容包括链烃、碳环化合物、含卤化合物、含氧化合物、含氮化合物、杂环化合物、生物高分子化合物和合成高分子化合物。对化合物结构的物理测定方法，放在官能团化合物的结构、反应和制法之后的第 13 章集中介绍，包括紫外光谱、红外光谱、氢谱和碳谱以及质谱。

“提高篇” (Improvement) 也有两部分共计十六章。其中一部分全面系统地介绍各类有机反应的历程。在学完上册内容的基础上对各类反应机理以及应用等方面进行深入的讨论，以实现从感性向理性的飞跃。这部分内容从第 17 章到第 30 章，共计 14 章，内容包括饱和碳原子上的亲核与亲电取代反应、芳环上的亲核与亲电取代反应、重键上的亲核与亲电加成反应、消去反应、重排反应、氧化还原反应、自由基反应、周环反应、光化学反应、元素有机和金属有机化合物等。另一部分讨论有机合成问题，这部分内容是在学完有机化学反应和反应历程的基础上编写的，主要讨论有机合成的技巧和有机合成设计问题，目的在于提高学生综合分析问题和解决问题的能力，并巩固提高前三部分所学内容。第 32 章简单介绍了现代有机合成技术与方法，尽管这部分内容的介绍仅仅是初步的，但对进一步学好和用好有机化学却是非常必要的。

这一编写体系除上述特点外，教学实践还促使我们去增加教材的适用性，这也是编写教材的重要出发点。目前大部分高校化学教学的层次是多样化的，这使教材的选用遇到了很大困难，我们这样编写把第一部分与第二部分放在基础篇讲授，不仅适用于化学类专业本科生的教学需要，还适用于专科生、函授生、非化学专业的工科学生和非学历教育的大专班的教学需要，使有机化学的适用范围得到了扩大。第三部分和第四部分放在提高篇，作为化学专业本科生教材是编者的初衷，也是理所当然的，而且还可用作理科班培养基地学生的教材和研究生入学和教学的参考书。

教材是教学的依据，教材建设始终是一件大事，一本好的教材不仅能提高教师的教学水

平，也能提高学生的学习质量，所以说教材建设对提高教学质量是至关重要的。我们认为有机化学教材在体系上应当多样化，以编写出更多更好的、不同风格的、具有自己特色的有机化学教材。为此目的，本教材在体系方面进行了大胆尝试，与现有的有机化学教材有所不同，这一体系还有待于在今后的实践、总结中逐渐加以完善。

参加本书编写工作的有于文全、王少敏、王丽丽、王敏灿、牛俊龙、卢会杰、叶勇、田荣强、龙跃、刘一真、许文俭、李国平、张建业、张金莉、张攀科、宋西西、冷瑜婷、杨帆、郑金云、段征、赵雪梅、郭艳春、郝新奇、黄利华、薛华珍等，最后由卢会杰、王敏灿、龚军芳、郝新奇统一定稿。本书在编写过程中，得到了郑州大学化学与分子工程学院领导的大力支持。化学工业出版社的编辑为本书的出版付出了艰辛的劳动，在此一并表示衷心感谢！

鉴于编者学识水平与经验有限，书中难免有不当之处，恳请有关专家和读者批评指正。

编者

2014年4月于郑州

目 录

1 绪论	1	习题	34
1.1 有机化合物和有机化学	1	3 有机化合物的命名	37
1.1.1 有机化合物	1	3.1 烷烃的命名	37
1.1.2 有机化学	1	3.1.1 烷烃的普通命名	37
1.2 有机化合物的结构与共价键	2	3.1.2 烷烃的系统命名	38
1.2.1 经典结构与分子模型	2	3.2 含单官能团的链状化合物的命名	39
1.2.2 化学键	3	3.2.1 含单官能团的链状化合物的普通命名法	39
1.2.3 有机化合物的表示方法	6	3.2.2 含单官能团的链状化合物的系统命名法	40
1.3 共价键的基本性质	7	3.3 环状有机化合物的命名	42
1.3.1 键级	7	3.3.1 脂肪族环状化合物的命名	42
1.3.2 键能	7	3.3.2 芳香烃的命名	43
1.3.3 键长	8	3.4 含氮有机化合物的命名	45
1.3.4 键角	8	3.4.1 硝基化合物和亚硝基化合物的命名	45
1.3.5 键的极性	8	3.4.2 胺的命名	46
1.4 有机化合物结构的测定	8	3.4.3 其它含氮化合物的命名	46
1.5 有机化学中的酸碱概念	9	3.5 杂环化合物的命名	47
1.5.1 布朗斯特-劳尔酸碱理论	9	3.5.1 五元杂环化合物的命名	47
1.5.2 路易斯酸碱理论	10	3.5.2 六元杂环化合物的命名	48
1.5.3 路易斯酸碱与布朗斯特-劳尔酸碱的异同	10	3.5.3 稠杂环化合物的命名	48
1.6 有机化学中的电子效应与共振论	11	3.5.4 脂肪族杂环有机化合物的命名	48
1.6.1 诱导效应	11	3.6 多官能团有机化合物的命名	49
1.6.2 共轭效应	11	3.7 复杂化合物的命名方法	51
1.6.3 超共轭效应	11	习题	51
1.6.4 共振论	12	4 有机化合物的物理性质	53
1.7 有机化合物的来源	12	4.1 有机化合物的物理性质与分子间作用力	53
1.8 有机化合物的分类	13	4.1.1 分子间作用力	53
习题	14	4.1.2 物理性质	54
2 有机化合物的异构	16	4.2 烃类化合物的物理性质	56
2.1 构造异构	16	4.2.1 烷烃的物理性质	56
2.2 顺反异构	17	4.2.2 烯烃的物理性质	57
2.2.1 双键化合物的顺反异构	18	4.2.3 炔烃的物理性质	58
2.2.2 环状化合物的顺反异构	19	4.2.4 脂环烃的物理性质	58
2.3 对映异构	19	4.2.5 芳香烃的物理性质	59
2.3.1 对称因素与手性	19	4.3 卤代烃的物理性质	59
2.3.2 手性分子与对映异构体	20	4.3.1 卤代烷烃的物理性质	60
2.3.3 对映异构体的特性	26	4.3.2 卤代烯烃	61
2.4 构象异构	28		
2.4.1 链状化合物的构象异构	29		
2.4.2 环状化合物的构象异构	31		

4.3.3 卤代芳烃	61	6.2.1 甾族化合物	101
4.4 含氧化合物的物理性质	62	6.2.2 萜类化合物	105
4.4.1 醇的物理性质	62	6.3 芳香烃的结构、反应与制法	106
4.4.2 酚的物理性质	62	6.3.1 苯的结构与反应	106
4.4.3 醚的物理性质	63	6.3.2 取代苯的反应与定位效应	109
4.4.4 醛、酮、醌的物理性质	63	6.3.3 多环芳烃的反应	114
4.4.5 羧酸及其衍生物的物理性质	64	6.3.4 稠环芳烃的反应	115
4.5 含氮化合物的物理性质	65	6.3.5 芳烃的来源和制法	119
4.5.1 胺和季铵的物理性质	65	6.4 非苯芳烃	120
4.5.2 硝基化合物的物理性质	66	6.4.1 芳香性——Hückel 规则	120
4.5.3 重氮化合物的物理性质	66	6.4.2 几种重要的非苯芳烃	121
4.5.4 偶氮化合物的物理性质	67	6.5 富勒烯与杯芳烃	123
4.6 杂环化合物的物理性质	67	6.5.1 富勒烯	123
4.6.1 五元杂环化合物的物理性质	67	6.5.2 杯芳烃	124
4.6.2 六元杂环化合物的物理性质	68	习题	124
4.6.3 稠杂环化合物的物理性质	68	7 卤代烃的结构、反应与制法	129
习题	69	7.1 一卤代烷烃	129
5 链烃的结构、反应与制法	70	7.1.1 一卤代烷烃的结构	129
5.1 烷烃的结构、反应与制法	70	7.1.2 一卤代烷烃的反应	129
5.1.1 烷烃的结构	70	7.1.3 一卤代烷烃的制备	135
5.1.2 烷烃的反应	70	7.1.4 典型的一卤代烷烃	136
5.1.3 烷烃的来源和制法	73	7.2 卤代烯烃	136
5.1.4 典型的烷烃	74	7.2.1 乙烯式卤代烃	137
5.2 烯烃的结构、反应和制法	74	7.2.2 烯丙式卤代烃	137
5.2.1 烯烃的结构	74	7.3 卤代芳烃	138
5.2.2 烯烃的反应	75	7.3.1 卤代苯及其衍生物	138
5.2.3 烯烃的制备	83	7.3.2 苄卤	140
5.2.4 典型的烯烃	85	7.4 多卤代烃	140
5.3 炔烃的结构、反应和制法	86	7.4.1 多卤代烃的概述	140
5.3.1 炔烃的结构	86	7.4.2 几种重要的多氯代烃	141
5.3.2 炔烃的反应	86	7.4.3 多氟代烃	142
5.3.3 炔烃的制备	90	7.4.4 有机氯农药	143
5.3.4 典型的炔烃	91	习题	143
5.4 共轭二烯烃的结构、反应和制法	91	8 醇、酚、醚的结构、反应与制法	146
5.4.1 共轭二烯烃的结构	91	8.1 醇的结构、反应和制备方法	146
5.4.2 共轭二烯烃的反应	92	8.1.1 醇的结构	146
5.4.3 共轭二烯烃的制法	94	8.1.2 醇的反应	146
5.4.4 典型的共轭二烯烃	94	8.1.3 醇的制备	152
习题	95	8.1.4 典型的醇	154
6 碳环化合物的结构、反应与制法	99	8.2 酚的结构、反应和制备方法	155
6.1 脂环化合物的结构、反应与制法	99	8.2.1 酚的结构	155
6.1.1 脂环化合物的结构与张力学说	99	8.2.2 酚的反应	155
6.1.2 脂环化合物的反应	100	8.2.3 酚的制备方法	159
6.1.3 脂环化合物的制法	101	8.2.4 典型的酚	160
6.2 甾族化合物和萜类化合物	101	8.3 醚的结构、反应与制备方法	162

8.3.1 醚的结构	162	10.2.3 羧酸衍生物的制法	224
8.3.2 醚的反应	162	10.2.4 典型的羧酸衍生物	226
8.3.3 醚的制备方法	163	10.2.5 几种特殊的羧酸衍生物	227
8.3.4 环醚的反应和制备方法	164	10.3 多官能团羧酸及其衍生物	230
8.3.5 典型的醚	166	10.3.1 二元酸及其衍生物	230
习题	167	10.3.2 α , β -不饱和羧酸(酯)	232
9 醛、酮的结构、反应和制法	172	10.3.3 卤代羧酸(酯)	234
9.1 醛、酮的结构	172	10.3.4 醇酸	236
9.2 醛、酮的反应	172	10.3.5 酚酸	239
9.2.1 醛、酮的亲核加成反应	172	10.3.6 羧基酸(酯)	241
9.2.2 醛、酮 α -H 的反应	177	10.3.7 乙酰乙酸乙酯合成法和丙二酸 二乙酯合成法	243
9.2.3 醛、酮的氧化与还原反应	180	10.4 油脂、磷脂和蜡	244
9.3 醛、酮的制法	183	10.4.1 油脂与天然脂肪酸	244
9.3.1 通过醇的脱氢或氧化制备醛、酮	183	10.4.2 磷脂	247
9.3.2 通过芳烃侧链的氧化制备芳香族 醛、酮	184	10.4.3 蜡	248
9.3.3 通过芳环的酰化反应制备芳香族 醛、酮	184	10.5 碳酸衍生物	248
9.3.4 通过炔烃水合反应制备醛、酮	184	10.5.1 碳酸的酰氯	249
9.3.5 通过烯烃的催化羰基化制备 醛、酮	185	10.5.2 碳酸酯	250
9.3.6 通过偕二卤代烃水解制备 醛、酮	185	10.5.3 碳酸的酰胺	250
9.3.7 通过羧酸或其衍生物与有机金属 反应制备醛、酮	185	10.5.4 几种特殊的碳酸衍生物	251
9.4 典型的醛、酮	186	10.5.5 硫代碳酸衍生物	252
9.5 多官能团的醛、酮	187	习题	254
9.5.1 二元醛、酮	187	11 含氮化合物	260
9.5.2 α , β -不饱和醛、酮	188	11.1 硝基化合物与亚硝基化合物	260
9.5.3 醌	190	11.1.1 硝基化合物的结构	260
9.5.4 羟基醛、酮	193	11.1.2 硝基化合物的反应	260
9.5.5 卤代醛、酮	195	11.1.3 硝基化合物的制法	261
习题	196	11.1.4 典型的硝基化合物	262
阶段练习 1	202	11.1.5 亚硝基化合物	262
阶段练习 2	203	11.2 胺	263
阶段练习 3	205	11.2.1 胺的结构	263
10 羧酸及其衍生物	207	11.2.2 胺的反应	263
10.1 羧酸	207	11.2.3 芳香胺的亲电取代反应	268
10.1.1 羧酸的结构	207	11.2.4 胺的制法	270
10.1.2 羧酸的反应	207	11.2.5 典型的胺	272
10.1.3 羧酸的制法	213	11.3 重氮化合物与碳烯	275
10.1.4 典型的羧酸	214	11.3.1 重氮化合物	275
10.2 羧酸衍生物	215	11.3.2 碳烯和类碳烯	277
10.2.1 羧酸衍生物的结构	215	11.3.3 重氮化合物的制法	278
10.2.2 羧酸衍生物的反应	216	11.4 芳基重氮盐	278
		11.4.1 重氮盐的结构	278
		11.4.2 重氮盐的制法	279
		11.4.3 芳基重氮盐的反应	279
		11.5 偶氮化合物与叠氮化合物	282

11.5.1 偶氮化合物	282	13.2 红外光谱	329
11.5.2 叠氮化合物	283	13.2.1 红外光谱基本原理	329
11.6 异腈与异氰酸酯	285	13.2.2 红外光谱图的特征	331
习题	286	13.2.3 影响官能团吸收频率的因素	332
阶段练习 4	290	13.2.4 有机化合物官能团的特征吸收	333
阶段练习 5	291	13.2.5 红外谱图的应用	344
阶段练习 6	291	13.3 核磁共振	345
12 杂环化合物	294	13.3.1 核磁共振的基本原理	345
12.1 呋喃、噻吩和吡咯	294	13.3.2 ^1H NMR 谱	347
12.1.1 呋喃、噻吩和吡咯的结构	294	13.3.3 核磁共振碳谱	354
12.1.2 呋喃、噻吩和吡咯的性质	294	13.3.4 二维核磁共振谱简介	357
12.1.3 呋喃、噻吩和吡咯的制法	297	13.4 质谱	358
12.1.4 呋喃、噻吩和吡咯的衍生物	298	13.4.1 质谱概述	358
12.2 唑及其衍生物	299	13.4.2 质谱中离子的主要类型	359
12.2.1 唑的结构	299	13.4.3 质谱图的解析与应用	362
12.2.2 唑的反应	300	13.5 综合运用四大谱推测化合物的 结构	363
12.2.3 唑的制法	301	习题	365
12.2.4 唑的衍生物	302	14 碳水化合物	370
12.3 吡啶及吡喃衍生物	303	14.1 单糖的结构	370
12.3.1 吡啶的结构	303	14.1.1 糖的开链结构	371
12.3.2 吡啶的反应	303	14.1.2 单糖的环状结构	372
12.3.3 吡啶环的制法	305	14.1.3 葡萄糖的结构	373
12.3.4 吡啶衍生物	306	14.2 单糖的化学性质	375
12.3.5 吡喃和吡喃酮	307	14.2.1 糖苷及衍生物的生成	375
12.4 二氮六元杂环和三氮六元杂环	308	14.2.2 糖的异构化	376
12.4.1 二氮六元杂环的结构	308	14.2.3 糖的氧化	376
12.4.2 二氮六元杂环的化学反应	309	14.2.4 糖的还原与加成	377
12.4.3 二氮六元杂环的制法	310	14.2.5 醛糖的递升与递降	379
12.4.4 二氮六元杂环衍生物	311	14.3 重要的单糖及类似物	380
12.4.5 三氮六元杂环	311	14.3.1 核糖和脱氧核糖	380
12.5 稠杂环化合物	312	14.3.2 氨基糖	380
12.5.1 吡啶	312	14.3.3 维生素 C	381
12.5.2 喹啉及异喹啉	314	14.4 低聚糖	381
12.5.3 苯并吡喃和苯并吡喃酮	317	14.4.1 蔗糖	381
12.5.4 含多个杂原子的稠杂环化合物	318	14.4.2 麦芽糖	382
习题	319	14.4.3 纤维二糖	383
13 紫外光谱, 红外光谱, 核磁共振谱与 质谱	322	14.4.4 乳糖	383
13.1 紫外光谱	322	14.4.5 棉子糖	384
13.1.1 紫外光谱的基本原理	322	14.5 多糖	384
13.1.2 紫外光谱图的特征	324	14.5.1 纤维素	384
13.1.3 影响紫外光谱的因素	324	14.5.2 淀粉	385
13.1.4 各类有机化合物的紫外光谱	326	14.5.3 糖元	386
13.1.5 化合物结构与 λ_{max} 的关系	328	14.5.4 半纤维素	386
13.1.6 紫外光谱的应用	328	习题	387

15 氨基酸、多肽、蛋白质和核酸	389
15.1 氨基酸	389
15.1.1 氨基酸的结构、分类和名称	389
15.1.2 氨基酸的性质	390
15.1.3 α -氨基酸的合成	392
15.1.4 α -氨基酸的用途及工业生产	393
15.2 多肽	394
15.2.1 多肽的结构	394
15.2.2 多肽的合成	396
15.3 蛋白质	399
15.3.1 蛋白质的结构	400
15.3.2 蛋白质的性质	402
15.4 核酸	402
15.4.1 核酸的组成及结构	403
15.4.2 脱氧核糖核酸 (DNA)	404
15.4.3 核糖核酸 (RNA)	405
习题	406
16 合成高分子化合物	409
16.1 高分子化合物的结构和物理性质	409
16.1.1 高分子的概念与分类	409
16.1.2 高分子化合物的结构与聚集状态	410
16.1.3 高分子链的柔软性及其运动单元	411
16.1.4 高聚物的物理状态	411
16.2 高分子化合物的合成	413
16.2.1 加聚反应	413
16.2.2 缩聚反应	417
16.2.3 开环聚合	419
16.3 高分子化合物的反应	420
16.3.1 官能团的反应	420
16.3.2 接枝反应	420
16.3.3 嵌段共聚反应	421
16.3.4 交联反应	421
16.3.5 降解反应	421
16.4 高分子合成材料	422
16.4.1 合成塑料	422
16.4.2 工程塑料和黏合剂	424
16.4.3 离子交换树脂	426
16.4.4 化学纤维	427
16.4.5 橡胶	428
习题	430
阶段练习 7	430
阶段练习 8	431
参考文献	434

1 绪 论

1.1 有机化合物和有机化学

1.1.1 有机化合物

有机化合物是指碳的化合物。在有机化合物的组成中除碳外还含有氢，有些还含有氧、氮、硫、磷和卤素等。早期的有机化合物都是从有机体中发现的，所以冠以有机化合物的名称，以区别于从无生命的矿物质中获得的无机化合物。从有机化合物的发现到现在，人们对它的认识经历了很多变革。认识初期，人们虽然得到了不少纯物质，如1770年从葡萄汁中获得酒石酸，1773年从尿液中获得尿素，1776年从酢浆草中获得草酸，1780年从牛乳中获得乳酸，1784年从柠檬汁中获得柠檬酸，1785年从苹果中获得苹果酸，1786年从五倍子中分离出没食子酸，1805年从鸦片中获得吗啡，1818年获得叶绿素等，但由于当时无法解决结构及分析问题，因此把有机化合物的燃烧特性归因于“燃素”（燃素学说）。直到拉瓦锡（A. Lavoisier）弄清了燃烧的本质以后，有机物质中含有“燃素”的概念才得以纠正。拉瓦锡将有机物与氧气或空气在一个玻璃罩内燃烧时，发现都给出 CO_2 和 H_2O ，表明有机物都含有碳和氢。有些有机化合物在无氧时也能分解出 CO_2 和 H_2O ，表明其中含有氧。因此他提出：燃烧是有机物与氧结合的过程。

1777年，柏格曼（T. D. Bergman）首次将化合物分为无机化合物和有机化合物。在19世纪50年代以前，有机物主要来自动植物体，当时人们认为有机物不能人工合成，只有在生物细胞中靠一种特殊力量——生命力（vitalism）才能合成出来。1828年，魏勒（F. Wöhler）用氰酸铵合成了尿素，这对“生命力”学说产生了有力的冲击。但是，当时生成氰酸铵的氰酸和氨还不能人工合成，因此，不能对“生命力”学说构成威胁。直到1845年柯尔柏（H. Kolbe）合成了醋酸，1854年柏塞罗（M. Berthlot）合成了油脂，以及在19世纪后半叶，人们以煤焦油为原料合成了许多染料，“生命力”学说最终被打破，但目前人们仍沿用“有机化合物”这一名称。

有机化合物的性能特殊，大多数容易燃烧（少数不易燃烧，如聚四氟乙烯），而且大多数有机化合物没有极性或极性很小，因此具有不溶或微溶于水（少数易溶于水）、不易导电（少数易导电）、熔点低（极少数超过 300°C ）等特点。和无机化合物相比，有机化学反应的速率一般也比较慢，而且副反应多。

1.1.2 有机化学

有机化学即碳化合物的化学。其研究内容包括：有机化合物的性质、内部结构、合成方法、有机化合物之间的相互转变以及由这些事实所得出的规律和理论等。

有机化学作为一门独立的学科是从19世纪初诞生的。随着人们对有机化合物的认识不断深入，有机化学也得到了迅速发展。从1806年柏则利乌斯（J. Berzelius）首先使用“有机化学”这一概念到现在，人们对有机化学这一概念的认识已完全不同。现在人们不仅可以从动、植物体内获得有机物，而且还可以从实验室合成出来各种各样的有机物。还发现了许多有机化

化合物的分析方法, 了解了很多有机化合物的性能, 为工农业生产和人类生活作出了巨大贡献。

有机化学之所以成为一门独立的学科, 一方面在于有机化学研究的对象——有机化合物的用途广泛, 如很多医药、农药、香料、橡胶、塑料、纤维、黏合剂以及很多印染助剂、食品添加剂等都是有机化合物。根据生产需要, 有机化合物的化学必须作为一门科学进行系统研究。另一方面, 有机化合物的性能又很特殊, 而且与生命密切相关。生物体主要是由有机物组成的, 代谢和遗传也包括有机化合物的变化, 因此需要特殊的研究方法。再一方面, 有机化合物数目庞大, 有必要采用独立的研究体系进行研究。目前无机化合物约 50 万种, 而有机化合物的数目随着人们研究的不断深入而在不断增加。1880 年约 1.2 万种、1910 年约有 15 万种、1961 年约有 175 万种、1990 年超过 1000 万种, 到 1999 年 12 月 31 日, 根据美国《化学文摘》(Chemical Abstracts, CA) 统计结果, 已知的有机化合物达 2343 万多种。有机化合物的数目如此庞大的原因之一在于有机化合物存在同分异构现象 (有相同的分子式, 但有不同的结构), 而且有机化合物还有同系列 (分子式相差若干个结构单元, 如 CH_2)。

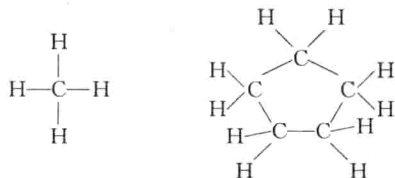
有机化学的研究方法主要包括: 有机合成、分离、提取、提纯和分析等。合成就是利用一定原料, 通过一定方法制备出具有一定性能的新化合物的过程; 人们还可以从动、植物体分离提取各种成分进行研究。无论是通过人工合成, 还是从动、植物体分离提取的化合物, 都必须采用一定的方式进行纯化, 常用的手段包括结晶、蒸馏、层析、萃取、升华等。经过纯化的化合物的结构可以通过元素分析、红外光谱、紫外光谱、核磁共振和质谱等手段进行测定, 再通过熔点、沸点、折射率、旋光以及其它特殊应用性能的测定等, 寻求它们在工农业生产中应用的可能性。这些技术在相关实验教材中有详细介绍。

作为一门独立的学科, 有机化学的任务就是发现新现象、新物质或新性质; 认识新的规律以及结构和性质的关系; 了解反应历程等。而有机化学的作用不仅是为生产服务, 还与其它学科相互联系和相互渗透产生新的学科。因此, 有机化学是一门基础学科。

1.2 有机化合物的结构与共价键

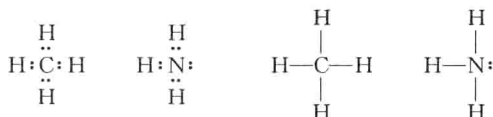
1.2.1 经典结构与分子模型

通过一定方式获得有机化合物的组成甚至分子式后, 对于分子结构的认识在相当长的时期内没有得到解决。因为有些化合物分子式相同, 但它们的物理或化学性质则完全不同。1857 年, 凯库勒 (A. Kekule) 和库柏 (A. Couper) 对有机化合物结构提出了如下论点: ①碳为四价的; ②碳能自相结合成键。根据这种论点, 人们测定了大量有机化合物的内部结构, 并把有机化合物的结构写成如下形式:



这些式子被称为凯库勒结构式。这种结构可用于说明有机化合物的同分异构现象, 进而说明有机化合物数目庞大的原因之一。

1916 年路易斯 (G. N. Lewis) 提出八隅电子体学说, 并指出共用电子对是为了使每个原子都形成惰性气体原子的稳定电子层结构。这种结构称为路易斯结构式, 如甲烷和氨可以分别写成路易斯点电子结构式或价键结构式, 统称为结构式:



路易斯点电子结构式

路易斯价键结构式

在以上理论中,常把有机化合物分子表示为平面构型。这种构型只能表达分子中各个原子间的相互连接方式,但不能表达各个原子在空间的排列次序。1874年,荷兰化学家范特霍夫(J. H. Van't Hoff)和法国化学家勒贝尔(J. A. Lebel)提出了碳原子的四面体构型。这种观点认为,在甲烷分子中,若把碳原子周围的四个原子相互连线,则构成一个四面体,碳原子处在四面体的中心(图 1-1),并常用棍球模型(图 1-2)表示。

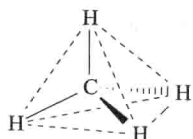


图 1-1 甲烷的结构

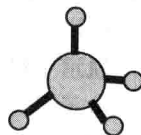
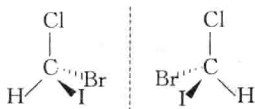


图 1-2 甲烷的棍球模型

这些模型不仅表达了分子中各个原子的相互连接方式,还表达了它们在空间的排列次序。可以想象,如果碳原子周围的四个原子或原子团都不相同时,将有不同的排列次序,因而产生两种不同的构型。



事实上,研究有机化合物的构效关系往往涉及分子的几何构型。分子构型不同,它们的物理性质,尤其是化学性质或生理活性有相当大的差别。如生物体内的氨基酸都具有 L 构型,而淀粉和纤维素分子中的葡萄糖则都是 D 构型的。当然这属于立体化学的范畴,具体内容将在 2.3 以及其它相关章节详细介绍。

1.2.2 化学键

(1) 原子结构理论与化学键

化学键(chemical bond)的概念是建立在原子结构理论以及价键理论基础上的。原子结构理论认为,原子是由带正电的原子核和带负电的电子组成的;电子绕着原子核周围在不同能级的电子层上运动。通常,化学键只与外层电子有关。惰性元素原子中外层电子构型为 2 或 8,它们是稳定的,其它元素都有达到这种电子构型的倾向,称为八隅电子体学说,故很多元素可以相互结合形成化学键。常见的化学键有以下三种。

离子键:一个原子提供一个电子,另一个原子获得一个电子,如 Na^+Cl^- ;

共价键:成键的两原子各提供一个电子,如 HCl ;

配位键:成键前电子属于一个原子,如 $\text{H}_3\text{N}:\text{BF}_3$ 。

(2) 原子轨道理论

原子中电子的运动状态叫原子轨道(atomic orbital),用波函数 φ 表示。它是电子运动的空间坐标的函数。电子绕原子核运动无固定路线,在某一点周围出现的概率与 φ^2 成正比。统计的结果像一团云,称为电子云。离原子核越近,电子云密度越大。原子轨道就是电子出现概率(电子云密度)大的区域,有 s、p、d、f 四种形式,有机化合物中常见的有 s 轨道和 p 轨道, s 轨道是球形对称的, p 轨道则为哑铃形的,有三个简并能级的轨道(轨道对称

轴分别在 x 、 y 和 z 轴上)。s 轨道和 p_z 轨道的形状分别如图 1-3 和图 1-4。

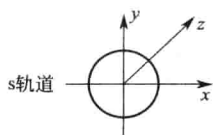


图 1-3 s 轨道的形状

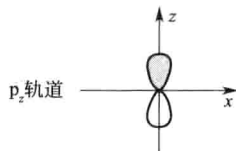


图 1-4 p_z 轨道的形状

原子轨道的能级依下列次序依次增加： $1s < 2s < 2p(2p_x, 2p_y, 2p_z) < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p \dots$ 。电子在原子轨道上填充时，要遵守三个基本原则，即能量最低原理、保里（Pauli）原理和洪特（Hund）规则。能量越低越稳定是自然界的普遍规律。电子在原子中所处的状态总是要尽可能使体系能量最低，所以电子尽可能占据最低能级的轨道，这样的体系才能够稳定。但是，保里原理指出，每个原子轨道中最多只能填充两个电子，且自旋方向相反；而洪特规则还指出，当有同能级等价轨道时，电子尽可能分别占据不同轨道，且自旋平行，这样的体系能量较低。

(3) 价键理论与杂化轨道理论

价键理论（valence-bond theory），又叫电子配对法，简称 VB 法，是量子力学处理化学键的一种近似方法。价键理论有如下观点。

① 相互靠近的两个原子若都有一个未成对电子且自旋方向相反时，可配对形成一个共价键，若有两个或者三个未成对电子，则可以生成双键或三键。配对成键后可释放出能量，使体系的内能降低而稳定。

② 成键时，未成对电子所占据的原子轨道必须在轨道轴重叠或者平行的方向上发生最大程度的叠加，这称作共价键的方向性。原子轨道在轴方向上以头对头（head to head）的形式重叠的共价键叫 σ 键，原子轨道在轴方向上以肩并肩（shoulder to shoulder）的形式重叠的共价键称 π 键。轨道叠加后，键合原子中间将形成电子云较密集的区域，叠加部分越大，两个原子核之间电子云密度也越大，所形成的共价键越牢固，分子就越稳定。为了能够最大程度叠加，轨道的位相一定要相同，如图 1-5。

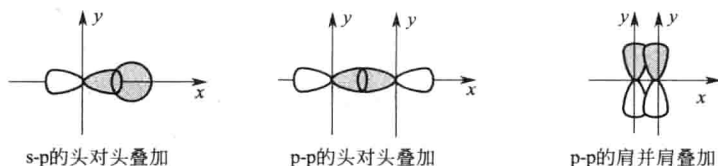


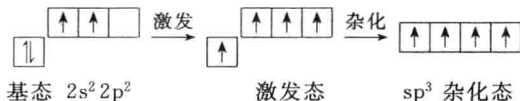
图 1-5 原子轨道的叠加形式

③ 共价键有以下特性：某一原子中的一个（或多个）未成对电子与另一原子的未成对电子形成共价键后不再与其它未成对电子成键，这称作共价键的饱和性。

价键理论比较简单地阐明了共价键的形成过程和本质，并可以成功地解释共价键的方向性、饱和性等特点。但在解释分子的空间结构以及其它诸多方面遇到了困难。如碳原子的电子层结构为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ ，根据价键理论，碳只有两个未成对电子，所以只能生成两个共价键，若考虑一个 $2s$ 电子跃迁到 $2p$ 轨道上时，则四个单电子所占据的轨道不同而形成有差别的共价键。但实际上，碳形成的四个共价键是相同的。为此出现了杂化轨道理论（hybrid orbital theory）。

杂化轨道理论认为：能量相近的不同原子轨道可以混合（杂化）而形成新的、数目相同且能量相等的杂化轨道。杂化轨道的类型有多种，有机化合物中常见的碳原子的杂化形式有 sp^3 杂化轨道、 sp^2 杂化轨道和 sp 杂化轨道三种。

sp^3 杂化轨道： sp^3 杂化轨道是由一个 s 轨道和三个 p 轨道杂化而成的。如甲烷中的碳原子。它是一个 s 轨道上的电子首先受激发跃迁到 2p 轨道上，然后由一个 s 轨道和三个 p 轨道杂化，形成四个能量相等，但比 p 轨道能量略低，而比 s 轨道能量稍高的杂化轨道。示意如下：



由于 2p 轨道的两瓣位相不同，和 s 轨道杂化后的轨道中一瓣增大了。四个杂化轨道中的大瓣之间相互排斥，使两两轨道之间的夹角呈 $109^\circ 28'$ 。四个 sp^3 轨道的方向指向以碳为中心的四面体的顶点，如图 1-6。

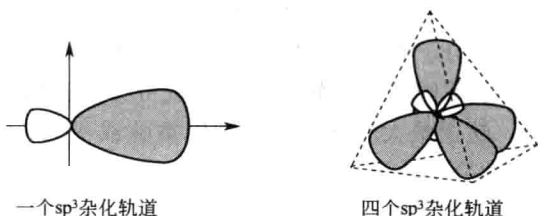
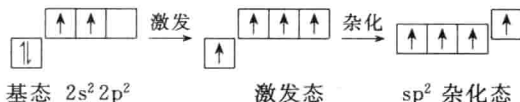


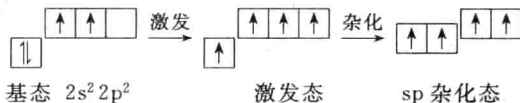
图 1-6 sp^3 杂化轨道的形状

sp^2 杂化轨道： sp^2 杂化轨道是由一个 s 轨道和两个 p 轨道杂化而成。如乙烯中的碳。和甲烷中的碳原子一样，它也是一个 s 轨道上的电子首先受激发跃迁到 2p 轨道上，但是其中一个 p 轨道不参与杂化，由一个 s 轨道和两个 p 轨道杂化，形成三个能量相等的杂化轨道。示意如下：



三个 sp^2 杂化轨道由于相互排斥而处于同一平面内，两两轨道的夹角为 120° ，如图 1-7。剩余的 p 轨道垂直于该平面。

sp 杂化轨道： sp 杂化轨道是由一个 s 轨道和一个 p 轨道杂化而成。如乙炔中的碳。其中有两个 p 轨道不参与杂化。示意如下：



两个 sp 杂化轨道的夹角为 180° ，成一直线形，如图 1-8。剩余的 p 轨道和该直线相互垂直。

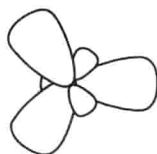


图 1-7 sp^2 杂化轨道的形状

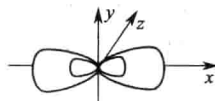


图 1-8 sp 杂化轨道的形状

杂化轨道成键时，也遵循轨道最大重叠原理，其它原子沿各种杂化轨道的对称轴接近中心原子。价键之间的夹角决定于杂化轨道间的夹角。

杂化轨道理论是价键理论的补充，二者的结合不仅可以说明化合物分子中共价键的形成，还可以说明化合物分子的构型。但仍有一些局限，如对于一些单键和双键交替出现（共轭体系）的有机化合物的一些特殊性质，如内能较低、键长平均化等就不能给以解释，因此需要新的理论。后来发展起来的分子轨道理论对这些问题有比较满意的解释。

(4) 分子轨道理论

分子轨道理论 (molecular orbital theory) 是把分子作为一个整体来处理，比较全面地

当要表达分子中各个原子在空间的排列次序时,可使用飞楔式(或称伞架式)、费歇尔(Fischer)投影式、纽曼(Newman)投影式等表达,这些将在 2.3.2 部分详细介绍。

1.3 共价键的基本性质

分子中共价键的一些物理参数,如键能、键长、键角以及键的极性等,可以用于表征价键的性质,进而可以说明分子的某些性能如分子的稳定性、极性等。

1.3.1 键级

键级表示价键的数目。在分子轨道理论中,是以成键电子数与反键电子数的差(即净的成键电子数)的一半来表示的。键级的大小说明两个原子生成的键的强度。键级越大,键就越牢固,生成的分子就越稳定。

1.3.2 键能

双原子分子的键能是指在一个标准大气压和 25℃下,使 1mol 气体化合物分子分解(共价键断裂)成气体原子时所需要的能量,这就是双原子分子的离解能。多原子分子的键能则指平均键能,它和共价键的离解能是不同的。如甲烷的四个碳氢键分步离解所需的能量是有很大差别的,而甲烷的键能则指离解成一个碳原子和四个氢原子所需能量总和的四分之一。



$$\text{CH}_4 \text{ 的键能 } E = (436.8 + 445.0 + 429.8 + 345.2) \div 4 = 414.2 \text{ kJ/mol}$$

共价键的断裂通常有两种方式,均裂(homolysis)和异裂(heterolysis)。均裂是形成共价键的两个原子各获得一个电子的断裂方式。双原子分子的均裂能即为离解能,也就是键能。异裂是分解成正负离子的方式。这种断裂通常要比均裂所需的能量高出约 4200 kJ/mol。因此,在气相中,反应均以均裂方式进行,而在液相中的反应,尤其在极性溶剂中,由于溶剂的溶剂化效应(溶剂分子与离子之间发生的相互作用形成离子与溶剂分子的络合物,并放出大量的热),异裂所需要的能量通过溶剂化效应释放出来的能量得以补偿,因此,反应容易以异裂方式进行。一些常见共价键的平均键能见表 1-1。

表 1-1 常见共价键的平均键能

共价键	键能 /(kJ/mol)	共价键	键能 /(kJ/mol)	共价键	键能 /(kJ/mol)	共价键	键能 /(kJ/mol)
H—H	435.1	H—F	564.8	C—F	485.3	C=C	610.9
C—C	347.3	H—O	464.4	C—O	359.8	C=N	615.5
Cl—Cl	242.7	H—Cl	431.0	C—Cl	339.0	C=O	736.9(醛)
Br—Br	192.5	H—C	414.2	C—N	305.4	C=O	749.4(酮)
N—N	163.2	H—N	389.1	C—Br	284.5	N=O	607.1
F—F	154.8	H—Br	364.0	C—S	272.0	N=N	419
I—I	150.6	H—S	347.3	C—I	217.6	C≡C	835.1
O—O	146.6	H—I	297.1			C≡N	887.6

利用平均键能可粗略估计反应热 $\Delta H^\ominus$ 。

反应热 $\Delta H^\ominus = \text{反应物的键能之和} - \text{产物键能总和}$ (负值表示放热;正值表示吸热)