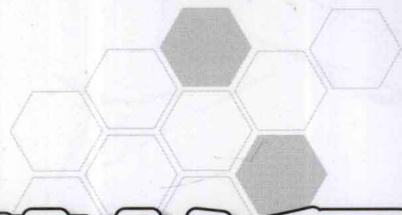


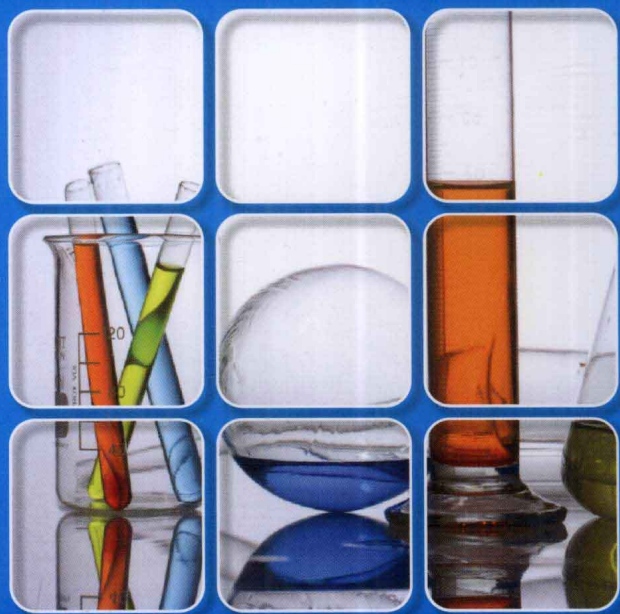


21世纪全国高等院校化学与化工类 **创新型** 应用人才培养规划教材



有机化学基础教程

主 编 何建玲



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

21 世纪全国高等院校化学与化工类创新型应用人才培养规划教材

有机化学基础教程

主 编 何建玲
副主编 李立冬 张 红
参 编 仓 辉 唐兰勤 陈立根



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

内 容 简 介

为了适应高等教育从精英教育向大众化教育的转变,深化教育教学改革,我们编写了《有机化学基础教程》一书。本书仍按官能团体系编排,共分16章,主要论述各类有机化合物的分类、命名、结构、性质和重要反应,以及对映异构、现代物理实验方法在有机化学中的应用等;阐明了各类有机化合物结构和性质之间的关系。每章有练习、阅读材料和习题。本书在保持有机化学的基本框架内精炼内容,选材更加贴近社会、贴近生活,同时引入有机化学的新成果、新发展,反映各学科相互渗透、相互交叉的趋势。

本书可作为化工工艺、高分子材料、生物工程、制药工程、应用化学、食品工程等相关专业的教材,也可作为其他专业的学生、教师及科技工作者的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学基础教程/何建玲主编. —北京:北京大学出版社,2011.2
(21世纪全国高等院校化学与化工类创新型应用人才培养规划教材)
ISBN 978-7-301-18406-6

I. ①有… II. ①何… III. 有机化学—高等学校—教材 IV. ①062

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第001774号

书 名: 有机化学基础教程

著作责任者: 何建玲 主编

责任编辑: 王显超

标准书号: ISBN 978-7-301-18406-6/TQ·0004

出版者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区成府路205号 100871

网 址: <http://www.pup.cn> <http://www.pup6.com>

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62750667 出版部 62754962

电子邮箱: pup_6@163.com

印刷者: 河北滦县鑫华书刊印刷厂

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

787毫米×1092毫米 16开本 25.25印张 578千字

2011年2月第1版 2011年2月第1次印刷

定 价: 45.00元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究

举报电话: 010-62752024

电子邮箱: fd@pup.pku.edu.cn

前 言

随着教学改革不断深入，有机化学教学在课程体系、教学内容、教学手段和教学模式等方面都有了新的变化。为了适应这种形势的需要，我们特编写了《有机化学基础教程》一书，着重介绍了有机化学的基本概念、基本理论、基本方法、基本反应及机理，阐明了各类有机化合物结构和性质之间的关系。各章前有“教学目标”和“教学要求”，中间有练习，章节后除了附有习题外，还编写有“阅读材料”、“本章小结”等内容，以便学生自主学习、及时复习和巩固所学知识。

本书以官能团为主线，脂肪族与芳香族混合编章，对映异构、有机化合物的波谱方法简介独立编章。本书的编写特点：

(1) 重基础，适应性广。为适应本科新学科(专业)的不断涌现，在编写中重视基础，注意新的应用，深浅有别，希望能适应多个学科(专业)使用。

(2) 重视学生的自主学习。本书每章都编有教学目标、教学要求、练习、阅读材料、本章小结和习题，有利于学生个体化学习。每章后的“阅读材料”有利于学生知识更新，扩展知识面，加强素质教育。本书设置的习题强调基础内容，且难易有度，方便选择。

(3) 重视绿色化学理念。本书特别注意有机化学的理论知识与生产、生活实际相结合，重视绿色化学理念，引进绿色环保的新反应和新试剂，以提高学生的环保意识，激发学生兴趣。

本书由何建玲担任主编，李立冬、张红担任副主编；仓辉、唐兰勤、陈立根担任参编。具体分工如下：何建玲(第1章、第6章、第10、11章)、张红(第2~4章)、李立冬(第5章、第7、8章)、仓辉(第9章、第12章)、陈立根(第13、14章)、唐兰勤(第15、16章)。全书由何建玲负责制定编写大纲、统稿、校对和定稿。

本书在编写过程中参考了有关书籍和资料，并得到了盐城工学院教材出版基金的资助，在此表示衷心的感谢！

由于编者的水平有限，书中错误和不妥之处在所难免，敬请同行及读者批评指正。

编 者

2010年11月于盐城

目 录

第 1 章 绪论	1	2.1.2 烷烃的同分异构现象	18
1.1 有机化合物和有机化学	1	2.1.3 碳原子和氢原子的类型	18
1.1.1 有机化学的研究对象	1	2.2 烷烃的命名	19
1.1.2 有机化合物的特点	2	2.2.1 烷基	19
1.1.3 有机化学的产生和发展	3	2.2.2 普通命名法	19
1.2 有机化合物中的共价键	4	2.2.3 系统命名法	19
1.2.1 共价键的类型	4	2.3 烷烃的结构和构象	21
1.2.2 价键理论要点	5	2.3.1 结构与构象的定义及其表示方法	21
1.2.3 杂化轨道理论	6	2.3.2 乙烷的构象	22
1.2.4 分子轨道理论	8	2.3.3 丁烷的构象	23
1.3 共价键的断裂和有机反应类型	8	2.4 烷烃的性质	23
1.3.1 均裂和自由基型反应	8	2.4.1 烷烃的物理性质	23
1.3.2 异裂和离子型反应	9	2.4.2 烷烃的化学性质	24
1.3.3 协同反应	9	2.5 烷烃的来源和用途	27
1.4 有机化合物的分类	9	阅读材料	28
1.4.1 按碳架分类	9	本章小结	30
1.4.2 按官能团分类	9	习题	30
1.5 有机化学中的酸碱理论	10	第 3 章 不饱和烃	32
1.5.1 酸碱质子理论	11	3.1 烯烃和炔烃的结构	33
1.5.2 酸碱电子理论	11	3.1.1 烯烃的结构	33
1.6 有机化合物的研究程序	11	3.1.2 炔烃的结构	33
1.6.1 分离提纯	12	3.2 烯烃和炔烃的同分异构	34
1.6.2 检验纯度	12	3.3 烯烃和炔烃的命名	35
1.6.3 元素分析和实验式的确定	12	3.3.1 普通命名法	35
1.6.4 相对分子质量的测定和分子式确定	12	3.3.2 系统命名法	35
1.6.5 结构的确定	12	3.4 烯烃和炔烃的物理性质	38
阅读材料	12	3.5 烯烃和炔烃的化学性质	38
本章小结	13	3.5.1 官能团的反应	38
习题	14	3.5.2 烃基的反应—— α 氢原子的反应	48
第 2 章 烷烃	16	3.5.3 自由基加成——过氧化物效应	48
2.1 烷烃的同系列及同分异构现象	17	3.5.4 末端炔烃的成盐反应	49
2.1.1 烷烃的同系列	17		



3.6 烯炔和炔炔的制备	50	5.1.2 苯衍生物的命名	81
3.6.1 从醇脱水制备	50	5.2 苯的结构	83
3.6.2 从卤代烃制备	51	5.2.1 苯的凯库勒构造式	83
3.7 二烯烃的分类和命名	52	5.2.2 苯的共振杂化理论	84
3.7.1 二烯烃的分类	52	5.2.3 杂化轨道理论	85
3.7.2 二烯烃的命名	52	5.2.4 分子轨道理论	85
3.8 共轭二烯烃的化学性质	53	5.2.5 苯分子结构的表示方法	86
3.8.1 1, 3-丁二烯的结构	53	5.3 单环芳烃的物理性质	86
3.8.2 1, 2-加成与 1, 4- 加成	54	5.4 单环芳烃的化学性质	87
3.8.3 狄尔斯(Diels)-阿尔德 (Alder)反应(双烯合成 反应)	55	5.4.1 苯环上的亲电取代反应	87
3.8.4 聚合反应	56	5.4.2 加成反应	93
3.9 共轭体系和共轭效应	56	5.4.3 氧化反应	93
3.9.1 共轭体系	56	5.4.4 芳环侧链的反应	93
3.9.2 共轭效应	58	5.5 苯环上亲电取代反应的定位 规则及应用	94
阅读材料	58	5.5.1 两类定位基	94
本章小结	61	5.5.2 定位规则的理论解释	95
习题	61	5.5.3 定位规则的应用	97
第 4 章 脂环烃	64	5.6 稠环芳烃	99
4.1 脂环烃的分类、异构现象和 命名	64	5.6.1 萘	99
4.1.1 脂环烃的分类	64	5.6.2 其他稠环芳烃	103
4.1.2 脂环烃的异构现象	65	5.7 非苯芳烃	105
4.1.3 脂环烃的命名	65	5.7.1 休克尔规则	105
4.2 脂环烃的性质	67	5.7.2 非苯芳烃	105
4.2.1 脂环烃的物理性质	67	阅读材料	106
4.2.2 脂环烃的化学性质	67	本章小结	108
4.3 脂环烃的结构	70	习题	109
4.3.1 环的稳定性	70	第 6 章 对映异构	113
4.3.2 环烷烃的结构	71	6.1 物质的旋光性	114
阅读材料	75	6.1.1 平面偏振光和旋光性	114
本章小结	77	6.1.2 旋光仪和比旋光度	115
习题	77	6.2 手性和对称因素	117
第 5 章 芳香烃	79	6.2.1 手性与手性分子	117
5.1 苯衍生物的构造异构和命名	81	6.2.2 对称因素	117
5.1.1 苯衍生物的构造异构	81	6.3 含有一个手性碳原子的化合物的 对映异构	119
		6.3.1 对映体	119
		6.3.2 分子构型的表示方法	119
		6.3.3 分子构型的命名方法	120



6.4 含有两个手性碳原子的化合物的对映异构	122	7.6.1 卤代烯烃和卤代芳烃的分类	153
6.4.1 含两个不同手性碳原子的化合物	122	7.6.2 乙烯(苯基)型卤代烃	154
6.4.2 含两个相同手性碳原子的化合物	123	7.6.3 烯丙基(苄基)型卤代烃	155
6.4.3 对映体、非对映体、内消旋体和外消旋体的比较	123	7.6.4 孤立型卤代烯(芳)烃	156
6.5 不含手性碳原子的化合物的对映异构	124	7.7 卤代烃的制备	156
6.5.1 丙二烯型化合物	124	7.7.1 由烃来制备	156
6.5.2 联苯型化合物	124	7.7.2 由醇制备	157
6.6 外消旋体的拆分	125	7.7.3 卤素原子的互换	158
阅读材料	127	7.7.4 重氮盐法	158
本章小结	128	阅读材料	158
习题	128	本章小结	160
第7章 卤代烃	131	习题	160
7.1 卤代烃的分类和命名	132	第8章 醇、酚、醚	165
7.1.1 卤代烃的分类	132	8.1 醇	166
7.1.2 卤代烃的命名	132	8.1.1 醇的分类和命名	166
7.2 卤代烃的物理性质	133	8.1.2 醇的结构和物理性质	168
7.3 卤代烃的化学性质	135	8.1.3 醇的制法	170
7.3.1 亲核取代反应	135	8.1.4 醇的化学性质	174
7.3.2 消除反应	137	8.2 酚	180
7.3.3 与活泼金属的反应	138	8.2.1 酚的分类和命名	180
7.4 亲核取代反应的机理	141	8.2.2 酚的结构和物理性质	181
7.4.1 双分子亲核取代反应(S_N2)	141	8.2.3 酚的制法	182
7.4.2 单分子亲核取代反应(S_N1)	143	8.2.4 酚的化学性质	184
7.4.3 影响亲核取代反应的因素	145	8.3 醚	191
7.5 消除反应的机理	148	8.3.1 醚的分类和命名	191
7.5.1 双分子消除反应(E2)	149	8.3.2 醚的结构和物理性质	192
7.5.2 单分子消除反应(E1)	150	8.3.3 醚的制法	193
7.5.3 影响消除反应的因素	151	8.3.4 醚的化学性质	194
7.5.4 取代和消除反应的竞争	152	8.4 硫醇、硫酚和硫醚	199
7.6 卤代烯烃和卤代芳烃	153	8.4.1 硫醇和硫酚	199
		8.4.2 硫醚	200
		8.5 醇、酚、醚的代表物与用途	201
		8.5.1 醇的代表物与用途	201
		8.5.2 酚的代表物与用途	203
		8.5.3 醚的代表物与用途	203
		阅读材料	203

本章小结	206	10.3 醛、酮的物理性质	235
习题	207	10.4 醛、酮的化学性质	236
第9章 有机化合物的波谱方法		10.4.1 亲核加成反应	236
简介	212	10.4.2 α -H 的反应	242
9.1 紫外光谱(UV)	213	10.4.3 氧化与还原反应	245
9.1.1 基本原理	213	10.5 α , β -不饱和醛、酮	249
9.1.2 紫外光谱图	214	10.5.1 亲电加成	249
9.1.3 紫外光谱的应用	215	10.5.2 亲核加成	249
9.2 红外光谱(IR)	216	10.5.3 乙烯酮	250
9.2.1 基本原理	216	10.6 醌	250
9.2.2 影响振动频率的因素	217	10.6.1 分类、结构与命名	250
9.2.3 官能团的特征吸收频率与		10.6.2 醌的制备	251
指纹区	218	10.6.3 醌的化学性质	251
9.2.4 红外光谱解析举例	219	阅读材料	253
9.3 核磁共振谱(NMR)	220	本章小结	254
9.3.1 基本原理	220	习题	255
9.3.2 化学位移	222	第11章 羧酸及其衍生物	259
9.3.3 相对吸收峰面积	223	11.1 羧酸	259
9.3.4 峰的裂分	223	11.1.1 羧酸的分类和命名	259
9.3.5 核磁共振谱的应用及		11.1.2 羧酸的结构	261
解析	224	11.1.3 羧酸的制法	261
9.4 质谱(MS)	225	11.1.4 羧酸的物理性质	263
9.4.1 质谱的基本原理	225	11.1.5 羧酸的化学性质	264
9.4.2 质谱的应用	226	11.2 羟基酸	270
阅读材料	227	11.2.1 羟基酸的制法	270
本章小结	228	11.2.2 羟基酸的性质	271
习题	228	11.3 羧酸衍生物	272
第10章 醛、酮、醌	230	11.3.1 羧酸衍生物的结构和	
10.1 醛、酮的结构、分类和命名	230	命名	272
10.1.1 醛、酮的结构	230	11.3.2 羧酸衍生物的物理	
10.1.2 醛、酮的分类	231	性质	273
10.1.3 醛、酮的命名	231	11.3.3 酰基碳上的亲核取代	
10.2 醛、酮的制备	232	反应	274
10.2.1 炔烃的水合和脎二卤		11.3.4 羧酸衍生物的还原	
代物的水解	232	反应	276
10.2.2 由烯烃制备	233	11.3.5 酰胺氮原子上的反应——	
10.2.3 由芳烃制备	233	酰胺的个性	277
10.2.4 由醇氧化或脱氢	234	11.3.6 羧酸衍生物与格氏试剂	
		反应	277



11.4 碳酸衍生物	278	13.2.5 季铵盐和季铵碱	314
11.4.1 碳酰氯	278	13.3 重氮盐和偶氮化合物	316
11.4.2 碳酰胺	279	13.3.1 重氮化反应	316
阅读材料	280	13.3.2 重氮盐的性质及其在合成上的应用	317
本章小结	282	13.3.3 偶氮化合物和偶氮染料	321
习题	282	阅读材料	321
第12章 β-二羰基化合物	285	本章小结	322
12.1 酮式-烯醇式的互变异构	285	习题	323
12.2 β -二羰基化合物碳负离子的反应	287	第14章 杂环化合物	327
12.3 β -二羰基化合物在有机合成中的应用	288	14.1 杂环化合物的分类和命名	328
12.3.1 乙酰乙酸乙酯的合成及应用	288	14.1.1 分类	328
12.3.2 丙二酸二乙酯的合成及在有机合成中的应用	291	14.1.2 命名	328
12.4 碳负离子的亲核加成反应及在有机合成上的作用	292	14.2 杂环化合物的结构与芳香性	329
12.4.1 迈克尔(Michael)反应	292	14.3 五元杂环化合物——呋喃、噻吩、吡咯	331
12.4.2 诺文葛尔(Knoevenagel)反应	293	14.3.1 呋喃	331
阅读材料	295	14.3.2 噻吩	332
本章小结	296	14.3.3 吡咯	333
习题	297	14.4 六元杂环化合物——吡啶	334
第13章 含氮化合物	299	14.5 生物碱	337
13.1 硝基化合物	299	14.5.1 生物碱的含义、通性和分类	337
13.1.1 硝基化合物的结构	299	14.5.2 重要的生物碱	337
13.1.2 硝基化合物的制法	300	阅读材料	339
13.1.3 硝基化合物的物理性质	301	本章小结	340
13.1.4 硝基化合物的化学性质	301	习题	340
13.2 胺	305	第15章 糖类	342
13.2.1 胺的分类、命名与结构	305	15.1 单糖	343
13.2.2 胺的制法	307	15.1.1 单糖的分类	343
13.2.3 胺的物理性质	309	15.1.2 单糖的结构	343
13.2.4 胺的化学性质	310	15.1.3 单糖的性质	348
		15.1.4 重要的单糖及其衍生物	356
		15.2 二糖	358
		15.2.1 还原性二糖	358
		15.2.2 非还原性二糖	360

15.3 多糖	360	16.2 蛋白质	374
15.3.1 淀粉	361	16.2.1 蛋白质的分类	374
15.3.2 纤维素	363	16.2.2 蛋白质的结构	374
15.3.3 其他多糖	363	16.2.3 蛋白质的性质	376
阅读材料	365	16.3 核酸	378
本章小结	367	16.3.1 核酸的分类	378
习题	368	16.3.2 核酸的结构	379
第 16 章 氨基酸、蛋白质和核酸	369	16.3.3 核酸的性质	381
16.1 氨基酸	369	阅读材料	382
16.1.1 氨基酸的分类、命名和 结构	369	本章小结	382
16.1.2 α -氨基酸的物理性质 ...	370	习题	382
16.1.3 α -氨基酸的化学性质 ...	370	附录	384
16.1.4 α -氨基酸的制备	372	参考文献	393

第 1 章 绪 论

教学目标

了解有机化学的含义，掌握有机化合物的特点。

掌握有机化合物的结构及共价键理论的基本内容。

掌握有机反应的类型和共价键的断裂方式。

理解有机化合物的分类原则，能够识别常见的官能团；理解有机化学中的酸碱理论。

了解研究有机化合物的一般步骤和方法。

教学要求

知识要点	能力要求	相关知识
有机化合物和有机化学	(1) 了解有机化学的含义 (2) 掌握有机化合物的特点	
有机化合物中的共价键	(1) 掌握价键理论要点以及 σ 键和 π 键的成键特点 (2) 理解杂化轨道理论和碳原子的三种杂化形式 (3) 了解分子轨道理论	σ 键和 π 键的异同 sp^3 、 sp^2 、 sp 杂化
共价键的断裂和有机反应类型	(1) 理解共价键的均裂和自由基型反应 (2) 理解共价键的异裂和离子型反应	
有机化合物的分类和有机化学中的酸碱理论	(1) 理解有机化合物的分类原则 (2) 能够识别常见的官能团 (3) 理解有机化学中的酸碱理论	官能团 酸碱质子理论 酸碱电子理论
有机化合物的研究程序	了解研究有机化合物的一般步骤和方法	

有机化学是一门非常重要的科学，人们的衣、食、住、行都离不开有机化合物。人体中存在的蛋白质、核酸等都是极其复杂的有机化合物；能源物质如木材、煤、石油和天然气等是有机化合物，橡胶、纸张、棉花、羊毛等也是有机化合物，以及合成纤维、合成橡胶、塑料、各种药物、添加剂、染料、化妆品等都是有机化合物。

1.1 有机化合物和有机化学

1.1.1 有机化学的研究对象

有机化学是化学的一个分支，是与人们的日常生活密切相关的一门学科。有机化学是



研究有机化合物的化学，是一门研究有机化合物的组成、结构、性质及其变化规律的科学。

有机化合物的主要特征是都含有碳原子，绝大多数有机化合物也都含有氢，一般简称为有机物，相应地，无机化合物简称为无机物。有机化合物除含碳和氢以外，还含有氧、氮、卤素、硫或磷等元素。通常把只含碳和氢两种元素的化合物(简称碳氢化合物)看做有机化合物的母体，而有机化合物可以定义为碳氢化合物(烃)及其衍生物。所谓衍生物是指碳氢化合物中的一个或几个氢原子被其他原子或基团取代而得到的化合物。

有机化学的研究内容有：有机化合物的结构和命名；有机化合物的合成方法；有机化合物的物理、化学性质；有机化合物之间的相互转化以及根据反应事实归纳出来的理论和规律。

为什么要把有机化学作为一门独立的学科呢？其主要原因是有机化合物种类繁多，具有重要的研究价值；其次是有机化合物具有与典型无机化合物截然不同的特性。

1.1.2 有机化合物的特点

1. 有机化合物数目庞大，分子组成复杂

目前发现的有机化合物有近千万种，且还在不断增加，每天新合成的有机化合物平均达上千种，每年有近30万种。而目前发现的无机化合物仅有几万种。有机化合物的分子组成有的非常复杂，如从自然界分离出来的维生素 B_{12} ，它的分子式是 $C_{63}H_{88}N_{14}O_{14}PCo$ ，而无机化合物往往是由几个原子所组成。

有机化合物数目庞大的原因主要有：

(1) 碳原子自身相互结合的能力较强，一个分子含有的碳原子数可以非常多，如聚乙烯分子中碳原子数可达数万、数十万。

(2) 有机化合物分子中的原子结合的方式多种多样(单键、双键、三键、链状、环状)。

(3) 有机化合物具有同分异构现象(构造异构、构象异构、构型异构)，同一个分子式可以代表多种不同性质的化合物(具有同一分子式，而分子中原子的排列次序和方式不同的化合物互称为同分异构体)，如 C_2H_6O ，就可以代表乙醇(CH_3CH_2OH)和甲醚(CH_3OCH_3)。

2. 性质上的特征

有机化合物在性质上和无机化合物有一定的差别，主要表现在：

1) 有机化合物容易燃烧

除少数种类外，一般有机化合物都容易燃烧。若分子中只含有碳和氢两种元素而不含有其他元素，最终的产物是二氧化碳和水。而大多数的无机化合物不能着火，也不能烧尽。众所周知，糖和油容易着火，而盐不能着火。

2) 有较低的熔点和沸点

有机化合物在室温下常为气体、液体或低熔点的固体；而无机化合物常为固体。因为有机化合物是靠分子间的排列形成的晶体，用分子间力来维持分子晶体，所以其熔点一般较低。通常有机化合物熔点在 $400^{\circ}C$ 以下，且液体有机化合物的沸点也较低。而无机化合物多属离子晶体或原子晶体，带电荷的正负离子之间靠静电引力作用，若要破坏这样的作



用力,需要比较大的能量,所以其熔点、沸点一般较高。

3) 一般难溶于水而易溶于有机溶剂

有机化合物一般是非极性或弱极性的,而水是一种极性较强的液体,根据相似相溶原理,大多数有机化合物难溶于水,而易溶于有机溶剂。

4) 有机反应速度慢且副反应多

无机反应一般为离子反应,反应速度快;而大多数的有机反应速度较慢,需要一定的反应时间,有些甚至要很长时间才能进行,如石油的形成、橡胶老化等;当然有些有机反应进行得相当快,如有机炸药的爆炸。为了加快反应速度,可以采用加热、搅拌及加催化剂等方法。

在有机反应进行时,常伴有副反应发生。因为有机分子结构复杂,发生部位常常不止一点,当反应发生时,分子的各部分可能都受影响,产率很难达到 100%,所以反应产物往往是混合物,这给分离纯化有机化合物带来许多麻烦。因此分离技术是研究有机化合物的重要手段。

1.1.3 有机化学的产生和发展

早在有机化学成为一门科学之前(19 世纪初期之前),人类就在日常生活和生产过程中大量利用和加工自然界取得的有机化合物。人类使用有机化合物的历史很长,世界上几个文明古国很早就掌握了酿酒、造醋和制饴糖的技术。但是对纯物质的认识和取得却是比较近代的事情,直到 18 世纪末期,才开始由动植物取得一系列较纯的有机物质。1769—1785 年期间,取得了一些重要的有机酸,如酒石酸、柠檬酸、乳酸、尿酸等。1773 年首次由尿提取得到纯的尿素。1805 年由鸦片提取得到第一个生物碱——吗啡。

据记载,中国古代曾制取了一些较纯的有机物质,如没食子酸、乌头碱、甘露醇等;16 世纪后期,西欧制得了乙醚、硝酸乙酯、氯乙烷等。由于这些有机物质都是直接或间接来自动植物体,因此,1777 年,瑞典化学家贝克曼(Bergman)将从动植物体内得到的物质称为有机物(有机化合物),以示区别于有关矿物质的无机物(无机化合物)。

“有机化学”这一名词于 1806 年首次由贝采利乌斯(Berzelius)提出,他认为,有机物是从有生命的有机体中获得的,它们的形成一定是借助生命力的帮助,只能从动植物中得到的,人是无法从无机物合成有机物的。

有机化学即有生机的化学,这一僵化的观点便是历史上显赫一时的“生命力”学说。

实践是检验真理的标准,随着生产和科学的发展,人们发现了许多有机物,而且也测定了许多有机物的结构与组成,使人们对有机物的认识提高到一个新的阶段。1824 年德国化学家维勒(F. Wohler)从氰经水解制得草酸;1828 年他无意中用加热的方法又使氰酸铵转化为尿素。氰和氰酸铵都是无机化合物,而草酸和尿素都是有机化合物。维勒的实验结果给予“生命力”学说第一次冲击。此后,乙酸等有机化合物相继由碳、氢等元素合成,“生命力”学说才逐渐被人们抛弃。

维勒的发现轰动了化学界,也是对“生命力”学说的否定,确立了有机物和无机物一样也能用化学方法合成,推动了当时有机工业如染料、香料、煤焦油的发展。1845 年柯尔贝(Kolbe)合成了醋酸;1854 年柏赛罗(Berthelot)合成了属于油脂的物质;1856 年英国人柏琴(Perkin)制造出第一种合成染料(苯胺紫);1850—1900 年成千上万的药品、染料被合成出来,从此有机化学进入了合成的新时代。



1965年9月,中国科学家通力合作,历时七年多,在世界上第一次用人工的方法合成出具有生物活性的蛋白质——结晶牛胰岛素。1967年,中国科学工作者提出继人工合成胰岛素之后要开展人工合成核酸的建议。到1981年底,经过13年的努力,终于完成了酵母丙氨酸转移核糖核酸的人工全合成,这标志着我国在该领域进入了世界领先行列。

随着拉瓦锡(Lavoisier, A. L)和李比希(Von Liebig, J. F)有机分析方法的建立,合成方法和结构理论得到了发展。1858年德国化学家凯库勒(Kekule)和库帕(Couper)提出了碳原子四价理论及碳原子连接成碳链的概念,成为研究有机化合物分子结构的最原始和最基础的理论。1861年布特列洛夫(Butlerow)对有机化合物的结构提出了比较完整的概念,指出了原子之间存在着相互影响,化合物的结构决定了化合物的性质。1865年凯库勒(Kekule)提出了苯的结构式。1874年,荷兰化学家范特霍夫(Van't Hoff)和法国化学家勒贝尔(Le Bel),提出了碳四面体结构学说,建立了分子的立体概念,说明了对映异构和几何异构现象。1885年,拜尔(Von Baeyer)提出了分子张力学说。至此经典有机化学结构理论基本建立起来。

20世纪初量子化学原理的建立,使化学键理论获得了理论基础。1917年美国化学家路易斯(Lewis)用电子对的方法说明化学键的生成。1932年德国物理化学家休克尔(Huckel)用量子化学方法研究了不饱和化合物和芳香化合物的结构。量子化学阐明了化学键的微观本质,使得诱导效应、共轭效应理论及共振论相继出现。20世纪60年代波谱技术,如红外光谱(IR)、核磁共振波谱(NMR)、紫外光谱(UV)、质谱(MS)等应用到测定有机化合物分子的精细结构,促进了有机化合物的研究。分子轨道理论、对称守恒原理的提出,使有机化学进入一个辉煌的阶段。

1.2 有机化合物中的共价键

碳是组成有机物的主要元素,在周期表中位于第二周期第四主族,介于典型金属与典型非金属之间。它所处的特殊位置,使得它具有不易失去电子形成正离子,也不易得到电子形成负离子的特性,故在形成化合物时更倾向于形成共价键。大多数有机物分子里的碳原子和其他原子都是以共价键相结合的,因此讨论共价键是有重要意义的。

1.2.1 共价键的类型

共价键若按共用电子对的多少可以分为单键和重键;若按成键轨道的重叠方式不同又可分为 σ 键和 π 键。

1. σ 键

两个碳原子之间可以形成C—C单键,由成键的原子轨道沿着其对称轴的方向以“头碰头”的方式相互重叠而形成的键,称为 σ 键。

2. π 键

在形成共价重键时,成键的原子除了以 σ 键相互结合外,未杂化的P轨道也会相互平行重叠。且成键的两个P轨道的方向恰好与连接两个原子的轴垂直,这种以“肩并肩”方式重叠的键称为 π 键。

3. σ 键和 π 键的比较

1) 存在的情况

σ 键可以单独存在, 可存在于任何含共价键的分子中。

π 键不能单独存在, 必须与 σ 键共存, 可存在于双键和三键中。

两个原子间只能有一个 σ 键, 但是可有一个 π 键或两个 π 键。

2) 成键原子轨道

σ 键在直线上相互交盖, 沿成键轨道方向结合。

π 键相互平行而交盖, 与成键轨道方向平行。

3) 电子云的重叠及分布情况

σ 键重叠程度大, 有对称轴, 呈圆柱形对称分布, 电子云密集在两个原子之间, 对称轴上电子云最密集。

π 键重叠程度较小, 分布成块状, 通过键轴有一个对称面, 电子云较扩散, 分布在分子平面上、下两部分, 对称面上电子云密集最小。

4) 键的性质

σ 键键能较大, 可沿键轴自由旋转, 键的极化性较小。

π 键键能较小, 不能旋转, 键的极化性较大。

5) 化学性质

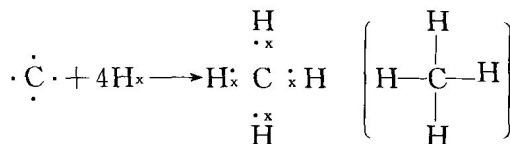
σ 键较稳定; π 键易断裂, 易氧化, 易加成。

1.2.2 价键理论要点

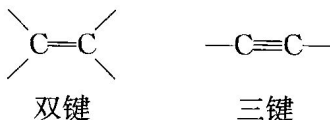
1. 共价键的形成

共价键的形成是原子轨道的重叠或电子配对的结果, 如果两个原子都有未成键电子, 并且自旋方向相反, 就能配对形成共价键。

例如: 碳原子可与四个氢原子形成四个 C—H 键而生成甲烷。



由一对电子形成的共价键称为单键, 用一条短直线表示, 如果两个原子共用两对或三对电子形成的共价键, 则构成的共价键称为双键或三键。



2. 共价键形成的基本要点

(1) 最大重叠原理: 形成共价键时, 成键电子的原子轨道重叠越多, 形成的共价键越牢固。

(2) 共价键的饱和性: 形成共价键时, 形成的共价键数与原子的单电子数相同。原子有几个未成对的价电子, 就能和几个自旋方向相反的电子配对成键。

(3) 共价键的方向性：按照最大重叠原理，成键时原子轨道只能沿着轨道伸展的方向重叠，成键的两个电子的原子轨道只有在一定方向上才能达到最大重叠，形成稳定的共价键。如图 1.1 所示的 s 和 p 电子原子轨道的三种重叠情况。

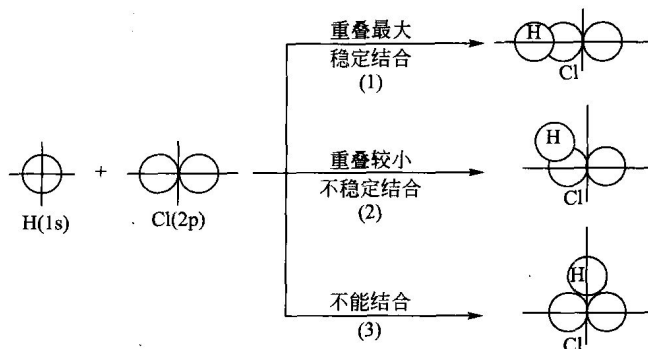


图 1.1 s 和 p 电子原子轨道的三种重叠情况

1.2.3 杂化轨道理论

价键理论阐述了共价键的形成和本质，并且解释了共价键的方向性和饱和性。但随着近代实验技术的发展，许多分子的空间构型已经被确定，用价键理论无法解释。如甲烷分子 CH_4 ，若按照价键理论，碳原子 $\text{C}(2s^2 2p^2)$ 只有两个未成对电子，只能形成两个共价单键，且这两个共价键应互相垂直，即键角为 90° 。但现代实验表明甲烷为正四面体，四个 C—H 共价键完全相同，其键角为 109.5° 。为了解释多原子分子的空间构型，鲍林(Pauling)于 1931 年在价键理论的基础上引入了杂化轨道的概念，补充和发展了价键理论。

杂化是指原子成键时，参与成键的若干个能级相近的原子轨道相互“混合”，形成一组新的能量相等的轨道，这个过程称为原子轨道的“杂化”，而通过杂化形成的轨道称为杂化轨道。

1. 杂化轨道理论要点

(1) 只有能量相近的原子轨道才能进行杂化，且只有在形成分子的过程中发生，孤立的原子是不发生杂化的。原子形成分子时，通常存在激发、杂化、轨道重叠等过程。

(2) 杂化轨道的成键能力增强，形成的化学键键能大。

(3) 杂化轨道的数目等于参与杂化的轨道数目。

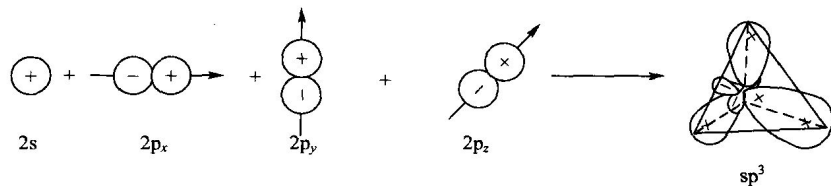
(4) 杂化轨道成键时，必须满足化学键间最小排斥原理。化学键间排斥力的大小取决于键的方向，即取决于杂化轨道间的夹角。因而杂化轨道的类型与空间构型有关。

2. 杂化类型

根据杂化轨道理论，碳原子在与其他原子成键时，先经过电子跃迁，形成四个价电子，然后进行轨道杂化。由于碳原子有四个可成键的轨道和四个价电子，所以它可以形成四个共价键；根据参与杂化的原子轨道的种类和数目的不同，杂化轨道有 sp^3 、 sp^2 、 sp 三种杂化轨道。

1) sp^3 杂化

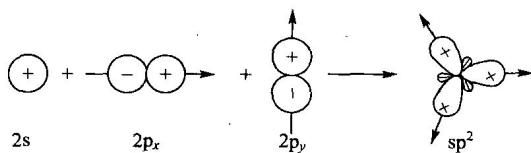
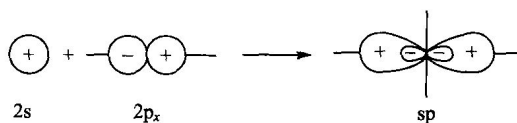
以甲烷为例, 碳原子成键时的一个 $2s$ 和三个 $2p$ 轨道进行杂化, 形成四个能量相等的杂化轨道, 称为 sp^3 杂化轨道(图 1.2), 每个轨道中含有 $1/4$ 的 s 成分、 $3/4$ 的 p 成分。四个 sp^3 轨道对称地分布在碳原子的四周, 对称轴之间的夹角为 109.5° , 这样可使价电子尽可能彼此离得最远, 相互间的斥力最小, 有利于成键。

图 1.2 sp^3 杂化轨道2) sp^2 杂化

现代实验结果表明乙烯分子中的六个原子都处在同一平面内, 每个碳原子与两个氢原子及另一个碳原子相连。乙烯分子成键时碳原子的一个 $2s$ 和两个 $2p$ 轨道进行杂化, 形成三个能量相等的杂化轨道, 称为 sp^2 杂化轨道(图 1.3), 每个轨道中含有 $1/3$ 的 s 成分、 $2/3$ 的 p 成分。每个碳原子各用两个 sp^2 杂化轨道与两个氢原子的 $1s$ 轨道以“头碰头”方式形成碳氢键, 各用一个 sp^2 杂化轨道彼此重叠形成碳碳 σ 键, 五个 σ 键处在同一平面上, 所以乙烯分子呈平面结构。两个碳原子各剩下一个 p 轨道, 这两个 p 轨道垂直于 σ 键所在的平面, 且相互平行, 侧面重叠形成 π 键。

3) sp 杂化

现代实验结果表明乙炔分子是一个线型分子, 分子中四个原子排在一条直线上。为了形成乙炔分子, 碳原子的一个 $2s$ 和一个 $2p$ 轨道进行杂化, 形成两个能量相等的 sp 杂化轨道, 称为 sp 杂化轨道(图 1.4), 含 $1/2s$ 和 $1/2p$ 成分, 剩下两个未杂化的 p 轨道。两个 sp 杂化轨道成 180° 分布, 两个未杂化的 p 轨道互相垂直, 且都垂直于 sp 杂化轨道轴所在的直线。

图 1.3 sp^2 杂化轨道图 1.4 sp 杂化轨道

碳原子杂化轨道的类型和空间构型如表 1-1 所示。

表 1-1 碳原子的三种杂化轨道类型与空间构型

杂化轨道类型	s 成分	电负性	体积大小	键角	构型
sp	$1/2$	大	小	180°	直线
sp^2	$1/3$	中	中	120°	平面三角形
sp^3	$1/4$	小	大	$109^\circ28'$	正四面体