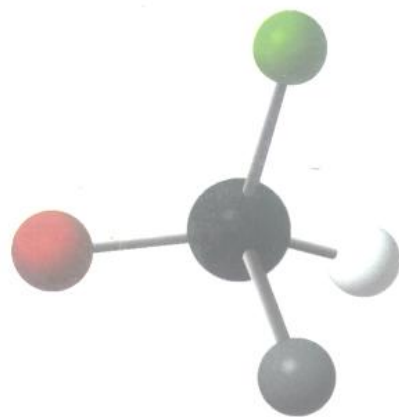
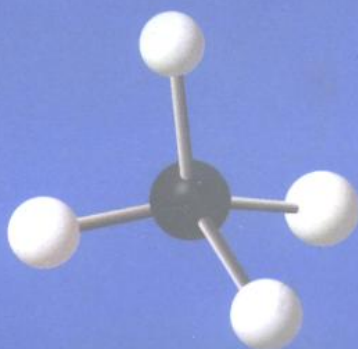
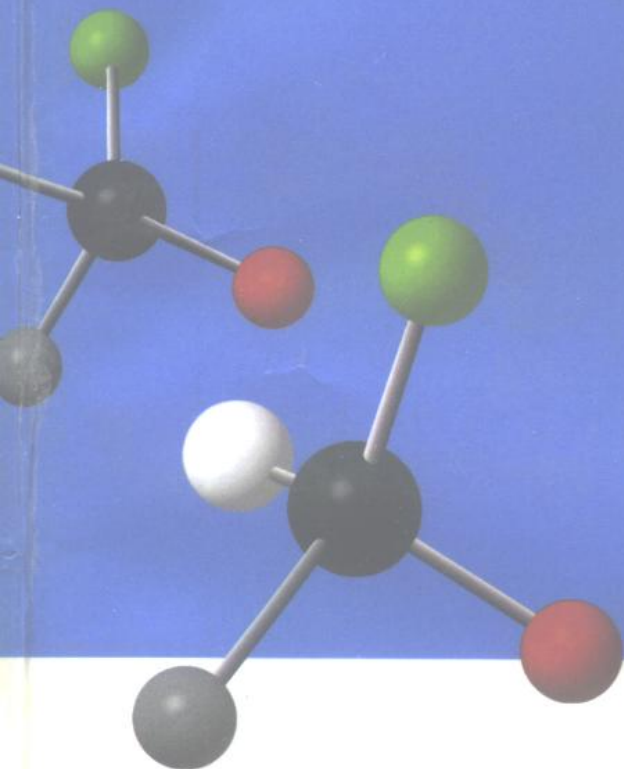


有机化学

(第二版)

蒋硕健 丁有骏 李明谦 编



北京大学出版社

有机化学

(第二版)

蒋硕健 丁有骏 李明谦 编

北京大学出版社
北 京

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/蒋硕健编. —2版, —北京:北京大学出版社, 1996. 12

ISBN 7-301-03291-9

I. 有… II. 蒋… III. 有机化学 IV. 062

书 名: 有机化学(第二版)

著作责任者: 蒋硕健 丁有骏 李明谦

责任编辑: 朱新邨

标准书号: ISBN 7-301-03291-9/Q·0386

出版者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

电 话: 出版部 62752015 发行部 62559712 编辑部 62752032

排 印 者: 北京大学印刷厂印刷

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

787×1092毫米 16开本 31.75印张 800千字

1996年12月第一版 1996年12月第一次印刷

定 价: 38.50元

第 二 版 序

本书第一版在加强有机化学的理论、反应、分析、命名(含英文命名)以及与生物学发展相关知识等内容方面,具有显著特色。自1989年秋第一版问世以来,一直受到同行与历届学生的好评。

在多年的使用过程中,我们非常注意听取同行与学生的建议,不断地改进与充实教学内容。加之教学改革深入发展和伴随而来的教学计划与课程内容要求上的变化,为适应教学需要,我们对第一版作了必要的修改、删减与补充,篇幅有了大幅度减少。主要体现在:

(1) 第二版保持了第一版加强基本理论、基础知识、基本反应和基本技能等内容和特色。同时对其中部分重复(含相关课程)的内容进行了删繁精简,使第二版的相应内容显得更为简练。

(2) 第二版的有关章节里适当增加了一些新的研究成果的介绍,使学生了解有机化学某些新的发展。如增加了富勒烯、具有生理功能的寡糖和多糖、二倍半萜、高分子相转移催化剂等的介绍。

(3) 第二版的篇幅与第一版相比,有较大变化。第一版为上、下两册,第二版改为一册;第一版约1500千字,第二版约为850千字;第一版为23章,第二版将环烷烃并入烷烃一章、烯烃与双烯烃和炔烃合为一章、羧酸与羧酸衍生物归为一章、含硫和含磷化合物分别写进醇酚醚与胺两章、光谱合并成一章,第二版改写为18章。

(4) 第二版书后仍附有机化合物英文命名,删去了全部习题解答。

第二版书中习题的修改与编写工作由贾欣茹副教授执笔完成。

本书在教学与修改过程中,杨福良教授、黄祖琬教授及诸多同仁曾陆续提供了许多宝贵的意见与建议,对修改与再版起了积极的推动作用。借此表示诚挚的谢意!

由于水平有限,书中缺点谬误在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

1996年5月于北京大学化学系分子工程学院

第一版序

本书是在近几年来为北京大学生物系生化等专业和中国医科大学在北大的医预科进行有机化学教学的基础上,逐步修改编写而成的。

生物科学近 20 年来得到了巨大的发展,其特点之一是与化学紧密地结合,特别是有机化学已经成为生物科学十分重要的基础,没有足够的有机化学知识,深入理解生物化学的内容是很困难的。同时,近 20 年来有机化学本身也有了很大发展。

为了适应这种新情况和提高教学质量,我们在教材内容上作了如下的一些改革与加强。

(1) 加强了理论内容。全书基本上以有机化合物结构与性能的关系来叙述有机化学的内容。第一章介绍了分子轨道理论与过渡状态理论,第四章介绍了共振论,并在各章中反复运用这些理论。本书中还提前介绍了立体化学,如第二章就开始介绍构象的问题,第七章介绍了旋光异构,使学生能较早期地接触到立体化学的概念,以便在学习中反复应用,得到巩固。

(2) 加强了有机反应的内容。全书基本上按结构与反应历程来归纳有机反应,运用理论解释一些重要的反应现象,注意介绍在合成中应用的新试剂,反应的立体化学,适当引进控制反应、提高产率的观点与方法,以及设计多步有机合成路线应考虑的问题与技巧。还注意介绍在合成上与理论上重要的新发展,如周环反应、光化学与过渡金属有机化合物的化学。

(3) 加强了有机分析的内容。除介绍化学分析外,还介绍了近代物理分析方法,增加了红外光谱、核磁共振和紫外光谱与质谱三章,同时在有机化学实验内容中,加进了有机分析的内容。

(4) 加强了有机化合物命名的内容。命名是有机化学基本内容之一,它对学生以后查阅文摘、书刊、字典有很大的帮助。本书根据 1980 年有机化合物命名修订建议,介绍了我国命名的原则,同时在书后简单介绍了有机化合物的英文命名,包括 IUPAC 的系统命名与美国化学文摘上使用的系统命名。

(5) 注意联系生物科学的实际。加强了糖、氨基酸、蛋白质、萜和甾族化合物、杂环、核酸和生物碱等与天然产物有关章节的基础知识与理论,介绍了生物合成与同位素的应用,同时,在一些章节中,增加了一些与生物科学有关的内容,以增加学生对生物和有机化学的兴趣。

(6) 习题与解答。我们认为学生对所学内容必须经过自己的思考与咀嚼才能真正掌握,所以每章都选了大量的习题供学生选择练习。书后附有习题选解,可作为完成作业后的对照或碰到难点不能解决时的帮助,目的是便于学生自学和避免学生在作业上花费过多的时间。

我们通过近几年的教学实践表明:这些内容学生是可以接受的,而且可以引起学生对有机化学的兴趣和爱好。作为一本书,我们认为应该使内容全面一些,这样适应面可以广一些。但是教师可以根据需要与可能有选择地进行讲授,学生也可以有选择地进行学习。

本书在编写过程中,得到北京大学化学系冯新德教授的关怀和支持,并得到了我们教学小组全体同志的大力支持与帮助。全书共二十三章,另外还有有机化合物英文命名简介、习题与解答。在写作过程中,冉瑞成等同志提供了宝贵的意见。

北京医学院王序教授生前审阅了全部书稿,北京医学院药学系有机化学教研室部分同志

以及北京大学生物系部分同志也对本书的编写提供了许多宝贵意见。在此谨向他们表示诚挚的谢意!

由于我们水平有限,缺点错误在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

1983年2月于北京大学化学系

目 录

第一章 绪 论	1	2.6 环烷烃的命名	30
1.1 有机化学研究的对象	1	1. 双环烷烃的命名	30
1.2 有机化合物的结构	1	2. 桥环、骈环与螺环的命名	30
1. 八电子规则与化学键	2	2.7 环烷烃的化学性质	31
2. 共价键的方向性	3	2.8 环烷烃的结构	32
3. 共价键的键参数与分子间的力	6	1. 环烷烃中的张力	32
4. 有机化合物的分类与一般特征	9	2. 环己烷及其衍生物的构象	32
1.3 有机化合物的反应	10	3. 十氢化萘的构象	36
1. 有机反应历程	10	习题	37
2. 反应速度、活化能与过渡状态	12	第三章 烯烃与炔烃	39
3. 酸碱反应	15	I. 烯烃	39
习题	15	3.1 烯烃的结构	39
第二章 烷烃与环烷烃	17	1. 乙烯	39
I. 烷烃	17	2. 聚集双烯	41
2.1 烷烃的命名	17	3. 隔离双烯	41
1. 普通命名	17	4. 共轭双烯	41
2. 系统命名	18	3.2 烯烃的命名	42
2.2 烷烃的结构	19	1. 用顺反异构标记	42
1. 烷的结构与结构式	19	2. 用 Z, E 标记	42
2. σ 键的旋转与构象	20	3.3 物理性质	43
2.3 物理性质	22	3.4 化学性质	44
1. 沸点	22	1. 加成反应	44
2. 熔点	22	2. 聚合反应	53
3. 溶解度	23	3. 氧化反应	55
4. 比重	23	4. 烯烃上 α 氢的卤代反应	56
2.4 化学性质	24	3.5 富勒烯	57
1. 卤化反应的历程(甲烷氯化的历程)	24	1. C_{60} 与 C_{70} 的基本结构	57
2. 甲烷氯化产物的控制	25	2. C_{60} 与 C_{70} 化学简介	58
3. 丙烷的氯化, 1° , 2° 和 3° 氢的活性	25	3. C_{60} 与 C_{70} 的制备	58
4. 卤素的活性与选择性	28	II. 炔烃	58
5. 燃烧	29	3.6 炔烃的结构与命名	58
6. 热裂	29	3.7 物理性质	60
2.5 烷烃的天然来源	29	3.8 化学性质	61
II. 环烷烃	30	1. 加成反应	61

2. 氧化反应	63	1. 具有一个手征碳原子的旋光异构	107
3. 末端炔基氢的反应	64	2. 构型与构型的标记	108
4. 聚合反应	64	3. 具有两个手征碳原子的旋光异构	110
3.8 共振论简介	64	5.4 没有手征碳原子的旋光异构	113
3.9 烯烃与炔烃的谱图特征	65	1. 联苯类的旋光异构	113
1. 核磁共振谱线特征	65	2. 丙二烯型的旋光异构	114
2. 红外谱带的特征	65	3. 环己六醇类的旋光异构	114
3. 紫外光谱的特征显示	65	5.5 旋光异构体的性质	115
习题	65	1. 旋光性	115
第四章 芳香烃	70	2. 物理性质	116
4.1 苯的结构	70	3. 生理作用性质	116
4.2 芳香性与 $4n+2$ 规则	72	4. 化学性质	117
4.3 芳香烃的分类与命名	74	5.6 外消旋混合物的拆分	117
1. 取代苯与带有官能基的苯化合物的命名	74	1. 化学分离法	117
2. 联苯及取代联苯的命名	76	2. 晶种结晶法	117
3. 稠环芳烃的命名	76	3. 生化分离法	118
4.4 苯及其同系物的物理性质	77	5.7 旋光异构在反应机制测定上的应用	118
4.5 苯及其同系物的化学性质	78	习题	119
1. 加成反应	78	第六章 卤代烃	123
2. 取代反应	78	6.1 卤代烃的命名	123
3. 取代反应机理	81	6.2 卤代烃的结构	124
4. 苯环(芳环)上取代基对取代反应的影响	83	6.3 卤代烃的物理性质	125
5. 苯环侧链上 α 氢的卤素取代	88	6.4 一卤代烃的化学性质	126
6. 氧化反应	90	1. 饱和碳上卤原子的亲核取代与消除反应	126
4.6 亲电取代反应在合成上的应用	91	2. 亲核取代反应	127
4.7 稠环芳烃	92	3. 消除反应	133
1. 萘	93	4. 不饱和碳上卤原子的取代与消除反应	136
2. 蒽与菲	96	5. 与金属反应	138
3. 致癌烃	96	6. 还原	141
习题	97	6.5 多卤代烃	142
第五章 旋光异构	103	6.6 相转移催化剂简介	142
5.1 异构现象的分类	103	6.7 卤代烃的制备反应	144
1. 构造异构	103	1. 烃类的卤化反应	144
2. 立体结构异构	104	2. 烯烃的加成反应	144
5.2 旋光异构、对称性与手征性构型	104	3. 卤代烷的置换	145
5.3 具有手征碳原子的旋光异构	106	习题	145

第七章 醇、酚、醚	150	7.14 醚的合成反应	173
I. 醇	150	7.15 冠醚 (Crown ether)	173
7.1 醇的结构	150	7.16 硫醇、硫酚、硫醚	174
7.2 醇的命名	150	1. 命名	174
1. 系统命名	150	2. 物理性质	175
2. 普通命名	151	3. 化学性质	175
7.3 醇的物理性质	152	习题	177
7.4 醇的化学性质	154	第八章 醛、酮、醌	184
1. 醇的酸性与碱性	154	I. 醛和酮	184
2. 取代反应	155	8.1 醛和酮的结构	184
3. 消除反应	157	8.2 醛和酮的命名	184
4. 酯化反应	158	8.3 醛和酮的物理性质	186
5. 氧化反应	158	8.4 醛和酮的化学性质	187
6. 醇的还原	160	1. 羰基亲核加成反应的历程	187
7. 醇的核磁共振特征	160	2. 亲核加成反应	189
7.5 醇的合成反应提要	160	3. 还原反应	193
II. 酚	161	4. 氧化	194
7.6 酚的结构	161	5. 涉及醛、酮 α 氢的反应	195
7.7 酚的命名	161	6. 安息香缩合	199
7.8 酚的物理性质	162	7. 酚与羰基化合物的加成	199
7.9 酚的化学性质	162	8. α, β -不饱和醛、酮的加成	199
1. 酸性	163	8.5 醛、酮的光谱性质	201
2. 成醚反应	164	8.6 醛、酮的合成反应	202
3. 与三氯化铁的颜色反应	164	II. 醌	202
4. 酯化反应	164	8.7 醌的结构与命名	202
5. 氧化	164	8.8 醌的化学性质	203
6. 芳环上的取代反应	165	1. 亲电与亲核加成	203
7.10 酚的合成反应	168	2. 狄尔斯-阿尔德反应	203
III. 醚	169	3. 氧化-还原平衡	203
7.11 醚的分类与命名	169	4. 电荷转移络合物(π 络合物)的形成	204
1. 普通命名	169	5. 自由基捕捉剂	205
2. 系统命名	169	习题	206
7.12 醚的物理性质	170	第九章 羧酸及其衍生物	210
7.13 醚的化学性质	170	I. 羧酸	210
1. 形成过氧化物	171	9.1 羧酸的结构	210
2. 形成锌盐与络合物	171	9.2 羧酸的分类与命名	210
3. 醚键的断裂	171	9.3 羧酸的物理性质	211
4. 芳香醚中烷氧基对芳环的影响	172	9.4 羧酸的酸性	212
5. 环醚的化学性质	172	9.5 羧酸的化学反应	214

1. 羧基中 O—H 键的反应	214	合成	257
2. 碳链上氢的反应	214	2. β -羧基酸及 β -二羧基化合物的	
3. 羧基中羰基的加成与消除反应	215	性质与反应	257
4. 失羧反应	217	10.5 α , β -不饱和酸及其衍生物	261
9.6 羧酸的光谱性质	218	1. α , β -不饱和酸酯的合成	261
9.7 羧酸的合成反应	219	2. α , β -不饱和酸衍生物的反应	262
II. 羧酸衍生物与类脂	219	II. 有机合成	263
9.8 羧酸衍生物的结构与命名	219	10.6 合成设计的要求	263
1. 羧酸衍生物的结构	219	10.7 合成步骤的设计	263
2. 羧酸衍生物的命名	220	1. 合成合适的碳骨架	263
9.9 羧酸衍生物的物理性质	221	2. 在骨架所需要的位置上引入官能基	264
9.10 羧酸衍生物的反应	222	3. 利用反应的选择性	266
1. 羧基中羰基的亲核加成与消除反应	222	4. 利用保护基	267
2. 羧酸衍生物 α 氢的酸性与涉及		5. 导向基的应用	267
α 氢的酰基化与烷基化	230	6. 立体化学的控制	268
3. 酯的热裂消除反应	233	习题	269
4. 涉及酰胺氮上氢的反应	233	第十一章 胺	275
9.11 羧酸衍生物的光谱性质	235	11.1 胺的分类与结构	275
1. 红外光谱	235	11.2 胺的命名	276
2. NMR 谱	236	11.3 胺的物理性质	277
9.12 类脂	236	11.4 胺的化学性质	278
1. 油脂	236	1. 胺的碱性与弱酸性	278
2. 磷脂	237	2. 胺的烷基化	280
3. 鞘类脂	238	3. 胺的磺酰化与酰化及胺与醛、	
4. 蜡	239	酮的反应	281
习题	239	4. 胺与亚硝酸的反应	282
第十章 双官能羧酸及有机合成	245	5. 胺的氧化	283
I. 双官能羧酸及其衍生物	245	6. 胺的消除反应	283
10.1 卤代酸	245	7. 芳香胺环上的亲电取代反应	285
1. 卤代酸的合成	245	8. 烯胺的反应	286
2. 卤代酸的化学性质	246	11.5 芳香族重氮盐、重氮甲烷与	
10.2 羟基酸	247	叠氮化合物的反应	287
1. 羟基酸的合成	248	1. 芳香族重氮盐的反应	287
2. 羟基酸的化学性质	248	2. 重氮甲烷	290
10.3 二元羧酸	250	3. 叠氮化合物	291
1. 二元羧酸的合成	251	11.6 胺的制备反应提要	291
2. 二元羧酸的性质与反应	251	11.7 含磷有机化合物	292
10.4 β -羧基酸及 β -二羧基化合物	257	1. 含磷有机化合物的结构	292
1. β -羧基酸及 β -二羧基化合物的		2. 含磷有机物的化学性质	294

3. 有机磷杀虫剂	295	2. 成醚	336
习题	296	3. 与醛、酮形成环状的缩醛与缩酮	337
第十二章 杂环化合物	300	4. 酯化	337
12.1 杂环化合物的分类与命名	300	5. 酸碱的作用	338
I. 五员杂环化合物	301	6. 还原与氧化	339
12.2 呋喃、噻吩、吡咯	301	7. 形成苯胺与脒	340
1. 呋喃、噻吩、吡咯的结构与物理性质	301	8. 增长与缩短碳链的方法	341
2. 呋喃、噻吩、吡咯的化学性质	303	13.4 葡萄糖立体结构的测定	341
3. 天然存在的吡咯、呋喃、噻吩衍生物	305	II. 双糖	344
12.3 唑	307	13.5 还原性双糖	344
1. 唑的结构与命名	307	1. 麦芽糖	344
2. 唑的化学性质	308	2. 其他还原性双糖	346
II. 六员杂环化合物	310	13.6 非还原性双糖	346
12.4 吡啶	310	III. 多糖	347
1. 吡啶的结构与物理性质	310	13.7 淀粉	347
2. 吡啶的化学性质	311	13.8 纤维素	348
12.5 二噁	314	13.9 具有生理功能的多糖	349
1. 二噁的结构与存在	314	13.10 维生素C	349
2. 二噁的化学性质	315	习题	350
III. 稠杂环化合物	316	第十四章 氨基酸、肽与蛋白质	353
12.6 苯并呋喃、噻吩、吡咯	316	14.1 氨基酸的结构	353
12.7 喹啉与异喹啉	317	14.2 氨基酸的酸碱性和等电点	356
12.8 嘌呤环	318	14.3 氨基酸的反应	357
12.9 杂环化合物的合成	319	1. 与酰氯和酸酐反应	358
IV. 核酸与生物碱简介	321	2. 与亚硝酸和甲醛反应	358
12.10 核酸	321	3. 氨基酸的酯化	358
12.11 生物碱	324	4. 失羧反应	358
习题	326	5. 茚三酮反应	359
第十三章 碳水化合物	330	6. 热分解反应	359
I. 单糖	330	7. 消旋作用	360
13.1 单糖的结构	330	14.4 氨基酸的合成反应	360
1. 单糖的分类	330	1. α -卤代酸的氨解	360
2. 单糖的构型	331	2. 经由丙二酸酯合成的方法	360
3. 单糖的环状结构	332	3. 斯特瑞克(A. Strecker)合成法	361
13.2 单糖的物理性质	335	14.5 肽的结构和命名	361
13.3 单糖的化学性质	335	14.6 肽的合成	363
1. 形成缩醛与缩酮——糖苷	335	1. 缩合聚合方法	363
		2. 天然多肽的合成	363
		14.7 肽结构的测定	366

1.	氨基酸的分析	366	2.	含有 $4n+2$ 个 π 电子的体系	399
2.	肽链中氨基酸残基序列的测定	367	16.2	环化加成反应	401
14.8	蛋白质的分类、分子形状、 功能和变性	368	1.	[2+2]体系的环化加成反应	401
14.9	蛋白质的结构	369	2.	[4+2]体系的环化加成反应	403
1.	二级结构	369	3.	大的环加成反应	403
2.	三级结构	371	16.3	σ 迁移反应	404
习题		371	1.	氢原子参加的 $[i,j]$ 迁移	405
第十五章 萜类与甾族化合物		374	2.	碳原子参加的 $[i,j]$ 迁移	405
I.	萜	374	3.	[3,3]迁移	406
15.1	萜与异戊二烯规则	374	II.	光化学	408
15.2	单萜	375	16.4	电子激发与能量的转化	408
1.	开链萜	375	1.	电子激发	408
2.	单环萜	375	2.	能量的转化	409
3.	双环萜	375	3.	光敏剂	410
4.	1,2-位重排与邻基的促进作用	377	16.5	光化学反应	411
15.3	倍半萜	380	1.	光还原	411
15.4	二萜	380	2.	光解	412
15.5	二倍半萜	382	3.	环加成反应	413
15.6	三萜	382	4.	光加成反应	415
15.7	四萜	383	5.	异构化与重排	415
II.	甾族化合物	384	16.6	光化生物学	416
15.8	甾族化合物的结构与命名	384	1.	维生素D的形成	416
15.9	甾族化合物的举例	385	2.	紫外光对核酸的影响	417
1.	胆固醇	385	3.	单线态氧	417
2.	7-脱氢胆固醇与维生素D	386	16.7	化学发光与生物发光	418
3.	胆酸	386	习题		419
4.	甾体激素	386	第十七章 光谱分析在有机化学中的 应用		425
5.	强心苷与皂角苷	388	17.1	核磁共振谱	425
III.	萜与甾族化合物的生物合成	389	1.	核磁共振的基本原理	425
15.10	萜与甾族化合物的生物合成	389	2.	化学位移	426
1.	酶与辅酶的作用	389	3.	质子的等性与不等性	428
2.	萜的生物合成	390	4.	自旋偶合与偶合常数	428
3.	甾族化合物的生物合成	392	5.	谱图分析实例	430
习题		393	17.2	红外光谱	431
第十六章 周环反应与光化学		396	1.	基本原理——分子的振动与 红外吸收	432
I.	周环反应	396	2.	影响谱带位移的因素	433
16.1	电环化反应	396	3.	有机分子的基团特征频率	435
1.	含有 $4n$ 个 π 电子的体系	397			

4.	谱图分析实例	437	1.	烷 (Alkanes)	465
17.3	紫外光谱	438	2.	烯 (Alkenes)	467
1.	谱图的一般特征	438	3.	炔 (Alkynes)	468
2.	基本原理	439	4.	脂环族化合物 (Alicyclic compounds)	469
3.	紫外吸收峰的长移与短移	440	5.	芳香族碳氢化合物 (Aromatic hydrocarbon compounds)	469
4.	谱图分析实例	441	6.	有机卤化物 (Organic halides)	471
17.4	质谱	444	7.	醇 (Alcohols)	473
1.	基本原理	444	8.	酚 (Phenols)	474
2.	质谱图的特征	444	9.	醚 (Ethers)	475
3.	谱图分析实例	447	10.	环醚 (Cyclic ethers)	476
17.5	光谱分析在有机物结构分析中的应用实例	449	11.	过氧化物 (Peroxides)	477
习题		452	12.	硫醇、硫醚及其氧化物 (Mercaptans, Sulfides and their Oxides)	477
第十八章	过渡金属有机化合物简介	455	13.	胺 (Amines)	478
18.1	16与18电子规则与过渡金属有机化合物	455	14.	硝基化合物 (Nitro compounds)	479
18.2	过渡金属有机化合物的基元反应	458	15.	偶氮化合物 (Azo compounds)	480
1.	路易斯酸的结合与解离	458	16.	醛 (Aldehydes)	480
2.	路易斯碱的结合与解离	458	17.	酮 (Ketones)	481
3.	氧化加成与还原消除	459	18.	羧酸 (Carboxylic acids)	482
4.	插入与去插入反应	459	19.	酰卤 (Acyl halides)	483
18.3	过渡金属有机化合物在有机合成上的应用	460	20.	酸酐 (Acid anhydrides)	484
1.	羰基化	460	21.	酯 (Esters)	484
2.	去羰基化	460	22.	酰胺 (Amides)	485
3.	氢化	461	23.	内酰胺与内酯 (Lactams and Lactones)	485
4.	均相催化的不对称合成	462	24.	酰亚胺 (Imides)	486
18.4	生物体内的过渡金属有机化合物	463	25.	腈 (Nitriles)	487
附录	有机化合物英文命名简介	465	26.	多官能基化合物 (Polyfunctional compounds)	487
			27.	杂环化合物 (Heterocyclic compounds)	490

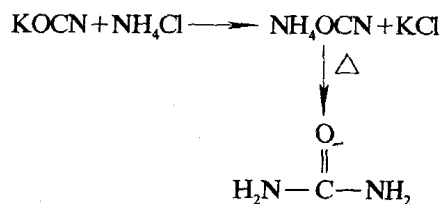
第一章 绪 论

1.1 有机化学研究的对象

有机化学是研究有机化合物的来源、制备、结构、性能、应用以及有关理论与方法的科学。

什么叫有机化合物？有机化合物是含碳的化合物，除含碳外，还含有氢、氧、氮、硫、磷、卤素等元素。组成有机化合物的元素并不多，但其数量却是十分惊人的，迄今已知的 1100 余万种化合物中，绝大多数属有机化合物。无机化合物所涉及元素遍布整个周期表，但却只有数十万个。这主要是由于碳可以形成比较稳定的共价键；可以连成直链、支链与环；可以形成单、双与叁键等之故。

为什么叫有机化合物？因为最初得到的有机化合物都是从有生命的动植物机体中分离出来的，不像无机化合物是从无生命的矿物中得到的，所以把从有生命的动植物机体中得到的化合物叫有机化合物。可能正是这个原因，在 19 世纪初以前，人们一直认为动植物体内的有机物是靠一种神秘不可知的“生命力”所造成的，人工是合成不出来的。这种“生命力”学说的错误观念一直到 1828 年才被德国化学家魏勒 (F. Wöhler) 所动摇，他用典型的无机化合物氰酸钾 (银) 与氯化铵，合成了有机化合物——尿素。



随后人们又陆续地合成出成千上万的有机化合物，包括那些十分复杂的蛋白质、核酸也被合成出来。这些事实说明了根本不存在什么神秘的“生命力”。这段科学史告诫我们，在探索一些未知领域的奥秘时，必须把握辩证唯物主义世界观，谨防唯心主义的渗入，将自己引入歧途。

有机化学的发展促进了石油化学、基本有机合成、塑料、纤维、橡胶、油漆、染料、医药、农药、化肥、合成洗涤剂和感光材料等工业的发展，同时也促进了生物学的发展。借助于有机化学的基础与研究方法，对生物体中的蛋白质、核酸、碳水化合物、油脂、维生素和酶等有机化合物的结构与性能已能逐步认识；生命现象中的遗传、新陈代谢、能量转换和神经活动等的阐明，也必定要从生物体中的有机化合物的结构、性能和相互转化来研究解决。所以有机化学是生物学，特别是分子生物学的基础。

1.2 有机化合物的结构

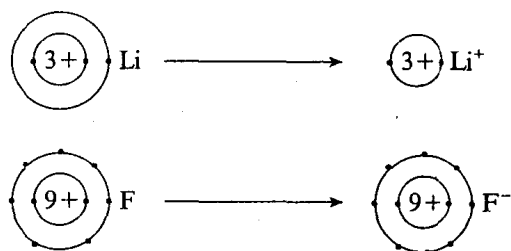
有机化合物之所以数量繁多，主要是由于碳原子与碳、氢、氧、氮、硫、磷等原子可以形成

各种不同的共价键相连的、稳定的分子结构。因此,了解共价键是了解有机化合物分子结构的关键。要了解共价键,必须了解碳原子与相关元素的原子如何结合成分子,分子中电子的分布及相连接的原子在空间的位置等问题。

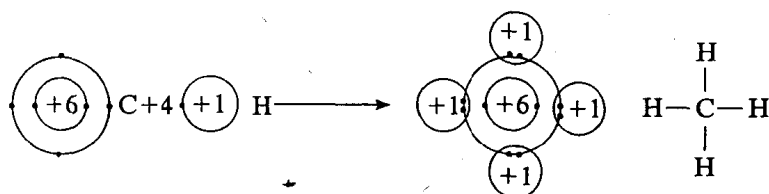
1. 八电子规则与化学键

当原子化合、形成分子时,往往要使外层电子满足惰性气体的电子结构,即八电子(除氦为二电子外,其余惰性气体均为八电子)结构,这样才能使化合物稳定,这就是八电子规则。

当锂与氟化合时,锂转移一个电子给氟,形成 Li^+F^- ,而 Li^+ 与 F^- 都满足了惰性气体的外层电子结构,这种键叫离子键。钠和氯化合与锂和氟化合相似,不同的是 Na^+ 与 Cl^- 外层均为八电子。



当碳和氢化合时,则是相互间共用一对电子,这种键叫共价键,如甲烷的结构:

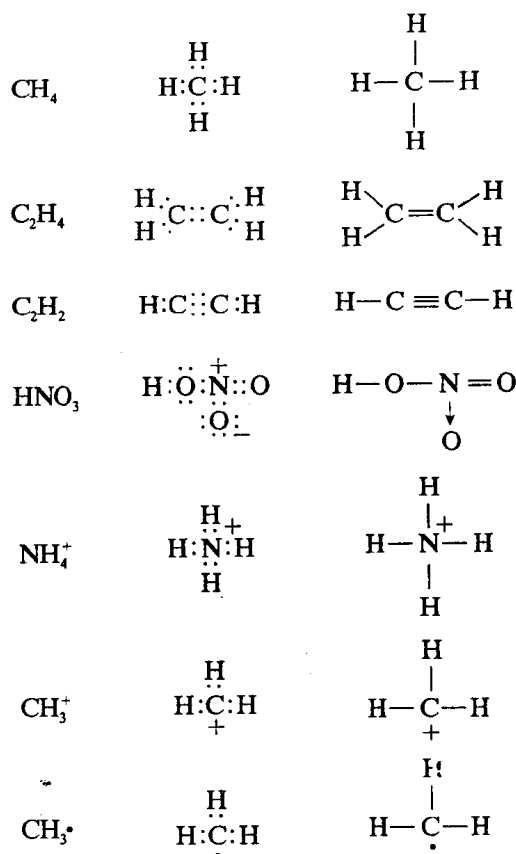


甲烷分子中,每个原子的外层电子都满足惰性气体的电子结构(碳为八电子,氢为二电子,与氦相同),所以形成了稳定的分子结构。碳的外层有 4 个电子(未成对),可以形成 4 个共价键,但不能形成 5 个共价键。因为它的外层只有 4 个可成键的电子,这就是共价键的饱和性,碳原子为 4 价。

共价键的一对电子可以用两点“:”表示,也可以用短横“—”表示。如甲烷:



原子间共用一对电子的共价键称为单键,也称 σ 键;共用两对电子的称为双键;共用三对电子的称为三键。共用的电子对来自一个原子的,称为配价键。整个分子中,每个原子的外层电子都要满足八电子规则(氢为二电子),否则将形成不稳定的化合物或活泼的中间体。共用的电子对可视为平分在两个原子上。按此原则,若一个原子上所分配的电子数超过原来的电子数,则该原子带负电荷,若少于原来的电子数,则带正电荷。根据这些原则写出的结构式称为电子式。



电子式告诉我们分子中原子排列的顺序、价键数目、价电子在分子结构中所起的作用(单键、双、三键及配价键),电荷的大致分布及化合物的稳定性。所以它在有机化学中是很有用的,我们应该做到按电子式的原则,熟练地写出电子式。

2. 共价键的方向性

讨论共价键的方向性问题,必须了解成键原子的价电子轨道如何形成,分子轨道和原子轨道的形状与空间位置。根据量子力学的价键理论,概括起来说:共价键是由成键两原子的价电子轨道(杂化轨道)、相同位相、最大限度重叠而形成的,重叠越多,共价键愈稳定。

所谓原子轨道是指原子内的电子运动出现几率最大的空间区域。处于不同能层的电子有不同的轨道。最低能层为 $1s$ 轨道,第二能层为 $2s$ 轨道和比它能量稍高一些的 3 个能量相等的 $2p_x, 2p_y, 2p_z$ 轨道,第三能层为 $3s$ 轨道和 3 个能量等同的 $3p_x, 3p_y, 3p_z$ 轨道与 5 个能量相等的 $3d$ 轨道。 $3s, 3p, 3d$ 能量依次升高。随着原子所在的周期升高,轨道能层亦上升。 s, p, d 轨道的形状各不相同: s 轨道为圆球状, p 轨道为哑铃形,原子核处于哑铃两球的中间,哑铃两端对称的球状部分处于正负不同位相,3 个能量相同的 p 轨道分别沿三维坐标轴向分布,而且互相垂直,原子核处于三维坐标的原点。5 个 d 轨道的形状则不相同,见图 1-1, 1-2, 1-3。

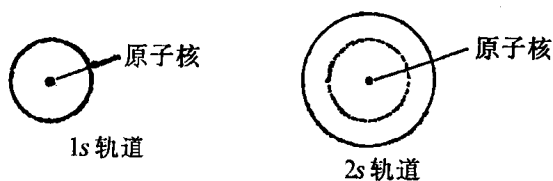


图 1-1 $1s$ 与 $2s$ 轨道

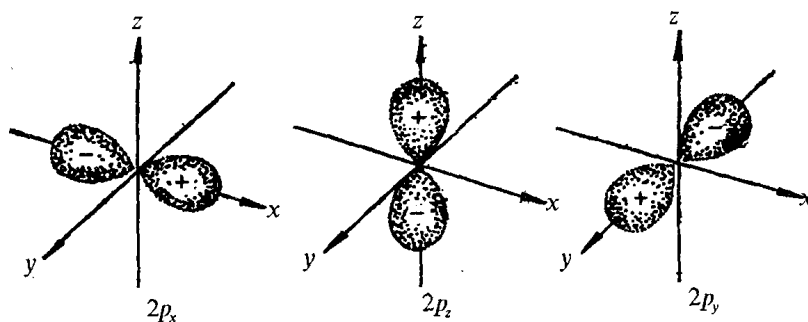


图 1-2 3个相同能量的 p 轨道

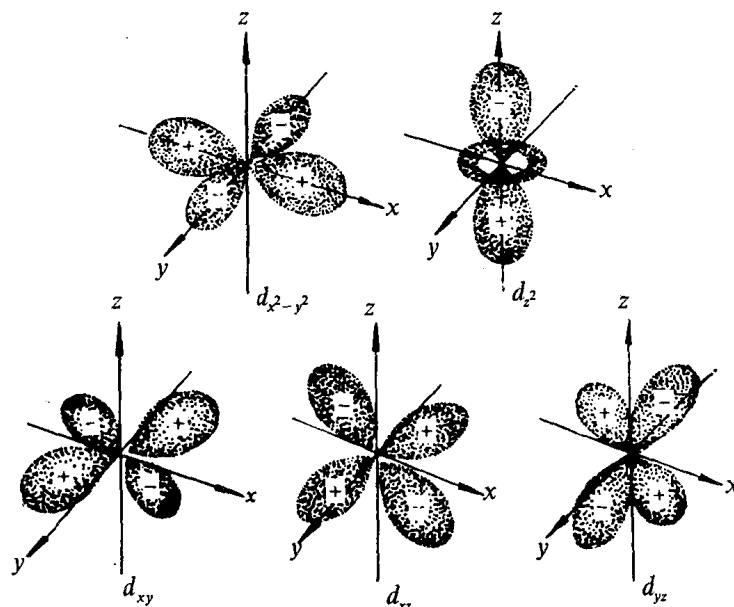


图 1-3 5个相同能量的 d 轨道

原子轨道在成键过程中,有一种增强轨道的成键能力,使体系更趋稳定的趋势。正是在这种内在趋势的驱动下,出现了杂化轨道,但不是任何轨道都能杂化,它必须满足一定条件,其一就是杂化的轨道必须能量相近。如碳原子的外层电子轨道为 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 。它满足能量相近及相关条件,所以它们可以杂化,形成 4 个能量等同、每个轨道上有一个电子的 sp^3 杂化轨道,也可以形成 3 个等同的 sp^2 杂化轨道和 1 个 p 轨道,还可形成两个等同的 sp 杂化轨道和两个 p 轨道,每个杂化轨道上都有一个价电子。杂化轨道的组成不同(如 sp^3 杂化是 1 个 $2s$ 轨道和 3 个 p 轨道),形成的杂化轨道的大小与方向也各异,但它们的共同点是使电子云向一个方向聚集(见图 1-4, 1-5, 1-6)。若在该方向上与另一原子的适当轨道重叠,显然比未杂化的 s 轨道或 p 轨道的重叠更加有效,生成的共价键更稳固,方向性更强。

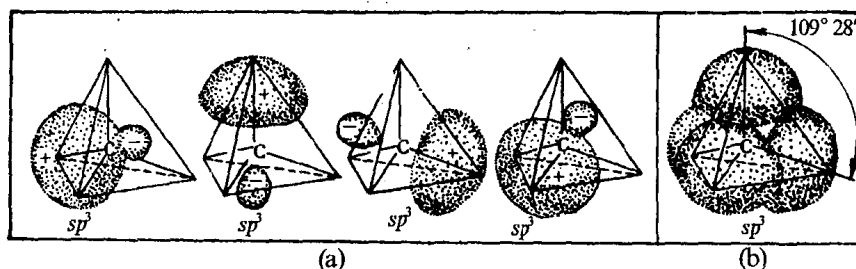


图 1-4 sp^3 杂化轨道

(a) 每个 sp^3 杂化轨道指向正四面体的一个角; (b) 碳核周围 4 个 sp^3 轨道的排列