

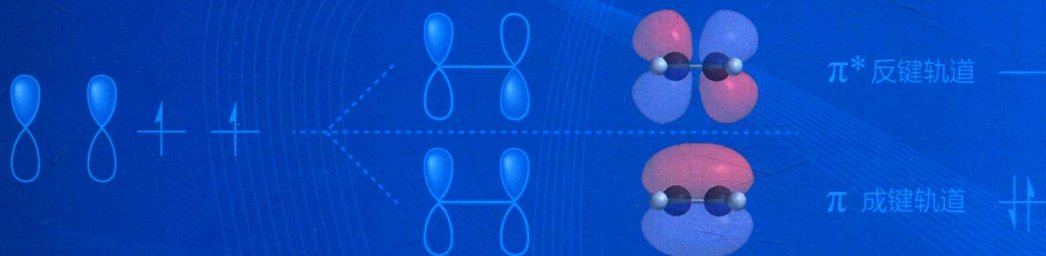
高等学校“十三五”规划教材

有机化学

石春玲 主编

冯惠 田林 李昭 副主编

YOUJI HUAXUE



化学工业出版社

UDC
131
C11-4

高等学校“十三五”规划教材

有机化学

石春玲 主编

冯惠 田林 李昭 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《有机化学》首先介绍了有机化合物的结构理论和有机化学中的酸碱概念,然后以官能团为主线按性质、反应、制备等模块安排每章内容,立体化学在烃类化合物之后引出并渗透在随后的各章中,最后一章为有机合成初步,以便于读者了解有机合成的基本思路和方法。

《有机化学》可作为化学、化工、材料、环境、生物等专业本科生的教材,也可供相关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/石春玲主编. —北京:化学工业出版社,
2018.3
高等学校“十三五”规划教材
ISBN 978-7-122-31256-3

I. ①有… II. ①石… 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(2017)第322869号

责任编辑:宋林青
责任校对:王素芹

文字编辑:刘志茹
装帧设计:关 飞

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:三河市延风印装有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张26½ 字数678千字 2018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:52.00元

版权所有 违者必究

江苏省重点建设学科系列教材编委会

主 任：堵锡华

副主任：陈 艳 庄文昌

编 委（以姓氏笔画为序）：

王 菊	王晓辉	王欲晓	田 林	石春玲
庄文昌	刘 彤	朱 捷	宋 明	李 靖
陈 艳	宫贵贞	黄 菊	堵锡华	葛奉娟
董黎明	蔡可迎			

前言

《有机化学》参考了国内外相关教材，并结合了徐州工程学院有机化学教研组教师多年来的教学经验。自计划编写开始，各位编者结合教学实践和有机化学学科的发展现状，广泛收集材料，多易初稿，力求使本教材达到科学性、新颖性、先进性和实践性的基本要求，以适应高等学校工科教学改革的发展。

本书选材和论述充分注意到当今化工、材料、环境、生物工程等工科学生的本科专业要求，强调概念和知识的应用，注意培养学生发现问题和分析解决问题的能力，尽力阐明知识的提出、表现及去向，阐述深入浅出，通俗易懂，便于教学和自学。本书的教学学时数可根据各高校自身的培养方案灵活安排，64学时、80学时或96学时等均可适用。

编者在编写时围绕如下几点展开：

1. 以工科学生应掌握的适应当代知识的基本理论和基本概念为框架，突出知识点“少而精”，严格控制章节和字数，删繁就简；同时，保持了内容的简洁和体系的完整，适用范围广。

2. 先介绍有机化学的十大基本理论要点，在合适的位置引入立体化学。在各章节中结合知识点，加强和展开这些理论和概念的内涵和应用，便于读者理解与掌握有机反应及化合物的物理化学性质。

3. 以官能团分类，把同一官能团的芳香族和脂肪族化合物放在一起讨论，便于强调和对比其对应的理化性能之间的联系与区别。最后专设一章“有机合成”，初步介绍给读者开展有机合成的基本思路和方法。

4. 反应机理按照反应类型进行讨论，但各具体反应机理不做深入阐述。立体化学的应用渗透在各章节中，足以体现立体异构在现代有机化学学科中的重要性。

5. 富有时代气息，能基本反映出现代有机化学与生命、材料、环境等学科的交叉作用。

6. 章后附有习题，有些章节中的重要知识点后面还会加入适当的练习，题型丰富多样，以供读者复习知识点。每章给出相关阅读材料，供读者学习之余拓宽知识面，激发其学习有机化学和探索科学的兴趣。

7. 有机化合物结构解析的相关内容将在后续编写的教材中详细讨论。

参加本书编写工作的有石春玲（第2、4、6、8、9、10章）、冯惠（第1、3、5、7章）、田林（第11、12、13章）、李昭（第14、15、16章），吴琼、史小琴、张戈等在资料收集方面做了很多工作，全书由石春玲负责统稿和定稿。尽管各位编者付出了艰辛的努力和巨大的精力，但由于水平所限，书中难免出现不当之处，恳请读者不吝指教。

编者

2017年9月

目 录

第 1 章 绪论 1

- 1.1 有机化学的发展和有机化合物 1
 - 1.1.1 有机化合物的特点 2
 - 1.1.2 有机化合物的分类和官能团 3
- 1.2 有机化合物结构理论 5
 - 1.2.1 有机化合物中的价键理论 5
 - 1.2.2 有机化合物中共价键的性质 7
- 1.3 有机化学中的酸和碱 8
 - 1.3.1 质子理论 9
 - 1.3.2 电子理论 9
- 1.4 有机反应类型 11
- 1.5 有机化学的发展及有机化学的学习方法 12
 - 1.5.1 有机化学的发展 12
 - 1.5.2 有机化学的学习方法 13
- 阅读材料: 莱纳斯·卡尔·鲍林 14

第 2 章 烷烃 16

- 2.1 烷烃的同系列和异构 16
 - 2.1.1 烷烃同系列 16
 - 2.1.2 烷烃的异构 16
- 2.2 烷烃的命名 18
 - 2.2.1 烷基的概念 18
 - 2.2.2 烷烃的命名 19
- 2.3 烷烃的结构 21
 - 2.3.1 甲烷的结构和 sp^3 杂化 21
 - 2.3.2 其他烷烃的结构 22
- 2.4 烷烃的构象 22
 - 2.4.1 乙烷的构象 22
 - 2.4.2 正丁烷的构象 24
- 2.5 烷烃的物理性质 24
- 2.6 烷烃的化学性质 26
 - 2.6.1 氧化反应 27
 - 2.6.2 异构化反应 27
 - 2.6.3 裂化反应 28
 - 2.6.4 取代反应 28

- 2.6.5 甲烷卤化反应机理——自由基链式取代反应 29
- 2.6.6 甲烷氯化反应过程中的能量变化——反应热、活化能和过渡态 30
- 2.6.7 烷烃的卤化反应——卤化反应的取向、自由基的稳定性、活性与选择性 32
- 2.7 烷烃的主要来源和制备 33
 - 2.7.1 烷烃的主要来源——石油和天然气 33
 - 2.7.2 烷烃的制备 34
- 阅读材料: 德里克·哈罗德·理查德·巴顿 35
- 习题 36

第 3 章 烯烃 38

- 3.1 烯烃的异构现象和命名 38
 - 3.1.1 烯烃的异构现象 38
 - 3.1.2 烯烃的命名 39
- 3.2 烯烃的结构 41
 - 3.2.1 乙烯的结构 41
 - 3.2.2 其他烯烃的结构 42
- 3.3 烯烃的物理性质 42
- 3.4 烯烃的化学性质 44
 - 3.4.1 亲电加成反应 44
 - 3.4.2 自由基加成反应 49
 - 3.4.3 硼氢化反应 51
 - 3.4.4 氧化反应 52
 - 3.4.5 还原反应(催化加氢) 53
 - 3.4.6 α -H 的反应 54
 - 3.4.7 聚合反应 55
- 3.5 烯烃的来源和制法 57
 - 3.5.1 烯烃的工业来源与制法 57
 - 3.5.2 烯烃的实验室制法 57
- 3.6 重要的烯烃——乙烯、丙烯和丁烯 58
- 阅读材料: 2005 年诺贝尔化学奖: 烯烃复分解 58

习题	59
第 4 章 炔烃和二烯烃	61
4.1 炔烃的异构和命名	61
4.2 炔烃的结构	62
4.3 炔烃的物理性质	63
4.4 炔烃的化学性质	63
4.4.1 三键碳上氢原子的弱酸性	63
4.4.2 加成反应	65
4.4.3 氧化反应	68
4.4.4 聚合反应	68
4.5 炔烃的制备	69
4.5.1 乙炔的生产	69
4.5.2 由二元卤代烷制备炔烃	70
4.5.3 由金属炔化物制备炔烃	70
4.6 二烯烃的分类和命名	71
4.7 共轭二烯烃的结构及特性	72
4.8 共轭二烯烃的性质	74
4.8.1 1,2-加成和 1,4-加成	74
4.8.2 双烯合成(狄尔斯-阿尔德反应)与 电环化反应	76
4.8.3 二烯烃的聚合——合成橡胶	78
阅读材料:狄尔斯-阿尔德反应	80
习题	80
第 5 章 脂环烃	83
5.1 脂环烃的定义、命名和异构	83
5.2 脂环烃的性质	85
5.2.1 脂环烃的物理性质	85
5.2.2 脂环烃的化学性质	85
5.3 环烷烃的来源与制备	87
5.4 环烷烃的环张力和稳定性	88
5.5 环烷烃的结构	89
5.5.1 环丙烷的结构	89
5.5.2 环丁烷的结构	89
5.5.3 环戊烷的结构	90
5.5.4 环己烷的结构	90
5.5.5 十氢化萘的结构	92
5.6 萘类和甾族化合物	92
5.6.1 萘类	92
5.6.2 甾族化合物	93
阅读材料:1905 年诺贝尔化学奖获得者: 阿道夫·冯·贝耶尔	95
习题	97

第 6 章 芳烃与非苯芳烃	99
6.1 苯的结构和芳香性	100
6.1.1 凯库勒结构式	100
6.1.2 苯分子结构的近代概念	101
6.1.3 休克尔规则	103
6.1.4 芳香性的判断	103
6.2 单环芳烃的构造异构和命名	106
6.3 单环芳烃的来源与制备	107
6.3.1 煤的干馏	107
6.3.2 石油的芳构化	107
6.4 单环芳烃的物理性质	108
6.5 苯的化学性质	109
6.5.1 亲电取代反应	109
6.5.2 加成反应	115
6.5.3 芳烃侧链反应	116
6.6 苯环上亲电取代反应的定位规则	117
6.6.1 定位规则	117
6.6.2 二取代苯的定位规则	120
6.6.3 定位规则应用	120
6.7 联苯及其衍生物	121
6.8 稠环芳烃	122
6.8.1 萘的结构和性质	122
6.8.2 其他稠环芳烃	126
6.9 非苯芳烃	128
6.9.1 薹	128
6.9.2 轮烯	128
6.10 杂环化合物	129
6.10.1 杂环化合物的分类和命名	129
6.10.2 杂环化合物的结构与芳香性	131
6.10.3 杂环化合物的化学性质	132
6.10.4 五元杂环化合物	133
6.10.5 六元杂环化合物	136
阅读材料:休克尔	138
习题	139
第 7 章 立体化学	143
7.1 手性和对映体	144
7.2 旋光性和比旋光度	146
7.2.1 旋光性	146
7.2.2 比旋光度	147
7.3 含有一个手性碳原子的化合物的对映 异构	148
7.4 构型的表达式、构型的确定和构型的 标记	148

7.4.1 构型的表达式	148	9.1.1 醇的结构	186
7.4.2 构型的确定	149	9.1.2 醇的分类	187
7.4.3 构型的标记	150	9.1.3 醇的命名	187
7.5 含有多个手性碳原子化合物的立体 异构	152	9.2 醇的物理性质	188
7.6 环状化合物的立体异构	155	9.3 醇的化学性质	190
7.7 不含手性碳原子化合物的对映异构 ..	155	9.3.1 醇的酸性	190
7.8 含有其他手性原子化合物的对映 异构	156	9.3.2 生成卤代烃	191
7.9 外消旋体的拆分	157	9.3.3 生成酯	192
7.10 手性合成(不对称合成)	158	9.3.4 脱水反应	193
阅读材料: 2001 年诺贝尔化学奖——手性 催化氢化反应和手性催化氧化 反应	159	9.3.5 氧化和还原	194
习题	161	9.4 多元醇的反应	195
第 8 章 卤代烃	163	9.4.1 螯合物的生成	196
8.1 卤代烃的分类和命名	164	9.4.2 氧化反应	196
8.2 卤代烃的物理性质	165	9.4.3 α, β -不饱和醛酮	196
8.3 炔烃的化学性质	166	9.5 醇的制备	197
8.3.1 亲核取代反应	166	9.5.1 由烯烃制备	197
8.3.2 消除反应	167	9.5.2 由格氏试剂制备	197
8.3.3 与金属反应	168	9.5.3 由卤代烃制备	198
8.4 亲核取代反应机理	169	9.5.4 由羰基化合物还原制备	198
8.4.1 单分子亲核取代	169	9.6 重要的醇	199
8.4.2 双分子亲核取代反应	171	9.6.1 甲醇	199
8.4.3 影响亲核取代反应的因素	172	9.6.2 乙醇	200
8.5 消除反应机理	174	9.6.3 丙醇	200
8.5.1 单分子消除反应(E1)	174	9.6.4 乙二醇	200
8.5.2 双分子消除反应(E2)	175	9.6.5 丙三醇	201
8.5.3 影响消除反应历程的因素	176	9.6.6 苯甲醇	202
8.5.4 消除反应历程的取向	176	9.7 硫醇	202
8.5.5 消除反应与取代反应的竞争	177	9.7.1 硫醇的性质	202
8.6 卤代烃的制备	179	9.7.2 硫醇的制备	203
8.6.1 烃类的卤化反应	179	9.8 酚的结构、分类和命名	204
8.6.2 由醇制备	179	9.9 酚的物理性质	204
8.6.3 不饱和烃与卤化氢或卤素的 加成	179	9.10 酚的化学性质	205
8.6.4 卤素的置换	180	9.10.1 酸性	205
8.7 重要的卤代烃	180	9.10.2 酯化反应和弗里斯重排	207
阅读材料: 保罗·约瑟夫·克鲁岑	182	9.10.3 亲电取代反应	207
习题	182	9.10.4 显色反应	210
第 9 章 醇、酚和醚	186	9.11 酚的制备	210
9.1 醇的结构、分类和命名	186	9.12 重要的酚	211
		9.12.1 苯酚	211
		9.12.2 甲(苯)酚	211
		9.12.3 对苯二酚	211
		9.12.4 萘酚	211
		9.12.5 环氧树脂	212
		9.12.6 离子交换树脂	212
		9.13 醚的结构、分类和命名	213

9.14	醚的物理性质	214
9.15	醚的化学性质	215
9.15.1	醚的自动氧化	215
9.15.2	锌盐的生成	215
9.15.3	醚键的断裂	215
9.15.4	1,2-环氧化合物的开环反应	216
9.16	醚的制备	217
9.16.1	威廉姆森合成	217
9.16.2	醇分子间失水	217
9.16.3	酚醚的生成和克莱森重排	217
9.17	环醚	218
9.17.1	环氧乙烷	218
9.17.2	环氧丙烷	218
9.17.3	3-氯-1,2-环氧丙烷	219
9.17.4	1,4-二氧六环	219
9.17.5	冠醚	219
9.18	硫醚	220
9.18.1	硫醚的性质	221
9.18.2	硫醚的制备	221
阅读材料:	乔治·安德鲁·欧拉	222
习题		222

第 10 章 醛和酮 226

10.1	羰基的特征	226
10.2	醛和酮的命名	226
10.3	醛和酮的物理性质	227
10.4	醛和酮的化学性质	230
10.4.1	羰基的亲核加成反应	230
10.4.2	羰基加成反应的立体化学	238
10.4.3	α -氢原子的活泼性	240
10.4.4	氧化和还原	244
10.5	醛基和酮基的保护和去保护	247
10.6	不饱和醛、酮	248
10.6.1	乙烯酮	248
10.6.2	α,β -不饱和醛、酮	248
10.6.3	Michael 加成反应和 Robinson 增环反应	250
10.7	醛和酮的制备	251
10.7.1	炔烃的水合	251
10.7.2	羰基合成	251
10.7.3	傅瑞德尔-克拉夫茨酰基化反应	251
10.7.4	盖特曼-科赫反应	251
10.7.5	芳烃的侧链氧化	252
10.7.6	同碳二卤化物的水解	252

10.7.7	醇的氧化与脱氢	252
10.7.8	羧酸衍生物的还原	253
10.8	重要的醛和酮	253
10.8.1	甲醛	253
10.8.2	乙醛	254
10.8.3	丙酮	254
10.9	醌	254
10.9.1	醌的命名	255
10.9.2	醌的反应	255
10.9.3	醌的制备	256
阅读材料:	邢其毅	257
习题		257

第 11 章 羧酸及其衍生物 261

11.1	羧酸的分类和命名	261
11.2	羧酸的结构	263
11.3	羧酸的物理性质	263
11.4	羧酸的波谱性质	264
11.5	羧酸的化学性质	265
11.5.1	羧酸的酸性和诱导效应	266
11.5.2	α -H 卤代	268
11.5.3	脱羧反应	269
11.5.4	羧基的还原	269
11.5.5	羧酸衍生物的生成	270
11.6	羧酸的制备方法	272
11.6.1	氧化	272
11.6.2	腈水解	273
11.6.3	金属有机试剂 CO_2 作用	273
11.7	羟基酸	274
11.7.1	羟基酸的性质	274
11.7.2	羟基酸的制备	275
11.8	羧酸衍生物的命名与结构	276
11.9	羧酸衍生物的物理性质	277
11.10	羧酸衍生物的波谱性质	278
11.11	羧酸衍生物的化学性质	279
11.11.1	羧酸衍生物的亲核取代(加成-消除)反应	279
11.11.2	水解、醇解和氨解反应	280
11.11.3	羧酸衍生物与金属有机试剂的反应	283
11.11.4	酯缩合反应	283
11.11.5	还原反应	285
11.12	碳酸衍生物	286
11.12.1	碳酰氯	286
11.12.2	碳酰胺	287

11.12.3	氨基甲酸酯	287
11.12.4	原甲酸酯	288
11.13	β -二羰基化合物	288
11.13.1	β -二羰基化合物烯醇负离子的 稳定性	288
11.13.2	乙酰乙酸乙酯在合成中的 应用	289
11.13.3	丙二酸二乙酯在合成中的 应用	292
11.13.4	其他活性亚甲基化合物的 反应	293
11.13.5	克脑文格耳反应	293
11.13.6	迈克尔加成反应	294
阅读材料: 卡尔·威尔海姆·舍勒		295
习题		295

第 12 章 含氮化合物 301

12.1	硝基化合物	302
12.1.1	硝基化合物的结构、分类和 命名	302
12.1.2	硝基化合物的制备方法	302
12.1.3	脂肪族硝基化合物	303
12.1.4	芳香族硝基化合物	304
12.2	胺	307
12.2.1	胺的分类、命名和结构	308
12.2.2	胺的制备方法	310
12.2.3	胺的物理性质	312
12.2.4	胺的波谱性质	312
12.2.5	胺的化学性质	315
12.3	重氮和偶氮化合物	319
12.3.1	重氮盐的制备——重氮化 反应	320
12.3.2	重氮盐的反应及其在合成上的 应用	321
12.4	偶氮化合物和偶氮染料	324
12.5	重氮甲烷和卡宾	325
12.6	叠氮化合物和胍	327
12.6.1	叠氮化合物	327
12.6.2	胍	327
12.7	腈、异腈和它们的衍生物	327
12.7.1	腈	327
12.7.2	异腈	328
12.7.3	异氰酸酯	328
阅读材料: 弗里茨·哈伯		329
习题		330

第 13 章 糖 336

13.1	单糖的结构	336
13.1.1	单糖的构型和标记法	337
13.1.2	单糖的氧环式结构及构象	337
13.2	单糖的性质	340
13.2.1	单糖的物理性质	340
13.2.2	单糖的化学性质	341
13.2.3	重要的单糖	345
13.2.4	重要的单糖衍生物	347
13.3	二糖	349
13.3.1	常见寡糖的结构	349
13.3.2	寡糖的性质	349
13.3.3	常见的寡糖	350
13.4	多糖	352
13.4.1	同聚多糖	352
13.4.2	杂聚多糖	356
13.4.3	结合糖	357
阅读材料: 赫尔曼·埃米尔·费歇尔		357
习题		358

第 14 章 氨基酸、多肽与蛋白质 361

14.1	氨基酸命名、构型和种类	361
14.2	氨基酸的性质	364
14.2.1	氨基酸的物理性质	364
14.2.2	氨基酸的化学性质	365
14.3	氨基酸的制备和应用	367
14.3.1	化学合成	367
14.3.2	氨基酸的生物合成	369
14.3.3	氨基酸的其他制备方法	370
14.4	多肽	370
14.4.1	肽的物理性质	371
14.4.2	多肽的合成	371
14.5	蛋白质	372
14.5.1	蛋白质的元素组成及分类	373
14.5.2	蛋白质结构	373
14.5.3	蛋白质的理化性质	375
14.5.4	蛋白质的生理功能	377
阅读材料: 杜维尼奥		377
习题		378

第 15 章 核酸 381

15.1	核酸的组成	381
------	-------------	-----

15.1.1	戊糖	382
15.1.2	碱基	382
15.1.3	核苷及核苷酸	383
15.2	核酸的结构	384
15.2.1	核酸的一级结构	384
15.2.2	DNA 的分子结构	384
15.2.3	RNA 的种类和分子结构	386
15.3	核酸的理化性质	388
15.3.1	核酸的一般理化性质	388
15.3.2	核酸的水解	389
15.3.3	核酸的变性、复性和分子 杂交	389
15.3.4	核酸的颜色反应以及在分析测定 中的运用	390
15.4	核酸的生理功能	391
15.4.1	核酸是遗传的物质基础	391
15.4.2	蛋白质的合成离不开核酸	391
15.4.3	核酸是人的重要组成部分	391
15.5	人类基因组计划	391
阅读材料：弗朗西斯·哈里·康普顿· 克里克和詹姆斯·杜威· 沃森		392
习题		393

第 16 章	有机合成	395
16.1	有机合成设计总体思路	395
16.1.1	反合成分析	396
16.1.2	目标分子的切断策略与技巧	399
16.2	有机合成方法选择与应用	400
16.2.1	有机反应选择性的应用	400
16.2.2	导向基的应用	402
16.2.3	重排反应的应用	402
16.2.4	合成路线考察与选择	403
16.2.5	不对称合成	404
16.2.6	计算机辅助有机合成设计	405
16.2.7	组合化学	405
16.2.8	绿色合成化学	406
16.3	新型有机合成技术简介	407
16.3.1	有机光化学合成	407
16.3.2	有机电化学合成	408
16.3.3	有机辐射化学合成	409
16.3.4	有机固相合成	409
16.3.5	相转移催化合成	410
阅读材料：罗伯特·伯恩斯·伍德沃德		411
习题		412
参考文献		414

第1章

绪 论

有机化学是化学的一个分支，是研究有机化合物的制备、结构、性质及应用的科学，一般可以将有机化学的研究内容分为有机化合物的结构与性能、有机合成化学和有机反应机理三大部分。

1.1 有机化学的发展和有机化合物

有机化合物的主要特征是它们都含有碳原子，即都是碳化合物，因此有机化学就是研究碳化合物的化学。作为一门单独学科，有机化学奠基于 18 世纪中叶。在此之前，人们简单地根据化合物的来源把它们分为矿物、植物和动物三类（1675，Lamery, Cours de Chymie）。到了 18 世纪中叶，有了元素定量分析的方法，证明动物和植物化合物中都含有碳和氢，有的还含有氮和磷。这时，人们认为有机化合物只能在有生命的生物体中得到。生物是具有生命力的，因此生命力的存在是制造或合成有机物质的必要条件，这就是有机化学之父瑞典科学家贝采里乌斯提出的“生命力学说（vitalism）”。该学说使化学家们认识到从有生命的动植物中得到的化合物同来源于无生命的矿物中的化合物在性质上有显著的不同，但却遏制了有机合成化学的发展。

直至 1828 年，德国化学家魏勒（Wöhler F）由公认的无机物氰酸铵（ NH_4OCN ）合成了之前认为只能从动物排泄物尿液中取得的有机化合物尿素（ NH_2CONH_2 ）。1845 年，德国化学家卡尔贝（Kobbe H）由二硫化碳合成了醋酸，醋酸是典型的有机化合物，二硫化碳是由碳和硫化铁得到的。因此，卡尔贝的发现更加有力地证明了有机化合物可以由无机化合物制备。以后，越来越多的化学家在实验室中用简单的无机物为原料，成功地合成了许多其他的有机化合物。在大量的科学事实面前，化学家们摒弃了不科学的生命力学说，加强了有机化合物的人工合成实践，促进了有机合成化学的发展。

19 世纪下半叶，有机合成研究工作取得了迅猛的发展；在此基础上，以煤焦油为原料生产合成染料、药物和炸药的有机化学工业开始兴起；20 世纪 40 年代开始的基本有机合成的研究又迅速地发展了以石油为主要原料的有机化学工业，这些有机化学工业，特别是以生产合成纤维、合成橡胶、合成树脂和塑料为主的有机合成材料工业，促进了现代工业和科学技术的迅速发展。

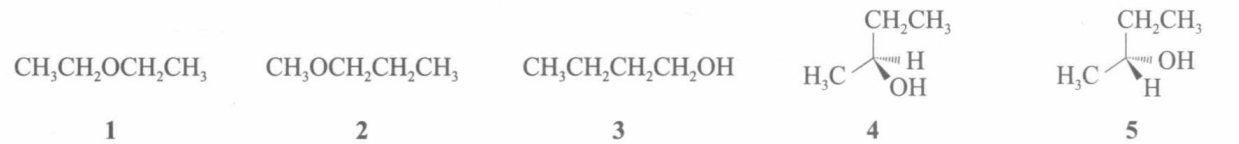
1874 年，德国化学家夏勒马在化学结构学说的基础上提出：由于有机化合物都含有碳和氢这两种元素，故有机化合物（organic compound）是指碳氢化合物和它们的衍生物。衍生物（derivative）是指化合物中的某个原子（基团）被其他的原子（基团）取代后衍生出

来的那些化合物。这一定义一直沿用至今。但是，含碳原子的化合物并不全被认为是有机化合物，如二氧化碳、碳酸盐、氢氰酸等，一般仍归为无机化合物一类。

1.1.1 有机化合物的特点

① 数目庞大 组成有机化合物的元素并不多，绝大多数有机化合物只由碳、氢、氧、氮、磷等少数元素组成，而且一个有机化合物分子中只含有其中少数元素。但是，有机化合物的数量却非常庞大，目前不到三秒就有一个新化合物诞生并得到注册，美国化学学会于2012年9月登录的化学物质数目已达6000万个。而由100多种元素组成的无机化合物只有几十万个，两者差距悬殊。

有机化合物的数量如此之多，首先是因为碳原子相互结合的能力很强。碳原子可以互相结合成不同碳原子数目构成的碳链或碳环，还能相互交联，更有支链和交叉链存在；碳原子还可以与其他原子，如氢、氧、氮、硫、卤素、磷以及金属成键。一个有机化合物的分子中，碳原子的数目少则一二个，多则几千几万甚至几十万个（有机高分子化合物）。此外，即使相同碳原子数目的分子，由于碳原子间连接方式的多样，又可以组成结构不同的许多化合物。分子式相同而结构相异因而性质各异的不同化合物，称为同分异构体（isomer），这种现象称为同分异构现象（isomerism）。该现象在有机化合物中十分普遍。例如：分子式为 C_4H_9OH 的化合物有乙醚（1）、甲丙醚（2）、正丁醇（3）、（S）-2-丁醇（4）和（R）-2-丁醇（5）。尽管组成它们的原子种类和数目都相同，但却是性质不同的五种化合物。



化合物1、2、3和4或5是因为分子中各原子间相互结合的顺序不同而引起的异构，称为构造异构现象（constitution isomerism）；化合物4和5是由于构型（configuration）不同而产生的异构，称为构型异构现象。

在有机化学中，化合物的结构（structure）是指分子中原子间的排列次序、原子间的立体位置、化学键的结合状态以及分子中电子的分布状态等各项内容的总称。这些都将在以后陆续讨论。

② 结构复杂 多数有机化合物的结构十分复杂。20世纪80年代从海洋生物中得到的一个沙海葵毒素（palytoxin）的分子式是 $C_{129}H_{221}O_{53}N_3$ ，即便知道了这400多个原子之间以怎样的次序结合，但仅仅由于原子在空间取向的不同就有可能形成 2×10^{64} 种立体异构体。其中只有一种才是该化合物（见图1-1）。

③ 易燃烧 有机化合物含有碳、氢等可燃元素，故绝大部分的有机化合物都可以燃烧。有些有机化合物本身是气体，有些挥发性很大，闪点低，这就要求在处理有机化合物时要注意消防安全。

④ 熔点低 无机化合物的晶体组成单位多是正、负离子，存在很强的静电引力，只有在极高的温度下，才能克服这种强有力的静电引力，因此，无机物的熔点一般很高。有机化合物晶体组成单位是分子，分子间的引力比静电引力弱得多，所以有机物的熔点一般都不高。许多有机化合物的熔点在 $200 \sim 300^\circ C$ 。熔点数值是有机化合物非常重要的物理常数，绝大多数纯净的有机物有固定的熔点和很短的熔程。

⑤ 不溶于水 水是一种极性很强、介电常数很大的液体，有机化合物的极性一般都较

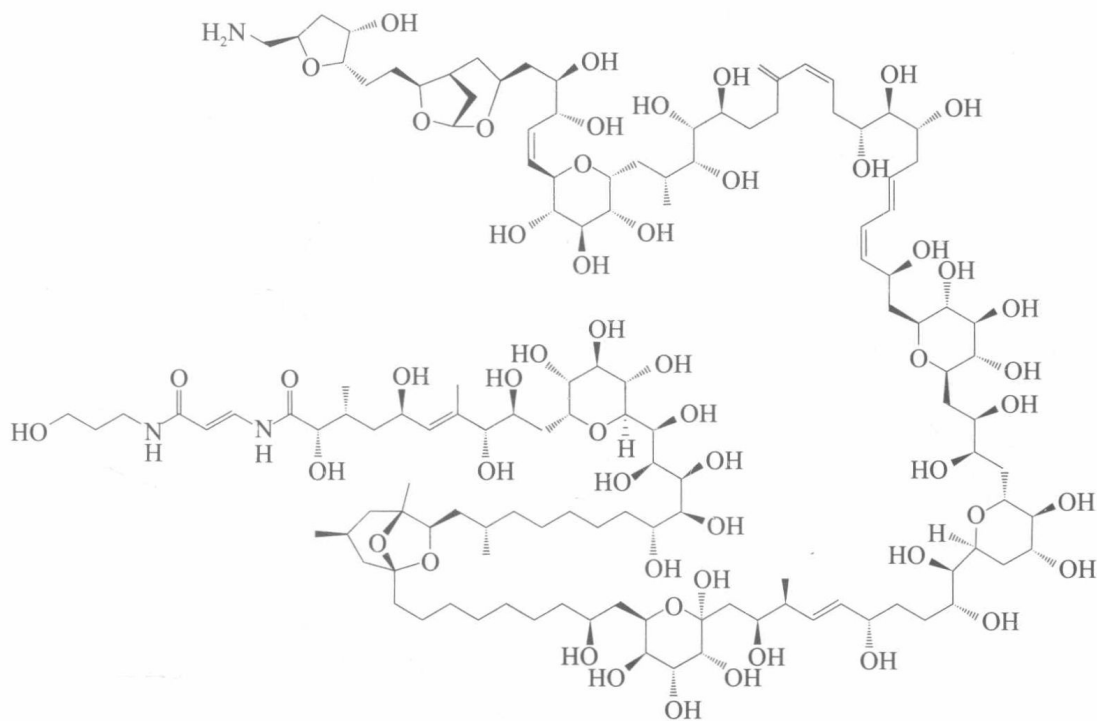


图 1-1 沙海葵毒素 (palytoxin, PTX)

弱甚至没有, 因此有机化合物和水之间只有很弱的作用, 在水中不溶解或者溶解度很小。

⑥ 反应慢、副反应多 有机化合物的化学反应多数不是离子反应, 而是分子间的反应。除了某些反应 (多为放热的自由基型反应) 反应速率极快外, 大多数有机反应需要一定时间才能完成。有机反应过程中涉及键的断裂和生成, 但完全专一性的断键较难控制, 使得反应后得到的产物常常是混合物。

1.1.2 有机化合物的分类和官能团

根据有机化合物的碳架结构和分子的官能团组成, 可以对数目庞大的有机化合物进行分类。根据碳架结构, 有机化合物分为三大类。

(1) 开链化合物

这类化合物的碳链两端不相连, 碳碳之间可以是单键、双键、三键等。因为在油脂里有许多这种开链结构的化合物, 所以它们亦称为脂肪族化合物。如:



(2) 碳环化合物

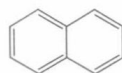
这类化合物中的碳链两端相连接, 形成环状, 碳环化合物又可分为芳香族化合物和脂环族化合物。脂环化合物的性质和开链化合物相似, 而芳香族化合物有其特殊的物理和化学性质。



环己烯



环己烷



萘

(3) 杂环化合物

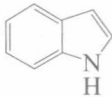
这类化合物含有由碳原子和其他原子如氧、硫、氮等组成的环状结构，环上的非碳原子又称杂原子，故这类化合物称为杂环化合物。杂环化合物和芳香族化合物的性质类似，故亦称杂芳环化合物。



呋喃



吡啶



吲哚

碳架的分类过于笼统，不能把结构和性质不同的化合物加以有效的区分。更为常见的分类方法是官能团分类法，决定了有机化合物化学性质的原子或者原子团称为官能团 (functional group)。官能团常是分子中对反应最敏感的部分，故有机化合物的主要反应多数发生在官能团上。官能团的种类很多，一般常见和较重要的官能团列于表 1-1 中。

表 1-1 有机分子中常见的重要官能团

官能团结构	名称	英文词(尾)	类别	官能团结构	名称	英文词(尾)	类别
	双键	-ene	烯烃		缩醛(酮)基	acetal	缩醛(酮)
	三键	-yne	炔烃		酸酐基	-ic anhydride	酸酐
-X	卤素		卤代物		酯基	-oate	酯
	苯环		芳烃		酰氨基	-amide	酰胺
-OH	羟基	-ol	醇、酚	-NO2	硝基		硝基化合物
	醚键	ether	醚	-NH2	氨基	-amine	胺
	羰基	-al, -one	醛、酮	-CN	氰基	-nitrile	腈
	羧基	-oic acid	羧酸		过氧基	-peroxide	过氧化物
	酰氯	-oyl chloride	酰卤	-SO3H	磺酸基	-sulfonic acid	磺酸化合物

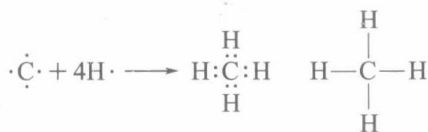
表 1-1 中，R 代表化合物的某个部分，但常见的是指烷烃去掉一个氢原子后余下的结构，称为烷基。我们不必追究 R 的具体结构，因为它们在反应前后结构没有变化或者它的具体结构的差异对某类化合物的性能影响很小而可以忽略不计。R 成为一个通用符号，具有类似的通性和广义，既方便书写，又易于我们去关注分子中更重要的结构点。

1.2 有机化合物结构理论

1.2.1 有机化合物中的价键理论

有机化合物的性质取决于有机化合物的结构,要说明碳化合物的结构,首先讨论碳化合物中普遍存在的共价键。

碳原子处在周期表中第ⅣA族的首位,它的原子核对外层四个价电子有一定的控制能力。当碳原子和其他元素形成化合物时,它不易获得或失去价电子,而总是和其他元素各提供一个电子而形成两个原子共有的电子对,即形成把两个原子结合在一起的化学键,叫做共价键(covalent bond)。例如,碳原子可以和四个氢原子形成四个共价键而生成甲烷。



由一对共用电子对的点来表示一个共价键的结构式,叫做路易斯结构式;如果这一对共用电子的点用一根短线来代表一个共价键,叫做凯库勒结构式。

按照量子化学中价键理论的观点,共价键是两个原子的未成对而又自旋相反的电子偶配对的结果。共价键的形成使体系的能量降低,形成稳定的结合。一个未成对电子经配对成键就不能再与其他未成对电子偶合,所以共价键具有饱和性,原子的未成对数一般就是它的化合价数或价键数。两个电子的配合成对也就是两个电子的原子轨道的重叠。因此也可以简单地理解为重叠部分越大,形成的共价键就越牢固。

按照分子轨道理论,当原子组成分子时,形成共价键的电子即运动于整个分子区域。分子中价电子的运动状态即分子轨道,可以用波函数 Ψ 来描述。分子轨道由原子轨道通过线性组合形成。形成的分子轨道数与参与组成的原子轨道数相等。例如,两个原子轨道可以线性组合成两个分子轨道,其中一个分子轨道是由符号相同(即波相相同)的两个原子轨道的波函数相加而形成;另一个分子轨道是由符号不同(即波相不同)的两个原子轨道的波函数相减而形成(图1-2)。

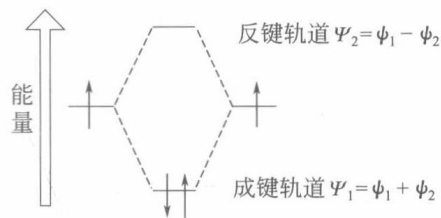


图1-2 两个氢原子轨道
组成两个氢分子轨道

$$\Psi_1 = \psi_1 + \psi_2 \quad \Psi_2 = \psi_1 - \psi_2$$

前式表示在分子轨道 Ψ_1 中两个原子核之间的波函数增大,电子云密度也增大,这种分子轨道的能量较原来两个原子轨道的能量低,所以叫做成键轨道;后式表示在分子轨道 Ψ_2 中两个原子核之间的波函数减少,电子云密度也减少,这种分子轨道的能量较原来两个原子轨道的能量反而增加,所以叫做反键轨道。

每个分子轨道只能容纳两个自旋相反的电子,电子总是首先进入能量低的分子轨道,当此轨道已占满后,电子再进入能量较高的轨道。当两个氢原子形成氢分子时,两个电子均进入能量低的成键轨道,体系能量降低,即形成了共价键。在两个氢原子组成氢分子的反应中,有 $435\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 能量释出,此能量就是H—H键的键能。

某些电子的原子轨道,例如p原子轨道,具有方向性。因为原子轨道只有在一定方向即

在电子云密度最大的方向才能得到最大的重叠成键，所以共价键也具有方向性。例如，1s 原子轨道和 2p_x 原子轨道的结合，只有在 x 轴的方向处，即 2p_x 原子轨道中电子云密度最大的方向处，与 s 原子轨道重叠最大，这样才可形成成键的分子轨道，也就是可以结合成稳定的共价键（见图 1-3）。

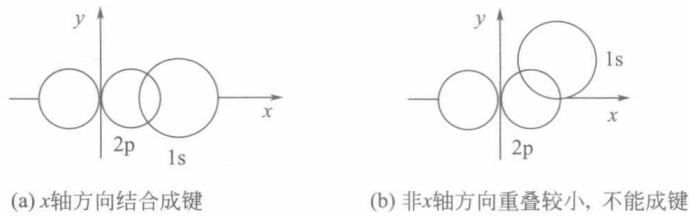


图 1-3 共价键的方向性

可以用简单的碳氢化合物甲烷（CH₄）为例来说明碳原子形成碳氢共价键的结构。碳原子在基态的电子构型为 1s²2s²2p_x¹2p_y¹，其最外层有四个电子，两个电子在 2s 轨道上，且已成对，另外两个则分别处于不同的 p 轨道中（2p_x 和 2p_y）。碳原子最外层有两个未成对电子，应该与氢原子结合成 CH₂，为什么却结合成了 CH₄ 呢？因为碳原子在与氢原子成键前，它的已成对的 2s 电子中，有一个被激发至能量较高的 2p_z 空轨道中（只需要 402 kJ/mol 的能量）。这个激发态的电子构型为 1s²2s¹2p_x¹2p_y¹2p_z¹。这里，美国科学家诺贝尔奖获得者鲍林（Pauling L）在 20 世纪 30 年代提出了轨道杂化理论来加以解释。原子轨道在成键时可以进行杂化而组成能量相近的“杂化轨道”（hybrid orbital）。这种杂化轨道成键能力更强，即使部分能量需要补偿激发的需要，仍然可以使体系释出能量而趋于稳定。因此这里的一个 2s 轨道与三个 p 轨道通过杂化而形成了四个杂化轨道（见图 1-4）。

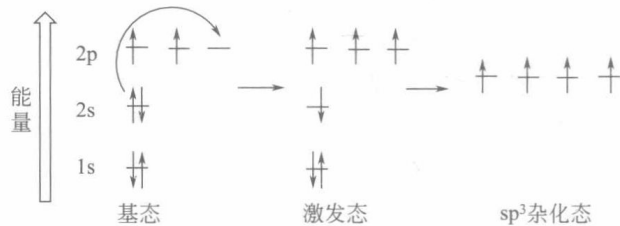
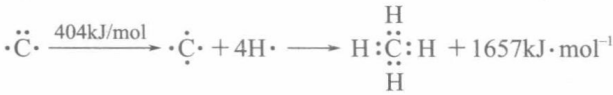


图 1-4 碳原子 2s 电子的激发和 sp³ 杂化

这里形成的新的杂化轨道叫做 sp³ 杂化轨道，它们可以分别和氢原子的 s 轨道形成共价键，即四个 sp³-s 型的 C—H 键。在形成一个 C—H 键时，放出 414 kJ·mol⁻¹ 的能量。在激发、杂化和成键的全部过程中，除去补偿激发所需的能量 402 kJ·mol⁻¹ 外，形成 CH₄ 时仍可放出约 1255 kJ·mol⁻¹ 的能量。这个体系比只形成两个共价键的 CH₂ 稳定得多。



这四个 sp³ 杂化轨道的能量是相等的，每一轨道相当于 1/4 s 成分和 3/4 p 成分。从 sp³ 杂化轨道的图形可以看出大部分电子偏向一个方向，形成一头大一头小的纺锤形。碳原子的四个 sp³ 杂化轨道在空间的排布方式是：以碳原子核为中心，四个杂化轨道则对称地分布在其周围，则它们的对称轴分别指向正四面体的四个顶点。因此，这四个杂化轨道都有一定的方向性。杂化轨道间保持 109.5° 的角度，所以 sp³ 杂化碳原子具有正四面体构型。图 1-5 示出单个 sp³ 杂化轨道的形状和甲烷四个 sp³ 杂化轨道在空间的排布。