



普通高等教育“十三五”规划教材

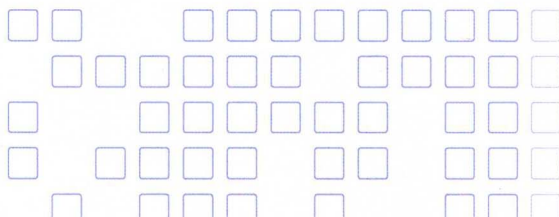


邢存章 田燕 赵超 主编

有机化学 (第二版)



科学出版社



普通高等教育“十三五”规划教材

有机化学

(第二版)

邢存章 田 燕 赵 超 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是根据教育部化学与化工学科教学指导委员会拟定的关于近化学化工类专业化学基础课教学基本内容,并在第一版教学实践的基础上编写而成的。

全书共 16 章,在第一版的基础上增加了脂类化合物,天然有机化合物由原来的三章增为四章,突出了有机化学的实际应用,更加适应工科类专业的需求。本书仍保留了第一版集中介绍命名、结构,强化官能团的构效规律,重点阐明重要反应的基本原理,波谱设专章等特色。

本书可作为高等学校近化学化工类专业学生学习有机化学的教材,也可供其他学科有关专业教学选用和科研工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/邢存章,田燕,赵超主编. —2 版. —北京:科学出版社,2018. 1
普通高等教育“十三五”规划教材
ISBN 978-7-03-056195-4

I. 有… II. ①邢… ②田… ③赵… III. 有机化学-高等学校-教材
IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 001206 号

责任编辑:陈雅娴 赵晓霞 / 责任校对:何艳萍
责任印制:师艳茹 / 封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京市文林印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 5 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2018 年 1 月第 二 版 印张:36 3/4

2018 年 11 月第十一次印刷 字数:918 000

定价:78.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《有机化学》编写委员会

主 编 邢存章 田 燕 赵 超

副主编 黑晓明 邢殿香 张术栋 汤桂梅

崔月芝 王蔚平 薛 军 于跃芹

王世杰 张纪明 陶芙蓉

编 委(按姓名汉语拼音排序)

崔月芝 丁云桥 黑晓明 李 艳

汤桂梅 陶芙蓉 田 燕 王世杰

王蔚平 邢存章 邢殿香 许 静

薛 军 于跃芹 张纪明 张术栋

赵 超

第二版前言

本书是根据教育部化学与化工学科教学指导委员会拟定的关于近化学化工类专业化学基础课教学基本内容,并在第一版教学实践的基础上编写而成的。

本书第一版出版近十年,期间编者——齐鲁工业大学有机化学教学团队潜心教学方法和手段的改革,并汲取了众多读者和院校教材使用的反馈建议和意见,编写了本书。

本书重在教学内容的改革:保留第一版集中介绍命名、结构,强化官能团的构效规律,重点阐明重要反应的基本原理,用绿色化学审视各类有机化学反应及其在合成中的应用,波谱设专章等特色;增添了天然脂类化合物,融进了编者学术新见解。此外,习题部分重新调整,分成基础练习和能力提高题两部分,旨在让学生更好地巩固基础知识。

本书的显著特色在于将有机化学课程的数字化资源整合到教材中,通过“互联网+”与课堂教学的深度融合,构建信息化学习环境,实现课堂教学的开放,使教学模式由传统的“封闭”模式走向“开放”;让学生随时随地通过移动终端进行学习,学生的学习从课堂延伸到课外。新形态数字化教材的出版,将改变传统“教”与“学”的形态,给教师和学生带来全新的体验。

本书由邢存章、田燕、赵超主编,参加编写的还有崔月芝、邢殿香、王蔚平(山东师范大学)、薛军、黑晓明、张术栋、于跃芹、汤桂梅、陶芙蓉、张纪明、丁云桥、李艳、王世杰、许静。全书由邢存章教授统稿和定稿。参与数字化资源建设工作的除三位主编之外,还有薛军、王蔚平、崔月芝、邢殿香、黑晓明、张术栋、汤桂梅、陶芙蓉、张纪明、丁云桥、李艳、王世杰和许静。

值本书出版之际,编者谨向齐鲁工业大学、科学出版社和各位同行专家致以诚挚的谢意。由于编者水平所限,书中疏漏和不妥之处在所难免,敬请同行专家和读者批评指正。

编者

2017年8月于济南

第一版前言

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拟定的近化类专业化学基础课教学基本内容,并在教学实践的基础上编写而成的。

本书科学合理地安排了教学内容,主要表现在:

(1) 突出化学教育的整体性,进一步明确了有机化学与其他化学课程的联系与区别,删去了与无机及分析化学交叉的酸碱概念,强调了有机化学中的亲电亲核概念,以及亲电亲核试剂与酸碱的联系与区别,有利于学生更好地理解有机化学反应的内涵和实质、合理有效地分析和设计有机合成路线。

(2) 重组内容模块,突出知识的整体性,较好地处理了分散与整合的关系,审慎地安排了有机化学的结构、反应和合成三大内容。突破了传统的编写体系,适度地优先编写理论教学,处理好共性与个性的关系,集中并优先介绍有机化合物的命名原则和结构理论;波谱设专章,置于羧酸及其衍生物之后、含氮化合物之前,集中介绍紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱的基本知识,并在后续各章加以应用。有机化学反应机理仍分散在有关章节中,结合各类有机化合物的典型反应加以介绍,有利于学生深入理解并正确运用反应机理,避免重复。从不饱和脂肪烃起,分别初步介绍各类有机化合物合成方法,有利于培养学生的创新思维、创新精神和创新能力。

(3) 不仅体现化学学科的最新进展,而且反映化学的中心学科地位。书中多处增加了近年来有机化学的新成就,如相转移催化、超临界流体化学、绿色化学以及固相合成、组合化学等新技术。同时,天然有机化合物各章适当介绍了学科前沿和学科交叉知识,加强了物质的结构、性能及应用的有关内容。

(4) 注重课程的基础性和应用性,删去了专业性过强、非化学化工类专业适用性差的内容,如表面活性剂、碳烯、叠氮和氮烯、元素有机化合物等;注重体现可持续性发展战略,用绿色化学重新审视各类有机化学反应及其在合成中的应用。

本书由邢存章、赵超主编,参加编写的还有崔月芝、田燕、邢殿香、薛军、黑晓明、张术栋、汤桂梅。全书由邢存章统稿和定稿。

本书由中国海洋大学孙玉善教授、孙明昆教授主审,如果没有两位教授的悉心指导,难以将本书奉献给读者。本书初稿经中国石油大学夏道宏教授,山东大学沈静兰教授、孙昌俊教授、张鹤鸣教授,济南大学奚正楷教授,山东师范大学陈德展教授、李文华教授,山东教育学院祁学勇教授审阅,他们提出了许多宝贵意见和建议。在此,编者向他们表示衷心的感谢。

本书是山东省教育厅关于“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”立项研究的成果之一,并于 2005 年获山东省省级教学成果二等奖。本书源于教学实践,广大教师的创新理念和学生的创新意识深深地感动了编者。另外本书的编写还得益于 2001~2005 年教育部化学与化工学科基础化学课程教学指导委员会活动期间的广泛交流。值本书出版之际,编者向山东省教育厅领导和同行专家致以诚挚的谢意。

由于编者水平所限,书中定有错误和不妥之处,敬请同行专家和读者批评指正。

编 者

2008 年 1 月于济南

目 录

第二版前言

第一版前言

第 1 章 绪论	1
1.1 有机化学的发展和展望	1
1.2 有机化合物的特点	3
1.2.1 有机化合物的结构特点	3
1.2.2 有机化合物的性质特点	3
1.3 有机化合物的研究程序	4
1.3.1 分离提纯和物理常数测定	4
1.3.2 元素分析和实验式确定	4
1.3.3 相对分子质量的测定和分子式	5
1.3.4 结构的确定	5
1.3.5 化学性质及反应机理的研究	6
1.4 有机化学中的酸碱概念	6
1.5 有机反应和亲电亲核概念	7
1.6 有机化合物的分类	9
1.6.1 根据碳的骨架分类	9
1.6.2 根据官能团分类	10
1.7 有机化学的学习方法	11
习题	12
第 2 章 有机化合物的命名	14
2.1 有机化合物的命名方法	14
2.1.1 命名法概述	14
2.1.2 系统命名的基本方法	15
2.2 开链烃的命名	17
2.2.1 烷烃	17
2.2.2 烯烃和炔烃	18
2.3 脂环烃的命名	19
2.3.1 环烷烃	19
2.3.2 环烯烃	20
2.3.3 桥环和螺环化合物	20
2.4 芳烃的命名	21
2.4.1 单环芳烃	21
2.4.2 多环芳烃	22
2.5 卤代烃的命名	23

2.6 含氧衍生物命名	23
2.6.1 醇	24
2.6.2 酚	25
2.6.3 醚	25
2.6.4 醛、酮、醌	26
2.6.5 羧酸	28
2.6.6 羧酸衍生物	28
2.7 含氮化合物的命名	29
2.7.1 硝基化合物	29
2.7.2 胺	30
2.7.3 胺盐、季铵盐和季铵碱	30
2.7.4 重氮和偶氮化合物	31
2.7.5 腈	31
2.7.6 异氰酸酯	32
2.8 杂环化合物的命名	32
习题	34
第3章 有机结构理论	38
3.1 价键理论	38
3.1.1 共价键	38
3.1.2 构造式	38
3.1.3 价键理论	39
3.1.4 共价键的基本属性	40
3.2 杂化轨道理论与官能团的结构	43
3.2.1 sp^3 杂化和 σ 键	43
3.2.2 sp^2 杂化和 π 键	47
3.2.3 sp 杂化	49
3.3 电子效应	51
3.3.1 诱导效应	51
3.3.2 共轭效应与超共轭效应	52
3.4 有机反应中活泼中间体的结构与稳定性	55
3.4.1 碳正离子的结构与稳定性	56
3.4.2 碳负离子的结构与稳定性	57
3.4.3 自由基的结构与稳定性	58
3.5 共振论	59
3.6 分子轨道理论	61
3.7 立体结构化学	64
3.7.1 构象与构象异构	65
3.7.2 构型和构型异构	70
习题	88

第4章 饱和烃	92
4.1 烷烃的物理性质	92
4.2 烷烃的化学性质	95
4.2.1 氧化反应	95
4.2.2 异构化反应	95
4.2.3 裂化反应	95
4.2.4 取代反应	96
4.2.5 甲烷氯代反应历程	98
4.2.6 甲烷氯代反应过程的能量变化——反应热、活化能和过渡态	99
4.2.7 一般烷烃的卤化反应历程	101
4.3 烷烃的天然来源	102
4.4 环烷烃	103
习题	107
第5章 不饱和脂肪烃	108
5.1 烯烃	108
5.1.1 烯烃的物理性质	108
5.1.2 烯烃的化学性质	109
5.1.3 烯烃的来源和制法	125
5.1.4 重要的烯烃	126
5.2 二烯烃	127
5.2.1 共轭二烯烃的性质	127
5.2.2 1,3-丁二烯的来源和制备方法	133
5.2.3 天然橡胶和合成橡胶	133
5.2.4 周环反应	135
5.3 炔烃	141
5.3.1 炔烃的物理性质	141
5.3.2 炔烃的化学性质	142
5.3.3 重要的炔烃——乙炔	148
习题	149
第6章 芳烃	153
6.1 单环芳烃	153
6.1.1 单环芳烃的物理性质	153
6.1.2 单环芳烃的化学性质	155
6.1.3 单环芳烃的亲电取代反应的活性和定位规律	165
6.1.4 定位规律的应用	172
6.1.5 单环芳烃的来源与制法	173
6.1.6 重要的单环芳烃	174
6.2 多环芳烃	175
6.2.1 联苯及其衍生物	176
6.2.2 稠环芳烃	176

6.3 非苯芳烃	184
6.3.1 休克尔规则	184
6.3.2 非苯芳烃芳香性的判断	185
习题	187
第7章 卤代烃	191
7.1 卤烷的物理性质	191
7.2 卤烷的化学性质	192
7.2.1 取代反应	192
7.2.2 消除反应	194
7.2.3 与金属的反应	195
7.2.4 卤代烷的还原反应	197
7.3 饱和碳原子上的亲核取代反应历程	198
7.3.1 单分子亲核取代反应(S_N1)	198
7.3.2 双分子亲核取代反应(S_N2)	200
7.3.3 分子内亲核取代反应历程——邻基效应	201
7.3.4 影响亲核取代反应历程的因素	203
7.4 消除反应历程	208
7.4.1 单分子消除反应(E1)	208
7.4.2 双分子消除反应(E2)	209
7.4.3 影响消除反应的因素	210
7.4.4 消除反应择向的解释	212
7.5 卤代烯烃和卤代芳烃	213
7.5.1 分类	213
7.5.2 化学活性	214
7.5.3 结构对化学活性的影响及解释	214
7.5.4 卤苯的亲核取代反应	218
7.6 卤代烃的制备方法	223
7.6.1 烷烃卤代	223
7.6.2 不饱和烃与卤化氢或卤素加成	223
7.6.3 从醇制备	223
7.6.4 卤素的置换	224
7.7 多卤代烃	224
习题	227
第8章 醇、醚、酚	232
8.1 醇	232
8.1.1 醇的物理性质	232
8.1.2 醇的化学性质	234
8.1.3 醇的制法	243
8.1.4 重要的醇	245
8.1.5 硫醇	248

8.2 醚	250
8.2.1 醚的物理性质	250
8.2.2 醚的化学性质	251
8.2.3 醚的制备	254
8.2.4 环醚	255
8.2.5 冠醚	258
8.3 酚	259
8.3.1 酚的物理性质	259
8.3.2 酚的化学性质	261
8.3.3 酚的制法	271
8.3.4 重要的酚	272
习题	273
第9章 醛、酮、醌	278
9.1 醛、酮	278
9.1.1 醛、酮的物理性质	278
9.1.2 醛、酮的化学性质	279
9.1.3 醛、酮的制备	302
9.1.4 重要的醛、酮	304
9.2 醌	308
9.2.1 苯醌	308
9.2.2 萘醌	310
9.2.3 蒽醌	311
习题	312
第10章 羧酸及其衍生物	316
10.1 羧酸	316
10.1.1 羧酸的物理性质	316
10.1.2 羧酸的化学性质	318
10.1.3 羧酸的制法	327
10.1.4 二元羧酸	329
10.1.5 羟基酸	331
10.1.6 重要的羧酸	334
10.2 羧酸衍生物	339
10.2.1 羧酸衍生物的物理性质	339
10.2.2 羧酸衍生物的化学性质	341
10.2.3 过氧酸和过氧酰基化合物	348
10.2.4 β -二羰基化合物	348
10.2.5 重要的羧酸衍生物	357
10.2.6 碳酸衍生物	361
习题	363

第 11 章 有机波谱	368
11.1 电磁波和分子吸收光谱的一般原理	368
11.2 紫外光谱	370
11.2.1 紫外光谱的产生及记录	370
11.2.2 基本原理	371
11.2.3 紫外光谱的解析	373
11.3 红外光谱	374
11.3.1 基本原理	374
11.3.2 红外光谱和分子结构	377
11.3.3 各类有机化合物的特征吸收	380
11.3.4 红外光谱解析	390
11.4 核磁共振谱	391
11.4.1 基本原理	392
11.4.2 核磁共振仪简介	393
11.4.3 化学位移	393
11.4.4 核磁共振氢谱的解析	403
11.5 质谱	404
11.5.1 基本原理	404
11.5.2 质谱仪简介	405
11.5.3 分子离子峰和同位素离子峰	406
11.5.4 裂解反应	406
11.5.5 质谱提供的结构信息	411
11.6 波谱综合解析	414
习题	420
第 12 章 含氮化合物	422
12.1 硝基化合物	422
12.1.1 硝基化合物的结构	422
12.1.2 硝基化合物的物理性质	423
12.1.3 硝基化合物的化学性质	425
12.2 胺	430
12.2.1 胺的分类、结构	430
12.2.2 胺的物理性质	432
12.2.3 胺的化学性质	436
12.2.4 胺的制法	445
12.2.5 季铵盐与季铵碱	448
12.3 重氮和偶氮化合物	450
12.3.1 重氮盐的制备及其结构	451
12.3.2 重氮盐的性质及其应用	452
12.3.3 偶氮化合物和偶氮染料	457
12.3.4 重氮甲烷	459

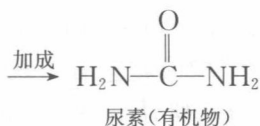
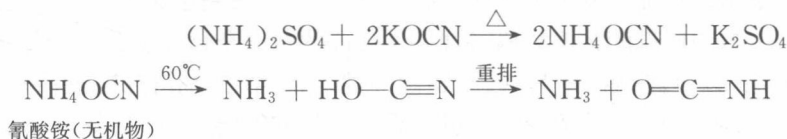
12.4 腈、异腈和异氰酸酯	461
12.4.1 腈	461
12.4.2 异腈	465
12.4.3 异氰酸酯	466
习题	468
第13章 杂环化合物	472
13.1 五元杂环化合物	472
13.1.1 结构与芳香性	472
13.1.2 呋喃、噻吩和吡咯	474
13.1.3 糠醛	478
13.1.4 咪唑、吡唑和噻唑	479
13.1.5 吡咯色素	481
13.2 六元杂环化合物	481
13.2.1 结构与芳香性	481
13.2.2 吡啶的性质	482
13.2.3 嘧啶和吡嗪及其衍生物	487
13.2.4 均三嗪及其衍生物	487
13.3 稠杂环化合物	489
13.3.1 苯环与杂环稠合	489
13.3.2 杂环与杂环稠合	493
习题	494
第14章 脂类化合物	497
14.1 油脂及其脂肪酸	497
14.1.1 油脂的组成与结构	497
14.1.2 油脂的性质	499
14.1.3 油脂的应用	502
14.1.4 油脂酸	502
14.2 蜡及高碳脂肪醇	506
14.2.1 蜡的组成及重要的蜡	506
14.2.2 蜡的性质、制备与应用	506
14.3 磷脂	507
14.3.1 磷脂类物质的组成和分类	508
14.3.2 磷脂的性质	510
14.4 甾族化合物	513
14.4.1 甾族化合物及其结构	513
14.4.2 甾族化合物分类	513
14.4.3 甾醇	514
14.5 萜类化合物	515
14.5.1 萜类化合物的组成及结构	515
14.5.2 萜类化合物的分类及其代表物	515

习题	517
第 15 章 糖类	519
15.1 单糖	519
15.1.1 单糖的结构	520
15.1.2 单糖的化学性质	525
15.1.3 重要的单糖	533
15.2 低聚糖	535
15.2.1 二糖的结构和性质	535
15.2.2 重要的低聚糖	537
15.3 多糖	539
15.3.1 淀粉	539
15.3.2 纤维素	543
习题	544
第 16 章 氨基酸、肽、蛋白质和核酸	547
16.1 氨基酸	547
16.1.1 氨基酸分类、命名和结构	547
16.1.2 氨基酸的性质	550
16.1.3 氨基酸的制备	556
16.1.4 重要的氨基酸	557
16.2 肽	559
16.2.1 肽的结构与命名	559
16.2.2 多肽	560
16.3 蛋白质	562
16.4 核酸	565
16.4.1 核酸的一级结构	566
16.4.2 核酸的二级结构	569
习题	571
参考书目	573

第 1 章 绪 论

1.1 有机化学的发展和展望

有机化学是研究有机化合物的来源、制备、组成、结构、性质及其变化规律的科学。那么,什么是有机化合物呢?最初,有机物质是指由动植物体内取得的物质,如糖、染料、醋等,早在有历史记载以前,人类就知道利用它们了,取得的这些有机物质都是不纯的,即不是一个化学单位体。直到 18 世纪末期,人类才开始从动植物中取得一系列较纯的有机物质。例如,1770 年,瑞典化学家舍勒(Scheele)从酿酒副产物酒石中分离出酒石酸;1773 年,儒勒(Rouelle)首次从尿中取得纯的尿素;1806 年,史特纳(Serturmer)从鸦片中分离出吗啡。从动植物体内得到的这些较纯的有机物质具有许多共同的性质,明显地不同于当时来自矿物的无机化合物。拉瓦锡(Lavoisier)首先将从动植物体内得到的化合物定义为“有机化合物”。1806 年,当时享有盛名的瑞典化学家柏则里(Berzelius)首次引用了“有机化学”这个名词,以区别于其他矿物质的化学——无机化学。柏则里认为,有机物只有在生物的细胞中受一种特殊力量的作用才能产生出来,这种神秘莫测的力量就叫做“生命力”。显然,这种力量超出人力之外,因此认为在实验室内人工合成有机物质是不可能的。这种思想曾一度牢固地统治着有机化学界,使人们放弃了人工合成有机物质的想法。1828 年,德国 28 岁的青年化学家沃勒(Woehler)加热无机物氰酸铵水溶液,得到有机化合物尿素,这是人类第一次在实验室里合成出天然产物。



尿素的人工制备,对“生命力”学说造成了强大的冲击,证明有机物和无机物之间根本不存在是否由生命力支配而产生的本质区别,有机物和无机物一样,也可以通过实验手段合成出来。这时,原有的有机化合物的定义开始发生动摇。随后,19 世纪中叶,更多有机化合物陆续被合成出来,如 1845 年柯尔柏(Kobbe)合成了乙酸、1854 年柏赛罗(Berthelot)合成出油脂等,“生命力”学说彻底被否定了。从此以后,人们深信不但可以从简单物质合成与天然有机物完全相同的物质,还可以合成有机体不能合成的比天然有机物更好的物质。这样有机化学就进入了合成的时代,有机化学作为一门科学真正形成了。

在有机化学形成的过程中,分析化学家做出了重要贡献。18 世纪末到 19 世纪初,法国化学家拉瓦锡,德国化学家李比希(Liebig)和英国化学家、物理学家法拉第(Faraday)发展了定量测定有机化合物组成的方法,发现其中都含有碳,大多数都含有氢,随后又将实验式与分子式区别开来。1848 年,德国化学家葛梅林(Gmelin)提出,有机化合物就是含碳的化合物,有机化学就是研究含碳化合物的化学。1874 年,德国化学家肖莱马(Schöerlemer)又将有机化学定

义为研究碳氢化合物及其衍生物的化学,这个提法充分体现了所有有机化合物在结构上的相互联系,因此一直沿用至今。1857年,德国化学家凯库勒(Kekulé)提出碳原子是四价的,而且碳原子间可以自相成键,这就是有机分子结构的两个基本原则。凯库勒认为,每一种原子都有一定的化合力,这种力就是价。可以说有机化学的结构学说就是在此基础上发展起来的。1861年,俄国化学家布特列罗夫(Butlerov)第一次提出了化学结构的概念和分子中原子(团)之间存在着相互影响的观点,提出结构和性能密切相关,每个化合物可以用一个合理的结构式表示。从分子的化学性质可以确定其分子结构,从化学结构则可以预测或了解它的化学性质。1874年,荷兰化学家范特霍夫(van't Hoff)和法国化学工艺师勒贝尔(Le Bel)几乎同时分别独立提出饱和碳原子为四价的四面体学说,从而开创了有机化合物的立体化学研究。

自1869年俄国化学家门捷列夫(Mendeleev)发现元素周期律后,物理学在揭示原子内部的构造方面取得了很大成就。1897年汤姆孙(Thomson)发现电子,1913年玻尔(Bohr)提出原子结构理论,建立了原子价的电子学说,在化学键理论研究的发展路程上树立了里程碑,标志着经典的结构理论已经可以过渡到结构的电子理论。

1917年,德国化学家柯塞尔(Kossel)和美国化学家路易斯(Lewis)提出用电子对的方法来说明化学键的生成。化学键由电子组成,可分为离子键和共价键。反应时,原子将失去或得到电子使结构接近惰性气体的结构。化学变化仅涉及原子核外电子(价电子)的反应。表示原子价的短线即表示一对成键电子,这些观点成为现代价键理论的基础。

1931年,美国化学家鲍林(Pauling)在价键理论上提出杂化轨道理论,认为:基态电子可以发生能级跃迁,电子配对成键的过程中,原子轨道可以混同杂化形成杂化轨道且杂化轨道参与成键,从而成功地解释了碳四面体价键结构。杂化轨道参与成键是有机分子结构中普遍存在的现象,杂化轨道理论成为现代价键理论的重要组成部分。1931~1933年,鲍林提出共振论,认为:经典结构式在描述复杂离域体系有机分子时,无法表达 π 共轭电子的离域现象,其真实结构是可以由多种假设的共振结构式共振而形成的共振杂化体。共振论使用了化学家最熟悉的语言和方法,以经典结构式为基础,定性描述复杂离域体系有机分子的结构,简明、清楚、易掌握使用。从实质上看,共振论是价键理论的延伸和发展。

1926年,薛定谔(Schrödinger)创立了可以说明电子运动的量子学说,这一理论使我们了解和探索有机化合物结构问题具有了现代量子理论基础。1932年,德国物理学家休克尔(Hückel)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,提出了分子轨道的概念。如今,价键理论和分子轨道理论是处理结构问题的两个最主要的手段,它们互相补充且各有特色,能很好地解释化合物的化学键和结构、性能等问题。1933年,英国化学家英戈尔德(Ingold)用化学动力学方法研究了饱和碳原子上的取代反应机理。这些工作对有机化学的发展都起了重要作用。

随着近代科学技术的发展,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。一些新的实验技术,如光化学技术、催化技术、微波技术和超声波技术等,应用到有机化学反应中,大幅度地提高了有机化合物的转化速率和产物的选择性。

至今,有机化学已由实验性学科发展成实验、理论并重的学科,已发展出天然有机化学、物理有机化学、量子有机化学和有机合成化学等成熟的分支学科。同时有机化学与数学、物理学和生物学等相互渗透和交叉,孕育并形成着新的学科,如金属有机化学、有机催化化学、生物有机化学和计算化学等。以有机化学为基础的石油化工、医药、农药、涂料、合成材料等工业部门

已成为国民经济的支柱产业,生物化工、功能材料将是 21 世纪发展的重点工业部门。有机化学与生物学、物理学等密切配合,将促进生命科学的发展。有机化学在解决人类可持续发展中所遇到的重大问题(如能源问题、环境问题等)时发挥着越来越重要的作用。新学科的发展、新支柱产业的建立又促进了有机化学的发展。

现代化学为什么将化合物分为有机化合物和无机化合物?为什么有机化学迅速发展为化学学科中的一个重要分支呢?除了历史上“生命力学说”的原因之外,主要还是因为有机化合物具有显著区别于无机化合物的特点。

1.2 有机化合物的特点

组成有机化合物的元素并不多,绝大多数有机化合物只是由碳、氢、氧、氮、卤素、硫、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,已知由合成或分离方法获得并已确定其结构和性质的有机化合物估计已超过 1000 万种,远远超过无机化合物的总和(所有非碳元素的无机化合物估计只有几十万种),而且每年又有数以千计的新的有机化合物被发现。除了数量特别多之外,有机化合物在结构和性质上又有许多与一般无机化合物不同的特点。

1.2.1 有机化合物的结构特点

1) 以共价键相结合

由于有机化合物是含碳的化合物,碳元素位于周期表的第 2 周期第Ⅳ主族,介于电负性很强的卤素和电负性很弱的碱金属之间,这就决定了碳原子难以得失电子形成离子键,碳原子之间以及碳原子与其他原子之间主要通过共用电子对而形成共价键。因此,在有机化合物分子中,原子之间主要以共价键相结合是有机化合物基本的、共同的特征。

2) 同分异构现象

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。碳原子可以相互结合成不同碳原子数目的碳链或碳环。一个有机化合物分子中所含的碳原子数目可以从一个至数万个,几乎没有限制。碳原子的连接方式也多种多样,可以是链状,也可以是环状。另外,即使含有相同碳原子数(分子式相同),也可由于碳原子间的连接顺序和连接方式不同(构造不同),而形成性质不同的多种物质。例如,分子式为 C_2H_6O 的有机化合物有乙醇和甲醚:



乙醇,沸点 $78.3^{\circ}C$



甲醚,沸点 $-24.9^{\circ}C$

两者的化学性质不同,代表两种不同的化合物。凡是分子式相同而结构和性质不同的化合物叫做同分异构体,这种现象叫做同分异构现象。同分异构现象这一术语最早是由柏则里于 1822 年针对沃勒和李比希分别发现异氰酸银和雷酸银而提出的。同分异构现象在有机化学中是很普遍的。在有机化学中,化合物的结构是指分子中原子间的排列次序和结合方式、原子相互间的立体位置以及分子中电子的分布状态等各项内容在内的总称。这些内容将在后面章节陆续讨论。

1.2.2 有机化合物的性质特点

与无机化合物相比,有机化合物一般有如下性质特点: