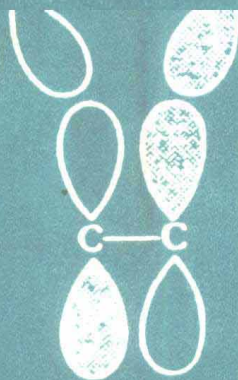


陈韶 丁辰元 编著

有机化学简明教程

● 高等学校教学用书



北京师范大学出版社

高等学校教学用书

有机化学简明教程

陈 韶 丁辰元 编 著

北京师范大学出版社

高等学校教学用书
有机化学简明教程

陈 韶 丁辰元 编著

*

北京师范大学出版社出版
新华书店总店科技发行所发行
中国科学院印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 41.5 字数: 900 千

1990 年 6 月第 1 版 1990 年 6 月第 1 次印刷

印数: 1—3 000

ISBN 7-303-00854-3/O · 116

定 价: 6.90 元

编 者 的 话

本书是根据 1980 年全国师范教育工作会议精神和教委颁发的高师本科化学专业的教学大纲为依据编写的。供师范院校作教材。

有机化学是化学专业的一门基础课,系统地讲授各类有机化合物结构与性质的关系。

本书按官能团体系安排,用现代价键理论、电子效应、立体效应等阐明有机物的结构和性质,基本的反应历程分散在有关章节讲授。在讲述有机物的性质和制备方法时,注意结合实验过程和选取较新的实例(附产率)以增加感性认识和扩大视野。与中学化学教学内容密切相关的内容讲述更为细致。为便于自学,在每章开始都给出了教学要求,最后是内容提要,对全章作简要总结。每章都安排有问题和习题,供复习巩固和自我检查之用。少数习题难度较大,是有关内容的深化和扩充。书后提供了习题参考答案。

本书承蒙王传淑教授审阅,提出了不少宝贵意见,特此致谢。

限于编者水平,书中缺点和错误在所难免,希望使用本书的教师和同学提出宝贵意见。

编者 1988 年 7 月

目 录

第一章 绪论	1	二、 热裂反应	37
教学要求	1	三、 卤代反应	38
第一节 有机化合物与有机化学	1	1. 活化能和过渡态	38
第二节 有机化合物的特点	2	2. 甲烷氯化的历程	39
第三节 有机化学结构理论的创建和 发展	3	3. 甲烷与其它卤素的反应	41
一、 二元论的复基学说	3	4. 其他烷烃的卤代	41
二、 一元论的取代学说和类型论	4	四、 烷烃与超强酸反应	45
三、 凯库勒结构理论	5	第七节 烷烃的来源与合成	45
四、 布特列洛夫的结构理论	6	本章提要	46
第四节 共价键理论	6	习题	47
一、 价键理论	6	第三章 烯烃	49
二、 分子轨道理论	8	教学要求	49
三、 共价键的属性	10	第一节 烯烃的结构	49
四、 诱导效应	14	第二节 烯烃的同分异构及命名	51
第五节 有机化合物的一般研究方 法	15	一、 烯烃的同分异构	51
第六节 有机化合物的分类	18	二、 烯烃的命名	52
习 题	19	第三节 烯烃的物理性质	55
第二章 烷烃	21	第四节 烯烃的化学性质	56
教学要求	21	一、 加成反应	56
第一节 烷烃的结构	21	(一) 催化氢化	56
一、 甲烷的结构	21	(二) 加卤素	59
二、 其他烷烃的结构	23	(三) 加卤化氢	59
第二节 烷烃的同系列和同分异构现 象	24	(四) 加硫酸	60
一、 烷烃的通式和同系列	24	(五) 加次卤酸	61
二、 同分异构现象	25	二、 氧化反应	61
第三节 烷烃的命名	27	(一) 燃烧	61
一、 普通命名法	27	(二) 环氧化物的生成	61
二、 烷基	28	(三) 被高锰酸钾氧化	62
三、 系统命名法	28	(四) 臭氧氧化	63
第四节 烷烃的构象	30	(五) 催化氧化	64
第五节 烷烃的物理性质	34	三、 聚合反应	65
第六节 烷烃的化学性质	36	四、 α -氢原子的反应	65
一、 氧化反应	37	第五节 烯烃的亲电加成反应历程	67
		一、 亲电加成历程	67
		二、 马可尼柯夫规则	69
		三、 烯烃的自由基型加成和反马氏规 则	71
		第六节 乙烯和丙烯	73
		一、 乙烯	73

二、丙烯.....	74	三、环己烷的构象.....	108
本章提要.....	74	四、取代环己烷的构象.....	110
习 题.....	75	五、其它环烷烃的构象.....	112
第四章 炔烃和二烯烃.....	78	第四节 环己烷和环戊二烯.....	113
教学要求.....	78	第五节 多环脂烃.....	114
第一节 炔烃的结构.....	78	一、十氢化萘.....	114
第二节 炔烃的同分异构和命名.....	79	二、蒽类.....	114
第三节 炔烃的物理性质.....	79	三、甾族化合物.....	116
第四节 炔烃的化学性质.....	80	本章提要.....	118
一、加成反应.....	80	习 题.....	118
(一)加卤素.....	80	第六章 芳香烃.....	120
(二)加卤化氢.....	81	教学要求.....	120
(三)加水.....	82	第一节 苯的结构.....	120
(四)加醇.....	83	第二节 单环芳烃的同分异构及命名.....	126
(五)加氢氰酸.....	83	第三节 单环芳烃的物理及化学性质.....	127
二、聚合反应.....	83	一、物理性质.....	127
三、还原反应.....	84	二、化学性质.....	128
四、氧化反应.....	85	(一)取代反应.....	128
五、炔烃的酸性.....	86	1. 卤化.....	128
第五节 乙炔.....	87	2. 硝化.....	130
第六节 二烯烃.....	88	3. 磺化.....	131
一、分类.....	88	4. 傅瑞德克拉福茨反应.....	132
二、命名和异构.....	89	(二)氧化反应.....	135
三、共轭二烯烃的结构.....	90	(三)加成反应.....	137
四、共轭二烯烃的性质.....	92	第四节 苯环上的亲电取代定位规律.....	137
(一)1,2-加成与1,4-加成.....	92	一、定位效应和定位基.....	137
(二)双烯合成.....	94	二、取代定位效应解释.....	136
(三)聚合反应.....	94	三、二取代苯的定位规律.....	143
五、共轭效应.....	95	第五节 重要的单环芳烃.....	145
本章提要.....	96	第六节 多核芳香烃.....	145
习 题.....	97	一、联苯.....	145
第五章 脂环烃.....	100	二、稠环芳烃.....	146
教学要求.....	100	三、致癌烃.....	150
第一节 脂环烃的分类和命名.....	100	第七节 非苯芳香烃和休克尔规则.....	150
第二节 脂环烃的性质.....	104	一、休克尔规则.....	150
一、物理性质.....	104	二、非苯芳香烃.....	152
二、化学性质.....	104	第八节 石油和煤.....	154
(一)加成反应.....	104	本章提要.....	158
(二)氧化反应.....	105	习 题.....	160
第三节 碳环的结构.....	105		
一、碳环的结构.....	105		
二、脂环化合物的顺反异构.....	105		

第七章 对映异构.....163

教学要求..... 163

第一节 物质的旋光性..... 164

一、平面偏振光和旋光性..... 164

二、旋光仪和比旋光度..... 164

第二节 对映异构现象与分子结构的关系..... 165

一、对映异构现象的发现和不对称碳原子..... 165

二、手征性与对称因素的关系..... 167

第三节 含一个手性碳原子化合物的对映异构..... 168

一、对映体..... 168

二、外消旋体..... 169

三、构型的表示方法..... 170

四、构型的命名——R,S命名法..... 172

第四节 含两个手性碳原子化合物的对映异构..... 174

一、含两个不相同手性碳原子的化合物..... 174

二、含两个相同手性碳原子的化合物..... 175

第五节 环状化合物的立体异构..... 177

第六节 不含手性碳原子化合物的对映异构..... 178

第七节 外消旋体的拆分..... 180

第八节 亲电加成的立体化学..... 181

本章提要..... 182

习题..... 183

第八章 卤代烃.....187

教学要求..... 187

第一节 卤代烃的分类、命名及同分异构..... 187

第二节 一卤代烷..... 190

一、物理性质..... 190

二、化学性质..... 191

(一)取代反应..... 191

(二)脱卤化氢..... 192

(三)与金属的反应..... 193

三、亲核取代反应历程..... 194

(一)亲核取代反应的动力学..... 194

(二)双分子亲核取代反应历程(S_N2)..... 199

(三)单分子亲核取代反应历程(S_N1)..... 203

(四)影响亲核取代反应速度的因素..... 204

四、β-消除反应历程..... 202

(一)双分子消除(E2)..... 202

(二)单分子消除(E1)..... 203

(三)影响消除反应的因素..... 203

(四)消除反应取向..... 204

第三节 一卤代烯烃和一卤代芳烃..... 206

一、物理性质..... 207

二、化学性质..... 207

第四节 一卤代烃的制法..... 209

一、由烃制备..... 209

二、由醇制备..... 211

三、卤代烷的置换..... 211

第五节 重要的卤代烃..... 212

第六节 有机氟化物..... 213

本章提要..... 214

习题..... 216

第九章 醇、酚、醚.....220

教学要求..... 220

第一节 醇..... 220

一、结构、分类和命名..... 220

二、醇的物理性质..... 222

三、醇的化学性质..... 223

(一)与活泼金属的作用..... 223

(二)与卤氢酸的反应..... 224

(三)酯的生成..... 226

(四)脱水反应..... 227

(五)氧化和脱氢..... 228

(六)二元醇的反应..... 229

四、醇的制法..... 231

(一)卤代烃水解..... 231

(二)醛酮的还原..... 231

(三)用格氏试剂合成..... 232

(四)硼氢化-氧化反应..... 233

五、重要的醇..... 234

第二节 酚..... 236

一、酚的命名..... 236

二、酚的性质..... 237

(一)酸性..... 238

(二)酚的烷基化..... 238

(三)酚的酰基化..... 239

(四)酚的卤化..... 240

(五)酚的磺化..... 241

(六) 酚的硝化·····	241
(七) 酚的亚硝基化·····	242
(八) 酚的氧化·····	243
(九) 与三氯化铁的反应·····	243
三、 酚的制法·····	243
四、 重要的酚·····	244
第三节 醚·····	247
一、 醚的结构和命名·····	247
二、 醚的物理性质·····	248
三、 醚的化学性质·····	249
(一) 生成锌盐·····	249
(二) 醚键的断裂·····	249
(三) 形成过氧化物·····	250
四、 醚的制法·····	250
五、 重要的醚·····	252
第四节 硫醇和硫醚·····	254
一、 结构和命名·····	254
二、 物理性质·····	254
三、 化学性质·····	254
四、 制备·····	255
本章提要·····	256
习题·····	259
第十章 醛和酮·····	263
教学要求·····	263
第一节 醛、酮的分类和命名·····	263
第二节 醛、酮的结构·····	265
第三节 醛、酮的物理性质·····	266
第四节 醛、酮的化学性质·····	267
一、 亲核加成反应·····	267
(一) 和水加成·····	267
(二) 和醇加成·····	269
(三) 和亚硫酸氢钠加成·····	270
(四) 和H CN 加成·····	271
(五) 和氢衍生物加成·····	272
(六) 和格氏试剂加成·····	274
二、 氧化-还原反应·····	274
(一) 氧化反应·····	274
(二) 还原反应·····	277
(三) 自身氧化还原反应·····	281
三、 α -活泼氢的反应·····	281
(一) 卤代·····	282
(二) 缩合反应·····	283
四、 Wittig 反应·····	285
第五节 亲核加成反应历程·····	286

第六节 醛酮的制法·····	289
第七节 不饱和醛酮·····	292
一、 烯酮·····	292
二、 α,β -不饱和醛酮·····	293
三、 醌类·····	294
第八节 β -二酮的互变异构现象·····	298
第九节 重要的醛酮·····	299
本章提要·····	303
习题·····	305
第十一章 羧酸·····	308
教学要求·····	308
第一节 羧酸的结构、分类、命名·····	308
第二节 一元羧酸的物理性质·····	311
第三节 一元羧酸的化学性质·····	311
一、 酸性和成盐·····	311
二、 羧基中羟基的取代反应·····	312
三、 脱羧反应·····	313
四、 α -氢的卤代·····	314
五、 还原反应·····	315
第四节 羧酸的制备和重要代表物·····	315
第五节 诱导效应和共轭效应·····	319
一、 诱导效应·····	319
二、 共轭效应·····	321
第六节 二元羧酸的性质和重要代表物·····	324
一、 物理性质·····	324
二、 化学性质·····	324
三、 重要的二元酸·····	325
第七节 取代酸·····	328
一、 卤代酸·····	329
二、 羟基酸·····	330
三、 羧基酸·····	331
本章提要·····	332
习题·····	334
第十二章 羧酸衍生物·····	338
教学要求·····	338
第一节 羧酸衍生物的分类及命名·····	338
第二节 酰卤·····	340
一、 酰卤的制法·····	340
二、 酰卤的性质·····	340
第三节 酸酐·····	342

一、酸酐的制法	342
二、酸酐的性质	343
第四节 羧酸酯	345
一、酯的制法	345
二、酯的性质	347
三、酯的水解反应历程	351
(一) 酯的碱性水解	350
(二) 酯的酸性水解	352
第五节 油脂、肥皂和合成洗涤剂	354
一、油脂	354
二、肥皂和合成洗涤剂	356
第六节 乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯在合成上的应用	358
一、乙酰乙酸乙酯	358
二、丙二酸二乙酯	361
第七节 酰胺的制法和性质	363
第八节 碳酸衍生物	367
本章提要	370
习题	372

第十三章 含氮有机化合物···377

教学要求	377
第一节 硝基化合物	377
一、硝基化合物的制备	378
二、硝基化合物的化学性质	379
三、重要的硝基化合物	381
第二节 胺	381
一、分类、命名和结构	381
二、胺的物理性质	384
三、胺的化学性质	384
(一) 碱性	384
(二) 烷基化	387
(三) 酰基化	388
(四) 与亚硝酸的反应	389
(五) 芳胺的取代反应	391
四、季铵盐的性质	393
五、胺的来源与制法	395
(一) 氨的烷基化	395
(二) 含氮化合物的还原	397
(三) 伯胺的特殊制法	400
六、重要的胺	401
第三节 重氮化合物和偶氮化合物	402
一、重氮甲烷	402

二、芳香族重氮盐	406
三、偶氮化合物和偶氮染料	412
本章提要	414
习题	417

第十四章 杂环化合物·····421

教学要求	421
第一节 杂环化合物的分类、命名	421
第二节 五元杂环化合物	423
一、呋喃、吡咯、噻吩的结构	423
二、呋喃、吡咯、噻吩的性质	424
(一) 亲电取代反应	424
(二) 加成反应	428
(三) 吡咯的酸、碱性	428
三、呋喃、吡咯的衍生物	429
第三节 六元杂环化合物	432
一、吡啶	432
二、嘧啶	436
第四节 稠杂环化合物	437
一、喹啉	437
二、异喹啉	439
三、吲哚	440
四、嘌呤	442
第五节 生物碱	443
本章提要	448
习题	449

第十五章 碳水化合物·····455

教学要求	455
第一节 单糖	455
一、葡萄糖的链式结构	456
二、葡萄糖的构型	456
三、葡萄糖的环状结构	457
四、葡萄糖的构象	460
五、单糖的化学性质	461
六、单糖的递升和递降	466
七、葡萄糖构型的确定	467
八、重要的单糖及其衍生物	470
第二节 双糖	471
第三节 多糖	473
第四节 光合作用	477
本章提要	479
习题	480

第十六章 氨基酸、蛋白质、核 酸.....483

教学要求..... 483

第一节 氨基酸..... 483

一、结构、分类和命名..... 483

二、氨基酸的立体化学..... 486

三、氨基酸的物理性质..... 487

四、氨基酸的化学性质..... 487

五、氨基酸的合成..... 490

第二节 多肽..... 492

一、多肽结构的测定..... 493

二、多肽的合成..... 494

第三节 蛋白质..... 497

一、蛋白质的组成和分类..... 497

二、蛋白质的结构..... 498

三、蛋白质的理化性质..... 500

四、酶..... 504

第四节 核酸..... 505

本章提要..... 511

习题..... 511

第十七章 合成高分子化合 物.....513

教学要求..... 513

第一节 高分子化合物的一般概念... 513

一、高分子化合物的涵义..... 513

二、高分子化合物的多分散性..... 514

三、高分子化合物的分类和命名..... 514

第二节 高分子化合物结构和性能的
关系..... 515

一、高分子化合物的几何结构与性质... 515

二、分子量和分子量分布和性能的关
系..... 515

三、高分子链的柔顺性..... 516

四、聚合物的物理状态..... 516

五、大分子间的作用力..... 518

第三节 高分子化合物的合成..... 519

一、加成聚合反应..... 519

二、缩合聚合反应..... 524

第四节 高分子化合物的化学变化... 528

第五节 塑料..... 530

第六节 合成纤维..... 534

第七节 橡胶..... 535

第八节 离子交换树脂..... 537

本章提要..... 538

习题..... 539

第十八章 周环反应.....541

教学要求..... 541

第一节 电环合反应..... 541

一、分子轨道的对称性和前线轨道..... 542

二、电环合反应..... 543

第二节 环加成反应..... 546

一、环加成反应的选择规律..... 546

二、Diels-Alder 反应..... 547

第三节 σ 键迁移反应..... 550

一、氢迁移..... 550

二、烃基的迁移..... 551

本章提要..... 554

习题..... 554

第十九章 测定有机化合物结 构的波谱法.....557

教学要求..... 557

第一节 电磁波谱的一般概念..... 557

一、光波的二像性..... 557

二、电磁波的分区及其激发类型..... 558

三、分子吸收光谱的种类..... 558

第二节 红外光谱..... 559

一、光的吸收定律..... 559

二、红外光谱与有机化合物分子结构的
关系..... 560

(一) 化学键的振动方式..... 560

(二) 分子振动频率和能量的关系..... 561

三、红外光谱的特征吸收峰与指纹区... 562

四、几个典型有机化合物的红外光谱
图..... 564

五、红外光谱的用途..... 566

第三节 核磁共振谱..... 566

一、基本原理..... 566

(一) 氢核的自旋和磁性..... 566

(二) 核磁共振..... 567

(三) 实现核磁共振的方法..... 568

二、屏蔽效应与化学位移..... 568

三、吸收峰的数目与吸收峰的强度..... 571

四、吸收峰的裂分	572	一、基本原理	580
五、NMR 谱的应用实例	573	二、质谱的表示方法	581
第四节 紫外光谱简介	576	三、质谱在有机化合物结构测定中的应 用	581
一、紫外光谱的表示方法	576	本章提要	583
二、紫外光谱与有机化合物的分子结构 的关系	576	习题	584
三、紫外光谱在有机化合物结构分析中 的应用	579	习题答案	587
第五节 质谱	579		

第一章 绪 论

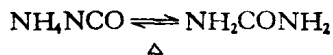
教学要求

1. 认识有机化学的研究对象和有机化合物的特点
2. 了解有机化合物的一般研究方法
3. 了解有机化学结构理论的创建与发展,掌握共价键理论的要点
4. 认识有机化合物的分类方法

第一节 有机化合物与有机化学

化学作为一门基础的自然科学,主要研究物质的组成、结构、性质、合成以及应用。在进行研究时,习惯上人为地分成若干领域:如无机化学、有机化学、分析化学、物理化学等等。这种划分并不割断它们之间的联系,而是以每个领域所研究物质的类别或研究的角度以及手段等为特征。有机化学的研究对象是有机化合物。有机化合物是含碳的化合物,所以有机化学就是研究含碳的化合物的化学。碳的氧化物、碳酸及其盐类,因组成和性质与无机物相似,所以一般在无机化学中研究。绝大多数有机化合物都含有氢元素,有的含有氧、氮、卤素、硫、磷等元素。所以,有人把有机物定义为碳氢化合物及其衍生物。随着有机化学的发展,越来越多的元素都有可能以某种方式在有机分子中出现,这些有机物通常称为元素有机化合物。

人类很早就从植物和动物中获取有机物进行加工,加以利用。例如淀粉、纤维素、酒、醋、染料、草药等等。随着认识的深入,技术的改进,人们逐渐掌握了分离和提纯有机物的方法,得到一些纯粹的有机物,甚至是很复杂的有机物。例如马钱子碱($C_{21}H_{22}O_2N_2$)、奎宁($C_{20}H_{20}O_2N_2$)、吗啡($C_{17}H_{19}O_3N$)等等。尽管当时对它们的结构并不清楚。17世纪中叶,人们根据来源把物质分为矿物物质、植物物质和动物物质三大类。拉瓦锡(Lavoisier, A. L)通过燃烧试验,确定了在组成上植物物质和动物物质的相似性:即都含有碳和氢,也可能含有氧和氮,这与矿物物质不同。在性质上,它们和矿物物质之间也有很大差异。贝齐里乌斯(Berzeelius, J. J)将植物物质和动物物质统称为有机物,因为它们来自有生命的机体,这样就把有机物与矿物物质——无机物区别开来。一直到19世纪初,人们还不知道从无机物合成有机物的方法。在生命力学说——认为生命现象是由一种神秘的生命力所支配——的影响下,人们认为有机物是在生物体内,在生命力的作用下生成的,不可能从无机物人工合成。这种错误的认识阻碍了人们合成有机物的努力。1828年,年轻的德国化学家武勒(Wöhler, F)发现,加热无机物质氰酸铵的水溶液,可以得到原来要从尿中获取的有机物质尿素



他在给贝齐里乌斯的信中说“我应当告诉您,我制造出尿素,而且不求助于肾或动物——无论是人或犬。”这是对生命力学说的巨大冲击。尽管武勒的这一发现当时并未能立刻使生命力学说彻底破产,但随后人们又陆续从无机物合成了醋酸(1845)、油脂(1854)等一系列有机物,事实无可辩驳地证明有机物的合成并不需要“生命力”的作用。因此,生命力学说逐渐被人们所

抛弃。

恩格斯曾高度评价这一历史成就。他说：“由于用无机的方法，制造出过去一直只能在活的机体中产生的化合物，它就证明了化学定律对有机物和无机物是同样适用的。”

生命力学说破产了，但有机物和有机化学这样的名称却沿用至今。鉴于有机物中都含有碳元素，1848年格美林 (Gmelin, L) 把有机化学定义为研究碳化合物的化学。1874年肖莱马 (Schorlemmer, C) 将有机化合物定义为碳氢化合物及其衍生物。这里衍生物是指碳氢化合物中的氢原子被其他原子或原子团替代而得到的化合物。

既然有机物和无机物遵循同样的物理和化学规律，为什么有机化学又独立成为一门学科呢？其主要原因是由于有机物数目庞大，已达数百万种，远远超过了无机物的数目。而且，由于在分子中有碳原子存在，决定了有机物具有一些不同于无机物的特殊性质。

第二节 有机化合物的特点

碳元素在元素周期表中位于第二周期，第四主族，正好在电负性很强的卤素和电负性很弱的碱金属之间。这个地位决定了碳的化合物具有以下的一般特点。

(一) 容易燃烧。除少数以外，一般的有机物都可以燃烧。酒精、棉花、油脂等有机物易燃是人所共知的。而多数典型的无机物，如食盐、石灰、烧碱等则不能燃烧。如果有有机物由碳、氢两种元素，或碳、氢、氧三种元素组成，则完全燃烧的最终产物是二氧化碳和水。这是经常用来区别有机物和无机物的简便方法。将样品在干燥的坩埚中慢慢在火焰上加热，如果是有机物则立刻着火或碳化变黑，最终完全烧掉。而多数无机物则不燃，或不能烧尽。

(二) 熔点低。在室温下，有机物多为气体、液体或低熔点的固体。这是因为有机物分子间一般以微弱的范德华力维系。而无机晶体多为离子晶体或原子晶体，它们的熔点较高。例如

	分子量	熔 点	沸 点
氯化钠	58.46	800℃	1454℃
氯乙烷	64.52	-138.7℃	12.2℃

有机物的熔点一般在 400℃ 以下，在实验室中容易测定。纯粹的有机物都有确定的熔点，所以测定熔点是检验有机物纯度和鉴定有机物的一种简便方法。

(三) 难溶于水，易溶于有机溶剂。水是极性溶剂，介电常数很大 ($\mu = 80$)。极性强的物质往往易溶于水。有机物极性一般不大，很多是非极性物质，所以多不溶于水，而溶于极性弱的或非极性的有机溶剂。例如油脂不溶于水，而溶于乙醚，苯等。少数极性强的有机物也可溶于水如酒精、葡萄糖等。值得注意的是它们并非电解质，它们的水溶液并不导电。有机物的溶解性能对于它们的纯化、反应和应用都具有重要意义。

(四) 反应速度比较慢。许多在溶液中进行的无机物之间的反应是离子反应。例如硝酸银溶液和氯化钠溶液的反应，只要银离子和氯离子相互碰撞就能发生。有机分子中原子间多以共价键结合，发生反应往往比较慢。许多有机卤化物与硝酸银的反应就不能瞬间完成，因为在这些分子中，卤素并不是以离子状态存在。有机反应常常需要几小时、甚至几天才能完成。

为了加速有机反应的进行,可以采用加热或加入催化剂等方法。酸和碱是有机反应中最常使用的催化剂。

(五) 副反应比较多。有机分子的结构比较复杂,在一定条件下,可能有多个部位,循多种途径发生变化,反应往往不是按照某一个反应式定量地进行。这也就是说副反应比较多。为提高反应速度而采取的加热,加入催化剂等手段,也会引起一些副反应,所以有机反应的产率一般不很高,反应产物往往是复杂的混和物,给分离、纯制带来一些困难。选择适宜的试剂和条件,以提高产率,是有机化学中经常遇到的问题。因为有机反应中副反应比较多,所以一般写反应式时,只写出反应的主要产物。

上述几点是说明有机物有别于无机物的特点,是就一般情况而言,产生这种差异的原因在于结构的不同。有机分子一般是以共价键结合而成,而典型的无机物是离子键结合。应该指出,有机物和无机物之间并没有绝对严格的界限,也有不少有机物并不都具有上述特点。例如,四氯化碳不能燃烧,而且可以用作灭火剂。醋酸是弱电解质,可溶于水,并在水中电离。有机炸药的爆炸在瞬间完成,一些反应(特别是用于分析的反应)可以定量地进行等等。

第三节 有机化学结构理论的创建和发展

在有机化学发展的过程中,随着实验材料的积累、感性认识的增加,提出了建立和发展有机化学结构理论的任务。从19世纪初开始,不少科学家在这方面做了许多工作,提出了各种假说和理论。

一、二元论的复基学说

19世纪30年代,武勒、李比希(Liebig, J) 贝齐里乌斯等人发现了有机化学中的同分异构现象。例如,氰酸盐与雷酸盐;尿素与氰酸铵;消旋酒石酸与天然右旋酒石酸等,分别具有相同的化学组成,而性质却不相同。这种差异被认为是它们的结构不同而引起的。这就提出了研究有机物结构的问题。当时无机物的结构理论主要是电化学二元论。这一理论认为化学元素可分为带正电荷的和带负电荷的两种,化学亲和力的本质是电性。化合物是由带正电和带负电的两部分所组成。例如 K^+O^- , $Al^+O_3^-$, $S^+O_3^-$, $P^+O_5^-$ 等。贝齐里乌斯企图将电化学二元论引入有机化学之中,但是遇到了困难。因为大多数有机物都是非电解质,很难将有机分子分为正、负两个部分或把固定的正负电荷分配给有机分子中的原子。于是,他转而借助拉瓦锡的复基学说。拉瓦锡曾试图以氧为中心元素建立一个物质体系。他把含氧的化合物称为氧化物,氧化物中除去氧以后所剩余的部分称为基。含氧的无机物由单基(即元素)与氧组成,含氧的有机物由复基与氧组成。复基至少含有碳、氢两种元素。贝齐里乌斯认为复基是有机物的组成单位,相当于无机物中的元素,被称之为“元素的模仿者”。他把含氧的有机物都写成氧化物的形式,例如乙醇为 $(C_2H_6)O$, 乙醚为 $(C_4H_{10})O$, 醋酸乙酯为 $C_4H_{10}O + C_4H_6O_3$ 等等。贝齐里乌斯这里提出的复基完全是想象的东西,既没有固定的组成和式子,也不表示化学反应中的功能,当然不能反映有机分子的真实结构。杜马(Dumas, J.B.A) 曾提出一个具体的复基学说——以太林学说。他根据乙醇与乙醚可以分解为乙烯和水及其他一些事实认为:乙醇是乙烯与水形成的,乙醚是乙烯与较少的水形成的。总之,许多有机物可以看成乙烯与水或酸的加成物。他假定在这一系列有机物中都含有乙烯基团。1832年,贝齐里乌斯建议称之为以太林基。在电化概念的影响下,杜马把这一系列有机物与铵类作类比,认为类似碱性物质,推论说,乙烯如果能溶解于水,将会使石蕊变蓝,这显然不符合实际。这一学说在当时也并未流行,后

来杜马本人也放弃了它。

在复基学说阶段,不少人从事寻求复基与分离游离基的工作。如杜马发现了肉桂酰基($C_6H_5-CH=CH-CO-$),武勒与李比息发现了苯甲酰基(C_6H_5CO-),本生(Bunsen, R. W. E)发现了二甲砷基- $As(CH_3)_2$,李比息发现了乙烯基 $CH_2=CH-$ 。所有这些对于有机结构理论都是有益的。

二、一元论的取代学说和类型论

杜马研究了有机物与卤素的反应。1834年由醋酸制得三氯乙酸,发现电正性的氢可以被电负性的氯所取代,而原来物质的基本性质并不改变。他总结了取代反应的规律,认识到分子的性质主要是由化合物的类型所决定,而与组成元素的电性关系不大。杜马将有机物归纳为化学类型和机械类型两大类。属于化学类型的化合物性质相似,也可以从实际的取代反应中形成。属于机械类型的化合物,化学性质不相似,但含有相等数目的原子或当量,表面上似乎可以有取代关系。

化学类型

醋酸	$C_4H_2H_6O_4$	甲烷	CHH_3
三氯醋酸	$C_4H_2Cl_6O_4$	氯仿	$CHCl_3$
乙醛	$C_4H_2H_6O_2$	溴仿	$CHBr_3$
三氯乙醛	$C_4H_2Cl_6O_2$		

机械类型

醋酸	$C_4H_6H_2O_4$	甲烷	$C_2H_2H_4$
酒精	$C_4H_6H_6O_2$	甲酸	$C_2H_2O_3$

杜马认为:分子的类型决定了分子的物理和化学性质及其化学反应。物质发生取代反应之后,取代产物的性质与原化合物基本相似。所以只要分子的类型不变,其性质也不变,与取代元素的性质无关。这就是杜马的类型学说(1839)。按照类型学说,既然正负原子或基团可以互相取代而不改变物质的性质,电化学的二元理论也就不适用于有机物。

19世纪40年代,人们认识的有机物系列逐渐增多。1848年武慈(Würtz, C. A)发现了胺类,1850年威廉逊(Williamson, A. W)提出了醚类的新合成法。1853年热拉尔(Gerhardt, C)从取代反应出发,把当时已知的有机物分成四个基本类型:

1. 氢类型:包括碳氢化合物、金属有机物、醛、酮
2. 氯化氢类型:包括氯化物、溴化物、碘化物及氰化物等
3. 氨类型:包括胺、酰胺、亚酰胺、腈、肼等
4. 水类型:包括醇、醚、酸酐、酯等

如下表所示:

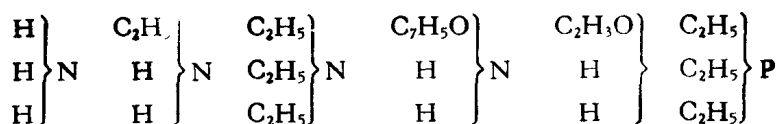
氢类型

H	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5O	C_2H_5O	C_2H_5
H	H	C_2H_5	H	H	Zn
氢	乙烷	丁烷	苯甲醛	丙酮	乙锌

氯化氢类型

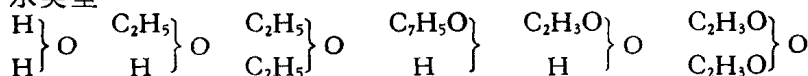
H	C_2H_5	CN	C_2H_5O	C_2H_5O	C_2H_5
Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	I
氯化氢	氯乙烷	氯腈	苯甲酰氯	乙酰氯	碘乙烷

氮类型



氨 乙胺 三乙胺 苯甲酰胺 乙酰胺 三乙磷

氧类型

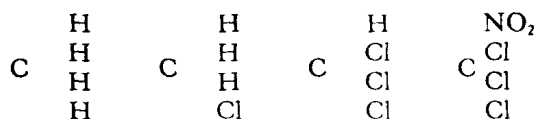


水 乙醇 乙醚 苯甲酸 乙酸 乙酐

类型理论建立在取代反应及有关规律的基础之上,认为分子的性质主要由分子的类型决定,试图建立一个有机物的统一的类型学说,这些对于使有机化学知识系统化有一定的积极作用。但是,当时对于取代的范围并不明确。按照杜马的意见,除氢可以取代以外,氯、溴、碘、氧甚至碳都可以被取代,而类型仍保持不变。类型论者还认为类型只表示反应性能,每当新的反应发现,就要增加类型的数目。同一个化合物可以有多种类型式,而分子的真实结构又不能用化学方法研究而得。这些都是类型学说的不足甚至错误之处。

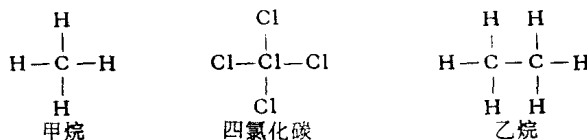
三、凯库勒 (Kekule, A) 结构理论

19 世纪 50 至 60 年代,原子价概念形成并确立,这促进了有机结构的发展。凯库勒在类型理论基础上又引进了甲烷类型(1857)

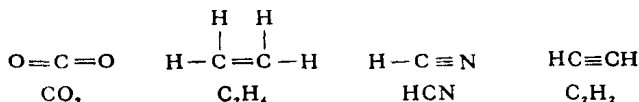


甲烷 氯甲烷 氯仿 氯化苦

根据碳、氢、氧、氮等元素的原子价,他在 1858 年提出了碳链学说。(同年,古柏尔 Couper, A.S) 也提出了类似的学说)。碳链学说认为:碳是四价的,氢、氯、溴、钾等元素是一价的,氧、硫是二价的,氮、磷、砷是三价的。在有机分子中碳原子可以彼此相连成链。例如,一个四价的碳原子与四个一价的氢原子相连形成 CH_4 , 与四个一价的氯原子相连形成 CCl_4 。而两个碳原子彼此相连,再与六个氢原子相连形成 C_2H_6 。用短线表示这种连接则



凯库勒还指出:原子间不但可以用单键(即一个价键)相连接,还可以用双键或叁键相连接,例如



1865 年,他又把这种理论应用于芳香族化合物,提出了著名的苯的凯库勒式 , 这里碳原子是连接成环。

凯库勒认为这种结构式只不过是表示化学反应的反应式,一个化合物可能有多个合理的式子,随反应而异。而真实的分子结构,即各原子或基团在分子中的机械位置,是不能用化学方法测知的。

凯库勒的结构理论为多种多样的有机物设立了一个合理的体系,在解释同系现象和异构现象等方面获得了成功,对于推动有机化学的发展起了很大作用。

四、布特列洛夫的结构理论

布特列洛夫(Бутлеров, A.M.)于1861年提出了化学结构的概念。他也和凯库勒一样,认为用化学方法无法确知各原子在分子中的机械位置,但是他指出,人们可以通过化学性质来推知分子的化学结构。布特列洛夫结构理论的主要内容是

1. 组成有机物分子的全部原子都以一定的顺序相互联系着,并且按照各自的化合价而彼此结合。这种分子中原子的连接次序和相互结合的特征称为分子的化学结构。
2. 物质的性质由分子的组成和化学结构所决定。
3. 研究物质的性质就可以确定它的化学结构,并可以用一个式子来表示这种化学结构。
4. 分子中原子或原子团的性质可以随该分子中存在的其他原子或原子团而改变。也就是说分子中的原子和原子团是相互影响的。直接相连的原子间相互影响最大,不直接相连的原子间相互影响较弱。

根据布特列洛夫的结构理论,从化合物的性质可以确定它的化学结构,而了解了一个化合物的化学结构,就可以推测它的性质和可能的合成方法。当然对于化学键和分子中原子间相互影响的本质,由于受时代的限制,还有待深入认识。

第四节 共价键理论

分子中相邻原子间强烈的相互作用称为化学键。20世纪初,在原子结构理论确立以后,人们才逐渐认识了化学键的本质。

以玻尔(Bohr, N.)的原子结构理论为基础,科塞尔(Kossel, W)提出了离子键理论,说明了象氯化钠等离子型化合物的形成。但是这种理论不能解释 H_2 、 O_2 、 N_2 等由同种原子组成的分子。1916年路易斯(Lewis, G.N)提出了共价键理论。他指出这些分子的形成是原子之间共用电子对的结果,但是他未能说明为什么通过共用电子对就可以使原子结合成稳定的分子。只是在1927年海特勒(Heitler, W.)和伦敦(London, F.)用量子力学处理氢分子以来,共价键的量子力学理论才逐步发展。

一般分子的结构比较复杂,用量子力学处理时不能得到精确的解,于是不得不采用某些近似方法。根据所用近似方法的不同,阐明共价分子结构的理论又分为价键理论和分子轨道理论两大流派。

一、价键理论

价键理论是海特勒和伦敦处理 H_2 分子结构所得结论的推广,又称电子配对法。

价键理论的基本假定是分子由原子组成。组成分子的原子在化合之前含有未成对电子,如果这些未成对电子的自旋方向相反,它们就可以两两偶合,构成电子对。每一对电子的偶合就形成了一个共价键。

价键理论的主要内容是

1. 假如A原子和B原子各有一个未成对电子,而且自旋方向相反,于是它们可以互相配对。这对电子为A原子和B原子所共有,形成共价单键。假如A和B原子各有两个或叁个自旋方向相反的未成对电子,则可以形成共价双键或共价叁键。

例如,氢原子有一个1s电子,两个氢原子中自旋方向相反的单电子,可以配对形成共价单