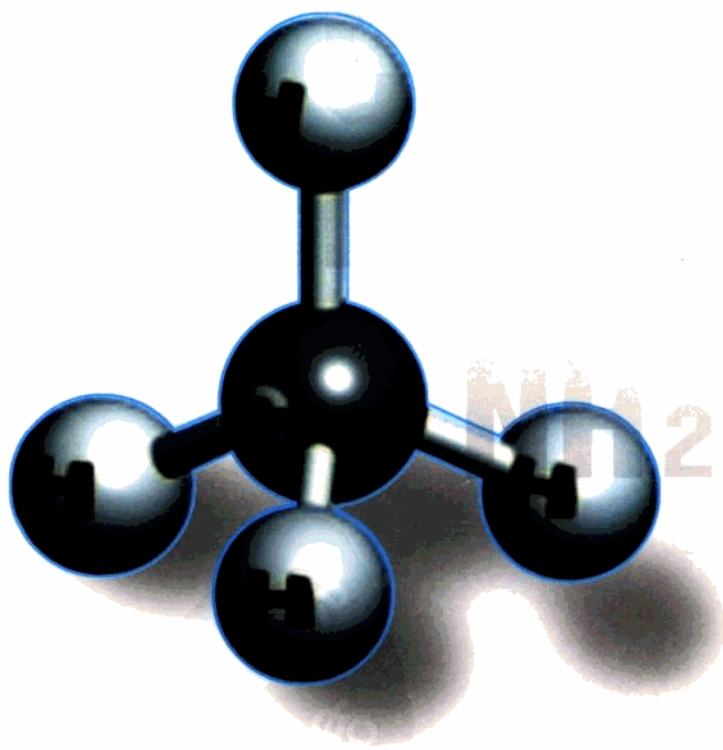


新世纪网络课程配套教材
Youji
Huaxue

有机化学

主编 郭书好
副主编 唐渝
徐石海
陈祎平
张金梅



广东科技出版社
全国优秀出版社

有 机 化 学

主 编 郭书好

副主编 唐 渝 徐石海

张金梅 陈祎平

编 者 (按姓氏笔画排序)

王新广

(海南大学)

李毅群

(暨南大学)

张金梅

(暨南大学)

徐石海

(暨南大学)

王 涛

(广州中医药大学)

李药兰

(暨南大学)

郭书好

(暨南大学)

曾向潮

(暨南大学)

王晓琴

(广州中医药大学)

陈祎平

(海南大学)

唐 渝

(暨南大学)

主 审 杜汝励

广东科技出版社

· 广 州 ·

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/郭书好主编. —广州:广东科技出版社, 2004. 7(2006. 8 重印)
ISBN 7-5359-3679-2

I. 有… II. 郭… III. 有机化学-高等学校-教材
IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 070789 号

出版发行:广东科技出版社

(广州市环市东路水荫路 11 号 邮码:510075)

E-mail:gdkjzbb@21cn.com

http://www.gdstp.com.cn

经 销:广东新华发行集团股份有限公司

印 刷:广东省肇庆新华印刷有限公司

(广东省肇庆市星湖大道 邮码:526060)

规 格:787 mm×1 092 mm 印张 34.5 字数 690 千

版 次:2004 年 7 月第 1 版

2006 年 8 月第 2 次印刷

印 数:3 001~4 000 册

定 价:42.00 元

如发现因印装质量问题影响阅读,请与承印厂联系调换。

内 容 简 介

本书系新世纪有机化学网络课程的配套文字教材，也是广东省有机化学精品课程建设的一项成果。它是在暨南大学研制的“有机化学网络课程”的基础上，重点增补生物、医学、药学方面的内容，编写成适应多个学科专业需要的新型教材。全书分 21 章，学习内容仍按国内较为流行的官能团分类系统编写。每章均有学习提要、小结、习题、阅读材料，书后有索引等，以便于学生自主学习和加强素质教育。本书与网络课程相配套，充分发挥网络课程的优势，把动画、生产录像、实验电视系列片、科学家简介等应用于课堂教学，体现了现代教育技术与传统教学的结合，有利于培养学生的创新思维。

本书在编写中，重视基础，注意新的应用，深浅有别，适用于普通高校本科生的有机化学课堂教学或网络教学，也可供相关人员参考。

前言

内 容 提 要

本书作为教育部新世纪网络课程建设工程项目——《有机化学网络课程》的配套教材。它吸取了“面向 21 世纪理科应用化学专业教学内容和课程体系改革研究”(02-03-09)的成果,在《有机化学网络课程》的基础上,结合教学实践修改、编写而成。本次修改,更加注重增加生物、医学、药学方面的内容(新进展),力图编写适用于多个学科需要的新型教材。本教材的编写体现了课堂教学与网络教学相结合,专业知识与素质教育相结合,传统教学与现代教学相结合,是广东省有机化学精品课程建设的一项成果。本书可适用于普通高校本科生的有机化学课堂教学和网络教学。

本书编写中突出以下特点:

1. 重基础,适应性广。为适应本科(专业)新学科的不断涌现,我们在编写中重视基础,注意新的应用,深浅有别,希望能适应多个学科专业使用。全书共分 21 章,以官能团为主线,脂肪族与芳香族混合编章,周环反应、有机波谱(学)均独立编章。考虑到多个学科专业需要,有些章、节或知识点前加“*”标记,以供选用。学时数较多的专业,可从网络课程中加深、扩展。

2. 注意学生的自主学习。本书每章都编有学习提要、小结、习题和阅读材料,有利于学习个性化学习。每章后边的“阅读材料”,有利于知识更新,扩展知识面,加强素质教育。

3. 本书注意联系生产、生活实际,摒弃旧知识,增加新成果、新材料,把有机化学的理论和知识与生产实际、科学实验结合起来,有利于实际能力的培养。

4. 本书是《有机化学网络课程》的配套材料,因此,书中有些标记如  表示动画, 、 表示链接相关的知识点、重要反应等。与之配套的《有机化学网络课程》发挥现代教育技术的优势,充分利用动画和录像资料,把抽象难懂的立体结构、反应机理生动形象地体现出来,既有利于学生理解,提高教学质量,也有利于创新思维的培养。

本书由暨南大学、海南大学、广州中医药大学三所院校 11 位教学第一线的教师编写。全书由郭书好教授统一修改定稿。

暨南大学杜汝励教授审阅了全书书稿,提出了许多宝贵意见,在此表示诚挚的谢意。

本书是广东省有机化学精品课程建设的一项成果。在精品课程建设中,得到暨南大学学校领导、教务处及院、系的关心和支持,在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,加之时间仓促,不妥之处在所难免,诚请广大师生和读者提出批评指正。

编 者
2004 年 5 月

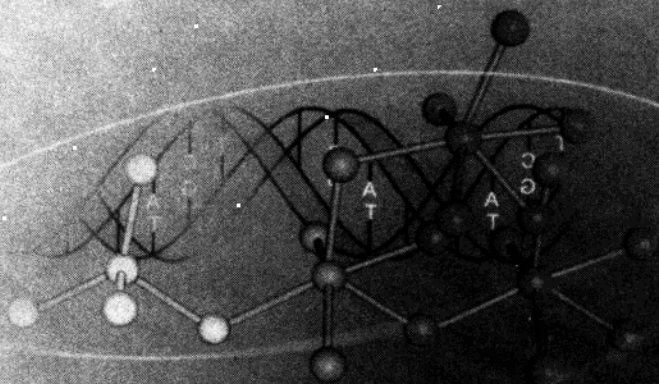


新世纪网络课程建设工程

有机化学网络课程

暨南大学 研制

主编 郭书好 副主编 周红春 李毅群 曾向潮



高等教育出版社
高等教育电子音像出版社

目 录

第一章 有机化合物的结构和性质	1	2.6.1 氧化反应	24
1.1 有机化合物和有机化学	1	*2.6.2 异构化反应	25
1.2 有机化合物的特点	2	*2.6.3 裂化反应	25
1.2.1 有机化合物结构上的特点——同分 异构现象	2	2.6.4 取代反应	25
1.2.2 有机化合物性质上的特点	2	2.7 甲烷氯代反应历程	26
1.3 有机化合物中的共价键	2	2.8 甲烷氯代反应过程中的能量变化—— 反应热、活化能和过渡态	27
1.4 有机化合物中共价键的属性	4	2.9 一般烷烃的卤代反应历程	29
1.5 共价键的断裂——均裂与异裂	6	2.10 烷烃的来源	30
*1.6 有机化学中的酸碱概念	7	小结	31
1.6.1 布朗斯特酸碱概念	7	[阅读材料] 中国石油与李四光	32
1.6.2 路易斯酸碱概念	7	习题	33
1.7 有机化合物的分类	8	第三章 烯烃	36
1.7.1 按碳链分类	8	3.1 烯烃的结构	36
1.7.2 按官能团分类	9	3.2 烯烃的异构和命名	37
1.8 有机化学的发展及学习有机化学的 重要性	10	3.2.1 烯烃的构造异构	37
[阅读材料] 魔酸	11	3.2.2 顺反异构现象	38
第二章 烷烃	14	3.2.3 烯烃的命名	38
2.1 烷烃的通式、同系列和构造异构	14	3.2.4 E-Z 标记法——次序规则	39
2.2 烷烃的命名	17	3.3 烯烃的来源和制备	40
2.2.1 习惯命名法	17	3.3.1 烯烃的工业来源和制备	40
2.2.2 衍生物命名法	18	3.3.2 烯烃的实验室制备	41
2.2.3 系统命名法	18	3.4 烯烃的物理性质	41
2.3 烷烃的结构	19	3.5 烯烃的化学性质	42
2.3.1 甲烷的结构和 sp^3 杂化轨道	19	3.5.1 催化加氢	43
2.3.2 其他烷烃的结构	20	3.5.2 亲电加成反应	43
2.4 烷烃的构象	20	*3.5.3 自由基加成——过氧化物效应	47
2.4.1 乙烷的构象	20	*3.5.4 硼氢化反应	49
2.4.2 丁烷的构象	22	3.5.5 氧化反应	50
2.5 烷烃的物理性质	22	3.5.6 臭氧化反应(ozonization)	50
2.5.1 沸点	22	3.5.7 聚合反应	51
2.5.2 熔点	23	3.5.8 α -氢原子的反应	52
2.5.3 相对密度	24	3.6 重要的烯烃——乙烯、丙烯和丁烯	53
2.5.4 溶解度	24	小结	53
2.6 烷烃的化学性质	24	[阅读材料] 医用高分子材料	54
		习题	56

第四章 炔烃和二烯烃	59	6.4 单环芳烃的化学性质	100
4.1 炔烃的异构和命名	59	6.4.1 苯环上的取代反应	100
4.2 炔烃的结构	60	6.4.2 加成反应	104
4.3 炔烃的物理性质	60	6.4.3 氧化反应	104
4.4 炔烃的化学性质	61	6.4.4 芳烃的侧链反应	105
4.4.1 叁键碳上氢原子的活泼性(弱酸性)	61	6.5 苯环上亲电取代反应的定位规律	106
4.4.2 加成反应	61	6.5.1 定位效应和定位基	106
4.4.3 氧化反应	64	* 6.5.2 定位规律的解释	108
4.4.4 聚合反应	64	6.5.3 苯的二元取代产物的定位规律	112
4.5 重要的炔烃——乙炔	65	6.5.4 定位规律的应用	113
4.6 二烯烃	66	6.6 单环芳烃的来源及制法	114
4.6.1 二烯烃的分类与命名	66	6.6.1 煤的干馏	115
4.6.2 共轭二烯烃的结构和特性	66	6.6.2 石油的芳构化	115
4.6.3 共轭效应	68	小结	117
4.6.4 共轭二烯烃的性质	70	[阅读材料] 凯库勒与苯的结构	118
小结	73	习题	119
[阅读材料] 臭氧空洞成因、危害及“补天”措施	74	第七章 多环芳烃和非苯芳烃	124
习题	76	7.1 多环芳烃简介	124
第五章 脂环烃	78	* 7.2 联苯及其衍生物	125
5.1 脂环烃的定义和命名	78	7.2.1 联苯的结构、制备及性质	125
5.2 脂环烃的性质	81	7.2.2 联苯型手性化合物	125
5.2.1 环烷烃的反应	81	7.3 稠环芳烃	126
* 5.2.2 环烯烃和环二烯烃的反应	82	7.3.1 萘及其衍生物	126
5.3 环烷烃的环张力和稳定性	83	7.3.2 蒽、菲及其衍生物	129
5.4 环烷烃的结构	85	7.4 非苯芳烃	131
5.4.1 环丙烷的结构	85	7.4.1 休克尔(E. Hückel)规则	131
5.4.2 环丁烷的结构	85	* 7.4.2 非苯芳烃	131
5.4.3 环戊烷的结构	86	7.5 致癌芳烃	133
5.4.4 环己烷的结构	86	小结	135
5.4.5 十氢萘的结构	88	[阅读材料] 吸烟有害身体健康	136
小结	89	习题	138
[阅读材料] 欧佩克与世界石油大会	90	第八章 立体化学	141
习题	91	8.1 手性和对映体	141
第六章 单环芳香烃	93	8.1.1 手性	141
6.1 苯的结构	93	8.1.2 手性分子与对映体	142
6.1.1 苯的凯库勒(kekulé)结构式	93	8.1.3 对称性和分子手性	143
6.1.2 苯的稳定性	94	8.2 旋光性和比旋光度	145
* 6.1.3 苯分子结构的近代概念	95	8.2.1 旋光性	145
6.2 单环芳烃的异构现象和命名	97	8.2.2 比旋光度	146
6.3 单环芳烃的物理性质	99	8.3 含有一个手性碳原子的化合物的对映异构	147
		8.4 构型的表示法、构型的确定和标记	148

8.4.1 构型的表示法	148	* 9.6 消除反应历程	176
8.4.2 构型的确定	149	9.6.1 单分子消除反应	176
8.4.3 D-L 标记法	150	9.6.2 双分子消除反应	177
8.4.4 R-S 标记法	150	9.6.3 影响消除反应的因素	178
8.5 含有多个手性碳原子的化合物的立体异构	152	9.6.4 消除反应的方向	180
8.5.1 含有多个不同手性碳原子的化合物的对映异构	152	* 9.7 卤代烯烃的分类和命名	181
8.5.2 含有两个相同手性碳原子的化合物的对映异构	152	9.8 双键位置对卤原子活泼性的影响	181
* 8.6 拆分与合成	153	9.8.1 氯乙烯	182
8.6.1 外消旋体的拆分	153	9.8.2 3-氯-1-丙烯(烯丙基氯)	183
8.6.2 手性合成(不对称合成)	154	* 9.9 卤代芳烃	184
8.7 不含手性碳原子的化合物的对映异构	155	9.9.1 氯苯	185
8.7.1 丙二烯型化合物	155	9.9.2 苯氯甲烷	185
8.7.2 联苯型化合物	156	* 9.10 多卤代烃	186
8.7.3 提篮型化合物	156	小结	188
* 8.8 含有其他手性原子的化合物的对映异构	157	[阅读材料] 氟里昂(Freon)	190
小结	157	习题	191
[阅读材料] 手性在生物中的重要性	158	第十章 醇、酚、醚	194
习题	160	10.1 醇的结构、分类、异构和命名	194
第九章 卤代烃	164	10.1.1 醇的结构	194
9.1 概论	164	10.1.2 醇的分类	195
9.2 卤代烷的命名	165	10.1.3 醇的异构和命名	195
* 9.3 卤代烷的制备	166	* 10.2 醇的制备	197
9.3.1 烷烃卤代	166	10.2.1 烯烃水合	197
9.3.2 不饱和烃与卤化氢或卤素加成	166	10.2.2 硼氢化-氧化反应	197
9.3.3 从醇制备	166	10.2.3 羰基化合物还原	198
9.3.4 卤素的置换	167	10.2.4 从格氏试剂制备	198
9.4 卤代烷的性质	167	10.2.5 从卤代烃水解	199
9.4.1 卤代烷的物理性质	167	10.3 醇的性质	199
9.4.2 取代反应	168	10.3.1 醇的物理性质	199
9.4.3 消除反应	169	10.3.2 醇的化学性质	199
9.4.4 与金属作用	170	10.4 重要的醇	203
9.5 饱和碳原子上的亲核取代反应历程	171	10.5 酚的构造、分类和命名	205
9.5.1 单分子亲核取代反应(S_N1)	172	10.5.1 酚的构造	205
9.5.2 双分子亲核取代反应	173	10.5.2 酚的命名	206
* 9.5.3 影响亲核取代反应历程的因素	174	* 10.6 酚的制备	207
		10.6.1 从异丙苯制备	207
		10.6.2 从芳卤衍生物制备	207
		10.6.3 从芳磺酸制备	208
		10.7 酚的性质	208
		10.7.1 酚的物理性质	208
		10.7.2 酚羟基的反应	209
		10.7.3 芳环上的亲电取代反应	210

10.7.4 与三氯化铁的显色反应	214	11.5.4 迈克尔反应	252
10.7.5 氧化反应	214	11.6 重要的醛和酮	252
10.8 重要的酚	215	11.7 醌	253
10.9 醚的结构、分类和命名	216	11.7.1 苯醌	254
10.9.1 醚的结构	217	11.7.2 萘醌	256
10.9.2 醚的分类	217	11.7.3 蒽醌	256
10.9.3 醚的命名	217	小结	256
* 10.10 醚的制备	218	[阅读材料] 黄鸣龙还原法	260
10.10.1 从醇脱水	218	习题	262
10.10.2 从卤烷与醇金属作用(威廉森合成法)	219	第十二章 羧酸及其衍生物	266
10.11 醚的性质	219	12.1 羧酸的结构、分类和命名	266
10.11.1 醚的物理性质	219	12.1.1 羧酸的结构	266
10.11.2 醚的化学性质	219	12.1.2 羧酸的分类和命名	267
10.12 重要醚类化合物	221	* 12.2 羧酸的制备	269
* 10.13 硫醇和硫醚	223	12.2.1 从伯醇或醛制备	269
10.13.1 硫醇的命名及制备	223	12.2.2 从烃氧化	269
10.13.2 硫醇的性质	223	12.2.3 由水解制备	270
10.13.3 硫醚	224	12.2.4 从格利雅试剂制备	270
小结	224	12.3 羧酸的物理性质	271
[阅读材料] 诺贝尔与诺贝尔奖	226	12.4 羧酸的化学性质	272
习题	227	12.4.1 酸性和成盐	272
第十一章 醛、酮、醌	232	12.4.2 卤代酸的酸性、诱导效应	273
11.1 醛、酮的结构和命名	233	12.4.3 羧酸衍生物的生成	274
* 11.2 醛、酮的制备	234	12.4.4 还原为醇的反应	276
11.2.1 烃类氧化及炔烃水合	235	12.4.5 脱羧反应	276
11.2.2 醇的氧化和脱氢	235	12.4.6 α -氢的反应	278
11.2.3 同碳二卤代物水解	236	12.5 重要羧酸	278
11.2.4 傅氏酰基化反应	236	12.6 羧基酸	281
11.2.5 加特曼-亚当斯芳醛合成法 *	236	12.6.1 羧基酸的分类和命名	281
11.2.6 羰基合成 *	237	* 12.6.2 羧基酸的制备	281
11.2.7 从羧酸及羧酸衍生物制备	237	12.6.3 羧基酸的物理性质	284
11.3 醛、酮的物理性质	237	12.6.4 羧基酸的化学性质	284
11.4 醛、酮的化学性质	238	12.6.5 重要的羧基酸	287
11.4.1 加成反应	238	12.7 羧基酸	289
11.4.2 α -氢原子的活泼性	245	12.7.1 α -羧基酸	289
11.4.3 氧化和还原	247	12.7.2 β -酮酸	290
* 11.5 α 、 β -不饱和醛酮	249	12.7.3 γ -酮酸	291
11.5.1 物理性质	249	12.8 羧酸衍生物的结构和命名	291
11.5.2 化学反应——共轭加成	250	12.8.1 结构	291
11.5.3 插烯规律	252	12.8.2 命名	293
		12.9 羧酸衍生物的性质	294
		12.9.1 羧酸衍生物的物理性质	294

* 12.9.2 酰基碳上的亲核取代(加成-消除)反应	296	* 14.3.5 硝基对邻、对位上取代基的影响	339
12.9.3 羧酸衍生物的水解	296	14.4 胺的结构和命名	342
12.9.4 羧酸衍生物的醇解	299	* 14.4.1 胺的分类	342
12.9.5 羧酸衍生物的氨解	302	14.4.2 胺的结构	342
* 12.9.6 羧酸衍生物与格利雅试剂的反应	303	14.4.3 胺的命名	343
12.9.7 羧酸衍生物的还原	304	* 14.5 胺的制法	344
* 12.10 各类羧酸衍生物及其重要代表物	306	14.5.1 从硝基化合物还原	344
12.10.1 重要的羧酸衍生物	306	14.5.2 从氨的烷基化	345
12.10.2 油脂和蜡	307	14.5.3 从腈和酰胺还原	346
12.11 碳酸衍生物	309	14.5.4 从醛酮还原胺化	347
12.11.1 碳酰氯	309	* 14.5.5 从霍夫曼酰胺降解反应	348
12.11.2 碳酰胺	310	* 14.5.6 从盖布瑞尔合成法	349
* 12.11.3 硫脲	311	14.6 胺的性质	350
12.11.4 胍	311	14.6.1 胺的物理性质	350
小结	311	14.6.2 胺的碱性	351
[阅读材料] 谁是阿司匹林的发明者?	313	14.6.3 胺的烷基化	353
习题	315	14.6.4 胺的酰基化	354
第十三章 β -二羰基化合物	319	14.6.5 胺的磺酰化	355
* 13.1 β -二羰基化合物的酸性和烯醇负离子的稳定性	319	14.6.6 胺与亚硝酸的反应	355
* 13.2 β -二羰基化合物碳负离子的反应	320	* 14.6.7 胺的氧化	356
13.3 丙二酸酯在有机合成上的应用	321	14.6.8 芳环上的取代反应	358
13.4 克莱森酯缩合反应——乙酰乙酸乙酯的合成	322	* 14.7 季铵盐和季铵碱	361
13.5 乙酰乙酸乙酯在有机合成上的应用	324	* 14.8 腈、异腈和异氰酸酯	363
* 13.6 迈克尔反应	325	14.8.1 腈	363
小结	327	14.8.2 异腈	365
[阅读材料] β -二羰基化合物用于合成的实例	328	14.8.3 异氰酸酯	366
习题	331	小结	367
第十四章 硝基化合物和胺	334	[阅读材料] 磺胺药物	369
14.1 硝基化合物的结构和命名	334	习题	370
* 14.2 硝基化合物的制备	335	第十五章 重氮化合物和偶氮化合物	374
14.3 硝基化合物的性质	336	15.1 重氮化反应	374
14.3.1 物理性质	336	15.2 重氮盐的性质及其在合成上的应用	375
14.3.2 与碱反应	336	15.2.1 放出氮的反应	375
14.3.3 还原	336	15.2.2 保留氮的反应	379
14.3.4 苯环上的取代反应	338	15.3 偶氮化合物和偶氮染料	379
		15.3.1 结构	379
		15.3.2 芳香族偶氮化合物的制备	380
		15.3.3 芳香族偶氮化合物的性质和反应	381
		* 15.4 重氮甲烷和碳烯	383

15.4.1 重氮甲烷	383	17.3.1 单糖的变旋现象	427
15.4.2 碳烯	386	17.3.2 氧化反应	428
* 15.5 叠氮化合物和氮烯	389	17.3.3 还原反应	429
15.5.1 叠氮化合物	389	17.3.4 脲的生成	430
15.5.2 氮烯	390	17.3.5 差向异构化	430
小结	390	* 17.3.6 醛糖的递升和递降	431
[阅读材料] 偶氮染料的禁用与替代	391	17.4 单糖的衍生物	432
习题	393	17.4.1 脱氧糖	432
第十六章 杂环化合物	395	17.4.2 氨基糖	432
16.1 概论	395	17.4.3 L-抗坏血酸(维生素 C)	432
16.2 分类和命名	396	17.4.4 糖苷	433
16.2.1 命名	396	17.5 低聚糖	433
16.2.2 编号	397	17.5.1 双糖的概况	434
16.2.3 分类	398	17.5.2 重要的双糖	434
* 16.3 结构和芳香性	398	* 17.5.3 三糖——棉子糖	436
16.3.1 五元杂环	398	17.6 多糖	436
16.3.2 六元杂环	400	17.6.1 多糖的结构和分类	436
16.3.3 芳杂环	401	17.6.2 重要的多糖	437
16.3.4 芳杂环上的电荷分布	401	小结	441
16.4 五元杂环化合物	401	[阅读材料] 糖蛋白与血型物质	442
16.4.1 呋喃	401	习题	443
* 16.4.2 糠醛	403	第十八章 氨基酸、蛋白质、核酸	448
16.4.3 噻吩	404	18.1 氨基酸的结构、分类和命名	448
16.4.4 吡咯	405	18.2 氨基酸的性质	450
* 16.4.5 吡啶	407	18.2.1 物理性质	450
* 16.4.6 靛蓝	408	18.2.2 两性与其等电点	450
* 16.4.7 噻唑、吡唑及其衍生物	409	18.2.3 氨基的反应	451
16.5 六元杂环化合物	410	18.2.4 羧基的反应	451
16.5.1 吡啶	410	* 18.2.5 受热后的反应	452
* 16.5.2 喹啉和异喹啉	413	18.2.6 与水合茚三酮反应	453
* 16.6 嘧啶、嘌呤及其衍生物	414	* 18.3 常见氨基酸	453
小结	415	18.3.1 甘氨酸	453
[阅读材料] 毒品——生物碱类物质	418	18.3.2 半胱氨酸和胱氨酸	454
习题	420	18.3.3 色氨酸	454
第十七章 碳水化合物	422	18.3.4 谷氨酸	454
17.1 概论	422	18.4 多肽的结构和命名	454
17.2 单糖的结构	423	18.5 多肽结构的测定	455
17.2.1 单糖的开链结构	423	18.6 多肽的合成	455
17.2.2 单糖的构型	424	18.7 蛋白质的分类和结构	456
17.2.3 单糖的环状结构	426	18.7.1 一级结构	456
17.2.4 单糖的构象	427	18.7.2 二级结构	456
17.3 单糖的性质	427	18.7.3 三级结构	456

18.8 蛋白质的性质	457	20.4.2 $[2+2]$ 环加成	486
18.9 核酸	457	20.5 σ 迁移反应	487
18.9.1 组成	457	20.5.1 $[1,3]$ 迁移、 $[1,5]$ 迁移	487
18.9.2 结构	458	20.5.2 $[3,3]$ 迁移	488
18.9.3 功能	460	小结	489
小结	460	[阅读材料] 富勒烯与 C_{60}	489
[阅读材料] 牛胰胰岛素的全合成	462	习题	491
习题	462	第二十一章 有机化学的波谱分析	494
第十九章 萜类和甾族化合物	464	21.1 概论	494
19.1 萜类化合物的概念及结构特点	464	21.1.1 波谱分析研究内容	494
* 19.2 萜类化合物的分类	465	21.1.2 波(光)谱概述	494
19.3 甾族化合物的概念及结构	468	21.1.3 光谱图	495
19.3.1 概念	468	21.2 紫外光谱	498
19.3.2 结构	469	21.2.1 紫外光谱与分子结构	498
19.3.3 书写	469	21.2.2 生色基团和助色基团	499
19.4 几种常见甾体化合物	469	21.2.3 紫外光谱的吸收带	500
19.4.1 胆固醇	469	21.2.4 谱图解析	501
19.4.2 7-脱氢胆固醇、麦角固醇和维生 素 D	470	21.3 红外光谱	502
19.4.3 胆酸	470	21.3.1 基本原理	502
19.4.4 甾体激素	471	21.3.2 红外光谱与有机分子结构的 关系	504
* 19.4.5 强心苷、蟾毒与皂角苷	471	21.3.3 谱图解析	505
小结	472	21.4 核磁共振	511
[阅读材料] 青蒿素	474	21.4.1 基本原理	511
习题	474	21.4.2 核磁共振谱与有机物分子 结构	511
* 第二十章 周环反应	477	21.4.3 谱图解析	516
20.1 周环反应的分类	477	21.5 质谱	518
20.1.1 电环化反应	477	21.5.1 基本原理	518
20.1.2 环加成反应	477	21.5.2 质谱的表示方法	518
20.1.3 σ 迁移反应	478	21.5.3 质谱的解析和应用	519
20.2 周环反应的特点和分子轨道对称守恒 原理	478	小结	521
20.3 电环化反应	480	[阅读材料] 诺贝尔奖与核磁共振的不解 之缘	522
20.3.1 含四个 π 电子的体系	480	习题	523
20.3.2 含六个 π 电子的体系	483	索引	525
20.3.3 电环化反应的选择规律	484	参考文献	538
20.4 环加成	485		
20.4.1 $[4+2]$ 环加成	485		

第一章 有机化合物的结构和性质

[学习提要]

- 学习有机化合物与有机化学的定义,了解有机化合物的特点——同分异构与性质特征。
- 学习有机化合物的结构理论,熟悉共价键的组成和性质:
 - (1)共价键的组成——电子配对法,杂化轨道理论,共价键的方向性、饱和性。
 - (2)共价键的属性——键长、键角、键能、键的极性和极化性。
 - (3)有机化合物的结构式——Lewis 式和 Kekulé 式。
- 掌握共价键的断裂方式(均裂、异裂)与有机反应类型,熟悉有机反应中间体。
- 学习理解有机化学中的酸碱概念、布朗斯特酸碱和路易斯酸碱的异同及其应用。
- 学习有机化合物的分类。
- 了解有机化学与人类社会生活及相关学科专业的关系。

1.1 有机化合物和有机化学

有机化学(organic chemistry)是化学的一个分支,它是研究有机化合物的来源、制备、结构、性能、应用以及有关理论和方法学的科学。有机化合物(organic compounds)主要特征是含有碳原子,即含碳化合物,因此有机化学就是研究碳化合物的化学。但少数碳的氧化物(如二氧化碳、碳酸盐等)和氰化合物(如氢氰酸、硫氰酸等),仍归属无机化合物范畴。

有机化学作为一门独立学科是在 19 世纪产生的,但有机化合物在生活中和生产中的应用由来已久。最初是从天然产物中提取有效成分,如从植物中提取染料、药物、香料等。在 18 世纪末,已经得到了许多纯粹的化合物,如酒石酸、柠檬酸、乳酸、尿素等。这些化合物有许多共同性质,但与当时从矿物来源得到的化合物相比,有明显的区别。在 19 世纪初曾认为这些化合物是在生命力的作用下生成的,有别于从无生命中的矿物中得到的化合物。因此叫做有机化合物,后者叫做无机化合物。

现在我们已清楚地知道,有机化合物的主要特征是都含有碳原子,即都是碳的化合物。从历史遗留下来的“有机化学”和“有机化合物”现仍使用,但涵义已发生了变化。有机化合物就是碳化合物。有机化学就是碳化合物的化学。

绝大多数的有机化合物也都含有氢。从结构上看,所有的有机化合物都可以看作是碳氢化合物以及碳氢化合物衍生而得到的化合物,因此,有机化学就是碳氢化合物及其衍生物的化学。

1.2 有机化合物的特点

绝大多数有机物只是由碳、氢、氧、氮、硫、磷、卤素等少数元素组成,而且一个有机化合物只含有其中少数元素。但是,有机化合物的数量却非常庞大,已知的有机化合物已达一千多万种,它们的性质千变万化,各不相同。总数远远超过了无机化合物的总和(约几十万种),因此完全有必要把有机化学单独作为一门学科来研究。

1.2.1 有机化合物结构上的特点——同分异构现象

有机化合物数量如此之庞大,首先是因为碳原子成键能力强的缘故。碳原子可以互相结合成不同碳原子数目的链或环。此外,即使碳原子相同的分子,由于碳原子之间的连接方式多种多样,因此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也各异的化合物,称为同分异构体(isomer),这种现象叫同分异构现象(isomerism)。

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,包括原子相互间的立体位置、化学键的结合状态以及分子中电子分布状态等。

1.2.2 有机化合物性质上的特点

与无机化合物相比,有机化合物一般有如下特点:

(1)易燃。大多数有机化合物可以燃烧,有些有机化合物像煤油、蜡烛、沼气等容易燃烧。

(2)对热不稳定。一般有机化合物热稳定性差,受热易分解,许多有机化合物在 200 ~ 300℃ 即逐渐分解。

(3)熔、沸点低,易挥发。许多有机化合物在常温下是气体、液体。常温下为固体的有机物,其熔点一般很低,超过 300℃ 的有机化合物很少。

(4)难溶于水。一般有机化合物的极性较弱或完全没有极性,而水是强极性,根据“相似相溶”的经验规律,一般有机化合物难溶或不溶于水,易溶于有机溶剂。

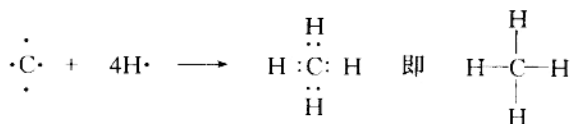
(5)反应时间长。有机化合物的反应,多数不是离子反应,而是分子间的反应,靠分子间的有效碰撞,经历旧键断裂和新键形成的过程来完成,反应速度慢。因此,大多数有机反应需较长时间才能完成。

(6)产物复杂。有机反应往往不是单一的反应,有机化合物结构复杂,反应部位多,反应程度不同,因此,副反应多,产物复杂,难分离提纯。

1.3 有机化合物中的共价键

有机化合物的性质取决于有机化合物的结构,要说明有机化合物的结构,需讨论有机化合物中普遍存在的共价键。

原子成键时,采用各出一个电子配对而形成的共用电子对。这样生成的化学键叫做共价键(covalent bond)。例如,碳原子和氢原子形成四个共价键而生成甲烷。



由一对共用电子来表示一个共价键的结构式,叫做路易斯(Lewis)结构式。用一根短线代表一个共价键的结构式叫做凯库勒(Kekulé)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合配对的结果。共价键的形成使体系的能量降低,形成稳定的结合,一个未成对电子既经配对成键,就不能再与其他未成对电子偶合,所以共价键有饱和性。原子的未成对电子数,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(或称交盖)。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(molecular orbital, MO),可以用波函数 ψ 来描述。

每一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,两个电子均进入成键轨道,体系能量降低,即形成了共价键。

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而形成键,所以共价键也有方向性。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 1-1)。

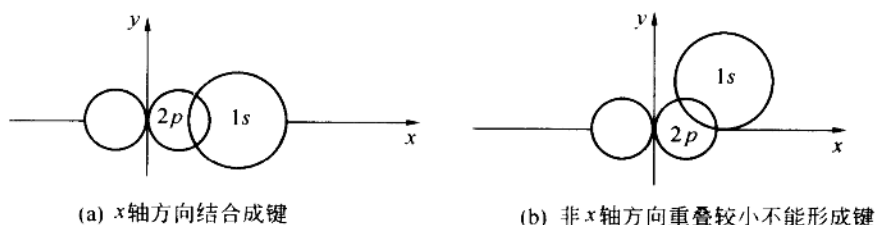


图 1-1 共价键的方向性

可以用最简单的碳氢化合物甲烷(CH_4)为例来说明碳原子形成的碳氢共价键的结构。碳原子在基态的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ 。其外层有四个电子,其中两个电子位在 $2s$ 轨道,且已成对,另两个电子则分别处于不同的 p 轨道($2p_x$ 和 $2p_y$),如图 1-2 所示。

既然碳原子有两个未成对的外层电子,为什么不是与两个氢原子结合成 CH_2 ,而却与四个氢原子结合成 CH_4 呢? 这可用杂化轨道(hybrid orbital)理论来解释。

这是因为碳原子在与氢原子成键前,它的已成对的 $2s$ 电子中,有一个电子容易被激发至能量较高的 $2p$ 空轨道中(只需要 402kJ/mol 的能量)。这个激发态的电子构型可以表示为 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 。按照鲍林(L. Pauling)提出的杂化理论,原子轨道在成键时可进行杂化而组成能量相近的“杂化轨道”。这种杂化轨道的成键能力更强,即使激发时需要补偿部分

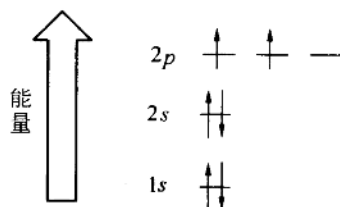


图 1-2 碳原子基态的电子构型

能量,仍然可以使体系释放出能量而趋于稳定。因此这里的一个 $2s$ 轨道与三个 $2p$ 轨道 ($2p_x, 2p_y, 2p_z$) 通过杂化而形成四个杂化轨道(见图 1-3)。

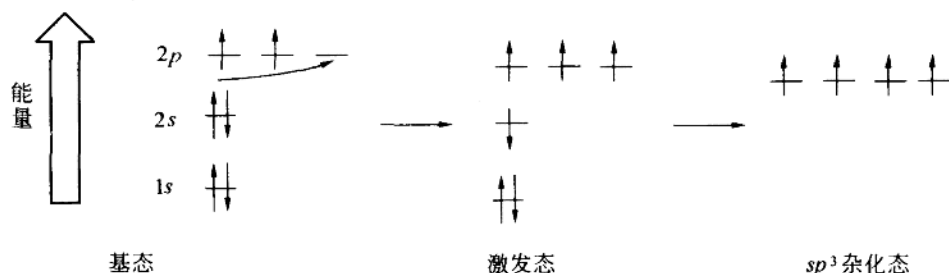
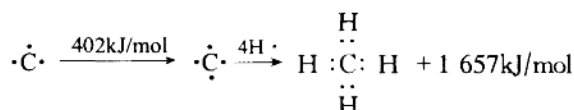


图 1-3 碳原子 $2s$ 电子的激发和 sp^3 杂化

这里形成的新的杂化轨道叫做 sp^3 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 sp^3-s 型的 $C-H$ 键。在形成一个 $C-H$ 键时,释放出 414kJ/mol 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 402kJ/mol 能量,形成 CH_4 时仍可有约 $1\,255\text{kJ/mol}$ 的能量释出。这个体系显然要比只形成两个共价键的 CH_2 稳定得多。



甲烷四个 sp^3 杂化轨道的能量是相等的,每一轨道相当于 $\frac{1}{4}s$ 成分和 $\frac{3}{4}p$ 成分。从 sp^3 原子轨道的图形可以看出大部分电子云偏向在一个方向,如图 1-4。

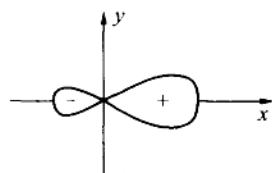


图 1-4 sp^3 杂化轨道的图形

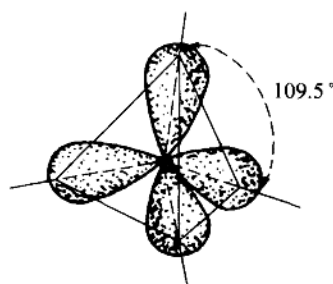


图 1-5 碳原子的四个 sp^3 杂化轨道

碳原子的四个 sp^3 杂化轨道在空间的排列方式是:以碳原子核为中心,四个杂化轨道则对称地分布在其周围,即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。杂化轨道之间都保持 109.5° 的角度,所以 sp^3 杂化碳原子具有正四面体模型,图 1-5 标出碳原子的四个 sp^3 杂化轨道在空间的排布。

1.4 有机化合物中共价键的属性

键的属性是指键长、键角、键能和键的极性等表征共价键性质的物理量。这些物理量也