



普通高等教育“十二五”规划教材

有机化学

刘思全 主编



科学出版社

普通高等教育“十二五”规划教材

有机化学

刘思全 主编

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书以官能团结构为顺序,以各类有机化合物的结构、光谱性质、物理性质、化学性质及制备为主要内容,对相关教学内容精心组织。按照工科有机化学的教学特点,突出结构与性质的关系、结构与反应机理的内在联系。

本书主要内容分为四个部分:第一部分主要涉及常见有机化合物的结构、性质和主要制备方法,包括烃、卤代烃、醇酚醚、醛酮、羧酸及其衍生物、含氮有机化合物、杂环化合物、糖类等;第二部分为立体化学;第三部分为有机波谱分析;第四部分为协同反应及有机合成路线设计。

本书利用杂化轨道理论、分子轨道理论及电子效应、空间效应等解释有机反应的基本规律,注重理论与实践结合。每章后附有习题,结合与本书配套的学习指导,有利于读者对有机化学相关内容的理解和掌握。

本书可作为高等学校化学、应用化学、化学工程与工艺等专业的本科生教材,也可供材料科学、生物工程等相关专业的学生根据教学要求有选择地使用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学 / 刘思全主编. —北京: 科学出版社, 2015

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-03-044643-5

I. ①有… II. ①刘… 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 (2015) 第 124559 号

责任编辑: 郭慧玲 / 责任校对: 张小霞

责任印制: 赵 博 / 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

大厂书文印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 11 月第 一 版 开本: 787 × 1092 1/16

2015 年 11 月第一次印刷 印张: 26 3/4

字数: 656 000

定价: 59.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

近年来,有关高等学校有机化学的教学改革不断深入,培养学生分析、解决问题的能力成为面向 21 世纪培养创新型人才的迫切需求。编者根据工科有机化学的教学特点,在多年使用的自编讲义基础上,参考国内外使用的主流有机化学教材及相关文献,编写了本书。本书全面反映了济南大学近年来有机化学教学课程体系及教学内容改革的成果。

本书以不同官能团的有机化合物结构与性质为主线,注重有机化学基础知识的教学。以有机分子结构分析为基础,详细介绍结构与性质的内在联系,同时注重介绍各类有机化合物的实验室合成手段,培养学生分析、解决问题的能力。

本书参考国内外广泛使用的教材,把基础有机化学的内容分为四部分:第一部分主要介绍常见有机化合物的结构、光谱性质、物理化学性质和主要实验室合成方法;第二部分介绍立体化学的相关内容;第三部分介绍有机波谱分析,重点介绍了红外光谱、核磁共振波谱在有机分子结构解析中的应用;第四部分对有机协同反应及有机合成路线设计的相关知识做了介绍。本书结合配套的学习指导,旨在促进学生对有机化学基础知识的理解和掌握,培养学生对相关领域问题的分析、解决能力。

本书共 18 章,编写大纲由刘思全拟订。第 1~3 章由崔玉编写,第 4~6 章由郑鲁沂编写,第 8 章由田忠贞编写,第 9~10 章由杨小凤编写,第 11 章由李曦峰编写,第 13~14 章由刘志莲编写,其余各章由刘思全编写。全书由刘思全统稿、定稿。

本书在编写过程中得到课题组李伟铭、谷春晓等同志的大力支持和帮助,在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中疏漏之处在所难免,欢迎读者批评指正。

编 者

2015 年 3 月

缩写与符号

IUPAC	国际纯粹与应用化学联合会	<i>i</i>	对称中心
Me	甲基	C_n	对称轴
Et	乙基	<i>R</i>	左旋
Pr	丙基	<i>S</i>	右旋
Bu	正丁基	H_0	外加磁场强度
<i>i</i> -Bu	异丁基	PFT	脉冲傅里叶变换
<i>s</i> -Bu	仲丁基	δ	化学位移值
<i>t</i> -Bu	叔丁基	<i>J</i>	偶合常数
R—	烷基	α	旋光度
Ar	芳基	FI	场电离
Ph	苯基	FD	场解吸
Bz	苄基	FAB	快原子轰击
<i>n</i> -	正	CI	化学电离源
<i>i</i> -	异	EI	电子轰击电离
<i>neo</i> -	新	S_N2	双分子亲核取代反应
sec- (或 <i>s</i> -)	二级	S_N1	单分子亲核取代反应
tert- (或 <i>t</i> -)	三级	E1	单分子消除反应
<i>m</i> -	间位	E2	双分子消除反应
<i>o</i> -	邻位	FMO	前线轨道
<i>p</i> -	对位	HOMO	最高占有分子轨道
<i>cis</i> -	顺	LUMO	最低空轨道
<i>trans</i> -	反	BaP	苯并芘
a	直立键	DEM	丙二酸二乙酯
e	平伏键	DMF	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺
-C	吸电子共轭效应	DMSO	二甲基亚砷
+C	给电子共轭效应	HMPA	六甲基磷酰胺
-I	吸电子诱导效应	NBS	<i>N</i> -溴代丁二酰亚胺
+I	给电子诱导效应	TBAB	四丁基溴化铵
“+” “ <i>d</i> ”	右旋体	TEBA	三乙基苯甲基氯化铵
“-” “ <i>l</i> ”	左旋体	THF	四氢呋喃
σ	对称面	TMS	四甲基硅烷

目 录

前言

缩写与符号

第 1 章 绪论	1
1.1 有机化学的发展史	1
1.2 共价键知识简介	3
1.2.1 共价键的基础知识	3
1.2.2 共价键的断裂	9
1.3 有机化合物的特点及同分异构现象	9
1.3.1 有机化合物的特点	9
1.3.2 同分异构现象	10
1.4 有机化合物的分类	10
1.4.1 按碳架分类	10
1.4.2 按官能团分类	11
习题	12
第 2 章 烷烃	13
2.1 烷烃的同分异构	13
2.1.1 烷烃的同系列	13
2.1.2 烷烃的同分异构现象	13
2.2 烷烃的命名	14
2.2.1 普通命名法	14
2.2.2 系统命名法	15
2.3 烷烃的构型	17
2.3.1 甲烷的结构	17
2.3.2 碳原子的 sp^3 杂化	17
2.3.3 烷烃分子的形成	18
2.3.4 分子立体结构的表示方法	19
2.4 烷烃的构象	20
2.4.1 乙烷的构象	20
2.4.2 丁烷的构象	21
2.5 烷烃的物理性质	22
2.5.1 烷烃的物理状态	22
2.5.2 烷烃的沸点	22
2.5.3 烷烃的熔点	23
2.5.4 烷烃的溶解度	24

2.5.5 烷烃的相对密度	24
2.6 烷烃的化学性质	24
2.6.1 烷烃的氧化反应	25
2.6.2 烷烃的热裂反应	26
2.6.3 烷烃的卤代反应	26
2.6.4 烷烃卤代反应历程	27
2.6.5 影响卤代反应的因素	28
2.7 烷烃的制备	30
2.7.1 偶联反应	30
2.7.2 科尔柏法	30
习题	30
第3章 烯烃	33
3.1 烯烃的结构	33
3.1.1 乙烯的结构	33
3.1.2 碳原子的 sp^2 杂化	33
3.1.3 π 键特点	34
3.1.4 烯烃的同分异构	34
3.2 烯烃的命名	34
3.2.1 普通命名法	34
3.2.2 系统命名法	35
3.3 烯烃的物理性质	36
3.4 烯烃的化学性质	36
3.4.1 亲电加成反应	36
3.4.2 自由基加成反应	39
3.4.3 催化加氢反应	40
3.4.4 氧化反应	41
3.4.5 聚合反应	43
3.4.6 α -H 卤代	44
3.5 烯烃的亲电加成反应历程	44
3.5.1 诱导效应	44
3.5.2 反应历程	45
3.6 烯烃的制备	48
3.6.1 烯烃的实验室制法	48
3.6.2 烯烃的工业制法	49
习题	52
第4章 炔烃、二烯烃	55
4.1 炔烃的结构和命名	55
4.1.1 炔烃的命名	55
4.1.2 炔烃的结构	55

4.2 炔烃的物理性质	57
4.3 炔烃的化学性质	57
4.3.1 炔氢的活泼性	57
4.3.2 炔烃的还原氢化反应	59
4.3.3 炔烃的亲电加成反应	60
4.3.4 炔烃的亲核加成反应	62
4.3.5 炔烃的氧化反应	63
4.4 炔烃的合成	63
4.4.1 二卤代烷脱卤化氢	63
4.4.2 炔化物的烷基化	64
4.5 二烯烃	64
4.5.1 二烯烃的分类和命名	65
4.5.2 二烯烃的结构	65
4.5.3 共轭二烯烃的化学性质	68
4.5.4 共轭效应	71
习题	74
第5章 脂环烃	76
5.1 脂环烃的分类及命名	76
5.1.1 脂环烃的分类	76
5.1.2 脂环烃的命名	76
5.2 脂环烃的性质	79
5.2.1 环烷烃的反应	80
5.2.2 环烯烃的反应	81
5.3 脂环烃的结构及稳定性	82
5.3.1 环丙烷的结构	83
5.3.2 环丁烷的构象	83
5.3.3 环戊烷的构象	84
5.3.4 环己烷及取代环己烷的构象	84
5.4 多环烃	89
5.4.1 十氢化萘	89
5.4.2 菲烷	89
5.4.3 金刚烷	90
5.5 环烷烃的合成	91
5.5.1 三元环的合成	91
5.5.2 六元环的合成	92
习题	92
第6章 芳香烃	94
6.1 苯的结构	94
6.1.1 凯库勒式	94

6.1.2 苯分子结构的价键观点	95
6.1.3 苯的分子轨道模型	95
6.1.4 苯结构的共振论解释	96
6.1.5 苯的氢化热与稳定性	97
6.1.6 苯的结构表示方法	98
6.2 单环芳香烃的异构现象和命名	98
6.2.1 一烷基取代苯的异构和命名	98
6.2.2 二烷基取代苯的异构和命名	99
6.2.3 多烷基取代苯的异构和命名	99
6.2.4 芳香烃衍生物的命名	100
6.3 单环芳香烃的物理性质	101
6.4 单环芳香烃的化学性质	101
6.4.1 亲电取代反应	102
6.4.2 加成反应	107
6.4.3 氧化反应	108
6.4.4 烷基苯侧链的卤代反应	109
6.5 苯环的亲电取代定位效应及反应活性	109
6.5.1 定位效应	109
6.5.2 活化与钝化	110
6.5.3 定位效应的解释	112
6.5.4 定位效应在合成中的应用	114
6.6 多环芳香烃	116
6.6.1 联苯	116
6.6.2 稠环芳香烃	116
6.7 非苯系芳香烃	123
6.7.1 芳香性的几个特征及休克尔规则	123
6.7.2 非苯芳香烃	124
6.8 芳香烃的制备	126
6.8.1 芳香烃的来源	126
6.8.2 哈沃斯反应合成稠环化合物	127
习题	128
第7章 对映异构	132
7.1 旋光性和比旋光度	132
7.1.1 平面偏振光和旋光性	132
7.1.2 旋光仪和比旋光度	133
7.2 对映异构现象与分子结构的关系	134
7.2.1 分子的手性	134
7.2.2 对称因素和手性分子判据	135
7.3 构型的标记方法及R、S命名	136

7.4 含有手性碳原子化合物的对映异构	138
7.4.1 含一个手性碳原子化合物的对映异构	138
7.4.2 含两个手性碳原子化合物的对映异构	139
7.4.3 含多个手性碳原子化合物的对映异构	140
7.5 其他立体异构现象	140
7.5.1 环状化合物的立体异构	140
7.5.2 不含手性碳原子化合物的对映异构	141
7.6 手性化合物的制备	142
7.6.1 光学纯度	142
7.6.2 对映体的拆分	142
习题	143
第8章 有机波谱分析	146
8.1 电磁波谱	146
8.1.1 光的频率与波长	146
8.1.2 分子吸收光谱	146
8.2 紫外光谱	148
8.2.1 紫外光谱的产生	148
8.2.2 紫外光谱图	149
8.2.3 紫外光谱在有机结构解析中的应用	150
8.3 红外光谱	151
8.3.1 红外光谱图的产生及表示方法	151
8.3.2 主要官能团的红外光谱吸收简介	152
8.3.3 红外光谱解析	154
8.4 核磁共振谱	157
8.4.1 核磁共振谱的基本原理	157
8.4.2 核磁共振氢谱	159
8.4.3 核磁共振碳谱简介	166
8.4.4 核磁共振谱在有机结构解析中的应用	168
8.5 质谱	169
8.5.1 质谱的基本原理	169
8.5.2 质谱图	170
8.5.3 离子的主要类型	170
习题	173
第9章 卤代烃	177
9.1 卤代烃的分类和命名	177
9.1.1 卤代烃的分类	177
9.1.2 卤代烃的命名	178
9.2 卤代烃的物理性质	178
9.3 卤代烃的化学性质	180

9.3.1 亲核取代反应	180
9.3.2 消除反应	182
9.3.3 与金属的反应	182
9.3.4 还原	184
9.4 卤代烷烃的亲核取代反应历程	185
9.4.1 双分子亲核取代反应历程	185
9.4.2 单分子亲核取代反应历程	186
9.4.3 影响亲核取代反应历程及速率的因素	189
9.5 卤代烯烃和卤代芳香烃	192
9.5.1 一卤代烯烃	193
9.5.2 一卤代芳香烃	195
9.6 卤代烃的制备	196
9.6.1 由烃制备	196
9.6.2 由醇制备	197
9.6.3 卤代物的互换	198
习题	198
第 10 章 醇、酚、醚	202
10.1 醇	202
10.1.1 醇的分类、结构及命名	202
10.1.2 醇的物理性质	204
10.1.3 醇的化学性质	205
10.1.4 醇的制备	212
10.2 消除反应	214
10.2.1 β -消除反应历程	214
10.2.2 消除反应的取向	216
10.2.3 消除反应中的立体化学	218
10.2.4 消除反应与亲核取代反应的竞争	220
10.3 酚	222
10.3.1 酚的结构和命名	222
10.3.2 酚的物理性质	223
10.3.3 酚的化学性质	224
10.3.4 酚的制备	228
10.4 醚	229
10.4.1 醚的分类和命名	229
10.4.2 醚的物理性质	230
10.4.3 醚的化学性质	231
10.4.4 醚的制备	233
10.4.5 环醚	234
习题	237

第 11 章 醛和酮	241
11.1 醛、酮的命名	241
11.1.1 醛、酮的系统命名	241
11.1.2 醛、酮的普通命名	242
11.2 醛、酮的结构、物理性质和光谱性质	243
11.2.1 醛、酮的结构	243
11.2.2 醛、酮的物理性质	243
11.2.3 醛、酮的光谱性质	244
11.3 醛、酮的化学性质	245
11.3.1 羰基上的亲核加成反应	245
11.3.2 α -H 的反应	252
11.3.3 还原反应	255
11.3.4 氧化反应	257
11.3.5 歧化反应	259
11.3.6 羰基加成的立体化学	259
11.4 α , β -不饱和醛、酮	260
11.4.1 亲电加成	260
11.4.2 亲核加成	261
11.4.3 迈克尔加成与罗宾森环化	262
11.5 醛、酮的制备	263
11.5.1 炔烃的水合和二卤代物的水解	263
11.5.2 烯烃的臭氧化	264
11.5.3 芳香烃侧链 α -H 的氧化	264
11.5.4 傅-克酰基化	264
11.5.5 醇的氧化	264
11.5.6 伽特曼-科赫反应——芳环甲酰基化	265
11.5.7 罗森孟德还原——制备醛	265
11.5.8 酰氯与金属有机化合物反应——制备酮	265
习题	266
第 12 章 羧酸	270
12.1 羧酸的分类与命名	270
12.1.1 羧酸的分类	270
12.1.2 羧酸的命名	270
12.2 羧酸的物理性质和光谱性质	272
12.2.1 羧酸的物理性质	272
12.2.2 羧酸的光谱性质	272
12.3 羧酸的化学性质	273
12.3.1 羧基的结构	273
12.3.2 化学性质	274

12.4 羧酸的制备	279
12.4.1 氧化	280
12.4.2 水解	280
12.4.3 格氏试剂与二氧化碳的反应	281
12.4.4 卤仿反应	281
12.5 二元羧酸	281
12.5.1 物理性质	282
12.5.2 化学性质	282
12.5.3 二元羧酸的合成	283
12.6 取代羧酸	283
12.6.1 羟基酸	283
12.6.2 酚酸	285
习题	285
第13章 羧酸衍生物	288
13.1 羧酸衍生物的命名及光谱性质	288
13.1.1 羧酸衍生物的命名	288
13.1.2 羧酸衍生物的光谱性质	289
13.2 羧酸衍生物的化学性质	289
13.2.1 羰基的亲核加成-消除反应	290
13.2.2 羧酸衍生物的还原	294
13.2.3 α -H 的有关反应	295
13.2.4 酰胺的特征反应	299
13.3 乙酰乙酸乙酯和丙二酸酯在有机合成中的应用	300
13.3.1 互变异构现象	300
13.3.2 乙酰乙酸乙酯	301
13.3.3 丙二酸二乙酯在有机合成中的应用	304
13.3.4 C-烷基化和 O-烷基化	306
习题	308
第14章 含氮有机化合物	312
14.1 硝基化合物	312
14.1.1 硝基化合物的命名和结构	312
14.1.2 硝基化合物的性质	313
14.2 胺	315
14.2.1 胺的分类和命名	316
14.2.2 胺的物理性质	317
14.2.3 胺的化学性质	318
14.2.4 胺的制备	327
14.2.5 烯胺	329
14.3 重氮和偶氮化合物	329

14.3.1 芳香族重氮化合物的制备和结构	330
14.3.2 芳香重氮盐的性质	330
14.3.3 重氮甲烷	333
14.4 分子重排	334
14.4.1 亲核重排	335
14.4.2 亲电重排	339
14.4.3 自由基重排	339
14.4.4 芳香族重排	340
习题	341
第 15 章 杂环化合物	346
15.1 杂环化合物的分类和命名	346
15.1.1 杂环化合物的分类	346
15.1.2 杂环化合物的命名	347
15.2 五元杂环化合物	348
15.2.1 五元芳香杂环的结构	348
15.2.2 五元杂环化合物的物理性质和光谱性质	349
15.2.3 五元杂环化合物的化学性质	349
15.2.4 糠醛	353
15.2.5 呋喃、噻吩、吡咯的合成	354
15.3 六元杂环化合物	355
15.3.1 吡啶的结构	355
15.3.2 吡啶的物理性质和光谱性质	355
15.3.3 吡啶的化学性质	355
15.3.4 吡啶的合成	358
15.4 稠杂环简介	359
15.4.1 吲哚	359
15.4.2 喹啉	360
15.4.3 嘌呤	361
习题	362
第 16 章 周环反应	364
16.1 周环反应的分类及理论	364
16.1.1 周环反应的分类	364
16.1.2 周环反应的基本理论	365
16.2 周环反应	366
16.2.1 电环化反应	366
16.2.2 环加成反应	369
16.2.3 σ -迁移反应	373
习题	377

第 17 章 糖类化合物	379
17.1 单糖	379
17.1.1 单糖的结构	379
17.1.2 单糖的化学性质	384
17.1.3 糖的合成	387
17.2 二糖	388
17.2.1 麦芽糖	388
17.2.2 纤维二糖	389
17.2.3 乳糖	390
17.3 多糖	390
17.3.1 淀粉	390
17.3.2 纤维素	391
17.3.3 杂多糖	392
习题	392
第 18 章 有机合成路线设计	395
18.1 碳链的形成	395
18.1.1 碳链的增长	395
18.1.2 碳链的缩短	397
18.1.3 碳链结构的改变	397
18.1.4 碳环的合成	398
18.2 官能团的引入及相互转换	399
18.2.1 官能团的引入	400
18.2.2 官能团的转换	402
18.3 官能团的保护	405
18.3.1 羟基的保护	405
18.3.2 氨基的保护	405
18.3.3 羰基的保护	406
18.4 立体构型的要求	406
18.4.1 合成顺式或反式烯烃	406
18.4.2 不对称合成	406
18.5 有机合成路线设计技巧	407
习题	409
参考文献	410

第1章 绪 论

1.1 有机化学的发展史

有机化学是一门非常重要的科学，它和人类生活有着密切的关系。人类生存的三大基础物质——脂肪、蛋白质和碳水化合物都是有机化合物，而这些化合物在体内通过有机化学反应转化为人体所需要的各种营养物质；煤、石油和天然气——人类赖以生存的能量是有机化合物；人们身上穿的各种样式的服装，脸上、手上涂抹的各种化妆品，日常生活中的各种食品添加剂，脚上穿的各种运动鞋、塑料鞋等，其主要成分也都是有机化合物；能给病人消除病魔、解除痛苦的各种药物，绝大多数也是有机化合物。生产和制造这些有机化合物又离不开必要的有机化学反应。因此，可以说人类生存一刻也离不开有机化合物及有机化学。

有机化合物在生活和生产中应用已久。据我国《周礼》记载，当时已设专官管理染色、制酒和制醋；周朝时代已使用胶；汉朝时代发明了造纸术；在《神农本草经》中载有几百种重要药物，其中大部分是植物，这是世界上最早的一部药书。

“有机化学”一词于 1806 年首次由瑞典的贝采里乌斯（Berzelius）提出，当时是作为无机化学的对立物而命名的。19 世纪初期几乎所有化学家都相信，由于生物体内存在所谓的“生命力”，因此只有在生物体内才能存在有机物，有机物是不可能在实验室里用无机物来合成的。1824 年，德国化学家维勒（Wöhler）用氰经水解制得了草酸；1828 年，他在无意中用加热的方法又使氰酸铵转化成了尿素。氰和氰酸铵都是无机物，而草酸和尿素都是有机物。维勒的实验给予“生命力”学说第一次冲击。此后，乙酸、油脂等有机化合物相继被人工合成出来，“生命力”学说才逐渐被人们抛弃，有机化学进入了合成时代。

有机化学的历史大致可以分为三个时期：

（1）萌芽时期，从 19 世纪初到提出价键概念之前。这一时期已经分离出许多有机物，也制备出一些衍生物，并对它们作了某些定性的描述。当时的主要问题是如何表示有机物分子中各原子间的关系，以及建立有机化学的体系。法国化学家拉瓦锡（Lavoisier）发现，有机物燃烧后生成二氧化碳和水，他的工作为有机物的定量分析奠定了基础。1830 年，德国化学家李比希（Liebig）发展了碳氢分析法；1883 年，法国化学家杜马（Dumas）建立了氮分析法。这些有机物定量分析方法的建立，使化学家们能够得出一种有机化合物的实验式。1848 年，德国化学家葛美林（Gmelin）将有机化合物定义为含碳的化合物，将有机化学定义为研究碳的化学。当然，这一定义也包括了一些含碳的无机化合物，如二氧化碳、碳酸盐等。

（2）经典有机化学时期，1858 年价键学说的建立到 1916 年价键电子理论的引入。1858 年，德国化学家凯库勒（Kekulé）等提出碳是四价的概念，并第一次用一条短线“—”表示“键”。凯库勒还提出在一个分子中碳原子可以相互结合，且碳原子之间不仅可以单键结合，还可以双键或叁键结合。此外，凯库勒还提出了苯的结构。这些工作奠定了有机化合物的结构基础。

早在 1848 年，法国科学家巴斯德（Pasteur）发现了酒石酸的旋光异构现象。1874 年，荷

兰化学家范特霍夫 (van't Hoff) 和法国化学家列别尔 (Le Bel) 分别独立地提出了碳价四面体学说, 即碳原子占据四面体的中心, 它的 4 个价键指向四面体的 4 个顶点。这一学说揭示了有机物旋光异构现象的原因, 也奠定了有机立体化学的基础, 推动了有机化学的发展。后来, 德国化学家肖莱马 (Schorlemmer) 提出碳的四个价键除各自相连外, 其余都与氢相连, 于是有了烃的概念, 而其他含碳化合物都是其他元素取代烃中的氢衍生而来的, 因此把烃及其衍生物定义为有机化合物, 有机化学则被定义为研究烃及其衍生物的化学, 这一概念一直沿用至今。

在这一时期, 有机物结构的测定以及在反应和分类方面都取得了很大的进展。但价键还只是化学家在实践中得出的一种概念, 有关价键的本质问题还没有得到解决。

(3) 现代有机化学时期。1916 年, 美国化学家路易斯 (Lewis) 等在物理学家发现电子并阐明原子结构的基础上, 提出了价键的电子理论。他们认为, 各原子外层电子的相互作用是使原子结合在一起的原因。相互作用的外层电子如果从一个原子转移到另一个原子, 则形成离子键; 两个原子如果共用外层电子, 则形成共价键。通过电子的转移或共用, 使相互作用原子的外层电子都获得稀有气体的电子构型。这样, 价键图像中用于表示价键的“—”, 实际上就是两个原子共用的一对电子。价键电子理论的运用赋予经典的价键图像表示法以明确的物理意义。

1927 年以后, 德国物理学家海特勒 (Heitler) 等用量子力学的方法处理分子结构的问题, 建立了价键理论, 为化学键提出了一个数学模型。后来, 美国化学家米利肯 (Mulliken) 用分子轨道理论处理分子结构, 其结果与价键电子理论所得的结果大体一致, 由于计算比较简便, 解决了许多此前不能解决的问题。但对于复杂的有机物分子, 要得到波函数的精确解是很困难的, 德国物理化学家休克尔 (Hückel) 创立了一种近似解法, 为后来的有机化学家们广泛采用。20 世纪 60 年代, 在大量有机合成反应经验的基础上, 美国化学家伍德沃德 (Woodward) 和美国有机化学家霍夫曼 (Hofmann) 认识到化学反应与分子轨道的关系, 他们研究了电环化反应、 σ 键迁移重排和环加成反应等一系列反应, 提出了分子轨道对称守恒原理。日本科学家福井谦一也提出了前线轨道理论。这些理论奠定了有机协同反应的理论基础。

这一时期的主要成就还有取代基效应、线性自由能关系、构象分析等。

自从 1828 年合成尿素以来, 有机化学的发展日新月异, 其发展速度越来越快。近两个世纪来, 有机化学学科的发展揭示了构成物质世界的有机化合物分子中原子键合的本质以及有机分子转化的规律, 设计、合成了大量具有特定性能的有机分子; 它也为相关学科 (如材料科学、生命科学、环境科学等) 的发展提供了理论、技术和材料。有机化学是一系列相关工业的基础, 在能源、信息、材料、人口与健康、环境、国防计划的实施中, 在为推动科技发展、社会进步, 提高人类生活质量, 改善人类生存环境的努力中, 已经并将继续显示它的高度开创性和解决重大问题的巨大能力。

此外, 有机化学还是一门极具创新性的学科。在有机化学的发展中, 它的理论和方法也得到长足的进步。建立在现代物理学 (特别是量子力学) 和物理化学基础上的物理有机化学, 在定量地研究有机化合物的结构、反应活性和反应机理等方面所取得的成果, 不仅指导着有机合成化学, 而且对生命科学的发展也有重大意义。有机合成化学在高选择性反应方面的研究, 特别是对称催化方法的发展, 使得更多具有高生理活性、结构新颖分子的合成成为可能。金属有机化学和元素有机化学为有机合成化学提供了高选择性的反应试剂和催化剂, 以