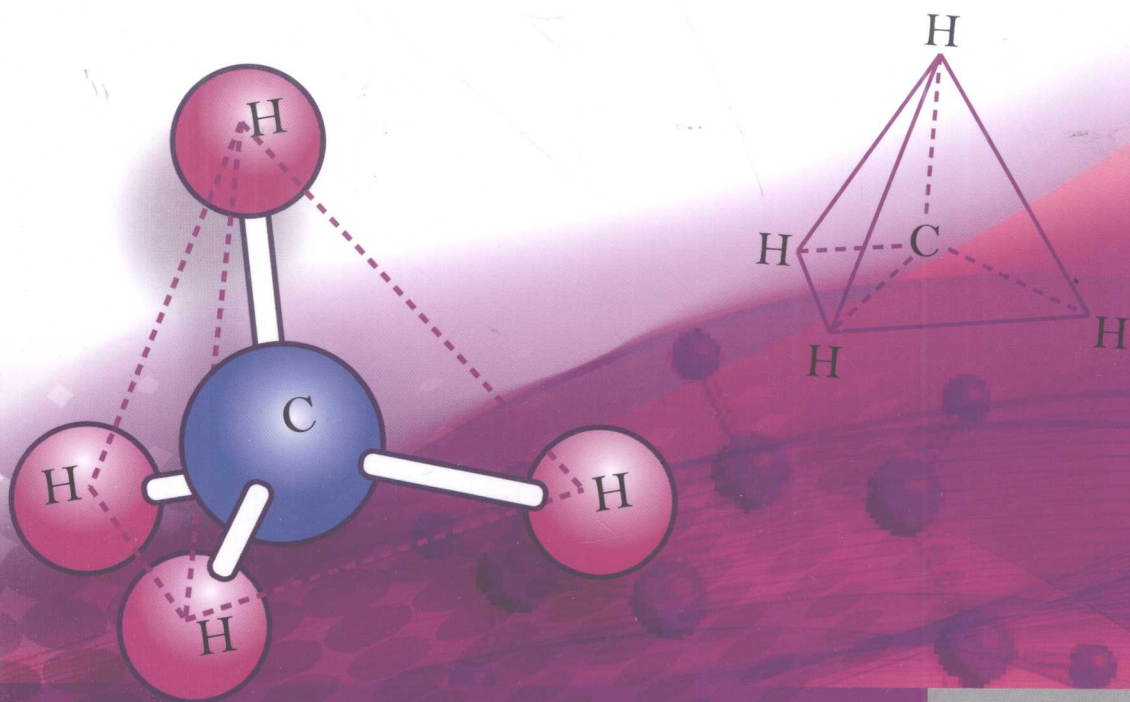


高等学校“十一五”规划教材

有机化学

YOUJI HUAXUE

马朝红 董宪武 主 编



化学工业出版社

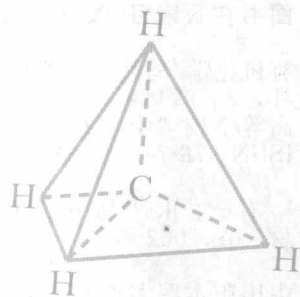
34
高等学校“十一五”规划教材

有机化学

YOUJI HUAXUE

马朝红 董宪武 主 编

常桂英 主 审



化学工业出版社

· 北 京 ·

062
M023

本书以“厚基础、强能力、高素质、广适应”为指导思想,坚持教材为学生学习服务的宗旨,针对高等农林院校各专业的特点,在教材内容选择和体系编排上,既考虑了本学科的系统性、规律性、科学性,又兼顾各专业对有机化学的不同要求,注重基础知识、基本理论的介绍,突出对学生能力的培养,语言简练、准确,叙述由浅入深、循序渐进、层次分明、逻辑性强,具有适用性广的特点。

全书共 13 章,包含三部分内容。第一部分为基本原理,第二部分为烃及其衍生物的分类、命名、结构、性质及应用,第三部分为天然有机化合物。为拓宽学生知识面,每章后均编排有知识拓展。

本教材适用作高等农林院校各专业有机化学教学用书,也可作为其他高等院校化学相关专业师生及农业科技工作者的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/马朝红,董宪武主编. —北京:化学工业出版社, 2009.11
高等学校“十一五”规划教材
ISBN 978-7-122-06878-1

I. 有… II. ①马…②董… 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(2009)第 191853 号

责任编辑:旷英姿
责任校对:凌亚男

文字编辑:李姿娇
装帧设计:史利平

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:化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 18 $\frac{3}{4}$ 字数 500 千字 2010 年 1 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: 33.00 元

版权所有 违者必究

高等学校“十五”规划教材

《有机化学》

主 编 马朝红 董宪武

副主编 刘 强 李玉杰

主 审 常桂英

编 委 (按姓氏笔画为序)

马朝红 丰 利 王凤云 王秀彦 王铁成

刘 强 李玉杰 范秀明 董宪武

荣誉表

目 录 0003

序

化学是一门古老而年轻的学科，是研究和创造物质的科学，它同工农业生产、国防现代化建设及人类社会等都密切相关。在改善人类生活方面，它也是最有成效的学科之一。可以说，化学是一门中心性的、实用性的和创造性的学科。

化学学科的发展经历了若干个世纪。从 17 世纪中叶波义耳确定化学为一门学科，到 19 世纪中叶原子-分子学说的建立，四大化学的分支——无机化学、有机化学、分析化学、物理化学相继形成，近代化学的框架基本定型。随着生产、生活的迫切需要，近年来化学学科得以飞速发展。

近年来，我国高等教育的结构发生了巨大的变革。一些大学通过合并使专业更加齐全，成为真正意义上的综合性大学；许多单科性学院也发展成了多科性的大学。同时，高等教育应该是宽口径的专业基础教育的新型高等教育理念也已经逐步深入人心。在这种形势下，一些基础课若仍按理、工、农、医分门别类采用不同教材进行教学，既不利于高等教育结构的改革，也不利于学生综合能力的培养。因此，编写一些适用于不同专业的通用公共基础课教材，是 21 世纪教育改革的一个十分重要而又具有深远意义的课题，也是一项十分艰巨的任务。

吉林农业科技学院化学系多年来坚持化学教材建设的研究与实践，对化学课程进行了整体设计和优化，突破四大分支学科的壁垒，编写出版了“高等学校‘十一五’规划系列教材”——《无机及分析化学》、《无机及分析化学实验》、《有机化学》、《有机化学实验》。

该化学基础课程体系充分考虑了学科发展的趋势和学生学习课时数等方面的情况，突出适度、适用的原则，使省出的学时可以让学生学习更多的包括化学以外的新知识，希望培养出适应我国科学技术和经济快速发展所需要的高素质复合型人才。

苏显学

2009 年 8 月

前 言

《有机化学》是应用型本科院校基础课——化学课程系列教材之一,有机化学课程内容十分丰富,在有限的教学时数内,既要考虑本学科的系统性、规律性,又要兼顾相关专业对有机化学的不同要求。因此,我们根据多年的教学经验,结合教学改革研究成果,同时吸取了近年来国内外教材的优点,在化学工业出版社的指导下,组织编写了这本教材。本书相对于以往的有机化学教材,在内容选择和编排体系上都有较大改革,主要体现在如下几个方面:

1. 注重基础知识、基本理论,把培养学生的能力放在编写教材的首位;
2. 以价键理论和电子效应为主线,以结构决定性质为中心,从结构入手,在介绍各类化合物的性质之前,分析分子中原子和原子团间的相互影响、可能发生的反应类型,从而使学生触类旁通,提高学生的科学思维能力及分析问题、解决问题的能力;
3. 在教学体系的编排上,把反应历程穿插结合于各有关章节加以介绍,这样既可分散难点,又可加深学生对反应的理解,有利于学生学习;
4. 在教学内容的选择上,既考虑了本学科的系统性、规律性和科学性,又兼顾了各专业对有机化学的不同要求,语言简练,叙述由浅入深、循序渐进、层次分明、逻辑性强,适用性广;

5. 在每章末增设了知识拓展部分,适当介绍学科前沿,增加教材的可读性、趣味性。

全书共 13 章,包含三部分内容。第一部分为基本原理,第二部分为烃及其衍生物的分类、命名、结构、性质及应用,第三部分为天然有机化合物。

参加本书编写的人员有:刘强(第一、二、三章);马朝红(绪论,第四、五、六章);董宪武(第七章、各章的知识拓展);李玉杰(第八、九、十章);丰利(第十一章);王凤云、王铁成(第十二章);王秀彦、范秀明(第十三章)。

本书初稿完成后,由董宪武和马朝红通读、统稿。经主编、副主编、主审组成的审稿会审查,主编根据审稿会代表提出的宝贵意见和建议进行了认真的修改,并由常桂英教授主审后定稿。本书的编写得到吉林农业科技学院领导和化学系同志们的大力支持与帮助,在此表示衷心的感谢。

本书在编写过程中参阅了一些兄弟院校的教材并吸取了部分内容,化学工业出版社对本书作了细致全面的加工和编辑,对此我们表示深切的谢意!

限于编者水平,书中难免有不妥之处,恳请批评指正!

编 者

2009 年 9 月

目 录

绪论	1	二、烯烃的同分异构和命名	40
第一节 有机化学和有机化合物	1	三、烯烃的物理性质	41
一、有机化学的发展	1	四、烯烃的化学性质	42
二、有机化学和有机化合物	3	五、重要的化合物——乙烯	48
三、有机化学与农业科学的关系	4	第二节 炔烃	48
四、研究有机化合物的方法	5	一、炔烃的结构和命名	48
第二节 有机化合物的结构	5	二、炔烃的物理性质	49
一、共价键理论	5	三、炔烃的化学性质	49
二、共价键的属性	11	四、重要的化合物——乙炔	51
三、共价键的断裂方式和有机反应类型	13	第三节 二烯烃	52
四、分子间的作用力	14	一、二烯烃的分类和命名	52
五、分子结构的表示方法	15	二、1,3-丁二烯的结构	53
第三节 有机化学中的酸碱理论	16	三、共轭体系和共轭效应	53
一、质子酸碱理论	16	四、共轭二烯烃的化学性质	55
二、电子酸碱理论	17	第四节 萜类化合物	56
第四节 有机化合物的分类	18	一、异戊二烯规律和萜的分类	56
一、按碳链分类	18	二、重要的萜类化合物	57
二、按官能团分类	19	习题	59
习题	19	知识拓展 导电有机聚合物——未来的材料	61
知识拓展 天然杀虫剂——大自然并非总是绿色的	20	第三章 芳香烃	62
第一章 饱和烃	22	第一节 单环芳烃	62
第一节 烷烃	22	一、苯的结构	62
一、烷烃的同系列和同分异构现象	22	二、单环芳烃的异构现象和命名	64
二、烷烃的命名	23	三、单环芳烃的物理性质	65
三、烷烃的结构	25	四、单环芳烃的化学性质	66
四、乙烷和丁烷的构象	26	五、苯环的亲电取代定位规律	69
五、烷烃的物理性质	28	第二节 稠环芳烃	72
六、烷烃的化学性质	29	一、萘	72
七、烷烃的来源和用途	33	二、其他稠环芳烃	73
第二节 环烷烃	33	第三节 休克尔规则与非苯芳烃	74
一、环烷烃的分类和命名	33	一、休克尔规则	74
二、环烷烃的物理性质	34	二、非苯芳烃	75
三、环烷烃的化学性质	35	习题	76
四、环烷烃的分子结构	35	知识拓展 多环芳烃——可致癌的有机物	78
五、环己烷的构象	36	第四章 旋光异构	79
习题	37	第一节 物质的旋光性	79
知识拓展 八硝基立方烷——能成为爆炸物的立方烷衍生物	38	一、偏振光	79
第二章 不饱和烃	39	二、旋光性与分子结构的关系	79
第一节 单烯烃	39	第二节 含手性碳原子化合物的旋光异构	82
一、烯烃的结构	39	一、含一个手性碳原子化合物的旋光异构	82

二、含两个手性碳原子化合物的旋光异构	87	五、重要的化合物	130
三、含手性碳原子环状化合物的旋光异构	88	第三节 醚	132
第三节 不含手性碳原子化合物的旋光异构	88	一、醚的分类和命名	132
一、丙二烯型化合物的旋光异构	89	二、醚的结构	133
二、联苯型化合物的旋光异构	89	三、醚的物理性质	133
三、螺环化合物	89	四、醚的化学性质	134
第四节 旋光异构体的性质和生理功能	90	五、重要的化合物	136
一、对映体的性质	90	第四节 含硫化合物	137
二、非对映体的性质	90	一、含硫化合物的分类和命名	137
三、外消旋体和内消旋体的性质	90	二、含硫化合物的结构	137
四、旋光异构体的生理功能	90	三、含硫化合物的物理性质	138
第五节 烯烃亲电加成反应的立体化学	91	四、含硫化合物的化学性质	138
习题	93	习题	139
知识拓展 旋光异构现象的发现	94	知识拓展 乙醇还原性的应用——乙醇分析检测器	142
第五章 卤代烃	95	自然界中的含硫物质——大蒜	142
第一节 卤代烷烃	95	第七章 醛、酮、醌	143
一、卤代烷烃的分类和命名	95	第一节 醛、酮	143
二、卤代烷烃的结构	96	一、醛、酮的分类和命名	143
三、卤代烷烃的物理性质	96	二、醛、酮的结构	145
四、卤代烷烃的化学性质	97	三、醛、酮的物理性质	146
五、亲核取代反应历程	99	四、醛、酮的化学性质	146
六、消除反应历程	103	五、重要的化合物	159
七、重要的化合物	105	第二节 醌	160
第二节 卤代烯烃和卤代芳烃	106	一、醌的命名	160
一、卤代烯烃和卤代芳烃的分类和命名	106	二、醌的结构	160
二、卤代烯烃和卤代芳烃的结构	107	三、醌的物理性质	160
三、卤代烯烃和卤代芳烃的化学性质	109	四、醌的化学性质	161
四、重要的化合物	109	五、重要的化合物	162
习题	111	习题	163
知识拓展 卤代有机化合物——环境污染物之一	113	知识拓展 同细菌作战——抗生素的战争	166
溴甲烷——毒性很大但非常有用的有机物	113	第八章 羧酸、羧酸衍生物及取代酸	167
第六章 醇、酚、醚	114	第一节 羧酸	167
第一节 醇	114	一、羧酸的分类和命名	167
一、醇的分类和命名	114	二、羧酸的结构	168
二、醇的结构	116	三、羧酸的物理性质	169
三、醇的物理性质	116	四、羧酸的化学性质	170
四、醇的化学性质	117	五、重要的化合物	174
五、重要的化合物	123	第二节 羧酸衍生物	177
第二节 酚	125	一、羧酸衍生物的命名	177
一、酚的分类和命名	125	二、羧酸衍生物的物理性质	177
二、酚的结构	125	三、羧酸衍生物的化学性质	177
三、酚的物理性质	126	四、重要的化合物	180
四、酚的化学性质	127	第三节 取代酸	181
		一、羟基酸	181
		二、羧基酸	185
		习题	188

知识拓展 阿司匹林	190	知识拓展 烟草的化学成分——吸烟的 危害	234
第九章 含氮和含磷有机化合物	191	第十一章 油脂和类脂化合物	235
第一节 胺	191	第一节 油脂	235
一、胺的分类和命名	191	一、油脂的存在和用途	235
二、胺的结构	192	二、油脂的结构和组成	235
三、胺的物理性质	193	三、油脂的性质	237
四、胺的化学性质	194	第二节 类脂化合物	239
五、重要的化合物	198	一、磷脂	239
第二节 酰胺	199	二、蜡	240
一、酰胺的结构和命名	199	三、甾体化合物	240
二、酰胺的物理性质	200	习题	243
三、酰胺的化学性质	200	知识拓展 反式脂肪酸——影响人体健康的 脂肪酸	244
四、碳酸的衍生物	201	第十二章 糖类	245
五、苯磺酰胺	204	第一节 单糖	245
第三节 硝基化合物	204	一、单糖的分类和命名	245
一、硝基化合物的分类、结构和命名	204	二、单糖的结构	246
二、硝基化合物的物理性质	205	三、单糖的物理性质	251
三、硝基化合物的化学性质	205	四、单糖的化学性质	252
第四节 重氮化合物和偶氮化合物	207	五、重要单糖和单糖的衍生物	256
一、重氮化合物	207	第二节 二糖	258
二、偶氮化合物	208	一、还原性二糖	258
三、有机化合物的颜色与结构的关系	208	二、非还原性二糖	259
第五节 腈类、异腈和异氰酸酯	209	第三节 多糖	260
一、腈类	209	一、均多糖	260
二、异腈	210	二、杂多糖	263
三、异氰酸酯	211	习题	266
第六节 含磷有机化合物	211	知识拓展 人类的理想——让血库里的血 全是 O 型	267
一、含磷有机化合物的结构	211	第十三章 氨基酸、蛋白质和核酸	268
二、含磷有机化合物的主要类型	212	第一节 氨基酸	268
三、含磷有机农药简介	212	一、 α -氨基酸的分类和命名	268
习题	214	二、 α -氨基酸的结构	270
知识拓展 N-亚硝基二烷基胺——可能致癌 的有机物	215	三、 α -氨基酸的物理性质	271
糖精——商业上最早使用的合成 有机物之一	215	四、 α -氨基酸的化学性质	271
第十章 杂环化合物和生物碱	216	第二节 蛋白质	276
第一节 杂环化合物	216	一、蛋白质的组成和分类	276
一、杂环化合物的分类和命名	216	二、蛋白质的结构	277
二、杂环化合物的结构	218	三、蛋白质的性质	279
三、杂环化合物的物理性质	219	第三节 核酸	283
四、杂环化合物的化学性质	219	一、核酸的分类和组成	283
五、与生物有关的杂环化合物及其 衍生物	222	二、核酸的结构	286
第二节 生物碱	228	三、核酸的性质	288
一、生物碱的存在及提取方法	229	四、核酸的生物功能	288
二、生物碱的一般性质	229	习题	289
三、重要的生物碱	230	知识拓展 未来的体检手段——基因芯片	290
习题	232	参考文献	291

绪 论

第一节 有机化学和有机化合物

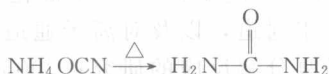
一、有机化学的发展

有机化学 (organic chemistry) 是化学学科的一个重要分支, 它诞生于 19 世纪初期, 迄今虽不足 200 年, 但已成为与人类的生活和工农业生产有着密切关系的一门学科。有机化学的研究对象是有机化合物 (organic compound)。有机化合物大量存在于自然界中, 如粮、油、棉、麻、毛、丝、木材、糖、蛋白质、农药、塑料、染料、香料、医药、石油等的主要成分大多数都是有机化合物。

早在 2000 多年前, 人们就开始了对有机化合物的加工和利用。例如, 我国古代就有关于酿酒、制醋、制糖及造纸术等的记载。但是, 当时人们并不认识这些过程的实质, 仅仅停留在工艺阶段。人们对有机化合物的认识是随着生产实践的发展和科学技术的进步而不断深化的。

17 世纪中叶, 人们把自然界的物质依其来源分为动物物质、植物物质和矿物质三大类。到了 18 世纪末, 人们开始了对有机化合物的提取。1769~1785 年, 瑞典化学家舍勒 (C. W. Scheele) 提取得到许多有机酸, 如从葡萄汁中提取得酒石酸、从柠檬汁中提取得柠檬酸、从尿液中提取得尿酸、从酸牛奶中提取得乳酸。1773 年首次从尿内提取得纯的尿素。1805 年由鸦片提取得到第一个生物碱——吗啡。由于当时宗教思想的束缚和科学水平的限制, 人们对生命现象的本质没有认识, 因而认为只能从动植物体内提取有机化合物, 还不能用人工的方法合成有机化合物。随着对有机化合物认识的不断深入, 人们就试图用人工的方法合成有机化合物。这时, 生物学界流行的“生命力学说”闯入了化学界, “生命力学说”认为, 有机化合物是生命过程的产物, 只能存在于活的细胞中, 有机化合物在生物体内的形成必须在“生命力”的作用下才能完成。1781 年, 法国化学家拉瓦锡 (A. L. Lavoisier) 首先将来源于动植物体内的化合物定义为“有机化合物”。相应地, 把来自矿物质且不具有生命现象的物质称为无机物。1806 年, 瑞典化学大师贝采利乌斯 (J. J. Berzelius) 首先使用了“有机化学”这个名称, 并认为“在动植物体内的生命力影响下才能形成有机化合物, 在实验室内是无法合成有机化合物的。”这种思想曾一度牢固地统治着有机化学界, 阻碍了有机化学的发展。

1828 年, 德国 28 岁的化学家维勒 (F. Wöhler) 在研究氰酸盐的过程中, 意外地发现了用无机物氯化铵和氰酸银一起加热, 可以制得有机物尿素。



这是世界上第一次在实验室的玻璃器皿中从无机物制得有机物。这一事实无疑是对“生命力学说”的有力冲击。维勒的发现开辟了人工合成有机物的新纪元。到了 19 世纪中叶, 许多化学家陆续合成了不少有机物。例如, 1845 年德国化学家柯尔伯 (A. W. H. Kolber) 合成了醋酸, 1854 年法国化学家贝特洛 (P. E. M. Berthelot) 合成了油脂, 1861 年俄国化

学家布特列洛夫 (A. M. Butlerov) 合成了糖。此后, 许多天然有机物被合成出来, 许多自然界不存在的有机物也被制造出来。这样, “生命力学说”被彻底否定了, 从而开创了合成有机化合物的新时代。1850~1900 年, 人们以煤焦油为原料, 合成了染料、药物和炸药为主的大量有机化合物。有机合成的迅速发展, 使人们清楚地知道, 在有机物和无机物之间并没有一个明显的界限, 但它们在组成和性质上确实存在着某些不同之处。从组成上讲, 元素周期表中大部分元素都能互相结合形成无机物; 而在有机物中, 绝大多数都含有碳、氢两种元素, 有些还含有氧、硫、氮、磷、卤素等其他元素。因此, 1948 年, 德国化学家格美林 (L. Gmelin) 提出有机化合物就是碳的化合物, 而有机化学是研究碳化合物的化学。19 世纪 60 年代, 恩格斯的好友德国化学家肖莱玛 (K. Schorlemmer) 建议把有机化合物定义为“碳氢化合物及其衍生物”, 研究碳氢化合物及其衍生物的化学叫有机化学。

随着大量实验材料的积累, 人们对有机化合物的认识愈来愈深入, 化学家深切地感到, 要合成一个预期的化合物, 必须知道该化合物的分子结构。于是, 1858 年德国化学家凯库勒 (F. A. Kekulé) 和英国化学家库珀 (A. S. Couper) 先后提出了价键学说, 认为分子中碳原子都是四价的, 且碳与碳之间可以互相结合成碳链, 构成了经典结构理论的核心。1861 年布特列洛夫 (A. M. Butlerov) 提出了化学结构的概念, 认为分子中的原子是按一定的排列顺序和一定方式连接着, 指出原子间存在相互影响。1865 年凯库勒又提出了苯的环状结构学说。1874 年荷兰化学家范特霍夫 (J. H. van't Hoff) 和法国化学家勒贝乐 (J. A. Le Bel) 几乎同时分别独立提出饱和碳原子的四面体构型学说, 从而开创了有机化合物的立体化学研究。1916 年美国化学家路易斯 (G. N. Lewis) 用电子对的方法说明化学键的生成; 1926 年以后, 德国化学家海特勒 (W. Heitler) 和伦敦 (F. London) 等人, 又用量子力学原理和方法处理分子结构问题, 取得了极大的成功, 阐明了化学键的微观本质, 建立了量子化学。1931 年德国物理化学家休克尔 (E. Hückel) 用量子化学方法研究不饱和化合物和芳香化合物的结构。1933 年英国化学家英戈尔德 (C. K. Ingold) 用化学动力学方法研究饱和碳原子上的取代反应机理。20 世纪 60 年代, 各种光谱的应用对分子结构的测定提供了有力的手段; 热力学和动力学以及同位素的应用, 帮助化学家了解化学反应的详细步骤 (历程)。这些工作对有机化学的发展都起了重要作用。

我国在有机化学研究中也取得了许多重要成就, 例如, 1965 年, 我国成功地用人工方法合成了世界上第一个具有生物活性的蛋白质——牛胰岛素, 为蛋白质化学做出了巨大贡献。1981 年, 我国又成功地用人工方法合成了分子量约 26000、具有与天然分子相同结构和完整生物活性的酵母丙氨酸转移核糖核酸。2000 年, 我国科学家在国际人类基因组计划工程中, 成功地破译了人类 3 号染色体部分遗传密码, 标志着我国在蛋白质和核酸的研究方面已进入世界先进行列。

如今, 有机化学已由传统的实验性学科发展成实验与理论并重的学科, 并且与数学、物理学和生物学等学科相互交叉渗透, 孕育并形成了新的分支学科, 如计算化学、金属有机化学和生物有机化学等。1997~2006 年的 10 年间诺贝尔化学奖的授予对象也反映出有机化学发展的强大生命力: 1997 年 ATP 合成酶、离子泵; 1998 年量化计算的新方法; 1999 年飞秒化学; 2000 年有机导电离子; 2001 年催化不对称合成方法; 2002 年生物大分子研究; 2003 年发现细胞膜水通道, 以及对离子通道结构和机理研究; 2004 年泛素调节的蛋白质降解; 2005 年烯烃复分解反应的研究; 2006 年真核转录的分子基础研究。以有机化学为基础的石油化工、合成材料、医药、农药、涂料等工业部门已成为国民经济的支柱产业。有机化学在解决人类与自然和谐发展中所遇到的重大问题, 如能源问题、环境问题等方面正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。

二、有机化学和有机化合物

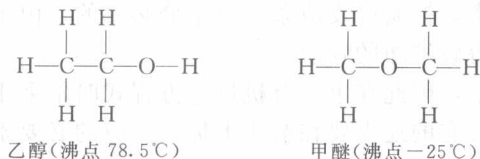
由于历史的习惯,“有机化学”和“有机化合物”的叫法得以沿用,但早已失去原来的意义。现在通常把含有碳、氢两种元素的化合物称为烃。因此,有机化合物就是烃及其衍生物,有机化学也就是研究烃及其衍生物的化学。

与无机化合物相比,有机化合物一般具有如下特性。

1. 数量庞大, 结构复杂, 同分异构现象普遍存在

构成有机化合物的主要元素种类不多,但是有机化合物的数量非常庞大。据估计,目前世界上有机化合物的数量已超过 1000 万种,而且这个数量还在与日俱增,几乎每一天都至少有一种新的化合物被合成或被发现,而由 100 多种元素构成的无机化合物仅有十几万种。

有机化合物存在的数量与其结构的复杂性有密切的关系。构成有机化合物主体的碳原子不但数目可以很多,而且碳与碳之间可以以单键、双键、三键相连,双键、三键的位置也有不同,还可以相互连接成不同形式的链或环。这样就导致在各类有机化合物中还普遍存在同分异构现象。所谓同分异构现象,是指分子式相同,但结构不同,从而性质各异的现象。例如,乙醇和甲醚,分子式均为 C_2H_6O ,但它们的结构不同,因而物理性质和化学性质也不相同。乙醇和甲醚互为同分异构体。



由于在有机化学中普遍存在同分异构现象,故在有机化学中不能只用分子式来表示某一有机化合物,必须使用构造式或构型式。

2. 易燃烧

除少数例外,几乎所有的有机化合物都含有碳和氢两种元素,因此容易燃烧,生成二氧化碳和水,同时放出大量的热。大多数无机化合物,如酸、碱、盐、氧化物等都不能燃烧。因而有时采用灼烧试验可以区别有机化合物和无机化合物。

3. 熔点、沸点低, 热稳定性差

在室温下,绝大多数无机化合物都是高熔点的固体,且受热不易分解。而有机化合物通常为气体、液体或低熔点的固体,且受热易分解,许多有机化合物加热到 200~300℃ 时逐渐分解。例如,氯化钠和乙醇的相对分子质量相当,但二者的熔点和沸点相差很大且乙醇的热稳定性差,加热到 140℃ 生成乙醚,加热到 170℃ 时生成乙烯。氯化钠与乙醇的性质差异如下:

	NaCl(氯化钠)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (乙醇)
相对分子质量	58.44	58.08
熔点/℃	801	-117.3
沸点/℃	1413	78.5

大多数有机化合物的熔点一般在 400℃ 以下,而且它们的熔点和沸点随着分子量的增加而逐渐增加。这是因为有机化合物通常以分子状态存在,分子间的吸引力主要是微弱的范德华(Van der Waals)力,要把分子分开需要的能量较小,所以有机化合物的熔点和沸点较低。而无机化合物如酸、碱、盐等都是离子型化合物,正、负离子之间静电吸引力很强,离子排列比较整齐,要破坏这种引力需要较高的能量,因此无机化合物的熔点和沸点较高。

一般来说,纯净的有机化合物都有固定的熔点和沸点。因此,熔点和沸点是有机化合物的重要物理常数,人们常利用熔点和沸点的测定来鉴定有机化合物。

4. 难溶于水, 易溶于有机溶剂

水是一种强极性物质, 所以极性较强的无机化合物大多易溶于水, 不易溶于有机溶剂。而有机化合物一般都是极性较小或非极性的化合物, 所以大多数有机化合物在水中的溶解度都很小, 而易溶于非极性或极性较弱的有机溶剂中。这就是“相似相溶”规律。正因为如此, 有机反应常在有机溶剂中进行。

5. 反应速率慢, 副反应多, 产物复杂

无机反应是离子型反应, 一般反应速率都很快。如 H^+ 与 OH^- 的反应、 Ag^+ 与 Cl^- 生成 AgCl 沉淀的反应等都是在瞬间完成的, 且产物单纯。

有机反应大部分是分子间的反应, 反应过程中包括共价键旧键的断裂和新键的形成, 所以反应速率比较慢, 一般需要几小时, 甚至几十小时才能完成。为了加速有机反应的进行, 常采用加热、加压、光照、搅拌或加催化剂等措施。有机化合物的结构复杂, 大多数分子是由多个原子结合而成的, 所以在有机反应中, 反应中心往往不局限于分子的某一固定部位, 常常可以在不同部位同时发生反应, 得到多种产物。反应生成的初级产物还可继续发生反应, 得到进一步的产物。常把某一反应中产率高的产物称为主(要)产物, 产率低的产物称为副产物。因此在有机反应中, 除了生成主产物以外, 还常常有副产物生成。

为了提高主产物的产率, 控制好反应条件是十分必要的。由于得到的产物是混合物, 故需要经分离、提纯, 以获得较纯净的物质。

由于有机反应产物复杂, 因此在书写有机反应方程式时常采用箭头, 而不用等号, 一般只写出主要反应及其产物, 有的还需要在箭头上标明反应的必要条件。反应方程式一般不需要配平, 只是在需要计算理论产率时, 有机反应才要求配平。

三、有机化学与农业科学的关系

自从有机化学以其研究生命的产物为特征从化学学科中独立出来以后, 有机化学与农业科学始终保持着密切的关系。

长期以来, 人们一直向自然界索取原料, 并不断改进加工手段, 使生活水平随之得到提高。自然界不但为人们提供了生活资源, 而且给有机化学提出了许多研究的新课题和新领域。农业科学的发展促进了有机化学的发展, 同样, 有机化学对农业科学的发展和飞跃也是至关重要的。农业科学实质上是探讨生命现象及其规律的科学, 是生命科学的一个重要组成部分。生物的生命现象就涉及生物体内物质的合成、分解及转化过程。只有了解这些变化过程及其规律, 才能掌握它、改造它, 使它向着人们需要的方向发展。现代生命科学正在向分子水平上发展, 也就是说, 要从分子水平上认识生命过程并研究生命现象, 化学的理论、观点和方法在整个生命科学中起着不可缺少的作用。当今, 诸多有机化学工作者都在生物学方面进行工作; 同样, 生物学工作者也需要具备较深厚的有机化学知识。毋庸置疑, 不具备有机化学知识的人是根本不可能去研究现代生命科学的。

另外, 大量天然的及合成的有机化合物正被越来越广泛地应用于农业生产。各种农药, 包括杀虫剂、杀菌剂、除莠剂、除草剂、昆虫引诱剂、昆虫不孕剂、灭鼠剂等, 可以用于保护农作物的生长; 有机肥料、植物生长调节剂、土壤改良剂、催熟剂等, 可以用于促进农作物的增产和增收; 各种前列腺素、激素、饲料添加剂、兽药, 可以用于家畜和禽类的饲养、治病与防疫; 防腐保鲜剂、色素、香精及各种食品添加剂, 可以用于农、畜产品的储藏与加工; 农用塑料薄膜、柴油、润滑剂等, 也都是农业生产中不可缺少的重要物质。它们的使用虽然提高了农产品的质量和产量, 促进了农业的发展, 但同时滥用化学品也破坏了生态平衡。此外, 棉、毛、丝、麻、合成纤维、合成橡胶、油脂、淀粉、蛋白质、医药等又与人们的日常生活息息相关。因此, 了解这些有机化合物的组成、结构、理化性质及生理功能, 正

确、有效地使用和应用它们,对维护生态平衡、改善环境等都是十分必要的。

由此可见,有机化学与农业科学有着密切的关系。有机化学既是学习农业科学的基础,又是进行农业科学研究的工具。因此,只有掌握有机化学的基本理论、基本知识和基本操作技能,才能更好地学习农业科学技术和从事农业科学的研究,在新的世纪为农业科学的发展做出更大的贡献。

四、研究有机化合物的方法

研究一种新的有机化合物,一般要经过下列方法。

1. 分离提纯

天然有机化合物和合成的有机化合物往往混有某些杂质,要想达到一定的纯度,首先要进行分离提纯。分离提纯的方法很多,常用的有重结晶法、升华法、蒸馏法、萃取法、色谱分离法、电泳法和离子交换法等。可根据研究对象而选择合适的方法,但必须保证研究对象不在操作过程中发生任何变化或破坏。高效液相色谱法是一种分离效果好、分离速度快的现代技术方法。

2. 纯度的检验

纯净的有机化合物都有固定的物理常数,如熔点、沸点、相对密度、折射率、比旋光度及特有的光谱等。测定有机化合物的物理常数就可以检验其纯度。纯净的有机化合物的熔程、沸程都很短,一般在 $0.5\sim 1.0^{\circ}\text{C}$ 范围内;不纯的有机化合物的熔程、沸程都较宽,且熔点、沸点下降。

3. 实验式和分子式的确定

提纯后的有机化合物通常应用燃烧法进行元素定性分析,确定其元素组成。然后再进行元素定量分析,求出各元素的质量比,通过计算就能得出它的实验式(实验式是表示化合物分子中各元素原子的相对数目的最简式)。最后,进一步用质谱仪测定有机化合物的分子量,即可确定其分子式。

4. 结构式的确定

由于在有机化合物中普遍存在着同分异构现象,具有同一分子式的有机化合物不止一种,所以对于一种化合物,只确定它的分子式还远远不够,还必须确定有机化合物的结构式。根据化合物的化学性质及应用现代物理分析方法,如 X 射线分析、电子衍射法、红外吸收光谱(IR)、紫外吸收光谱(UV)、核磁共振光谱(NMR)和质谱(MS)等,能够准确地确定有机化合物的结构。

第二节 有机化合物的结构

物质的性质不仅决定于分子的组成,而且首先决定于分子的结构。分子结构是指原子在分子中的连接方式、连接顺序和空间排列。有机化合物分子中的碳、氢等原子是通过共价键相结合的,所以研究有机化合物的结构就必须从共价键开始。

一、共价键理论

共价键是通过原子间共用电子对而形成的。两个原子共用一对电子是单键;共用两对电子或三对电子是双键或三键。目前解释共价键本质的理论有价键理论(valence bond theory,简称 VB 法)、分子轨道理论(molecule orbital theory,简称 MO 法)和杂化轨道理论(theory of hybrid obital)等。

1. 价键理论

价键理论认为,共价键的形成可以看作是原子轨道的重叠或电子配对的结果。但是,只有两

个原子各有一个未成对的电子，并且自旋方向相反时，它们才能配对成键。原子轨道重叠后，在两个原子核间的电子云密度较大，因而降低了两核之间的正电排斥，增加了两核对负电荷的吸引，使整个体系的能量降低，形成稳定的共价键。成键的电子定域在两个成键原子之间。

例如，两个氢原子的 1s 轨道互相重叠生成氢分子（见图 0-1）。

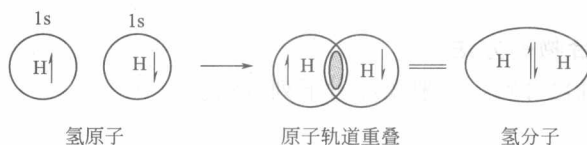


图 0-1 氢分子的生成

在形成共价键时，一个原子有几个未成对电子，它就可以和几个自旋方向相反的电子配对成键，不再与多于它的未成对电子配对，这就是共价键的饱和性。例如，在形成 HCl 分子时，氢原子的一个未成对电子与氯原子的一个未成对电子已经配对成键，就不可能再与其他原子的电子配对了。

在原子轨道重叠时，重叠的程度越大，所形成的共价键越牢固。因此，在形成稳定的共价键时，原子轨道只能沿键轴的方向进行重叠才能达到最大程度的重叠，这就是共价键的方向性。例如，氢原子的 1s 轨道与氯原子的 $2p_x$ 轨道重叠形成 HCl 时，有下面三种可能的重叠情况（见图 0-2），但只有在（a）所示的 x 轴方向轨道才有最大的重叠。

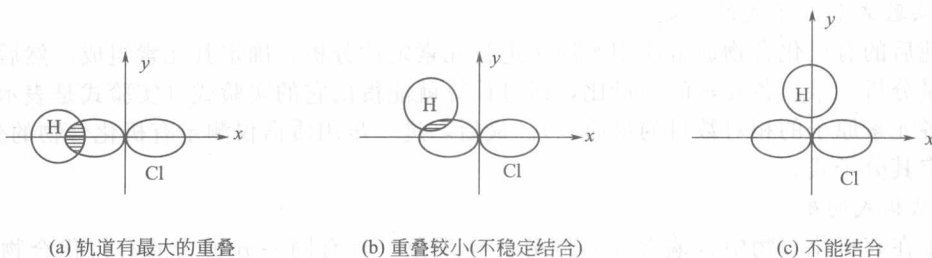


图 0-2 氢原子的 1s 轨道与氯原子的 $2p_x$ 轨道的重叠

2. 分子轨道理论

分子轨道理论是在 1932 年由美国化学家马利肯提出的，它是从分子整体出发来研究分子中每一个电子的运动状态。分子轨道理论认为，分子中的成键电子不是定域在两个成键原子之间，而是围绕整个分子运动的。通过薛定谔方程的解，可以求出描述分子中的电子运动状态的波函数 ψ ， ψ 称为分子轨道。

利用薛定谔方程求解分子轨道 ψ 很困难，一般采用近似解法。其中最常用的是原子轨道线性组合法，即将分子轨道看成是原子轨道函数的相加或相减。一个分子的分子轨道数目等于组成该分子的原子轨道数目的总和。

两个原子轨道可以线性组成两个分子轨道：

$$\psi_1 = C_1 \psi_A + C_2 \psi_B \quad (1)$$

$$\psi_2 = C_1 \psi_A - C_2 \psi_B \quad (2)$$

ψ_1 和 ψ_2 为两个分子轨道的波函数， ψ_A 和 ψ_B 分别为原子 A 和 B 的原子轨道的波函数， C_1 和 C_2 为两个原子轨道的特定系数。在式(1)中， ψ_A 和 ψ_B 的符号相同，即两个波函数的位相相同。它们叠加的结果使两个波函数值增大，电子几率密度增大（见图 0-3），两个原子轨道重叠达到了最大程度，从而形成稳定的共价键。这样的分子轨道（ ψ_1 ）的能量低于原来的原子轨道，叫做成键轨道。在式(2)中， ψ_A 和 ψ_B 的符号相反，即两个波函数的位相不

同。它们叠加的结果使两个波函数值减小（或抵消），电子几率密度减小（或出现节点）（见图 0-4），两核之间产生斥力，原子轨道重叠很少或不能重叠，因而不能形成共价键。这样的分子轨道（ ψ_2 ）的能量高于原来的原子轨道，叫做反键轨道。



图 0-3 两个位相相同的波函数相互叠加结果示意图

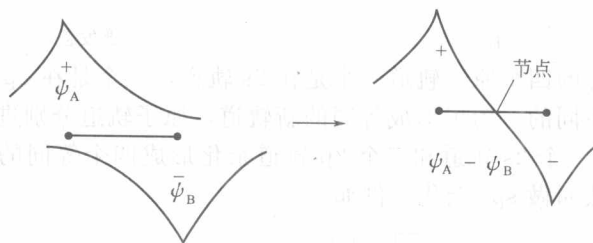


图 0-4 两个位相不同的波函数相互叠加结果示意图

与价键理论相似，每一个分子轨道最多只能容纳两个自旋方向相反的电子，从最低能级的分子轨道开始，逐个地填充电子。例如，两个氢原子形成氢分子时（见图 0-5），一对自旋相反的电子进入能量低的成键轨道（ ψ_1 ）中，电子云主要集中于两个原子核间，体系能量最低，从而使氢分子处于稳定的状态。反键轨道的电子云主要分布于原子核的外侧，不利于原子的结合而有利于原子核的分离。所以，当电子进入反键轨道时，反键轨道的能量高于原子轨道，体系不稳定，氢分子自动解离为两个氢原子。

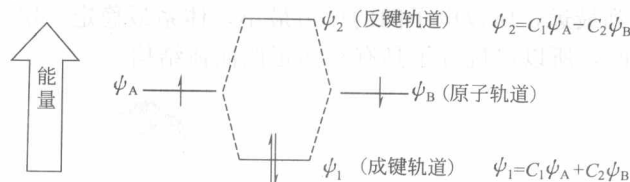


图 0-5 氢分子轨道能级图

分子轨道是由原子轨道线性组合而成的，但并不是任何原子轨道都可以构成分子轨道。原子轨道组成分子轨道必须具备以下三个条件。

- (1) 轨道对称性匹配 组成分子轨道的原子轨道的位相必须相同才能匹配组成分子轨道。
- (2) 能量相近 成键的原子轨道的能量相近，能量差越小，才能最有效地组成分子轨道，形成的共价键才越稳定。
- (3) 原子轨道最大重叠 原子轨道的重叠程度越大，形成的共价键越稳定。

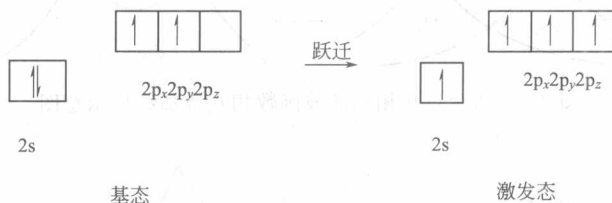
3. 碳原子轨道的杂化

碳原子在基态时，核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ ，只有两个未成对电子。根据价键理论和分子轨道理论，碳原子应是二价的。但大量事实都证实，在有机化合物中碳原子都是四价的，而且在饱和化合物中，碳原子的四价都是等同的。为了解决这类矛盾，1931 年鲍林 (L. Pauling) 提出了原子轨道杂化理论。

杂化就是成键原子的几种能量相近的原子轨道相互影响和混合后重新组成复杂的原子轨

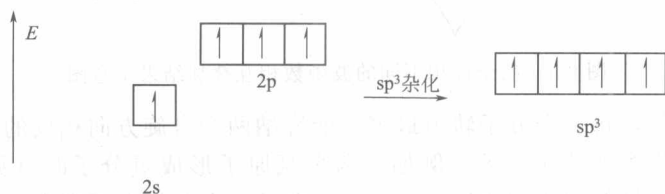
道的过程。在杂化中所形成的等同的新轨道叫杂化轨道。杂化轨道的数目等于参加杂化的原子轨道的数目。

根据原子轨道杂化理论,碳原子在成键的过程中首先要吸收一定的能量,使 $2s$ 轨道的一个电子跃迁到 $2p$ 空轨道中,形成碳原子的激发态。激发态的碳原子具有四个单电子,因此碳原子是四价的。



由于碳原子激发态的四个原子轨道一个是在 $2s$ 轨道,三个是在 $2p$ 轨道,它们在能量及空间伸展方向上都是不同的。为了形成等同的新轨道,原子轨道分别进行不同的杂化。

(1) sp^3 杂化 由一个 $2s$ 轨道和三个 $2p$ 轨道杂化形成四个等同的新轨道,叫做 sp^3 杂化轨道,这种杂化方式叫做 sp^3 杂化。例如:



sp^3 杂化轨道的形状及能量既不同于 $2s$ 轨道,又不同于 $2p$ 轨道,它含有 $1/4$ 的 s 成分和 $3/4$ 的 p 成分。 sp^3 杂化轨道是有方向性的,即在对称轴的一个方向上集中,四个 sp^3 杂化轨道的空间取向是伸向正四面体的四个顶点,轨道对称轴之间的夹角均为 $109^\circ 28'$ 或 109.5° (见图 0-6)。每个 sp^3 杂化轨道中有一个电子。 sp^3 杂化轨道的这种空间分布使它们相互间的距离尽可能达到最远,所以电子间的斥力最小,体系最稳定。甲烷分子中的碳原子就是经 sp^3 杂化后成键的,所以甲烷分子具有空间正四面体结构。

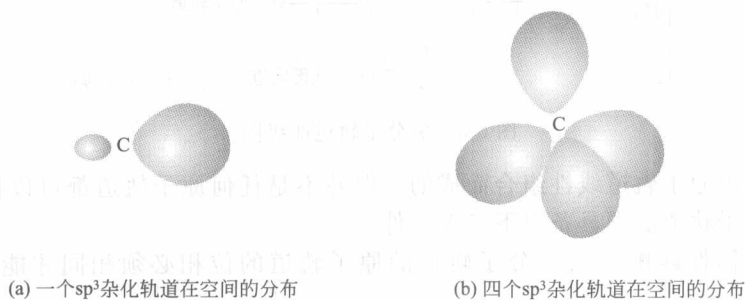


图 0-6 sp^3 杂化轨道示意图

(2) sp^2 杂化 由一个 $2s$ 轨道和两个 $2p$ 轨道重新组合形成三个等同的杂化轨道,称为 sp^2 杂化。例如:

