

高 等 学 校 教 材

有机化学简明教程

■ 大连理工大学

高占先 姜文凤 于丽梅 编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

高等学校教材

有机化学简明教程

Youji Huaxue Jianming Jiaocheng

大连理工大学 高占先 姜文凤 于丽梅 编

内容提要

根据化工类工程教育专业认证的要求,结合教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会新近制定的“化学工程与工艺专业培养方案与规范(草案)”和“近化学类专业化学基础课教学基本要求(草案)”,兼顾相关专业的需求,天津大学、大连理工大学、浙江大学和北京化工大学四校联合编写了基础化学系列简明教程。这套系列简明教程既保证了必要的基本理论,又突出了工科专业的应用性;既着眼于化学工程与工艺专业,又适合于制药、材料、纺织、食品、环境、能源、生物学、医学、药学、农学等专业选用。

本书是其中的有机化学分册。全书由三部分共十五章构成:(1)基础理论和基本知识,包括结构与基本性质、命名、同分异构现象和结构的表征四章;(2)有机化学主干内容,包括饱和烃、不饱和烃、芳香烃、卤代烃、醇酚醚、醛酮醌、羧酸及其衍生物、含氮和含磷化合物八章,含硫、杂环、生物碱、金属有机化合物等分散其中;(3)生物分子,包括糖、氨基酸肽蛋白质和类脂核酸三章。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学简明教程 / 高占先,姜文凤,于丽梅编.

—北京:高等教育出版社,2011. 4

ISBN 978-7-04-030997-3

I. ① 有… II. ① 高… ② 姜… ③ 于…

III. ① 有机化学-高等学校-教材 IV. ① O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 008336 号

策划编辑	付春江	责任编辑	董淑静	封面设计	于文燕	责任绘图	于博
版式设计	张杰	责任校对	杨雪莲	责任印制	韩刚		

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 高等教育出版社印刷厂

购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landraco.com>
<http://www.landraco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

开 本 787×1092 1/16
印 张 21.75
字 数 530 000
插 页 1

版 次 2011 年 4 月第 1 版
印 次 2011 年 4 月第 1 次印刷
定 价 32.70 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 30997-00

序

基础化学系列简明教程的编写,实现了教材体系创新。该套教材统一考虑内容取舍、不重叠,而且引进学科近代发展的新内容;各分册都“简明”而不弱化基本理论,深入浅出,言简意赅;皆能满足化学工程与工艺专业培养规范和化工类工程教育专业认证要求。

该套教材所编写的内容理论联系实际,符合工科教材的基础性、科学性、先进性和实用性,均渗透了工程意念,适应我国国情需要。而且该套教材反映了四大化学课程发展方向,吸收了国内外教学改革的新成果,如有机化学的分子模拟数字化模型、静电势能图模型的应用,既强化立体化学又提升了内容的高度。

同时该套教材体现出启发式教学、扩充知识、诱发创新的理念:如无机化学分册“生态环境与无机化学”中的“思考题”;有机化学分册中的“思考题”、“习题”及“拓展”部分;分析化学分册的拓展视窗、习题中文献阅读理解题以及穿插在正文中启发思考的提问和提示;物理化学分册中的例题和习题等,贯彻了培养学生自学能力、感悟社会责任感的教学原则。

该套教材的特点还在于:无论在深度、广度还是在学时数上皆富有弹性,便于不同专业方向、不同课程层次及不同课程体系选作教材或重要的参考书使用;对于一般的科技人员也是一套具有参考价值的好书。

王静康

2010年8月18日

前 言

随着高等学校教学改革的深入发展,有必要深入系统地研究基础课程的教学内容,删去重复陈旧的内容,增加学科发展与交叉的新知识,处理好课程内容的相对完整与课程间的融合衔接,以适于培养创新人才的要求。

在高等教育出版社和教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会化学工程与工艺专业教学指导分委员会的组织下,天津大学(无机化学)、大连理工大学(有机化学)、浙江大学(分析化学)和北京化工大学(物理化学)四校的相关教师,根据化工类工程教育专业认证的要求,结合教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会化学工程与工艺专业教学指导分委员会新近制定的“化学工程与工艺专业培养方案与规范(草案)”和化学基础课程教学指导分委员会新近制定的“近化学类专业化学基础课教学基本要求(草案)”,兼顾相关专业的需求,联合编写了《无机化学简明教程》、《有机化学简明教程》、《分析化学简明教程》和《物理化学简明教程》系列教材。在编写过程中,作者在保证必要的基本理论的前提下,注意突出工科专业的应用性;在着眼于化学工程与工艺专业的同时,又力求使该系列教材适合制药、材料、纺织、食品、环境、能源、生物学、医学、药学、农学等专业选用。

本书是该系列简明教程中的有机化学分册,编写的主导思想是:保证基本理论,深浅适度;突出重点,兼顾一般;渗透工程意识,适应国情需要;紧跟学科发展,反映前沿交叉;体现教育思想,培养创新能力;努力使教材具有基础性、先进性、实践性和适用性。

本教材由三部分共十五章构成:(1) 基础理论和基本知识部分:包括有机化合物的结构与基本性质、命名、同分异构现象和结构的表征四章,内容起点提高,统领全书,是后续各章的基础。(2) 有机化学主干内容部分包括饱和烃、不饱和烃、芳香烃、卤代烃、醇酚醚、醛酮醌、羧酸及其衍生物、含氮和含磷化合物八章,含硫、杂环、生物碱、金属有机化合物等分散其中。以基本反应重要反应机理为主线,简化叙述性内容,简明扼要,图文并茂,突出基本理论。(3) 生物分子部分:包括糖、氨基酸肽蛋白质和类脂核酸三章,联系生命科学内容,体现学科发展前沿与交叉。每章均有天然产物的内容,体现有机化学发展方向;分子模拟数字化结构模型及分子静电势能图模型贯穿全书,既强化立体化学,又使某些问题由过去的抽象定性讨论提高到具体定量的讨论,结果实现可视化。

除主体内容外,每章均包括拓展、思考题、关键词和习题。拓展涉及工业、医药、环境、生命等方面内容,既承接正文知识又与人们生活关联,拓宽课程内容;思考题属提高性内容,启发诱导学生沿着正文主线深入思考,培养自学能力,重在知识应用;关键词是每章内容的提要,供掌握要点、检查学习效果;章后配多种类型习题,内容广泛,逐步展开,是正文的补充和深化。学生可根据兴趣、课程性质选用这些辅助内容。

本书的第1、2、3、4、5、6、7、8、13、14、15章和第12章的含磷化合物及拓展由高占先教授执

笔,第9、10、11章及第12章的含氮化合物由姜文凤教授执笔,分子模拟数字化结构模型及分子静电势能图模型由于丽梅副教授研制,此外吴晓君、张田奇、张正伟、李义斌、李燕青参与了部分工作。全书由高占先教授策划统稿。

本书承蒙袁履冰教授审稿,提出了宝贵意见;大连理工大学教务处给予资助;高等教育出版社陈琪琳、翟怡、付春江和责任编辑董淑静为本书出版做了大量工作;在此,编者一并表示衷心的感谢!

中国工程院院士,教育部化学与化工学科教学指导委员会副主任、化学工程与工艺专业分委员会主任,国家工程教育专业认证专家委员会委员、化工类专业认证专家分委员会主任,天津大学王静康教授为本系列教材的编写提出指导性意见,并写了序,编者再次表示感谢!

笔者努力使本教材简明适用,但受水平限制,纰漏和错误在所难免,敬请读者批评指正。

编者于大连凌水河畔

2010年仲夏

目 录

第 1 章 结构与基本性质 1

1.1 有机化合物和有机化学 1

1.1.1 有机化合物 1

1.1.2 有机化学 1

1.2 结构特征 3

1.2.1 共价键的形成 3

1.2.2 共价键的基本属性 6

1.2.3 共振论简介 9

1.2.4 构造式表示法 10

1.2.5 键的极性在共价链上的传递 11

1.3 官能团和化合物的分类 12

1.3.1 官能团和官能团的构造 12

1.3.2 化合物的分类 13

1.4 反应类型和试剂的分类 15

1.4.1 共价键的断裂方式和反应类型 15

1.4.2 反应中间体 16

1.4.3 试剂的分类 17

1.5 酸和碱 18

1.5.1 质子酸碱 18

1.5.2 电子酸碱 19

拓展 分子模拟数字化模型 21

关键词 22

习题 22

第 2 章 命名 25

2.1 化学介词、基和表示链结构的 的形容词 25

2.1.1 化学介词 25

2.1.2 基 26

2.1.3 表示链结构的形容词 27

2.2 系统命名法 28

2.2.1 基本方法 28

2.2.2 烃的命名 30

2.2.3 杂环化合物母环的命名 33

2.2.4 烃衍生物的命名 34

2.2.5 杂环衍生物的命名 38

2.3 沿用的命名方法 38

2.3.1 普通命名法 38

2.3.2 衍生命名法 39

2.3.3 俗名法 39

拓展 发展中的系统命名法 39

关键词 41

习题 41

第 3 章 同分异构现象 46

3.1 构造异构 46

3.1.1 碳架异构 46

3.1.2 官能团位置异构 47

3.1.3 官能团异构 47

3.1.4 互变异构 48

3.2 构象异构 48

3.2.1 链烷烃的构象异构 48

3.2.2 环烷烃的构象异构 51

3.3 几何异构 54

3.3.1 含双键化合物的几何异构 54

3.3.2 含碳环化合物的顺反异构 55

3.4 对映异构 55

3.4.1 含手性碳化合物的对映异构 55

3.4.2 手性碳构型的表示式与标记 57

*3.4.3 含手性轴化合物的对映异构 59

3.4.4 构象对映体和非对映体 60

3.5 分子结构与旋光性	60	习题	91
3.5.1 旋光性的测定	60		
3.5.2 含一个手性碳原子化合物的旋光性	61		
3.5.3 含两个手性碳原子化合物的旋光性	62		
3.5.4 分子结构与旋光性	64		
3.6 外消旋体的拆分	64		
3.7 自然界中的手性化合物	65		
3.7.1 萜	65		
3.7.2 甾族化合物	65		
拓展 药物与分子的手性	66		
关键词	67		
习题	67		
第4章 结构的表征	70		
4.1 研究有机化合物结构的基本程序	70		
4.2 红外光谱法	71		
4.2.1 基本原理	71		
4.2.2 重要官能团的吸收区域	73		
4.2.3 谱图的解析	74		
4.3 氢核磁共振谱法	75		
4.3.1 基本原理	76		
4.3.2 化学位移	76		
4.3.3 自旋偶合与自旋裂分	79		
4.3.4 谱图解析	81		
拓展 ^{13}C -NMR 谱简介	83		
4.4 紫外光谱法	84		
4.4.1 光谱图	85		
4.4.2 基本原理	85		
4.4.3 谱图的解析	87		
4.5 质谱法	87		
4.5.1 基本原理	87		
4.5.2 质谱仪和质谱图	88		
4.5.3 谱图的解析	88		
4.6 结构表征的实例解析	89		
拓展 磁共振成像	90		
关键词	91		
第5章 饱和烃	95		
5.1 烷烃的分类及结构	95		
5.2 链烷烃的物理性质	96		
5.3 烷烃的化学性质	98		
5.3.1 卤代反应	98		
5.3.2 氧化反应	102		
5.3.3 裂解和异构反应	103		
5.4 小环烷烃的结构与性质	104		
5.4.1 结构和不稳定性	104		
5.4.2 化学反应	104		
5.5 多环烷烃	106		
5.5.1 十氢化萘	106		
5.5.2 金刚烷	106		
拓展 石油加工	107		
关键词	108		
习题	108		
第6章 不饱和烃	111		
6.1 分类和结构及物理性质	111		
6.1.1 不饱和烃的分类	111		
6.1.2 烯烃的结构和物理性质	111		
6.2 烯烃的亲电加成反应	112		
6.2.1 与质子酸反应	112		
6.2.2 与质子酸反应机理和碳正离子重排反应	113		
6.2.3 与卤素和次卤酸反应	115		
6.2.4 与硼化氢反应	116		
6.3 烯烃的自由基型加成反应	117		
6.3.1 与溴化氢的加成反应	117		
6.3.2 自由基加成聚合反应	117		
6.4 烯烃加氢反应	118		
6.5 烯烃的氧化反应	119		
6.5.1 氧化剂氧化	119		
6.5.2 催化氧化	119		
6.5.3 过氧化物氧化	120		
拓展 烯烃的复分解反应	120		

6.6 烯烃 α -氢的反应	121	7.5 单环芳烃的加成、氧化及 α -氢 的反应	151
6.6.1 卤代反应	122	7.5.1 加成反应	151
6.6.2 氧化反应	122	7.5.2 氧化反应	151
6.7 共轭体系和共轭效应	122	7.5.3 α -氢的反应	152
6.7.1 共轭体系	122	7.6 萘	152
6.7.2 共轭效应	124	7.6.1 萘的结构及物理性质	153
6.8 共轭二烯烃	125	7.6.2 亲电取代反应	153
6.8.1 共轭二烯烃的结构	125	7.6.3 亲电取代反应的规律	154
6.8.2 共轭二烯烃的化学性质	126	7.6.4 氧化反应与还原反应	155
6.9 炔烃的化学反应	129	7.7 非苯芳烃	155
6.9.1 亲电加成反应	130	7.7.1 轮烯	156
6.9.2 亲核加成反应	130	7.7.2 芳香离子	157
6.9.3 工业应用的几个重要反应	130	7.7.3 稠环芳烃	157
6.9.4 催化加氢和还原反应	131	拓展 富勒烯	158
6.9.5 聚合反应	131	7.8 杂环化合物	159
6.9.6 炔氢的反应	132	7.8.1 杂环化合物的芳香性	159
拓展 自然界中的烯烃	132	7.8.2 分类和常见杂环化合物	160
关键词	134	7.8.3 五元杂环化合物	160
习题	134	7.8.4 六元杂环化合物	161
第7章 芳香烃	137	7.8.5 稠杂环化合物	161
7.1 分类和苯的结构及物理性质	137	拓展 煤加工	162
7.1.1 分类	137	关键词	164
7.1.2 苯的结构和芳香性	138	习题	164
7.1.3 单环芳烃的物理性质	140	第8章 卤代烃	168
7.2 苯的亲电取代反应	140	8.1 分类和结构及物理性质	168
7.2.1 卤代反应	140	8.1.1 分类	168
7.2.2 硝化反应	141	8.1.2 结构	168
7.2.3 磺化和氯磺化反应	141	8.1.3 物理性质	169
7.2.4 烷基化和酰基化反应	142	8.2 卤代烷的亲核取代反应	169
7.2.5 氯甲基化反应	143	8.2.1 制备官能团化合物	170
7.3 亲电取代反应机理的讨论	144	8.2.2 亲核取代反应列举	170
7.4 两类定位基和解释及应用	145	8.2.3 亲核取代反应机理	172
7.4.1 两类定位基	145	8.3 卤代烷的消除反应	176
7.4.2 定位效应的解释	146	8.3.1 消除反应的方向	176
7.4.3 二元取代苯的定位规律	148	8.3.2 消除反应的机理	177
7.4.4 定位规律在合成中的应用	149	8.3.3 影响消除反应的因素	178
7.4.5 动力学控制和热力学控制反应	150		

8.4 取代与消除竞争反应	178	9.8.1 酸性	209
8.5 烯丙基型卤烃和苄基型卤烃	179	9.8.2 亲核性	209
8.6 乙烯型卤烃和卤苯	180	9.8.3 氧化反应	209
8.6.1 卤苯的亲核取代反应	180	9.8.4 自然界的硫醇、硫酚和硫醚	210
8.6.2 卤苯的亲核取代反应机理	180	拓展 苯酚丙酮的工业生产	210
8.7 与金属反应	181	关键词	212
拓展 卤烃的多样性	182	习题	212
关键词	185	第 10 章 醛酮醌	216
习题	185	10.1 醛、酮的分类和结构及物理性质	216
第 9 章 醇酚醚	190	10.1.1 分类和结构	216
9.1 醇的分类和结构及物理性质	190	10.1.2 物理性质	217
9.1.1 分类和结构	190	10.2 亲核加成反应	218
9.1.2 物理性质	191	10.2.1 与含氧亲核试剂的加成	218
9.2 醇的反应	192	10.2.2 与含碳亲核试剂的加成	220
9.2.1 弱酸和弱碱性	192	10.2.3 与含氮亲核试剂的加成	223
9.2.2 羟基的取代反应	194	10.2.4 与含硫亲核试剂的加成	225
9.2.3 脱水反应	195	10.3 α -H 的卤代及缩合反应	225
9.2.4 氧化与脱氢反应	197	10.3.1 酮的 α -H 的卤代反应	226
9.3 酚的分类和结构及物理性质	198	10.3.2 羟醛缩合反应	227
9.3.1 分类和结构	198	10.4 醛、酮的氧化和还原反应	229
9.3.2 物理性质	199	10.4.1 氧化反应	229
9.4 酚的化学性质	199	10.4.2 还原反应	231
9.4.1 羟基的反应	199	10.5 α, β -不饱和醛、酮	233
9.4.2 芳环的亲电取代反应	201	10.5.1 亲核加成反应	233
9.4.3 氧化反应	202	10.5.2 亲电加成反应	234
9.5 醚的分类和结构及物理性质	203	10.6 醌的化学性质	235
9.5.1 分类和结构	203	拓展 烯炔羰基合成反应的工业应用	235
9.5.2 物理性质	204	关键词	236
9.6 醚的化学性质	204	习题	236
9.6.1 弱碱性	204	第 11 章 羧酸及其衍生物	242
9.6.2 醚键的断裂	204	11.1 结构和物理性质	242
9.6.3 氧化反应	205	11.2 羧酸的酸性	244
9.6.4 克莱森重排反应	205	11.3 酰基碳上的亲核取代反应	245
9.7 环醚	206	11.3.1 羧酸衍生物的生成	246
9.7.1 1,2-环醚	206	11.3.2 羧酸衍生物的反应	250
9.7.2 冠醚	207	11.4 羧酸及其衍生物的还原反应	253
9.8 硫醇、硫酚和硫醚	208		

11.5 α -H 的反应	253	习题	284
11.5.1 酰卤、羧酸的 α -H 卤代反应 ..	253	第 13 章 糖	288
11.5.2 酯的缩合反应	254	13.1 糖的来源和分类	288
11.6 降解反应	256	13.1.1 来源	288
11.6.1 脱羧反应	256	13.1.2 分类	288
11.6.2 酰胺的降解反应	256	13.2 单糖	289
11.7 β -二羰基化合物在有机合成中 的应用	257	13.2.1 开链糖的构造、构型及构型 标记	289
11.7.1 乙酰乙酸乙酯的应用	257	13.2.2 环状糖的构造、构型及构象	290
11.7.2 丙二酸酯的应用	259	13.2.3 物理性质	293
拓展 合成纤维	259	13.2.4 化学反应	293
关键词	260	13.3 低聚糖	295
习题	261	13.3.1 二聚糖	295
第 12 章 含氮和含磷化合物	266	13.3.2 环糊精	296
12.1 胺	266	13.4 多聚糖	296
12.1.1 胺的分类和结构及物理性质 ..	266	13.4.1 淀粉	297
12.1.2 胺的化学反应	268	13.4.2 纤维素	298
12.2 天然存在的胺	271	13.5 其它重要的糖	298
12.3 季铵碱的性质	272	13.6 生物质炼制	299
12.4 重氮和偶氮化合物	273	拓展 甜味剂	300
12.4.1 重氮盐的制备及其结构	273	关键词	300
12.4.2 重氮盐的反应和应用	274	习题	300
12.5 硝基化合物	276	第 14 章 氨基酸 肽 蛋白质	303
12.5.1 硝基化合物的结构和物理 性质	276	14.1 α -氨基酸	303
12.5.2 硝基化合物的化学反应	276	14.1.1 结构和分类及命名	303
12.6 腈	277	14.1.2 性质	305
12.6.1 腈的结构和物理性质	277	14.2 肽	307
12.6.2 腈的化学反应	277	14.2.1 结构与命名	307
12.7 异氰酸酯	279	14.2.2 链结构的测定	307
12.8 含磷化合物	280	14.2.3 肽的合成	308
12.8.1 磷的结构及制备	281	14.3 蛋白质	309
12.8.2 磷酸酯	281	14.3.1 组成和分类	309
12.8.3 有机磷农药	281	14.3.2 结构	309
12.9 季铵盐与季磷盐	282	14.3.3 性质	311
拓展 吗啡及其衍生物	283	拓展 酶——一种生物催化剂	312
关键词	283	关键词	313

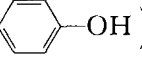
习题.....	313	拓展 DNA 的指纹识别	323
第 15 章 类脂 核酸	315	关键词	324
15.1 类脂	315	习题.....	324
15.1.1 脂肪酸	315	主要参考书	326
15.1.2 油脂	316	本书所用符号及缩写	327
15.1.3 蜡	317	索引	328
15.1.4 磷脂	318	I. 中文索引	328
15.2 核酸	319	II. 英文人名索引	334
15.2.1 结构	319		
15.2.2 脱氧核糖核酸——遗传	321		
15.2.3 核糖核酸——蛋白质的合成 ...	322		

第 1 章 结构与基本性质

1.1 有机化合物和有机化学

有机化合物就在我们身边,研究有机化合物的科学是有机化学。有机化合物分子之间的反应和相互作用使我们可以观察到五彩缤纷的物质世界,这给我们带来物质文明的同时也可能带来环境污染甚至用于战争的灾难。有机化合物分子不仅提供构成生命的基石,也是用于防病治病的药物;不仅能提供美味健康的食物,也是色泽斑斓衣裙的来源;不仅构建了快捷方便的交通工具,也是高楼大厦的基本原料。从升天火箭的燃料到深海底的“可燃冰”,到处都可看到有机化合物的存在。可见,现代人类社会的能源、材料、环境以至生命都与有机化学息息相关,所以掌握有机化学的基本知识是非常必要的。

1.1.1 有机化合物

有机化合物(organic compound)是含碳的化合物,绝大多数有机化合物都含有氢。有机化合物中除碳和氢元素以外,有的还含氧、氮、卤素、硫或磷等元素。碳本身和含碳的一些简单的化合物,如 CO , CO_2 , CS_2 , HOCN , HCN , HSCN 等被看做无机化合物。把含碳和氢的化合物(称碳氢化合物)看做有机化合物的母体,如庚烷($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、丙烯($\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$)、丁炔($\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$)、环己烯()、苯()等。把碳氢化合物中的氢原子被其它原子或基团替代后的化合物称为碳氢化合物的衍生物,如丙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)、乙醚($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$)、苯酚()、乙醛(CH_3CHO)、丁酮($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$)、丙烯酸($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$)、乙酸乙酯($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$)、三乙胺($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$)、硝基甲烷(CH_3NO_2)、乙硫醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$)等。由此,有机化合物又可定义为碳氢化合物及其衍生物。

目前已分离和人工合成的有机化合物近三千万种,性质千差万别,大多数有机化合物有下列特点:液体化合物挥发性大;固体化合物的熔点很少超过 400°C ;通常不溶于水;容易燃烧;转化速率较慢,常伴有副反应,反应物的转化率和产物的选择性很少能达到 100%;分子中原子之间一般以共价键相连。

1.1.2 有机化学

有机化学(organic chemistry)是研究有机化合物的化学,是一门研究有机化合物的来源、制备、结构、性能、应用及有关理论和方法的科学。

1. 有机化合物的发生和发展

有机化学作为一门科学是在19世纪中叶形成的。但是,有机化合物在人类生活和生产中的应用由来已久。最初人们从植物中提取染料、药物和香料,据《周礼》记载,当时已设专官管理染色、制酒和制糖工艺。随着从天然产物得到有机化合物的生产活动的发展,分离提纯有机化合物的技术也逐渐发展起来,如18世纪末,舍勒(Scheele C W)得到一系列纯的化合物,如草酸、酒石酸、柠檬酸、苹果酸、五倍子酸、尿酸和乳酸等。从动植物体内得到的这些化合物,明显地不同于从矿物来源的无机化合物。拉瓦锡(Lavoisier A L)首先将从动植物体内来源的化合物定义为“有机化合物”。1806年贝采利乌斯(Berzelius J J)提出“从有生命的动植物体内得到的化合物为有机化合物,研究这些化合物的化学称做有机化学”,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”。

1828年28岁青年化学家维勒(Wöhler F)在加热无机化合物氰酸铵溶液时得到了哺乳动物尿液中的有机化合物尿素,并发表了“论尿素的人工合成”。接着,柯尔柏(Kolber A W)合成了醋酸;贝特洛(Berthelot M)合成了油脂类物质。这些都证明了可以在实验室里制备有机化合物,有机化合物与无机化合物间无截然的界限。这些工作开创了合成有机化合物的新时代。

18世纪末到19世纪初,拉瓦锡、李比希(Liebig J ron)和法拉第(Faraday M)发展了定量测定有机化合物组成的方法,发现其中都含碳和氢,随后又将其实验式与分子式区分开来。至19世纪中期,开始把有机化合物看成是碳的化合物,把有机化学看成是碳化物的化学。显然,尽管“有机化学”的名称仍在沿用,但其含义已经变化了。

1865年凯库勒(Kekulé F A)指出,大多数有机化合物中碳为四价。在此基础上,凯库勒及库柏(Couper A S)、布特列洛夫(Butlerov A M)分别提出了有机化合物的结构学说,对有机化学的发展起了很大的推动作用。

1874年范托夫(van't Hoff J H)和勒贝尔(Le Bel J A)同时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。1917年路易斯(Lewis G N)用电子对的方法说明化学键的生成;1930年鲍林(Pauling L)用量子力学研究分子结构,提出化学键理论,用杂化轨道理论解释碳原子的四面体结构,用共振论方法描述离域键。

1931年休克尔(Hückel E)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年英戈尔德(Ingold C K)用化学动力学研究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。

20世纪30年代哈塞尔(Hassel O)提出了构象分析原理和分析方法。接着,巴顿(Barton D H R)发展了构象分析理论,推动了有机立体化学的发展。

20世纪70年代伍德沃德(Woodward R B)用11年时间通过上百步化学反应合成了维生素B₁₂。科里(Corey E J)提出“逆合成分析原理”。90年代阿纳斯塔斯(Anastas P T)提出了发展“绿色化学”的新思路。这些工作推动了有机合成的发展。

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)等被应用到测定有机化合物分子的精细结构,加速了有机化合物的研究。一些新的实验技术如光学技术、催化化学技术、微波技术和超声波技术等被应用到有机化学反应中,大幅度提高了有机化合物的转化率和产物的选择性。

2. 有机化学展望

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,已发展成天然有机物化学、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、物理学和生物学等学科相互交叉和渗透,孕育并形成新的分支学科,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、合成材料等已成为国民经济的支柱产业。有机化学与生物学、物理学等学科相互交叉促进生命科学的发展。有机化学在解决人类与自然的和谐发展中所遇到的重大问题,如能源问题、环境问题等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。有机化学研究对象正以“石碳”为基础原料来源朝向以“生物质”为基础原料来源转变,这将是有机化学又一次根本转变。

1.2 结构特征

1.2.1 共价键的形成

有机化合物分子是由共价键组成的。处理共价键问题常用的是两种理论:一种是价键理论,另一种是分子轨道理论。价键理论是从“形成共价键的电子只处于形成共价键两原子之间”的定域观点出发。分子轨道理论是以“形成共价键的电子分布在分子之中”的离域观点为基础的。前者处理的有机化合物分子构型较为形象、直观、易理解,用得较多。后者对电子离域描述更为确切,多用于处理具有明显离域现象的有机化合物分子结构。把两者结合起来可以较好地说明有机化合物分子的结构。

1. 价键法

碳原子的电子构型为: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, $2s$ 和 $2p$ 是价轨道。在形成化学键时, $2s$ 轨道中的一个电子激发到 $2p_z$ 轨道中,这四个价轨道再以不同的方式进行杂化,形成杂化轨道。这些新轨道具有很强的成键方向,能与其它原子轨道形成化学键。

(1) sp^3 杂化 $2s$ 轨道与三个 $2p$ 轨道杂化,则形成四个相同的 sp^3 杂化轨道,它们互成 109.5° 的夹角,每个 sp^3 轨道中有一个电子。如果四个氢原子分别沿着 sp^3 杂化轨道的对称轴方向接近碳原子,氢原子的 $1s$ 轨道可与 sp^3 轨道最大限度地重叠,生成四个稳定的、彼此间夹角为 109.5° 的、等同的 $C-H$ σ 键,即甲烷分子(图 1-1)。甲烷中的氢原子处于四面体的四个顶角上,碳原子位于四面体的中心,即甲烷是正四面体结构。如果一个碳原子的 sp^3 杂化轨道与另一个

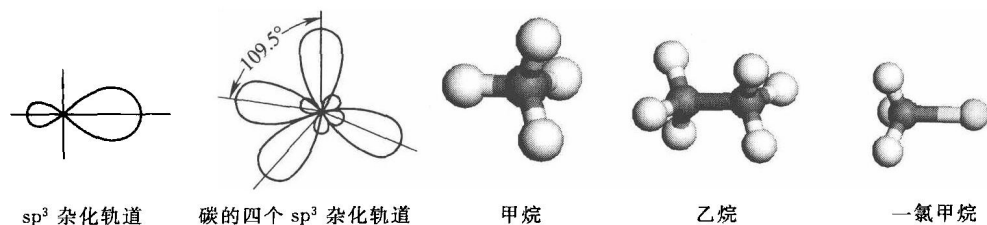
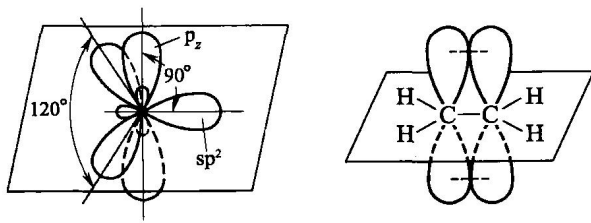


图 1-1 碳原子的 sp^3 杂化轨道及有关化合物的四面体构型

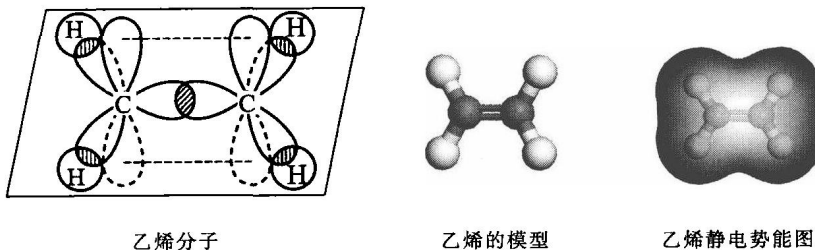
碳原子的 sp^3 杂化轨道沿着各自的对称轴互相重叠,则形成 C—C σ 键。剩余的六个 sp^3 杂化轨道分别与六个氢原子 1s 轨道重叠,形成乙烷分子(图 1-1)。

sp^3 杂化轨道也可以与卤原子如 Cl 原子的 p_x 轨道沿着各自的对称轴重叠,形成 C—Cl σ 键。因此,一氯甲烷分子的构型与甲烷的相似,属四面体构型(图 1-1)。

(2) sp^2 杂化 如果碳原子的 2s 轨道与两个 2p 轨道(如 p_x, p_y)杂化,则形成三个相同的 sp^2 杂化轨道,三个 sp^2 杂化轨道的对称轴在同一平面内,互成 120° 夹角。每个 sp^2 杂化轨道中有一个电子。未参与杂化的 p_z 轨道中也有一个电子,它与三个 sp^2 杂化轨道所在平面垂直。如果一个碳原子的 sp^2 杂化轨道与另一个碳原子的 sp^2 杂化轨道沿各自的对称轴方向重叠,则形成 C—C σ 键,与此同时互相平行的两个 p_z 轨道互相靠近,从侧面重叠,形成 C—C π 键。如果四个氢原子的 s 轨道与两个碳原子剩下的四个 sp^2 杂化轨道形成四个 C—H σ 键,即构成乙烯分子(图 1-2)。显然,C—C π 键是以垂直于四个 C—H σ 键和 C—C σ 键所在平面、通过两个碳原子核间连线的平面为对称面。两个 p_z 轨道重叠较差,键不牢, π 键的两个电子易流动。如果两个碳原子绕 C—C σ 键轴转动,C—C π 键将破裂。



碳原子的 sp^2 杂化轨道和 p_z 轨道 两个 p_z 轨道形成 π 键



乙烯分子

乙烯的模型

乙烯静电势能图

图 1-2 碳原子的 sp^2 杂化轨道及乙烯的构型和静电势能图

(3) sp 杂化 如果碳原子的 2s 轨道与一个 2p 轨道(如 p_x)杂化,则形成两个相同的 sp 杂化轨道,其对称轴间互相成 180° ,每个 sp 杂化轨道中有一个电子。两个 sp 杂化轨道都垂直于 p_y 和 p_z 轨道所在平面, p_y 与 p_z 轨道仍保持互相垂直(图 1-3)。如果两个碳原子的 sp 杂化轨道沿着各自的对称轴互相重叠,形成 C—C σ 键,与此同时,两个 p_y 轨道和两个 p_z 轨道也分别从侧面重叠,形成两个互相垂直的 C—C π 键。剩下的两个 sp 杂化轨道分别与两个氢原子的 s 轨道形成两个 C—H σ 键,即构成乙炔分子(图 1-4)。

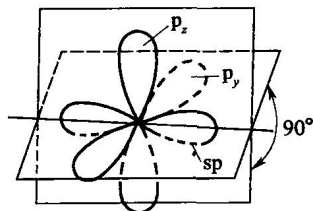


图 1-3 碳的 sp, p_y 和 p_z 轨道

(4) 杂化轨道的比较 碳原子的 sp^3, sp^2, sp 杂化轨道形状大

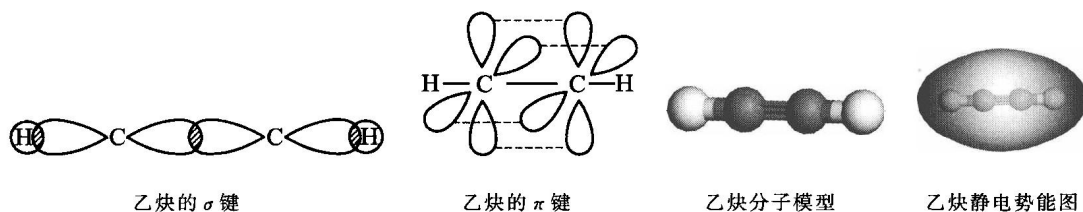


图 1-4 乙炔的键、直线构型及电子静电势能图

致相同,但其中 s 轨道的成分不同,能量及电负性均有差别,与其它原子形成 σ 键的稳定程度也有差别。 s 轨道成分多的杂化轨道,核对轨道中的电子束缚得牢。这些轨道都是轴对称的,互相形成 $\text{C}-\text{C}$ σ 键是构成有机分子碳链或碳环的化学键的基础,如果同时形成一个或两个 $\text{C}-\text{C}$ π 键,则使碳链或碳环中带有双键或三键(重键)。如 1-戊烯-4-炔中既含有 $\text{C}-\text{C}$ 键又含有 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}\equiv\text{C}$ 重键(图 1-5)。

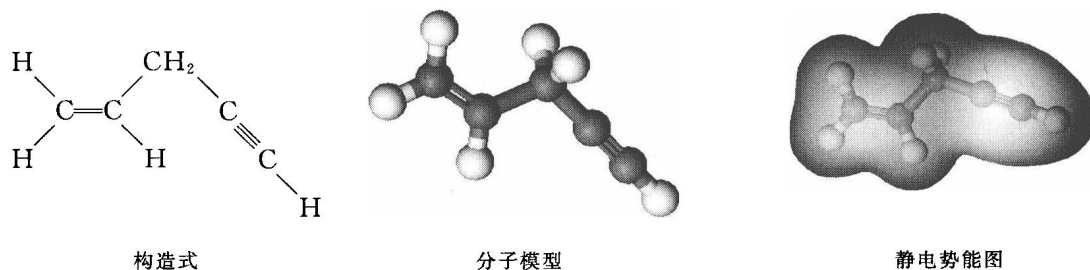
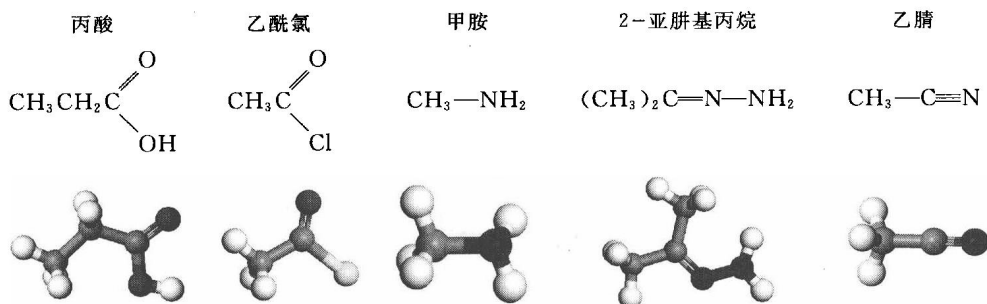


图 1-5 碳不同杂化轨道形成的碳链

这些轨道除形成 $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$ σ 键外,还可以与卤原子、氧原子、氮原子等杂化轨道或 p 轨道形成 $\text{C}-\text{X}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$ 等 σ 键。同样,碳原子未杂化的 p 轨道也可以同氧原子、氮原子等未杂化的 p 轨道形成 π 键,如 $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ 等重键中的 π 键(图 1-6)。

图 1-6 碳原子与其它原子形成的 σ 键和 π 键

2. 分子轨道法

分子轨道可以由组成分子的原子轨道线性组合得到。分子轨道的数目与组成分子轨道的原子轨道数目相等。每个分子轨道遵循能量最低原理、泡利(Pauli)不相容原理和洪德(Hund)规则。用分子轨道法处理电子离域(共轭体系)的有机分子的化学键是较方便的。

(1) π 键分子轨道 两个碳原子的 $2p$ 轨道波函数 ψ 进行线性组合得到两个能量不等的分子