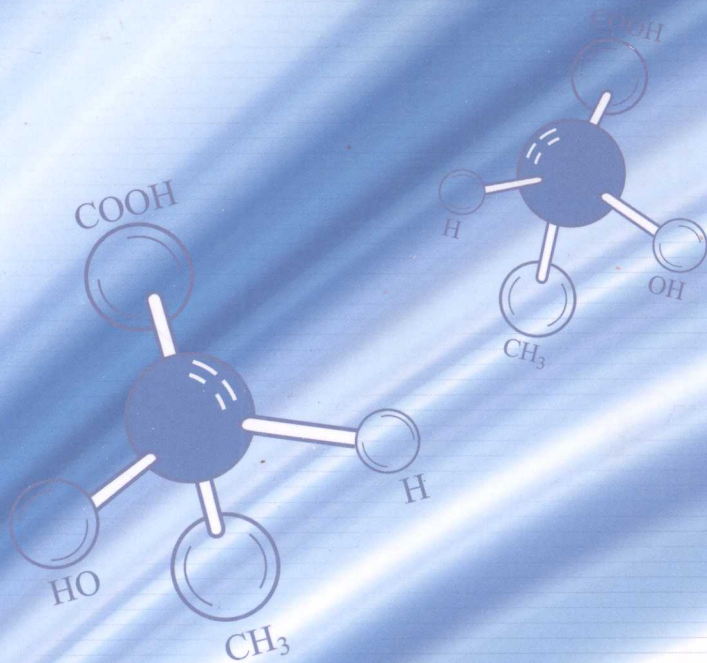




高等学校教材

有机化学(第三版)

谷亨杰 张力学 丁金昌 编

高等教育出版社

高等学校教材

YOUJI HUAXUE

有机化学(第三版)

谷亨杰 张力学 丁金昌 编

高等教育出版社·北京

内容提要

本书在 1999 年第二版基本框架基础上, 去掉高分子化合物一章, 增写周环反应一章, 涵盖了教育部“化学类专业教学基本要求”有机化学部分的全部知识要点; 对照中科院和一些大学有机化学考研大纲, 每一章节都充实了内容。选材新颖, 跟踪学科前沿, 强调反应机理, 立体化学阐述贯彻始终, 代表性化合物谱图资料齐全, 附注一栏对拓展性知识兼收并蓄, 术语、物质名称、人名和反应都有中英文对照, 习题中收录了国内外名校的考研试题。

本书可作为高等学校化学(含师范)、应用化学、材料科学、化工和生物、医学、农学类相关专业本科有机化学课程教科书, 并可作为考研参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学 / 谷亨杰, 张力学, 丁金昌著. -- 3 版

. -- 北京: 高等教育出版社, 2016.2

ISBN 978-7-04-044249-6

I. ①有… II. ①谷… ②张… ③丁… 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271605号

策划编辑 殷英
插图绘制 杜晓丹

责任编辑 殷英
责任校对 张小镝

封面设计 李小璐
责任印制 韩刚

版式设计 马敬茹

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
印 刷 涿州市星河印刷有限公司
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 42.25
字 数 1040 千字
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.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
版 次 1990 年 10 月第 1 版
2016 年 2 月第 3 版
印 次 2016 年 2 月第 1 次印刷
定 价 59.00 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 44249-00

第三版前言

本书于1990年出版,2000年修订再版,承蒙读者厚爱,年年重印,已达二十余印次,编者深表感谢。20多年来,高等教育事业迅猛发展,本书适用对象起了很大的变化。遵照高等教育出版社的部署,我们对本书再次修订出第三版。

本书在第二版基本框架基础上,去掉高分子化合物一章,增写周环反应一章,强化有机酸碱理论、十氢化萘构象、各种烃类的来源与制备、碳谱、各类化合物质谱谱图特征、芳卤的两种亲核取代历程、取代羧酸、腈和异腈、多种缩合反应、绿色化学、烯胺、含硅和金属元素有机物、醛糖递降、氨基酸氨基反应与脱羧等内容的叙述,涵盖了教育部“化学类专业教学基本要求”有机化学部分的全部知识要点。

我国是有几千年历史的文明古国,新中国成立后特别是改革开放以来,科学飞速发展。本书对有机化学各领域国内的发展态势,中国有机化学家的杰出贡献,尽量提及,使读者倍感亲切,增强民族自豪感。

前两版的优点如理论难点分散、循序渐进、选择的各类化合物和习题有代表性、附注一栏对拓展性知识兼收并蓄等,本版予以保留并加以充实提高。

本书覆盖了中科院和各高校有机化学课程硕士生入学考试大纲的知识点,习题中收录了国内外名校的考研试题,可作为考研参考用书。

本书原编者之一吴泳教授已病逝,新版编写工作由谷亨杰、张力学、丁金昌三位教授担任,由谷亨杰教授统稿、定稿。我们在编写时博采国内外教科书之长,体现多年从事本科生、研究生教学和考研辅导的经验积累,每个术语都从网上最新资讯撷取精华,字斟句酌,力求表述精当;但限于编者水平和时间、精力,书中不妥之处恐难避免,敬请读者不吝指正(联系邮箱为zhanglixuelz@aliyun.com)。

本书编写、出版过程中温州大学、高等教育出版社给予了大力支持、帮助,我们一并表示由衷的感谢。

编 者

2015年10月

第二版前言

本书于1990年出版,至今已近十年,承蒙读者厚爱,重印十次。但是该书也存在一些问题,主要是内容偏多,有些内容已较陈旧,有机化学发展很快,教学改革不断深入,因此重新修订是势在必行。

这次修订,全书总体框架未作很大变动,只是调整合并了部分章节,删去了陈旧和重复的内容,提高了教材的起点,压缩了篇幅。同时还吸收了近十年来学科发展和教学改革的新成果,使教材更能体现教育部全国师专化学专业教学新方案的要求。

与第一版相比,第二版主要的变动有:烷烃和环烷烃合并为一章;烯烃和炔烃合并为一章;油脂、磷脂、萜类和甾族化合物合并为类脂化合物;有机合成一章内容不多,并入羧酸及其衍生物中成为一节;原来排在卤代烃后面的“四谱简介”提到芳香烃之前。此外,还密切配合教材,重编了习题,使其能引导学生独立思考,培养综合能力。

修订工作由原书第一版编者谷亨杰、吴泳、丁金昌担任。具体分工如下:丁金昌修订第1~5章,谷亨杰修订6~11章,吴泳修订第12~17章。初稿写成后,根据教育部高等教育课程指导委员会的计划,于1999年8月在温州师范学院召开了《有机化学》第二版审稿会。参加审稿的有:浙江大学博士生导师黄宪教授(主审)、钟琦教授(扬州大学)、吴露玲副教授(浙江大学)、张力学副教授(温州师院)、周宛屏副教授(台州师专)和杨中祥副教授(郴州师专)等。专家们提出了许多宝贵的建议和修改意见。编者根据审稿会的意见,又作了认真的修改,最后由谷亨杰对全书进行统一整理、修改、定稿。但限于水平,缺点和错误恐难免,敬请读者批评,指正。

值此再版机会,谨向参加审稿的专家、教授以及对本书提出宝贵意见的同志表示衷心的感谢。

编者

1999年11月

第一版前言

本书系根据国家教委师范司颁发的全国高等师范专科学校化学专业有机化学教学大纲编写而成,作为二、三年制师专有机化学的教材。

全书共二十一章,分两大部分。第1~15章是烃类及其衍生物,按官能团采用脂肪族和芳香族化合物混合体系编排;第16~21章按专题分章,主要讨论天然产物和合成高分子化合物。反应历程分散到有关章节,紧密结合各类反应进行讨论。为了反映有机化学的新进展,增加了“周环反应”一章。编写时,注意突出分子结构和性能的关系,从结构的角度阐明各类化合物的性质。内容力求简明扼要,理论联系实际,体现师专特点。为了拓宽知识面,在每章之后编有附注,供师生参考。打“*”号的章节和专题部分,各校可根据二、三年制要求的不同,自行取舍。

参加本书编写工作的有谷亨杰、丁金昌(温州师院)、吴泳(南平师专)。初稿完成后,于1989年7月经《有机化学》审稿会审定。参加审稿的有杭州大学黄宪教授(主审),广东韩山师专蔡景镐副教授、河北衡水师专张淑娴副教授、福建漳州师院傅如悦副教授以及其它师专的代表。会上代表们结合自己丰富的教学经验,对书稿提供了许多宝贵建议和修改意见。编者在此向他们表示衷心的感谢。会后,编者根据审稿会的意见,作了认真的修改。最后由谷亨杰对全书进行统一整理、补充、改写并经黄宪教授复审定稿。

限于编者水平,书中难免有错误和不妥之处,敬请读者在使用过程中予以指正。

编 者

1989年10月

目 录

第一章 绪论	1	二、烷烃的同分异构现象	19
§ 1-1 有机化合物和有机化学	1	§ 2-2 烷烃和环烷烃的命名	21
一、有机化合物和有机化学的涵义	1	一、普通命名法	22
二、有机化学的产生和发展	1	二、系统命名法	22
三、有机物的特性	2	§ 2-3 烷烃和环烷烃的结构	27
四、有机化学的重要性	3	一、烷烃的分子结构	27
§ 1-2 共价键的一些基本概念	3	二、环烷烃的结构	32
一、共价键的本质	3	§ 2-4 烷烃和环烷烃的物理性质	37
二、共价键参数	5	一、沸点	38
三、共价键的断裂方式和有机反应类型	7	二、熔点	38
四、有机反应机理与人名反应	8	三、密度	39
五、酸碱概念	9	四、溶解度	39
§ 1-3 研究有机物的一般过程	10	五、折射率	40
一、分离提纯	10	§ 2-5 烷烃和环烷烃的化学性质	40
二、检验纯度	10	一、卤代反应	40
三、实验式和分子式的确定	10	二、氧化反应	42
四、构造式的确定	10	三、环烷烃的开环反应	42
§ 1-4 有机分子结构和构造式 的写法	11	§ 2-6 烷烃的卤代反应历程	43
一、电子式	11	一、甲烷的氯代反应历程	43
二、价键式	12	二、卤代反应中卤素的相对活性	44
三、键线式	12	三、卤代反应中伯、仲、叔氢原子的 相对活性——自由基的稳定性	44
§ 1-5 有机物的分类	12	四、过渡态理论	45
一、按碳架分类	12	§ 2-7 烷烃和环烷烃的主要来源 和制备	46
二、按官能团分类	13	§ 2-8 重要的烷烃和环烷烃	47
附注	14	一、甲烷	47
习题	17	二、环己烷	48
第二章 烷烃和环烷烃 自由基 取代反应	19	三、金刚烷	48
§ 2-1 烷烃的同系列和同分 异构现象	19	附注	49
一、烷烃的同系列	19	习题	51
		第三章 烯烃和炔烃 亲电加成反应	54

§ 3-1 烯烃和炔烃的分子结构	54	§ 3-11 石油	98
一、烯烃的分子结构	54	一、石油的成因、组成及分类	98
二、炔烃的分子结构	56	二、石油的炼制	98
§ 3-2 烯烃和炔烃的同分异构	58	三、石油化工	101
一、烯烃和炔烃的构造异构现象	58	附注	101
二、烯烃的顺反异构现象	58	习题	105
§ 3-3 烯烃和炔烃的命名	59	第四章 红外光谱、核磁共振谱、紫外 光谱、质谱简介	109
一、系统命名法	59	§ 4-1 电磁波	109
二、顺反异构体的命名	61	§ 4-2 红外光谱	110
§ 3-4 烯烃和炔烃的物理性质	62	一、基本原理	110
一、烯烃的物理性质	62	二、红外光谱图的表示方法	112
二、炔烃的物理性质	63	三、影响化学键和基团特征频率的因素	112
§ 3-5 烯烃和炔烃的化学性质	64	四、红外光谱图的解析	114
一、加成反应	64	§ 4-3 核磁共振谱	116
二、氧化反应	73	一、基本原理	116
三、聚合反应	77	二、屏蔽效应和化学位移	117
四、烯烃的 α -H 卤代反应	78	三、自旋偶合和核的等价性	119
五、炔氢的反应	78	四、积分曲线高度与质子数	122
§ 3-6 二烯烃	79	五、质子磁共振谱图解析	122
一、共轭二烯烃的分子结构	79	六、碳谱简介	124
二、共轭效应	81	§ 4-4 紫外光谱	129
三、共轭二烯烃的化学特性	83	一、基本原理	129
§ 3-7 亲电加成反应历程	85	二、紫外光谱图	130
一、烯烃的亲电加成反应历程	85	三、紫外光谱与有机物分子结构的关系	130
二、马氏规则的理论解释	88	§ 4-5 质谱	132
三、碳正离子重排	90	一、质谱分析原理和质谱仪	132
四、共轭二烯烃的亲电加成反应历程	90	二、质谱图	132
§ 3-8 自由基加成反应历程	92	三、离子类型、形成及应用	133
§ 3-9 重要的烯烃和炔烃	93	四、影响离子形成的因素	137
一、乙烯	93	五、脂肪烃的质谱图特征	137
二、丙烯	94	附注	140
三、丁二烯	95	习题	145
四、异戊二烯	96	第五章 芳香烃 亲电取代反应	149
五、乙炔	96	§ 5-1 单环芳烃	149
§ 3-10 烯烃、炔烃的来源和制备	97	一、苯的分子结构	150
一、烯烃的工业来源	97	二、单环芳烃的构造异构和命名	153
二、烯烃的制备	97	三、单环芳烃的物理性质和波谱性质	154
三、炔烃的制备	97		

四、单环芳烃的化学性质	155	§ 6-4 环状化合物的立体异构	212
五、苯环亲电取代反应历程	163	§ 6-5 含其他不对称原子的光 活性分子	213
六、苯环上亲电取代反应的定位规则	167	§ 6-6 不含手性碳原子化合物的 对映异构	214
§ 5-2 稠环芳烃	177	一、丙二烯型化合物	214
一、萘	177	二、联苯型化合物	215
二、蒽和菲	181	三、螺烯	215
三、其他稠环芳烃和致癌芳烃	182	四、把手化合物	216
§ 5-3 非苯芳烃	183	§ 6-7 不对称合成和光学纯度	216
一、休克尔规则	183	一、不对称合成(手性合成)	216
二、非苯芳烃	183	二、光学纯度和对映体过量百分率(ee)	217
§ 5-4 芳烃的来源	187	§ 6-8 外消旋体的拆分	218
一、由炼焦副产物回收	187	§ 6-9 立体化学的重要应用	218
二、石油的芳构化	188	一、在研究烷烃卤代反应机理中的应用	218
§ 5-5 重要的芳烃	188	二、在研究烯烃加成反应机理中的应用	219
一、苯	188	三、在生物过程中的重要应用	220
二、甲苯	189	附注	221
三、二甲苯	189	习题	225
四、苯乙烯	190	第七章 卤代烃 亲核取代反应	228
五、三苯甲烷和稳定的碳正离子、 碳负离子、碳自由基	190	§ 7-1 卤代烃分类、同分异构 和命名	228
六、联苯	190	一、分类	228
附注	191	二、同分异构和命名	228
习题	197	§ 7-2 卤代烃的物理性质和 波谱性质	230
第六章 对映异构	200	一、物理性质	230
§ 6-1 物质的旋光性	201	二、波谱性质	230
一、平面偏振光和旋光性	201	§ 7-3 卤代烃的化学性质	233
二、旋光仪和比旋光度	202	一、亲核取代反应	233
§ 6-2 旋光性和分子结构的关系	204	二、消除反应	235
一、对映异构现象的发现	204	三、与金属反应	235
二、手性和对称因素	205	四、还原反应	238
§ 6-3 含有手性碳原子化合物的 对映异构	206	§ 7-4 饱和碳原子上的亲核 取代反应	239
一、含有一个手性碳原子化合物的 对映异构	206	一、反应历程	239
二、构型的表示方法	206	二、影响亲核取代反应的因素	242
三、构型的标记——D/L法和R/S法	208	三、离子对机理	244
四、含两个手性碳原子化合物的 对映异构	210		

§ 7-5 卤代烃的制法	245	四、醚的化学性质	298
一、由烃制备	245	五、重要的醚	299
二、由醇制备	245	附注	302
三、由卤素交换法制备碘代烷	246	习题	308
四、由醛、酮与五卤化磷反应制 偕二卤代物	246	第九章 醛、酮 亲核加成反应	312
§ 7-6 卤代烯烃与卤代芳烃	246	§ 9-1 醛、酮的结构,分类和命名	312
一、卤代烯烃(芳烃)分类	246	一、醛、酮的结构	312
二、卤代芳烃芳环上的亲核取代反应	247	二、醛、酮的分类和命名	313
§ 7-7 重要的卤代烃	249	§ 9-2 醛、酮的物理性质和 波谱性质	314
一、氯苯	249	一、物理性质	314
二、氯乙烯	249	二、波谱性质	315
三、苄基氯	249	§ 9-3 醛、酮的化学性质	317
四、三氯甲烷	250	一、与含碳、硫、氧亲核试剂的加成反应	318
五、四氯化碳	250	二、加成-消除反应(与氨及其衍生物 的缩合)	321
六、二氟二氯甲烷	250	三、 α -H 的反应	322
七、四氟乙烯	251	四、氧化反应	326
附注	251	五、还原反应	327
习题	253	六、歧化反应	329
第八章 醇、酚、醚 消除反应	256	§ 9-4 醛的显色反应与醛、酮鉴别	329
§ 8-1 醇	256	§ 9-5 亲核加成反应历程	330
一、醇的分类、异构、命名和结构	256	一、亲核加成反应历程	330
二、醇的物理性质和波谱性质	258	二、影响亲核加成反应活性的因素	330
三、醇的化学性质	263	三、加成-消除反应历程	331
四、醇的制法	271	四、亲核加成的立体化学	332
五、重要的醇	273	§ 9-6 醛、酮的制法	333
§ 8-2 消除反应历程	275	一、氧化法	333
一、 β -消除反应	275	二、偕二卤代物的水解	334
二、 α -消除反应——卡宾	280	三、芳烃的酰基化反应	334
§ 8-3 酚	281	四、烯烃的羰基化和炔烃的水化	336
一、酚的结构和命名	281	五、由羧酸衍生物制备	336
二、酚的物理性质和波谱性质	282	§ 9-7 重要的醛、酮	337
三、酚的化学性质	284	一、甲醛	337
四、重要的酚	290	二、乙醛	338
§ 8-4 醚	292	三、三氯乙醛	338
一、醚的分类、命名和同分异构	292	四、苯甲醛	338
二、醚的制法	293	五、丙酮	338
三、醚的物理性质和波谱性质	294		

六、丁二酮	339	四、胍	404
七、环己酮	339	§ 10-7 有机合成与绿色化学	405
八、二苯乙二酮	339	一、有机合成反应	405
§ 9-8 不饱和羰基化合物	340	二、有机合成路线的设计	412
一、乙烯酮	340	三、绿色化学	420
二、 α, β -不饱和醛、酮的特性	341	附注	421
三、醌	342	习题	425
附注	344	第十一章 脂类	431
习题	349	§ 11-1 油脂	431
第十章 羧酸及其衍生物	353	一、油脂的组成和结构	431
§ 10-1 羧酸	353	二、油脂的物理性质	432
一、羧酸的结构、分类和命名	353	三、油脂的化学性质	433
二、羧酸的物理性质和波谱性质	354	§ 11-2 肥皂和表面活性剂	434
三、羧酸的化学性质	358	一、肥皂的去污原理	434
四、羧酸的制法	366	二、表面活性剂	435
五、重要的一元羧酸	367	§ 11-3 蜡	436
§ 10-2 二元羧酸	369	§ 11-4 磷脂	437
一、物理性质	369	§ 11-5 萜类化合物	438
二、化学性质	370	一、定义和分类 异戊二烯规则	438
三、重要的二元羧酸	371	二、单萜	438
§ 10-3 取代羧酸	375	三、倍半萜	441
一、卤代酸	375	四、其他萜类	441
二、羟基酸	376	§ 11-6 甾族化合物	442
三、羧基酸	379	一、甾族化合物的基本结构和命名	442
§ 10-4 羧酸衍生物	380	二、几种重要的甾族化合物	443
一、羧酸衍生物的命名	380	附注	445
二、羧酸衍生物的物理性质和波谱性质	382	习题	447
三、羧酸衍生物的化学性质及其 相互转化	386	第十二章 含氮有机物	451
§ 10-5 乙酰乙酸乙酯和丙二酸 二乙酯及其在有机合成 中的应用	395	§ 12-1 硝基化合物	451
一、乙酰乙酸乙酯	395	一、硝基化合物的分类、结构和命名	451
二、丙二酸二乙酯	399	二、硝基化合物的性质	452
§ 10-6 碳酸衍生物	401	三、重要的硝基化合物	455
一、碳酰氯(光气)	401	§ 12-2 胺	456
二、尿素	403	一、胺的分类、结构和命名	456
三、氨基甲酸酯	404	二、胺的物理性质和波谱性质	457
		三、胺的化学性质	461
		四、胺的制法	469
		五、季铵盐和季铵碱的性质和用途	473

六、烯胺	476	三、赫克反应	517
七、重要的胺	477	四、Suzuki 反应	518
§ 12-3 重氮、偶氮和叠氮化合物	478	附注	519
一、重氮盐的制法	478	习题	522
二、重氮盐的性质	478	第十四章 杂环化合物	524
三、重要的重氮和偶氮化合物	482	§ 14-1 杂环化合物的分类和命名	524
四、叠氮化合物	484	§ 14-2 五元杂环化合物	525
§ 12-4 有机物的颜色与有机染料	485	一、吡咯、呋喃和噻吩的结构与芳香性	525
一、有机物的颜色	485	二、吡咯、呋喃和噻吩的物理性质和 波谱性质	526
二、有机染料	486	三、吡咯、呋喃和噻吩的化学性质	527
附注	487	四、吡咯、呋喃和噻吩的制备	531
习题	491	五、糠醛及其衍生物	532
第十三章 含硫、含磷、含硅有机物和 金属有机物	494	六、卟啉化合物	534
§ 13-1 含硫有机物	494	七、噻唑及其衍生物	535
一、硫醇和硫酚	496	§ 14-3 六元杂环化合物	537
二、硫醚、亚砷和砷	500	一、吡啶及其衍生物	537
三、磺酸及其衍生物	501	二、嘧啶及其衍生物	542
四、硫叶立德	504	三、三聚氰胺	543
§ 13-2 含磷有机物	505	§ 14-4 稠杂环化合物	543
一、分类	505	一、吲哚及其衍生物	543
二、命名	506	二、喹啉、异喹啉及其衍生物	544
三、重要的反应	506	三、苯并吡喃及其衍生物	546
四、磷酸酯	508	四、嘌呤及其衍生物 含氮杂环化合物 的酸碱性	546
§ 13-3 有机农药	509	五、二噁英类	547
一、农药分类	509	§ 14-5 生物碱	548
二、农药的加工剂型和药效	510	一、存在和一般性质	548
三、农药的毒性、环境污染和农药防护	510	二、提取方法	549
四、常用有机农药简介	511	三、几种重要的生物碱	549
§ 13-4 有机硅化合物	513	附注	552
一、烃基硅烷和卤硅烷	513	习题	557
二、硅醇和烷基正硅酸酯	513	第十五章 糖类	561
三、硅醚	514	§ 15-1 糖类的涵义和分类	561
四、硅叶立德	514	§ 15-2 单糖	561
五、有机硅高聚物	515	一、单糖的结构	562
§ 13-5 金属有机化学新进展	515	二、单糖的性质	567
一、金属元素有机物	515	三、重要的单糖	573
二、烯烃复分解反应	516		

§ 15-3 双糖	575	四、蛋白质的性质	608
一、蔗糖	575	五、酶	611
二、麦芽糖	576	§ 16-4 核酸	612
三、纤维二糖	577	一、核酸的组成	612
四、乳糖	577	二、核酸的分类	613
§ 15-4 多糖	578	三、核酸的结构	615
一、淀粉	578	四、核酸的功能	617
二、纤维素	581	附注	618
三、半纤维素	583	习题	620
四、糖原	583	第十七章 周环反应	623
五、琼脂	583	§ 17-1 电环化反应	623
六、右旋糖酐	583	一、电环化反应定义	623
七、甲壳素	584	二、电环化立体选择性解释	624
附注	584	三、伍德沃德-霍夫曼规则与电环化 反应实例	626
习题	588	§ 17-2 环加成	630
第十六章 蛋白质和核酸	591	一、[4+2]环加成	630
§ 16-1 氨基酸	591	二、[2+2]环加成	636
一、 α -氨基酸的结构、分类和命名	591	三、环加成与电环化的异同	637
二、 α -氨基酸的性质	593	§ 17-3 σ 迁移	638
三、 α -氨基酸的制备	597	一、 σ 迁移的概念	638
§ 16-2 多肽	598	二、氢迁移	638
一、多肽结构的测定	599	三、碳[1, j]迁移	641
二、多肽的合成	601	四、[3,3] σ 键迁移	644
三、重要的多肽	603	§ 17-4 烯反应	646
§ 16-3 蛋白质	605	习题	647
一、蛋白质的元素组成	605	附录 符号与缩写	651
二、蛋白质的分类	605	知识点索引	653
三、蛋白质的结构	606		

绪 论

§ 1-1 有机化合物和有机化学

一、有机化合物和有机化学的涵义

有机化合物、有机化学这两个术语是瑞典化学大师柏齐利乌斯(Berzelius J J, 1779—1848) 1806 年提出的。有机化合物(organic compound)简称有机物,大量存在于自然界,与人类生活息息相关。人们对有机物的认识随着生产实践和科学研究的不断发展而由浅入深。最初,有机物是指从动植物体内取得的物质,其性质与来源于矿物的无机物质不同,由于动植物体内的物质和生命有密切关系,所以有机物定义为“有生机之物”^[1]。

有机物都有碳元素,绝大多数有氢元素,不少有机物还含有氧、氮、硫、磷、卤素等元素,于是葛梅林(Gmelin L, 1788—1853)^[2] 1848 年把含碳的化合物称为有机化合物。但有些简单的含碳化合物,如碳的氧化物、碳酸、碳酸盐、金属碳化物(CaC_2)等,具有典型的无机化合物的性质,仍被视为无机化合物。

1874 年,肖莱马(Schorlemmer C, 1834—1892)^[3]从化学结构观点出发,把有机化合物更确切地定义为碳氢化合物及其衍生物。

有机化学(organic chemistry)是研究有机物的组成、结构、性质、合成、应用及有关理论的学科,是化学极其重要的分支。

二、有机化学的产生和发展

人类自古就本能地与各种有机物打交道,学会从自然界的动植物中提取和应用有机物。我国在夏朝(公元前 2070—前 1600 年)会酿酒、制醋,西周时能制饴糖(麦芽糖)。战国末期荀子谓“青,取之于蓝,而青于蓝”,涉及由蓼蓝草提取靛青(即靛蓝)。汉朝人会使用天然气,发明造纸,并知道由甘蔗制糖,《汉书》中有关于延安石油的记载。虽然人类使用有机物的历史悠久,但古代人用的不是纯净有机物。

18 世纪初随着资产阶级在欧洲兴起,以使用机器为特点的大工业迅速发展起来,需要大量的化学材料,有机化学在这种社会需要的推动下产生并蓬勃发展。随着分离技术的进步,人们开始从动植物中提取许多较纯的有机物,并测定其组成。例如,荷兰人布尔哈夫(Boerhaave H, 1668—1738)1727 年发现尿素,法国人卢勒(Rouelle H, 1718—1779)1773 年从尿中取得纯的尿素晶体;瑞典人舍勒(Scheele C W, 1742—1786)1768 年得到酒石酸,随后得到苯甲酸、乳酸、甘油、苹果酸;德国人史透纳(Serturmer F, 1783—1841)1805 年前后从鸦片中取得吗啡粗晶体,法国人佩雷特(Pelletier P J, 1788—1842)1817 年提取叶绿素等。

1828 年,维勒(Wöhler F, 1800—1882, 德国人)蒸发氰酸铵溶液,得到有机物尿素^[4],提供了

从无机物人工合成有机物的一个例证,但维勒这一成果当时没有得到老师柏齐利乌斯和其他化学家的承认。直到 19 世纪中叶,化学家陆续合成了不少有机物,例如,1845 年柯尔伯(Kolbe A W H, 1818—1884, 德国人)合成了醋酸,1854 年贝特洛(Berthelot P E M, 1827—1907, 法国人)合成了油脂类物质,人们才确信人工合成有机物是完全可能的。从此,有机化学进入了合成时代。1850—1900 年,人们以煤焦油为原料,合成了以染料、药物和炸药为主的大量有机物。

为了深入认识有机物,需要对其分子结构进行研究。1857—1858 年凯库勒(Kekulé F A, 1829—1896, 德国人)和库珀(Couper A S, 1831—1892, 英国人)在研究许多碳化合物以后,各自独立地指出有机物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,这两个原则奠定了有机物结构理论的基础。1861 年布特列洛夫(Butlerov A M, 1828—1886, 俄国人)运用碳四价的观点,首次提出了化学结构的概念,认为化学结构是分子中以一定数目彼此结合的原子之间的相互关系和结合方式,绝大多数有机物具有固定的结构,结构决定了化合物的物理特征和反应行为,而该化合物的结构又可以从其性质推导出来。劳施密特(Loschmidt J J, 1821—1895, 奥地利人,生于捷克)1861 年描述了苯的环状结构,凯库勒 1865 年为苯确定了一个单双键交替的 6 个碳原子的平面环状结构,从而解决了苯及其衍生物的结构问题。1874 年范特霍夫(van't Hoff J H, 1852—1911, 荷兰人,1901 年首届诺贝尔化学奖得主)和勒贝尔(Le Bel J A, 1847—1930, 法国人)分别提出了碳四面体构型学说,建立了分子的立体概念。这时经典的有机化学结构理论已经基本建立。到了 20 世纪初,路易斯(Lewis G N, 1875—1946, 美国人)提出了共价键的概念,认为原子之间的电子可以配对成键,接着量子力学原理和方法引入化学领域,出现价键理论、分子轨道理论等,从而解释了共价键的本质。20 世纪 60 年代提出了分子轨道对称守恒原理,有机化学的理论取得了巨大进展。

20 世纪 30 年代开始,物理方法如各种色谱技术、X 射线衍射、紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱、质谱等的应用,大大提高了有机物的分离和分子结构测定的效率。现在许多天然产物都可以在实验室中合成,例如,维生素、叶绿素、吗啡、某些糖类、蛋白质等。我国于 1965 年成功地合成了世界上第一个具有生物活性的蛋白质——结晶牛胰岛素^[5],1981 年我国又人工合成了相对分子质量约 26 000,具有与天然转移核糖核酸完全相同的化学结构和生物活性的酵母丙氨酸转移核糖核酸^[6]。20 世纪 70 年代,我国屠呦呦等科学家成功地提取了全球最佳抗疟药物青蒿素^[7]并应用于临床,被誉为“20 世纪后半叶最伟大的医学创举”。有机化学家们不仅努力合成与天然物完全相同的分子,还用天然物分子作为模式,改造出许多新型分子,使其某种特性远远超过天然分子。近年来,有机化学家正在探索酶模拟化学等新的高效制备途径,并积极利用计算机进行有机合成的设计工作。

自从 1901 年颁发诺贝尔化学奖以来,截至 2015 年,有 172 人次获奖,其中获奖最多的是有机化学家,2001 年以来获奖者绝大多数是有机化学家^[8]。

三、有机物的特性

据美国化学文摘社(chemical abstracts service,简称 CAS)2013 年 12 月报道,已知化学物质信息数据库(CAS REGISTRY)收录了第 7 500 万种小分子化学物质,除几十万无机化合物外,其余都是有机物,且最近一年增长数超过 500 万种。有机物种类繁多,数量如此庞杂,主要是因为碳原子不仅能与其他原子形成 4 个共价键,而且碳原子相互之间以单键或双键、三键结合成长碳链或碳环的能力也很强,同时普遍存在同分异构现象(isomerism)^[9]。

有机物与典型的无机化合物在性质上存在明显的差异^[10]。有机物一般可以燃烧,而大多数无机物都不易燃烧;有机物的熔点低,一般不超过 400 °C,而无机物通常难以熔化;大多数有机物难溶于水,易溶于非极性或极性小的有机溶剂中,而很多无机物却相反;有机物反应速率比较慢,往往需要通过加热、加催化剂或光照等手段来加速反应,且副反应较多,而大多数无机物的反应为离子反应,瞬间即完成。必须强调,上述有机物的特性是对大多数有机物而言,并不是绝对的,个别有机物如四氯化碳不但不易燃烧,而且曾用作灭火剂。

四、有机化学的重要性

有机化学是一门基础学科,是有机化学工业的理论基础。

随着有机化学和有机化学工业的发展,人们不断地利用新资源合成新物质,提供结构复杂的有机物和中间体、新型燃料和能源、新材料和有机复合材料、药物和农药,等等。例如,有机合成的医用高分子材料可以制造人体内脏、体外器官、药物各类剂型的试剂及医疗器械,用途广泛。有机化学的发展提高了人们的生活质量。

有机化学的研究,对于人们认识复杂的生命现象、控制遗传、征服顽症有重要作用,作为生命现象的物质基础——蛋白质、核酸等都是有机分子。近年来,有机化学在生物学等学科的密切配合下,对这些复杂有机分子的结构、性能和合成的研究都有了巨大进展。有机化学对其他学科的发展也起着重要作用,如生物化学是有机化学和生物学相结合的一门学科,现在能从分子水平上研究许多生物现象。

有机化学既然是一门基础学科,我们必须掌握这门学科的基本知识、基本理论和基本规律,为现代化建设服务,为中华民族伟大复兴建功立业。

§ 1-2 共价键的一些基本概念

有机物是含碳元素的化合物,碳原子最显著的特点是以共价键(covalent bond)与其他原子结合。要研究有机物结构与性质的关系,首先要了解共价键理论。

1916 年,美国科学家路易斯提出原子之间共用电子对的设想;1919 年,朗缪尔(Langmuir I, 1881—1957, 1932 年诺贝尔化学奖得主)使用了“共价(covalence)”概念;1923 年,路易斯提出共价键的电子对理论,但对共价键形成的本质未予说明。20 世纪 20—30 年代量子化学建立和发展后,人们常用价键理论和分子轨道理论来解释共价键的本质。

一、共价键的本质

1. 价键理论

1927 年,德国科学家海特勒(Heitler W H, 1904—1981)和伦敦(London F, 1900—1954)首次用量子力学方法解决共价键问题,价键理论(valence bond theory)从此产生。

价键理论认为,共价键的形成是由于成键原子的原子轨道相互重叠或者说是电子配对的结果。两个原子如果都有未成键且自旋相反的电子,就可能配对,也就是原子轨道可重叠形成共价键。原子轨道的重叠使成键两原子之间电子出现的概率增加,电子云(electron cloud; electron atmosphere)密度增大,这样就增加了成键两原子核的吸引力,减小了两核之间的排斥力,因而降低了体系的能量。原子轨道重叠程度越大,所形成的共价键就越牢固。

按价键理论观点,成键的电子只定域于成键的两个原子之间。一个原子的未成对电子既经配对成键,就不能再与其他未成对电子配对了,所以共价键具有饱和性。一般情况下,原子的未成对电子数等于它的化合价数或价键数。共价键还具有方向性,即原子轨道重叠时遵守最大重叠原理。为了使原子轨道重叠最大,只有在原子轨道的一定方向,即在电子云密度最大的方向(键轴方向),才能得到最大的重叠,而形成稳定的分子。例如,1s 原子轨道和 $2p_x$ 原子轨道,由于 p_x 原子轨道在空间具有一定的取向,只有在 x 轴方向上,即 $2p_x$ 原子轨道中电子云密度最大的方向处重叠,才可以结合成稳定的共价键,如图 1-1 所示。

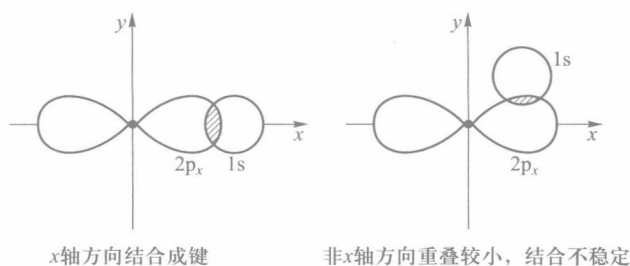


图 1-1 1s 和 $2p_x$ 原子轨道的重叠情况

现代价键理论包括轨道杂化概念,将在后续章节中介绍。

2. 分子轨道理论

美国科学家马利肯 (Mulliken R S, 1896—1986) 1928 年提出分子轨道理论 (molecular orbital theory), 1952 年又用量子力学理论加以阐明, 1966 年获诺贝尔化学奖。

分子轨道理论是从分子的整体出发考虑问题的, 认为共价键的形成是成键原子的原子轨道相互作用, 而重新组合成整体分子轨道的结果。分子轨道是电子在整个分子中运动的状态函数, 用波函数 (wave function, ψ) 来描述。求解波函数是困难的, 通常采用近似解法, 其中最常用的方法是把分子轨道看成是原子轨道的线性组合, 这种近似的处理方法叫做原子轨道线性组合 (linear combination of atomic orbital) 法, 简称 LCAO 法。

任何数目的原子轨道可以组成同样数目的分子轨道, 例如, 两个原子轨道可以线性组合成两个分子轨道, 其中一个分子轨道是由两个位相相同的原子轨道相互叠加而形成的, 其能量比原来两个原子轨道的能量都低, 叫成键轨道 (bonding orbital)。而另一个分子轨道是由两个位相不同的原子轨道相互作用而形成的, 由于位相不同, 波函数的符号相反, 相互作用的结果使两个原子核之间的电子云密度减少, 能量比原来两个原子轨道的能量高, 叫反键轨道 (antibonding orbital), 如图 1-2 所示。

每个分子轨道 (ψ) 具有一个相应的能量 (E), 与原子轨道一样, 分子中电子可根据能量最低原理 (lowest energy principle)、泡利不相容原理 (Pauli's exclusion principle, Pauli W, 1900—1958, 奥地利、美国、瑞士籍, 1945 年诺贝尔物理学奖得主) 和洪特规则 (Hund's Rule,

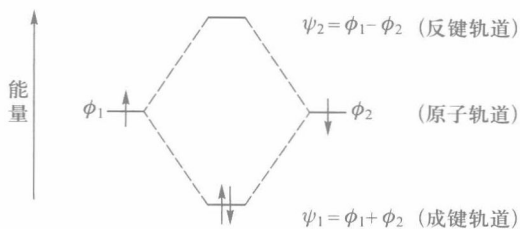


图 1-2 两个氢原子轨道组成两个氢分子轨道