



高等院校大专教材

# 有机化学

YOUJI HUAXUE

© 王礼琛/主 编  
芦金荣/副主编

东南大学出版社

高等院校大专教材

# 有机化学

主 编 王礼琛  
副主编 芦金荣

东南大学出版社

## 内 容 提 要

本书是为适应高等教育面向 21 世纪培养目标的要求,并在作者多年教学实践的基础上编写的。

全书共 19 章,采用了脂肪族、芳香族化合物混合编排的方式。重点阐明有机化学的基本知识、基本反应、基本理论,强化化合物的结构与性质之间的关系,并注意联系医药、化工、环境保护等实际,适当介绍学科前沿及学科交叉的知识以体现现代有机化学的特征。

每章均附有学习指导、习题及参考答案,并有阶段性小结、阶段复习及总复习自测题,供读者复习、训练。

本书不仅可作为高等医药、化工院校相关专业的大专、高等职业技术学院、函授和职工大学的教材,还可作为本科生和有关科技人员的参考书,也适合于自学者阅读。

### 图书在版编目(CIP)数据

有机化学/王礼琛主编. —南京:东南大学出版社,  
2003. 1

ISBN 7-81089-186-3

I. 有... II. 王... III. 有机化学—高等学校—教材 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 085290 号

东南大学出版社出版发行  
(南京四牌楼 2 号 邮编 210096)

出版人:宋增民

江苏省新华书店经销 江苏省地质测绘院印刷厂印刷  
开本: 787mm×1092mm 1/16 印张: 23.5 字数: 602 千字  
2003 年 1 月第 1 版 2003 年 1 月第 1 次印刷  
印数: 1—11500 册 定价: 38.00 元

(凡因印装质量问题,可直接向发行科调换。电话:025—3795802)

## 前 言

在 21 世纪全球科技迅猛发展和激烈竞争中,有机化学仍然是一门十分重要的学科,并且将越来越深入到医药、化工、卫生、环保、农业、生物等领域,孕育着新的生机。该学科在医药事业发展中的地位 and 作用尤为重要,是医药及相关专业的重要专业基础课。

为适应医药事业迅速发展的需要,我们研究了近年来国内外有机化学教材,根据高等医药院校大专生的实际情况,参照高等医药院校药学专业有机化学教学大纲,并在多年教学实践的基础上编写了这本适合于医药大专生使用的《有机化学》教材。

编写中,我们贯彻以有机化学的基本知识、基本反应、基本理论为主的指导思想,采用了脂肪族、芳香族化合物混合编排的方式。以官能团为纲,以结构和反应为主线,阐明各类官能团化合物的结构和性质之间的关系。有关各类化合物的制备方法,因为大多数内容已在相关的化学性质中涉及,故不再重复(酚、胺等除外,因有一些特殊制法,为便于归纳,则在有关章节中加以介绍),以体现“少而精,博而通”的教学原则。在内容安排上,注意难点分散,循序渐进。例如:有关碳原子的几种杂化轨道,不是集中在绪论中介绍,而是分散到 2、3、4 章中讲解。再如:为加强有机分子的立体概念,又考虑学员容易接受,将“立体化学”安排在烷、烯、炔讲完后的第 5 章,并有在述章节中不断地应用,逐步加深和提高。

为拓宽学员的知识面,反映现代有机化学的特点,还编写了“周环反应”和“红外光谱和核磁共振谱”两章。考虑到化学与人们日益关注的“生态平衡和环境保护”关系十分密切,在第 9 章中还“绿色化学”有关知识作了简单介绍。书中还适当联系一些医药、日用化工等方面的实际,以提高学员的兴趣(拓宽学员知识面的内容及书中小字部分的内容,在学习时不作要求)。

为配合双语教学,书中各类化合物的命名实例,均用中、英文名表示;一些常用名词术语及人名反应在正文和附录中也用中、英文名表示,以便读者查阅。但英文名称在学习时不作要求。

为便于读者学习,第 1~17 章后还编写了学习指导,指出各章学习要求,归纳主要内容,并通过典型题例和疑难问题的剖析,引出解题思路。在第 4、9、12、13 章后,还作了阶段小结,进行前后联系,归纳总结。

除第 1~17 章后附有习题外(书后附有参考答案),本书还有阶段复习自测

题及总复习自测题,供读者训练。

参加本书编写的有中国药科大学王礼琛(编写第 6、7、8、9、10、11 章)、芦金荣(编写第 1、2、3、4、5、19 章)、唐伟方(编写第 12、13、14 章)、陈明(编写第 15、16、17、18 章)等 4 位同志。

由于编者的水平有限,加之时间比较仓促,书中难免有错误和不妥之处,殷切希望读者给予批评指正。

编 者

2003 年 1 月

# 目 录

|          |                  |      |
|----------|------------------|------|
| <b>1</b> | <b>绪论</b>        | (1)  |
| 1.1      | 有机化合物和有机化学       | (1)  |
| 1.2      | 有机化合物的特性         | (1)  |
| 1.3      | 共价键理论简介          | (2)  |
| 1.3.1    | 经典共价键理论          | (2)  |
| 1.3.2    | 现代共价键理论          | (4)  |
| 1.4      | 共价键的几个重要属性       | (5)  |
| 1.4.1    | 键长               | (5)  |
| 1.4.2    | 键角               | (6)  |
| 1.4.3    | 键能和键的离解能         | (6)  |
| 1.4.4    | 键的极性             | (7)  |
| 1.5      | 有机化合物的分类         | (7)  |
| 1.6      | 有机化合物结构测定简介      | (9)  |
|          | 学习指导             | (10) |
| <b>2</b> | <b>烷烃</b>        | (12) |
| 2.1      | 烷烃的通式和同分异构       | (12) |
| 2.2      | 有机化合物中碳原子和氢原子的分类 | (13) |
| 2.3      | 烷烃的结构            | (13) |
| 2.3.1    | 碳原子的 $sp^3$ 杂化   | (13) |
| 2.3.2    | $\sigma$ 键的形成和特点 | (14) |
| 2.4      | 烷烃的命名            | (14) |
| 2.4.1    | 烷基的概念            | (14) |
| 2.4.2    | 普通命名法(习惯命名法)     | (15) |
| 2.4.3    | 系统命名法            | (15) |
| 2.5      | 烷烃的物理性质          | (16) |
| 2.6      | 烷烃的化学性质          | (19) |
| 2.6.1    | 卤代反应             | (19) |
| 2.6.2    | 氧化反应             | (23) |
| 2.7      | 烷烃的构象            | (23) |
| 2.7.1    | 乙烷的构象            | (23) |
| 2.7.2    | 正丁烷的构象           | (24) |
|          | 学习指导             | (25) |

|          |                  |      |
|----------|------------------|------|
| <b>3</b> | <b>烯烃和环烷烃</b>    | (29) |
| 3.1      | 烯烃的结构            | (29) |
| 3.1.1    | 碳原子的 $sp^2$ 杂化   | (29) |
| 3.1.2    | 碳碳双键的形成          | (29) |
| 3.1.3    | $\pi$ 键的特点       | (30) |
| 3.2      | 烯烃的通式和同分异构       | (30) |
| 3.3      | 烯烃的命名            | (31) |
| 3.3.1    | 常见烯基             | (31) |
| 3.3.2    | 系统命名             | (32) |
| 3.4      | 烯烃的物理性质          | (33) |
| 3.5      | 烯烃的化学性质          | (34) |
| 3.5.1    | 双键的加成反应          | (34) |
| 3.5.2    | 双键的氧化反应          | (39) |
| 3.5.3    | $\alpha$ -氢原子的反应 | (41) |
| 3.5.4    | 烯烃的聚合反应          | (41) |
| 3.6      | 环烷烃的分类、同分异构和命名   | (42) |
| 3.7      | 环烷烃的理化性质         | (44) |
| 3.7.1    | 加氢               | (44) |
| 3.7.2    | 与卤素反应            | (44) |
| 3.7.3    | 与卤化氢反应           | (45) |
| 3.8      | 环烷烃的结构           | (45) |
| 3.9      | 环己烷及其取代衍生物的构象    | (46) |
| 3.9.1    | 环己烷的构象           | (46) |
| 3.9.2    | 环己烷取代衍生物的构象      | (48) |
| 3.10     | 十氢萘的构象           | (48) |
|          | 学习指导             | (49) |
| <b>4</b> | <b>炔烃和二烯烃</b>    | (56) |
| 4.1      | 炔烃的结构            | (56) |
| 4.1.1    | 碳原子的 $sp$ 杂化     | (56) |
| 4.1.2    | 碳碳叁键的组成          | (57) |
| 4.2      | 炔烃的同分异构和命名       | (57) |
| 4.3      | 炔烃的理化性质          | (58) |
| 4.3.1    | 炔烃的加成反应          | (58) |
| 4.3.2    | 炔烃的氧化反应          | (61) |
| 4.3.3    | 炔氢的反应            | (61) |
| 4.3.4    | 聚合反应             | (62) |
| 4.4      | 二烯烃的分类和命名        | (62) |
| 4.5      | 共轭二烯烃的结构         | (63) |
| 4.5.1    | 共轭二烯烃的量子力学结构     | (63) |
| 4.5.2    | 共振论简介            | (64) |
| 4.6      | 共轭二烯烃的反应         | (65) |
| 4.6.1    | 1,4-加成(共轭加成)     | (65) |

|                                |              |
|--------------------------------|--------------|
| 4.6.2 狄尔斯—阿尔特反应 .....          | (65)         |
| 4.7 共轭加成的理论解释 .....            | (66)         |
| 4.8 阶段小结——烷、烯、炔的结构与性质的关系 ..... | (67)         |
| 学习指导 .....                     | (69)         |
| <b>5 对映异构 .....</b>            | <b>(75)</b>  |
| 5.1 手性分子和对映异构 .....            | (75)         |
| 5.1.1 偏光 .....                 | (75)         |
| 5.1.2 旋光性物质和旋光度 .....          | (76)         |
| 5.1.3 手性分子和对映异构 .....          | (77)         |
| 5.2 含 1 个手性碳原子化合物的对映异构 .....   | (78)         |
| 5.3 对映异构体的表示方法和构型标记 .....      | (79)         |
| 5.3.1 对映异构体的表示方法 .....         | (79)         |
| 5.3.2 构型的标记 .....              | (79)         |
| 5.4 含 2 个手性碳原子化合物的对映异构 .....   | (81)         |
| 5.4.1 含 2 个不相同手性碳原子的化合物 .....  | (81)         |
| 5.4.2 含 2 个相同手性碳原子的化合物 .....   | (82)         |
| 5.5 不含手性碳原子化合物的对映异构 .....      | (84)         |
| 5.6 环状化合物的立体异构 .....           | (85)         |
| 5.7 外消旋体的拆分 .....              | (86)         |
| 学习指导 .....                     | (87)         |
| <b>6 芳烃 .....</b>              | <b>(93)</b>  |
| 6.1 苯的结构 .....                 | (93)         |
| 6.2 苯及其同系物的命名和同分异构 .....       | (95)         |
| 6.3 苯及其同系物的物理性质 .....          | (96)         |
| 6.4 苯及其同系物的化学性质 .....          | (96)         |
| 6.4.1 苯环上的亲电性取代反应 .....        | (96)         |
| 6.4.2 加成反应 .....               | (100)        |
| 6.4.3 氧化反应 .....               | (100)        |
| 6.4.4 烷基苯侧链的反应 .....           | (100)        |
| 6.5 芳环上亲电性取代反应定位效应 .....       | (102)        |
| 6.6 稠环芳烃 .....                 | (106)        |
| 6.7 休克尔规则 .....                | (110)        |
| 学习指导 .....                     | (111)        |
| <b>7 卤代烃 .....</b>             | <b>(117)</b> |
| 7.1 卤代烃的分类、命名和物理性质 .....       | (117)        |
| 7.2 卤代烃的化学性质 .....             | (119)        |
| 7.2.1 亲核性取代反应 .....            | (120)        |
| 7.2.2 消除反应 .....               | (121)        |
| 7.2.3 与金属镁反应 .....             | (123)        |
| 7.3 亲核性取代反应机理 .....            | (123)        |
| 7.4 影响亲核性取代反应的因素 .....         | (125)        |

|           |                               |              |
|-----------|-------------------------------|--------------|
| 7.5       | 消除反应机理 .....                  | (127)        |
| 7.6       | 消除反应和取代反应的竞争 .....            | (128)        |
| 7.7       | 卤代烃中卤原子的活泼性 .....             | (128)        |
|           | 学习指导 .....                    | (129)        |
| <b>8</b>  | <b>醇和酚 .....</b>              | <b>(136)</b> |
| 8.1       | 醇的分类和命名 .....                 | (136)        |
| 8.2       | 醇的物理性质 .....                  | (138)        |
| 8.3       | 醇的化学性质 .....                  | (139)        |
| 8.3.1     | 与金属反应 .....                   | (139)        |
| 8.3.2     | 羟基被取代 .....                   | (139)        |
| 8.3.3     | 脱水反应 .....                    | (141)        |
| 8.3.4     | 氧化和脱氢 .....                   | (142)        |
| 8.4       | 邻二醇 .....                     | (143)        |
| 8.5       | 硫醇 .....                      | (144)        |
| 8.6       | 酚的分类、命名和物理性质 .....            | (146)        |
| 8.7       | 酚的化学性质 .....                  | (146)        |
| 8.7.1     | 酚羟基的反应 .....                  | (147)        |
| 8.7.2     | 芳环上的取代反应 .....                | (150)        |
| 8.7.3     | 氧化反应 .....                    | (151)        |
| 8.8       | 酚的制备 .....                    | (152)        |
|           | 学习指导 .....                    | (153)        |
| <b>9</b>  | <b>醚和环氧化合物 .....</b>          | <b>(157)</b> |
| 9.1       | 醚的分类、命名和物理性质 .....            | (157)        |
| 9.2       | 醚的化学性质 .....                  | (158)        |
| 9.3       | 环氧化合物的开环反应 .....              | (159)        |
| 9.4       | 硫醚 .....                      | (160)        |
| 9.5       | 冠醚 .....                      | (161)        |
| 9.6       | “绿色化学”概念简介 .....              | (162)        |
| 9.7       | 阶段小结——卤代烃、醇、醚结构与化学性质的关系 ..... | (163)        |
|           | 学习指导 .....                    | (164)        |
| <b>10</b> | <b>醛和酮 .....</b>              | <b>(168)</b> |
| 10.1      | 醛、酮的分类和命名 .....               | (168)        |
| 10.2      | 醛、酮的物理性质 .....                | (169)        |
| 10.3      | 羰基的结构 .....                   | (170)        |
| 10.4      | 醛、酮的化学性质 .....                | (171)        |
| 10.4.1    | 亲核性加成反应 .....                 | (171)        |
| 10.4.2    | $\alpha$ -氢原子的反应 .....        | (176)        |
| 10.4.3    | 氧化反应 .....                    | (178)        |
| 10.4.4    | 还原反应 .....                    | (179)        |
| 10.4.5    | 康尼查罗反应 .....                  | (180)        |
| 10.4.6    | 醛的显色反应 .....                  | (180)        |

|           |                               |       |
|-----------|-------------------------------|-------|
| 10.5      | $\alpha, \beta$ -不饱和醛、酮 ..... | (180) |
| 10.6      | 乙烯酮 .....                     | (182) |
| 10.7      | 醌类 .....                      | (182) |
|           | 学习指导 .....                    | (184) |
| <b>11</b> | <b>羧酸</b> .....               | (190) |
| 11.1      | 羧酸的分类和命名 .....                | (190) |
| 11.2      | 羧酸的物理性质 .....                 | (191) |
| 11.3      | 羧酸的结构 .....                   | (191) |
| 11.4      | 羧酸的化学性质 .....                 | (192) |
| 11.4.1    | 酸性及成盐 .....                   | (192) |
| 11.4.2    | 羧基中羟基的取代反应 .....              | (194) |
| 11.4.3    | 还原反应 .....                    | (196) |
| 11.4.4    | $\alpha$ -氢的反应 .....          | (196) |
| 11.4.5    | 二元酸受热后的变化 .....               | (196) |
|           | 学习指导 .....                    | (197) |
| <b>12</b> | <b>羧酸衍生物</b> .....            | (200) |
| 12.1      | 羧酸衍生物的命名 .....                | (200) |
| 12.2      | 羧酸衍生物的物理性质 .....              | (201) |
| 12.3      | 羧酸衍生物的化学性质 .....              | (201) |
| 12.3.1    | 水解、醇解和氨(胺)解反应 .....           | (201) |
| 12.3.2    | 还原反应 .....                    | (204) |
| 12.3.3    | 酰胺的反应 .....                   | (205) |
| 12.3.4    | 克莱森缩合反应 .....                 | (206) |
| 12.3.5    | 酯与格氏试剂的反应 .....               | (207) |
| 12.4      | 丙二酸二乙酯及其在有机合成中的应用 .....       | (207) |
| 12.5      | 碳酸衍生物 .....                   | (208) |
| 12.6      | 阶段小结——碳链增长、缩短和成环方法 .....      | (209) |
|           | 学习指导 .....                    | (211) |
| <b>13</b> | <b>取代羧酸</b> .....             | (215) |
| 13.1      | 取代羧酸的分类和命名 .....              | (215) |
| 13.2      | 卤代酸 .....                     | (216) |
| 13.2.1    | 卤代酸在稀碱溶液中的反应 .....            | (216) |
| 13.2.2    | 达参缩合 .....                    | (217) |
| 13.2.3    | 瑞佛马斯基反应 .....                 | (217) |
| 13.3      | 羟基酸和酚酸 .....                  | (218) |
| 13.3.1    | 羟基酸的反应 .....                  | (218) |
| 13.3.2    | 考尔伯—许密特反应 .....               | (218) |
| 13.4      | 氨基酸 .....                     | (219) |
| 13.4.1    | 两性离子及等电点 .....                | (220) |
| 13.4.2    | 氨基酸受热后的变化 .....               | (221) |
| 13.4.3    | 显色反应 .....                    | (222) |

|                             |              |
|-----------------------------|--------------|
| 13.4.4 肽与蛋白质 .....          | (222)        |
| 13.5 羧酸和羧酸酯 .....           | (223)        |
| 13.5.1 羧酸 .....             | (223)        |
| 13.5.2 乙酰乙酸乙酯 .....         | (223)        |
| 13.6 阶段小结——电性效应 .....       | (226)        |
| 学习指导 .....                  | (227)        |
| <b>14 有机含氮化合物 .....</b>     | <b>(231)</b> |
| 14.1 硝基化合物 .....            | (231)        |
| 14.1.1 分类、命名和物理性质 .....     | (231)        |
| 14.1.2 硝基的结构 .....          | (232)        |
| 14.1.3 化学性质 .....           | (233)        |
| 14.2 胺类 .....               | (234)        |
| 14.2.1 胺的分类和命名 .....        | (234)        |
| 14.2.2 胺的结构和物理性质 .....      | (235)        |
| 14.2.3 胺的化学性质 .....         | (238)        |
| 14.2.4 季铵盐和季铵碱 .....        | (243)        |
| 14.2.5 胺的制备 .....           | (245)        |
| 14.3 重氮化合物与偶氮化合物 .....      | (246)        |
| 14.3.1 芳香重氮盐的反应 .....       | (247)        |
| 14.3.2 偶联反应 .....           | (248)        |
| 14.4 阶段小结——官能团的主要鉴别反应 ..... | (249)        |
| 学习指导 .....                  | (250)        |
| <b>15 杂环化合物 .....</b>       | <b>(256)</b> |
| 15.1 杂环化合物的分类和命名 .....      | (256)        |
| 15.2 含1个杂原子的五元杂环化合物 .....   | (258)        |
| 15.2.1 结构和芳香性 .....         | (258)        |
| 15.2.2 吡咯、咪唑和噻吩的性质 .....    | (259)        |
| 15.3 含2个杂原子的五元杂环化合物 .....   | (261)        |
| 15.3.1 结构和物理性质 .....        | (262)        |
| 15.3.2 碱性 .....             | (262)        |
| 15.3.3 互变异构 .....           | (262)        |
| 15.4 六元杂环化合物 .....          | (263)        |
| 15.4.1 吡啶 .....             | (263)        |
| 15.4.2 嘧啶 .....             | (265)        |
| 15.4.3 吡喃 .....             | (266)        |
| 15.5 稠杂环类化合物 .....          | (266)        |
| 15.5.1 喹啉和异喹啉 .....         | (266)        |
| 15.5.2 吲哚和吡嗪 .....          | (266)        |
| 15.5.3 嘌呤 .....             | (267)        |
| 15.6 杂环化合物的合成简介 .....       | (269)        |
| 15.6.1 喹啉衍生物的斯克劳普合成法 .....  | (269)        |
| 15.6.2 嘧啶类化合物的合成 .....      | (270)        |

|                            |              |
|----------------------------|--------------|
| 学习指导 .....                 | (270)        |
| <b>16 糖类化合物 .....</b>      | <b>(275)</b> |
| 16.1 概述 .....              | (275)        |
| 16.2 单糖 .....              | (276)        |
| 16.2.1 单糖的结构 .....         | (276)        |
| 16.2.2 单糖的化学性质 .....       | (279)        |
| 16.2.3 重要的单糖及其衍生物 .....    | (282)        |
| 16.3 双糖 .....              | (282)        |
| 16.4 多糖 .....              | (284)        |
| 学习指导 .....                 | (285)        |
| <b>17 蒽类和甾体化合物 .....</b>   | <b>(291)</b> |
| 17.1 蒽类化合物 .....           | (291)        |
| 17.1.1 定义和分类 .....         | (291)        |
| 17.1.2 单蒽类化合物 .....        | (292)        |
| 17.1.3 其它蒽类化合物举例 .....     | (294)        |
| 17.2 甾体化合物 .....           | (295)        |
| 17.2.1 甾体化合物的基本碳架和命名 ..... | (295)        |
| 17.2.2 甾体化合物的构型和构象 .....   | (297)        |
| 17.2.3 甾体化合物举例 .....       | (297)        |
| 学习指导 .....                 | (298)        |
| <b>18 周环反应 .....</b>       | <b>(302)</b> |
| 18.1 分子轨道对称守恒原理 .....      | (302)        |
| 18.2 电环反应 .....            | (303)        |
| 18.3 环加成反应 .....           | (307)        |
| <b>19 红外光谱和核磁共振谱 .....</b> | <b>(310)</b> |
| 19.1 红外吸收光谱 .....          | (310)        |
| 19.1.1 基本原理 .....          | (310)        |
| 19.1.2 特征吸收峰 .....         | (311)        |
| 19.1.3 谱图解析举例 .....        | (313)        |
| 19.2 核磁共振谱 .....           | (316)        |
| 19.2.1 基本原理 .....          | (317)        |
| 19.2.2 屏蔽效应和化学位移 .....     | (318)        |
| 19.2.3 影响化学位移的因素 .....     | (319)        |
| 19.2.4 自旋偶合和自旋裂分 .....     | (321)        |
| 19.2.5 积分曲线 .....          | (322)        |
| 19.2.6 碳-13 核磁共振谱 .....    | (322)        |
| <b>习题参考答案 .....</b>        | <b>(325)</b> |
| <b>复习与测试 .....</b>         | <b>(341)</b> |
| 阶段复习自测题(一)(第 1~6 章) .....  | (341)        |

---

|                             |       |
|-----------------------------|-------|
| 阶段复习自测题(二)(第 7~12 章) .....  | (345) |
| 阶段复习自测题(三)(第 13~17 章) ..... | (349) |
| 总复习自测题(一) .....             | (352) |
| 总复习自测题(二) .....             | (356) |
| 附 录 .....                   | (360) |

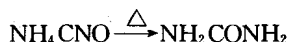
# 绪 论

## 1.1 有机化合物和有机化学

### 1.1.1 有机化学的产生和发展

自然界的物质一般被划分为无机化合物(inorganic compound)和有机化合物(organic compound)两大类。历史上人们将那些从动植物体(有机体)内所获得的物质称为有机化合物,即在一神秘“生命力”支配下才能产生的、与无机化合物截然不同的一类物质,如从粮食发酵而获得的酒、醋等。

1828年德国化学家在实验室用无机物氰酸铵合成了有机物尿素,才冲破了“生命力”学说对有机化学发展的束缚。



后来,人们又陆续合成了一些有机酸、油脂、糖等。现代有机化学是从19世纪才开始形成的。

随着碳的四面体模型学说的提出以及有机结构理论的发展,特别是一些现代物理仪器和技术(如X-结晶衍射、波谱技术、电子计算机等)的应用,才为人类认识有机化合物的结构、研究有机反应的规律及进行有机合成开辟了极为广阔的途径。

### 1.1.2 有机化学的研究范畴

现在人们已经了解到,有机化合物主要含碳氢两种元素。按照现代的观点,有机化合物是指碳氢化合物及其衍生物(derivatives)。衍生物是指化合物分子中的原子或原子团直接或间接地被其它原子或原子团所取代(置换)而衍生出来的产物。

因此,有机化学就是研究碳氢化合物及其衍生物的科学。具体地讲,就是研究有机化合物的组成、结构、性质、制法、分离提纯以及变化规律的科学。

## 1.2 有机化合物的特性

与无机化合物相比,有机化合物大致有以下几个特点。

### 1.2.1 对热不稳定,容易燃烧

有机物稳定性较差,易发生氧化、分解反应。有机物一般都易燃而大多数无机物不易燃。

### 1.2.2 熔点较低

有机物熔点(melting point)一般在 400℃ 以下,大多数无机物通常难以熔化。

### 1.2.3 难溶于水,易溶于有机溶剂

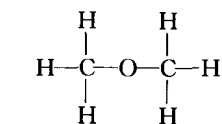
有机化合物分子的极性较小或没有极性,根据“相似相溶”(like dissolves like)原理,有机物易溶于极性较小的有机溶剂而难溶于极性较大的水。

### 1.2.4 反应速度较慢、产率较低、产物较复杂

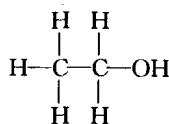
无机物间的离子反应非常迅速,而有机物间的反应,其速度取决于分子间的不规则碰撞,故反应速度较慢。有些有机反应需要几十小时甚至几十天才能完成,因此常需采用加热、搅拌、加入催化剂等措施来加速反应。此外,由于大多数有机分子较复杂,在发生化学反应时,常常不是局限在某一特定部位,这就使反应结果较复杂,往往在主要反应的同时还伴随着一些副反应而导致产率较低,副产物较多。所以有机反应后常需用蒸馏(distillation)、重结晶(recrystallization)等操作进行分离提纯。

### 1.2.5 同分异构现象普遍

**同分异构体(isomers)**是指具有相同组成而结构不同的化合物。例如乙醇与甲醚,它们是两个不同的化合物,乙醇是液体,甲醚是气体,但它们的分子式相同,都是  $C_2H_6O$ 。我们把乙醇和甲醚称作同分异构体,这种现象称**同分异构现象**。同分异构现象是导致有机化合物数目众多的主要原因之一。



甲醚 dimethyl ether



乙醇 ethyl alcohol

## 1.3 共价键理论简介

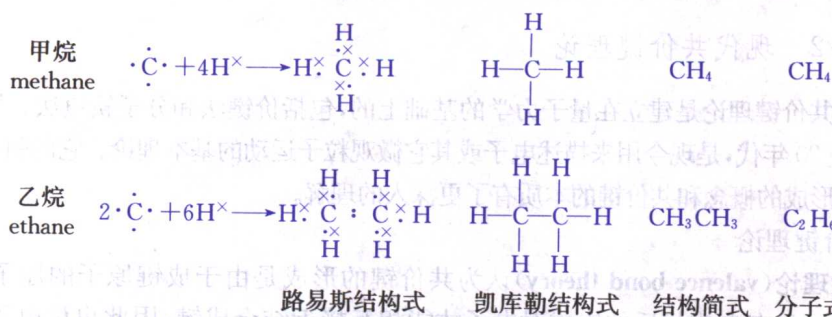
化学键的类型现在已确知的有 3 种,即电价键(其中主要是离子键)、共价键和金属键。有机化合物主要以共价键相结合,所以我们只讨论与共价键有关的问题。

### 1.3.1 经典共价键理论

化学键本质的问题,一直是化学的重大研究课题。1914~1917 年,美国的物理化学家 Lewis 等人曾经提出著名的“八隅学说”,这就是经典的共价键理论。

经典共价键理论认为,原子在结合成键时有一种趋势,希望其外层电子满足 8 电子或 2 电子的稳定电子层结构。为了达到这一结构,它们采取失去、夺得或共用电子的方式成键。

有机化合物中的主要元素是碳,碳外层有 4 个电子,它要失去或得到 4 个电子都是不容易的,故采用共用电子的方式成键。例如:



这种通过共用电子对形成的键称共价键(**covalent bonds**)。通常用路易斯(Lewis)结构式、凯库勒(Kekulé)结构式和结构简式来表示化合物结构,其中使用最多的为结构简式。

表 1-1 一些化合物的几种结构式

| 化合物名称                    | 路易斯结构式                                                                                                                                                                                          | 凯库勒结构式                                                                                                                                                                              | 结构简式                                                                                                           |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 乙烯(ethylene)             | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \times \quad \times \\ \text{C} : : \text{C} \\ \times \quad \times \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$                                        | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$                        | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$                                                                                      |
| 乙炔(ethyne)               | $\text{H}\times\text{C}::\text{C}\times\text{H}$                                                                                                                                                | $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$                                                                                                                                          | $\text{CH}\equiv\text{CH}$                                                                                     |
| 氯甲烷<br>(methyl chloride) | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \times \\ \text{H}\times\text{C}\times\text{Cl} \\ \times \\ \text{H} \end{array}$                                                                                | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\   \\ \text{H} \end{array}$                                                                                        | $\text{CH}_3\text{Cl}$                                                                                         |
| 乙醇<br>(ethyl alcohol)    | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \times \quad \times \\ \text{H}\times\text{C} : \text{C} : \text{O} \times \text{H} \\ \times \quad \times \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$                         | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$                                                                              |
| 丙酮(acetone)              | $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \times \quad \times \\ \text{H}\times\text{C} : \text{C} : \text{C} \times \text{H} \\ \times \quad \times \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \\   \quad    \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \text{ 或} \\ \text{CH}_3\text{COCH}_3 \end{array}$ |

但是这一理论只解决了原子之间的结合顺序,并没有涉及有机分子的立体形象。范德霍夫(Van't Hoff)等人首次提出了碳原子的立体概念,认为碳原子具有四面体结构,它位于四面体中心,4个相等的价键伸向四面体的4个顶点,各个键之间的夹角为  $109.5^\circ$ 。

现在用 X-射线衍射法已准确地测定了碳原子的立体结构,完全证实了当初这种预测的正确性。碳原子的四面体模型不仅反映了碳原子的真实形象,而且为研究有机分子的立体形象打下了基础。

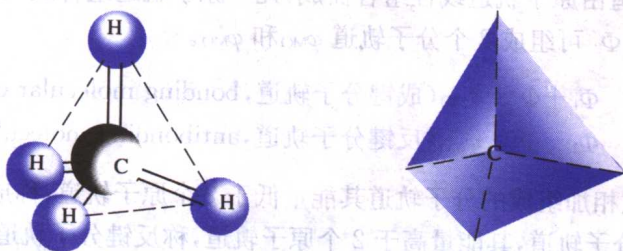


图 1-1 甲烷的四面体结构

### 1.3.2 现代共价键理论

现代共价键理论是建立在量子力学的基础上的,包括价键法和分子轨道法。量子力学创始于20世纪20年代,是现今用来描述电子或其它微观粒子运动的基本理论。它的引入使得人们对分子如何形成的概念和共价键的本质有了更深入的理解。

#### 1. 价键理论

**价键理论(valence bond theory)**认为共价键的形成是由于成键原子的原子轨道相互重叠的结果。只有自旋相反的未成对电子才能相互接近结合成键,因此也称电子配对法。其主要内容可归纳为:

① 共价键具有饱和性 如果1个原子的未成对的电子已配对,它就不能再与其它原子的未成对电子配对。如氢原子的1s电子与1个氯原子的3p电子配对形成HCl分子后,就不能再与第二个氯原子结合形成HCl<sub>2</sub>。

② 共价键具有方向性 原子成键时,电子云重叠愈多,形成的键愈强,因此要尽可能在电子云密度最大的方向重叠。例如在形成H—Cl时,只有氢原子的1s轨道沿着氯原子的3p轨道对称轴的方向才能达到最大重叠(见图1-2)而形成稳定的键。这就是共价键的方向性。

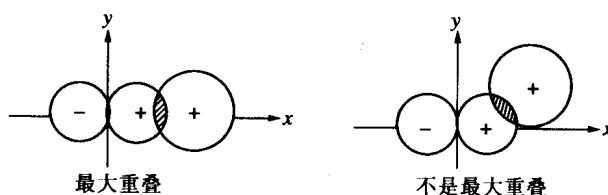


图1-2 s轨道和p轨道的重叠

③ 能量相近的原子轨道可进行杂化而组成能量相等的杂化轨道(详见第2、3、4章中的sp<sup>3</sup>、sp<sup>2</sup>、sp杂化)。

价键理论认为“形成共价键的电子只处于成键的两原子之间”,即定域于成键原子之间,这是“定域”的观点。

#### 2. 分子轨道理论

**分子轨道理论(molecular orbital theory)**从分子的整体出发考虑问题,认为共价键的形成是成键原子的原子轨道相互接近、相互作用而重新组合成整体的分子轨道的结果。分子轨道(简称为MO)是电子在整个分子中运动的状态函数,它认为“形成共价键的电子是分布在整个分子之中的”,这是一种“离域”的观点。其主要内容简单归纳如下:

① 分子轨道由原子轨道线性组合而成,几个原子轨道组合成几个分子轨道。例如2个原子轨道 $\Phi_1$ 和 $\Phi_2$ 可组成2个分子轨道 $\varphi_{MO}$ 和 $\varphi_{MO}^*$ 。

$$\Phi_1 + \Phi_2 = \varphi_{MO} \text{ (成键分子轨道, bonding molecular orbital)}$$

$$\Phi_1 - \Phi_2 = \varphi_{MO}^* \text{ (反键分子轨道, antibonding molecular orbital)}$$

2个波函数相加组成的分子轨道其能量低于2个原子轨道,称成键分子轨道。2个波函数相减得到的分子轨道,其能量高于2个原子轨道,称反键分子轨道。

② 分子中电子排布时仍遵守能量最低原理、保里(Pauli)原理和洪特(Hund)规则,因