



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

有机化学

Organic Chemistry

第三版·上册

王积涛 王永梅 张宝申 胡青眉 庞美丽 / 编著

南开大学出版社



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

有机化学

Organic Chemistry

第三版·上册

王积涛 王永梅 张宝申 胡青眉 庞美丽 / 编著

南开大学出版社

内容提要

本书为大学本科基础有机化学教材。共分二十三章,以官能团为主线,采用脂肪族和芳香族混合体系编写,较系统地介绍了基本类型有机化合物的结构、合成、反应及其有关机理,介绍了已广泛用于鉴定有机化合物结构的红外光谱、核磁共振等现代物理分析方法。在糖、蛋白质、杂环化合物、萜类和甾体等章节中较多地引入了与有机化学关系密切的生物化学内容。在第一、二版的基础上,新增了一些有机合成反应。本书每一章还增加了一定数量的问题和习题,并在书后附有问题的参考答案。每一章后还增加了文献题目。

本书适用于大学化学、生物、医学、环境科学及材料等专业的本科教学,是理、工、农、医及师范院校的可选教材,也可作为相关人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学 / 王积涛等编著. —3 版. —天津:南开大学出版社,2009.12

ISBN 978-7-310-03300-3

I. 有… II. 王… 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 206814 号

版权所有 侵权必究

南开大学出版社出版发行

出版人:肖占鹏

地址:天津市南开区卫津路 94 号 邮政编码:300071

营销部电话:(022)23508339 23500755

营销部传真:(022)23508542 邮购部电话:(022)23502200

*

河北昌黎太阳红彩色印刷有限责任公司印刷

全国各地新华书店经销

*

2009 年 12 月第 3 版 2009 年 12 月第 21 次印刷

787×1092 毫米 16 开本 53.125 印张 1350 千字

定价:82.00 元

如遇图书印装质量问题,请与本社营销部联系调换,电话:(022)23507125

第三版前言

我们编写的《有机化学》经历了再版及多次重印,受到了全国许多读者的关注和欢迎,被教育部列为“十一五”国家级教材规划项目。为了跟上有机化学的进展及教学工作的不断改革更新的要求,我们对原有教材内容进行了必要的补充,陈旧的部分作了精简,进行第三次再版。著名的有机化学家王积涛先生是本书的策划者,并组织了第一、二版的编写工作。2006年王积涛先生因病不幸逝世,我们以此书第三版的出版来完成先生的生前愿望。

本版新增了一些在有机合成上有较大意义的反应,包括:烯烃的复分解反应、Suzuki反应、硅醚作为保护基的应用反应、Birch还原反应、硫叶立德反应及磷叶立德反应的新进展、氨基酸的手性合成反应、天然产物和萜类化合物的合成反应等,这些内容补充了原有教材中的不足,丰富了教材内容。

在内容上我们增加了化学键的类型、价键理论;增加了酸碱理论的发展及完善过程;丰富了硼、硅、磷等非金属元素及过渡金属有机化合物的内容;系统地介绍了氨基酸等电点的计算;介绍了富勒烯、燃烧冰、同位素效应等。

我们还针对不同章节补充了一些新的习题,并在每一章的后面增加了文献题。通过解答这些题目一方面可提高学生查阅文献资料的能力,另一方面培养学生理论联系实际的能力。

另外,对全书的核磁及红外谱图进行了更新,核磁全部采用300MHz或400MHz的谱图,红外采用了新的傅立叶变换谱图。

前两版的优点,如理论难点分解、循序渐进、反应机理有概括性、习题有代表性等在这一版中继续予以保留。

王永梅教授对全书的修改作了策划,并修改了第二章至第八章和第二十章,为各章选取了文献题目;张宝申教授修改了第九章至第十九章和第二十一章;庞美丽副教授修改了绪论、第二十二章和第二十三章并参与了作图工作。必须指出,胡青眉教授曾参与过本书第一版的编写,对很多章节付出了辛勤劳动。张宝申教授读了其中部分章节,最后由王永梅教授通读全书后定稿。

在第三版的编写过程中得到了南开大学化学学院有机教研室各位老师的支持与帮助,在此表示衷心感谢。

编 著

2009年6月

第二版前言

进入 21 世纪,《有机化学》迎来了再版。在这本教材用过 10 年,重印多次之后,我们根据教学经验,总结了第一版的不足,予以整理、删改、充实和提高。本书对第一版的内容进行了补充,对各章有错误的地方作了改正,该淘汰的东西予以删去。

我们认为在先行课程中已经介绍过的理论和事实可以精简,例如绪论中有关有机化合物的通性、可燃性、水不溶性、低熔点之类,学生已有感性知识,而且这些通性也不能涵盖所有的有机化合物,故在绪论中删去了这些内容,突出了有机化合物中碳的四面体构型和键的极性,碳氢化合物及其衍生物,因为这些与无机化合物的不同之处更有启发作用。

第一版对酸碱理论未作概括介绍,电子在结构中的重要性未予强调,在新版绪论中加以补充。

新版添加了一章杂原子及金属有机化合物。杂原子及金属有机化合物有许多特性,而且已成为当代有机试剂和催化剂常用的工具,有的已是高分子单体。在我们生活中遇到的农药含有杂原子,这也是化学常识,故而把硼、硅、磷等非金属和过渡金属有机物择其要者加以介绍。

在涉及与生命有关或生物活性的有机化合物时,这一版尽可能把它们与生化作用一起简单介绍。第二版里增加了与糖相关的一些天然产物、酶的催化特点、酶催化反应的区域选择性和酶催化的立体专一性。核酸对生命遗传现象等的重要性已是尽人皆知的事实,新版增加了 DNA 碱基序列测定,与核糖、脱氧核糖相关的生物分子、糖蛋白及低聚糖的固相合成等内容。在介绍脂肪、萜和甾族天然化合物时强调了它们的生理作用。

第一版的优点,如理论难点分散、循序渐进、反应机理有概括性、习题具有代表性等等继续予以保留。新版还增加了习题。

另外,为了用书的方便,新版《有机化学》书后列出了重要的词条索引,对外国科学家注释了简要经历,对诺贝尔化学奖获得者的主要成就加以说明,以便读者了解他们对有机化学的贡献。

新版《有机化学》由王积涛教授作全书的修改策划,增补了前言、绪论、第二十二章、第二十三章;张宝申教授修改了第九章至第十九章和第二十一章;王永梅教授修改了第二章至第八章和第二十章。必须指出,第一版作者胡青眉教授曾参与过本书的编写,对很多章节付出了辛勤劳动。第一版出版以后有机化学随着新世纪的来临有了许多新进展,再版对诸多不足之处予以补充,但挂一漏万,难免该写的部分没有写进去,不该写的内容却加进去了,不周之处请读者谅解。

在新版的编写过程中,庞美丽副教授在制图方面给予了很大帮助,也得到南开大学化学院有机教研室各位老师和南开大学教务处的支持与帮助,在此表示衷心感谢。

编者

2002 年 10 月

第一版前言

20世纪90年代是我国进入更深层次的改革开放时期。教育战线的改革正在蓬勃发展,教材建设一直是教育改革中的重要方面。目前国内已出版了多种类型的《有机化学》教科书,且都各有其长处和优点,但为了适应新形势下全国有机化学重点学科建设的需要,本着鼓励教师编写不同风格和特点的教材的精神,在南开大学教务处、化学系的支持下,我们编写了这本《有机化学》。本书是在我们原有讲稿、讲义的基础上,经过精心整理、删改、充实、提高,并吸取了国内外同类教材的优点而写成的。它是我们多年有机化学教学经验的结晶,也是我系有机化学重点学科建设的成果。我们期望本书的出版不仅会促进南开大学有机化学教学质量的不断提高,而且能通过它与同行交流,并在全国高等院校的有机化学教学中起到积极的作用。

出版一本取材恰当、内容精练、由浅入深、循序渐进、重点突出、说理清楚、通俗易懂、内容具有一定的广度和深度的《有机化学》是我们努力的目标。本书的特色也主要体现在这些方面。

有机化学发展非常迅速,所涉及的材料特别丰富,作为基础有机化学教科书,在篇幅和学时有限的情况下,内容如何安排和取舍是至关重要的问题。本书以官能团为主线,采用脂肪族和芳香族混合体系编写,可避免某些官能团化学的重复。在材料取舍方面,着重删减一般性的反应,加强有代表性的典型反应,摒弃陈旧内容,增加反映有机化学发展的新内容,对与有机化学密切相关的生物化学,不仅在天然有机化合物各章节中有较多的介绍,而且在前边基础章节中就开始引入。我们将传统的《有机化学》上、下册合为一本,压缩到一百万字左右。内容除旧推新、少而精是本书的第一个特点。

我们在保持有机化学一定系统性的基础上,把理论性较强的章节与以记实材料为主的章节交叉安排,这样做既可以分散难点,又可以使内容由浅入深,循序渐进。在各章节的内容处理上,注意突出重点。例如卤代烷一章把亲核取代和消除反应作为重点,讨论得比较透彻,在后续章节中遇到类似反应的问题,就迎刃而解了。分散难点、突出重点是本书的第二个特点。

在收集记实材料方面,对重要的有机反应,较广泛地列举了典型实例,大都附有反应产率数据,能给学生以量的概念和实实在在的感觉。随着有机化学的迅速发展,对于有机反应的认识已不再满足于从反应物到产物的简单过程,还要求深入了解反应的机理,本书对许多重要的有机反应机理都作了适度介绍,并注意列举实验事实,分析结构特点,进行逻辑推理,培养学生建立一种从反应机理来理解、掌握反应的基本思想,以便更好地去找出貌似千差万别的各种反应的共同特征和规律。这样不仅使学生避免了硬背书本,而且可以增强他们学习的兴趣,提高分析问题和解决问题的能力。本书在保证基本内容、收集记实材料方面有一定的广度,在理论阐述方面有一定的深度,这是第三个特点。

本书的另一个特点是在介绍重要有机反应时,强调它们的适用范围和限制条件。根据我们的教学经验,这正是学生非常需要而在一般教科书中不易找到的知识。如果缺乏这些知识,则在运用有机反应时,极易出现各种错误。在有机化学的学习中,有机合成往往是学生感到头痛的难题,本书对一些典型的合成方法进行了较详细的反推法剖析,这在一定程度上为学生解开难题提供了一些可用的钥匙。

随着近代物理化学方法的发展,在基础有机化学中,不仅要掌握结构、反应、合成等方面的基本知识,而且要学会鉴定、表征有机化合物。本书在专设的红外和紫外光谱、核磁共振和质谱章节中,着重讨论了这些物理方法在有机化学中的应用,即如何识谱、如何通过谱图分析来推断有机化合物的结构。

本书较系统地介绍了各类有机化合物的英文命名法,并适当引入专业英语词汇,这可为提高学生的专业英语阅读能力打下基础。本书除在每章末附有一定数量的习题外,在适当位置还加设了与前述内容有密切关系的思考问题。这些经过编者精心选择的习题和问题可以帮助学生熟练掌握、灵活运用所学的知识。

我们在突出本书上述主要特色方面做了一定的努力,在某些方面可能是成功的,在某些方面可能还不令人满意。由于编者水平有限,时间仓促,书中不妥之处和错误也在所难免,请同行及读者批评指正。

参加本书编写的是南开大学化学系多年从事有机化学教学的教师:王积涛教授(第一章、第二十二章),胡青眉副教授(第八章、第九章、第十章、第十一章、第二十一章),张宝申副教授(第十二章、第十三章、第十四章、第十五章、第十六章、第十七章、第十八章、第十九章),王永梅副教授(第二章、第三章、第四章、第五章、第六章、第七章、第二十章)。全书由王积涛教授通读定稿。

本书在编写过程中得到了南开大学化学系有机化学教研室各位老师的支持和帮助,化学系一些研究生、本科生阅读了本书的部分初稿,提出了不少宝贵意见,解涛副教授在制图方面给予了很多帮助,本书的出版得到了南开大学教务处的资助,在此一并致谢。

编者

1993年4月

目 录

前 言	I	二、氧化反应	(49)
第一章 绪论	(1)	三、热裂反应	(49)
1.1 有机化学的发展	(1)	2.7 烷烃的工业来源	(49)
1.2 化学键	(2)	习题	(50)
一、化学键的形成及表示方法	(2)	第三章 脂环烃	(52)
二、共价键的属性	(5)	3.1 分类和命名	(52)
三、共价键和分子的极性	(6)	3.2 脂环烃的化学性质	(55)
四、价键理论	(9)	3.3 拜尔(Baeyer)张力学说	(57)
1.3 酸碱理论	(13)	3.4 影响环状化合物稳定性的因素 和环状化合物的构象	(59)
一、勃朗斯台—洛瑞(Brönsted-Lowry) 质子酸碱理论	(13)	一、角张力	(59)
二、路易斯(Lewis)电子酸碱理论	(15)	二、扭转张力	(59)
三、软硬酸碱理论(HSAB)	(16)	三、范德华(van der Waals)张力	(59)
1.4 有机化合物和有机化学反应的 一般特点	(19)	四、非键原子或基团间偶极和偶极之间 的相互作用	(60)
1.5 有机化合物的分类	(20)	3.5 环己烷的构象 横键和竖键	(61)
1.6 有机化合物的研究手段	(20)	3.6 取代环己烷的构象	(64)
习题	(21)	一、一取代环己烷	(64)
第二章 烷烃	(23)	二、二取代环己烷	(66)
2.1 结构及表示式	(23)	三、多取代环己烷	(68)
2.2 同系列和同分异构现象	(26)	3.7 十氢化萘的构象	(69)
一、同系列和同系物	(26)	3.8 脂环烃的工业来源	(70)
二、同分异构现象	(26)	3.9 脂环烃的制备	(71)
2.3 烷烃的命名	(26)	习题	(72)
一、普通命名法	(27)	第四章 烯烃	(73)
二、烷基	(28)	4.1 烯烃的结构和异构	(73)
三、IUPAC命名法	(29)	4.2 烯烃的命名	(75)
2.4 构象	(32)	一、选主链	(75)
2.5 烷烃的物理性质	(35)	二、编号	(75)
一、烷烃的物理性质	(35)	三、几何异构的表示	(76)
二、分子间的作用力	(36)	4.3 烯烃的物理性质	(78)
2.6 烷烃的化学性质	(38)	4.4 烯烃的化学性质	(79)
一、卤代反应	(39)	一、亲电加成反应	(79)

二、催化氢化、催化剂、氢化热及烯烃的稳定性	(95)	6.2 苯的稳定性、氢化热和苯的结构	(142)
三、自由基加成反应	(97)	6.3 苯衍生物的命名	(143)
四、自由基聚合反应	(98)	6.4 苯衍生物的物理性质	(146)
五、 α 卤代反应	(100)	6.5 芳烃的还原反应	(148)
六、烯烃的氧化	(102)	一、Birch 还原	(148)
4.5 乙烯的工业来源与用途	(105)	二、催化氢化	(149)
4.6 烯烃的制法	(105)	6.6 苯的亲电取代反应	(149)
一、卤代烷脱卤化氢	(105)	一、卤代	(149)
二、醇脱水	(105)	二、硝化	(150)
三、邻二卤代物脱卤	(107)	三、磺化	(151)
习题	(107)	四、傅—克(Friedel-Crafts)反应	(153)
第五章 炔烃和二烯烃	(110)	6.7 苯环上取代反应的定位效应及反应活性	(158)
5.1 炔烃的结构及命名	(110)	一、定位效应	(158)
5.2 炔烃的物理性质	(112)	二、活化与钝化作用	(160)
5.3 炔烃的反应	(112)	三、定位效应及活化作用的解释	(161)
一、端基炔氢的酸性	(112)	四、二取代苯的定位	(166)
二、还原成烯烃	(114)	五、定位效应在合成中的应用	(167)
三、炔烃的亲电加成反应	(116)	6.8 烷基苯侧链的反应	(169)
四、炔烃的亲核加成	(119)	一、烷基苯的氧化	(169)
五、炔烃的氧化	(120)	二、侧链卤代	(170)
六、乙炔的聚合	(121)	6.9 烯基苯	(172)
5.4 炔烃的制备	(121)	一、烯基苯的制法	(172)
一、乙炔的工业来源	(121)	二、烯基苯的反应	(173)
二、炔烃的制法	(122)	6.10 联苯	(175)
5.5 二烯烃的分类及命名	(123)	6.11 稠环芳烃	(176)
一、共轭二烯烃	(123)	一、萘	(176)
二、孤立二烯烃	(123)	二、蒽和菲	(181)
三、累积双烯	(124)	三、致癌芳烃	(183)
5.6 共轭双烯的稳定性	(125)	6.12 芳香性和休克尔(Hückel)规则	(183)
5.7 共振论	(127)	一、芳香性	(183)
5.8 丁二烯的亲电加成	(132)	二、 $(4n+2)$ 规则	(184)
一、共轭烯烃的 1,2 和 1,4 加成	(132)	6.13 非苯芳香化合物	(185)
二、动力学控制和热力学控制	(133)	一、环丙烯基正离子	(185)
5.9 自由基聚合反应	(135)	二、环戊二烯基负离子	(186)
5.10 狄尔斯—阿德尔(Diels-Alder)反应	(137)	三、环庚三烯正离子	(186)
习题	(139)	四、环辛四烯双负离子	(187)
		五、轮烯	(187)
		六、萘	(188)
		七、富勒烯(Fullerenes)	(189)
第六章 芳烃	(141)		
6.1 凯库勒(Kekulé)式	(141)		

习题	(190)	第八章 卤代烃	(230)
第七章 立体化学	(194)	8.1 分类和命名	(230)
7.1 异构体的分类	(194)	一、分类	(230)
一、构造异构	(194)	二、命名	(231)
二、立体异构	(194)	8.2 卤代烃的物理性质	(231)
7.2 偏振光和比旋光度	(197)	8.3 卤代烃的化学性质	(232)
一、偏振光	(197)	一、亲核取代反应	(232)
二、旋光仪和比旋光度	(198)	二、消除反应	(235)
7.3 分子的手性和对称因素	(199)	三、与活泼金属反应	(238)
一、对称面	(200)	四、还原反应	(241)
二、对称中心	(200)	8.4 亲核取代反应机理	(242)
三、四重交替对称轴	(201)	一、两种主要的机理(S _N 1 和 S _N 2)	(242)
7.4 含有一个手性碳原子的化合物	(202)	二、影响反应机理及其活性的因素	(245)
7.5 构型和构型标记	(204)	三、S _N 2 和 S _N 1 的立体化学	(250)
一、D,L 标记法	(204)	四、离子对机理	(253)
二、R,S 标记法	(204)	五、邻基参与	(254)
7.6 含有两个手性碳原子的化合物	(207)	六、芳环上的亲核取代	(257)
一、两个不同手性碳原子的化合物	(207)	8.5 消除反应的机理	(260)
二、两个相同手性碳原子的化合物	(207)	一、两种消除机理(E1 和 E2)	(260)
7.7 含有三个手性碳原子的化合物	(209)	二、影响消除反应机理及其活性的因素	(261)
7.8 环状化合物的立体异构	(210)	三、消除反应的方向、	(263)
7.9 不含手性碳原子化合物的旋光异构	(212)	四、E2 反应的立体化学	(264)
含手性轴的旋光异构体	(212)	五、取代反应和消除反应的竞争	(267)
7.10 旋光异构与生理活性	(215)	8.6 卤代烃的制法	(269)
7.11 制备手性化合物的方法	(215)	一、由烃卤代	(269)
一、由天然产物中提取	(216)	二、烯烃和炔烃的加成	(270)
二、外消旋化合物的拆分	(216)	三、由醇制备	(270)
三、手性合成	(217)	四、氯甲基化	(271)
7.12 旋光异构在研究反应历程上的应用	(218)	五、卤素交换反应	(271)
一、自由基取代反应	(218)	8.7 氟代烃	(272)
二、卤素与烯烃的加成	(220)	习题	(273)
7.13 立体专一性和立体选择性反应	(224)	第九章 醇和酚	(277)
7.14 主体—客体概念	(225)	9.1 醇的分类和命名	(277)
习题	(226)	一、分类	(277)
		二、命名	(277)
		9.2 醇的物理性质	(279)
		一、沸点	(279)
		二、溶解性	(280)
		三、密度	(281)
		四、醇合物	(281)
		9.3 醇的化学性质	(281)

一、醇的酸碱性	(281)	10.5 冠醚	(343)
二、羟基被卤原子取代(C—O键断裂)	(284)	一、冠醚的结构和命名	(343)
三、脱水反应(C—O键断裂)	(289)	二、冠醚的合成	(343)
四、取代和消去反应中的重排	(292)	三、冠醚的性质	(344)
五、生成酯的反应	(294)	10.6 环氧化合物	(346)
六、醇的氧化和脱氢	(298)	一、开环反应	(346)
七、频哪醇重排(pinacol rearrangement)	(301)	二、开环反应的机理	(347)
9.4 醇的制法	(302)	三、环氧化合物的开环方向	(348)
一、工业来源	(302)	四、开环反应的立体化学	(350)
二、卤代烃水解	(303)	五、环氧化合物的制备方法	(351)
三、由烯烃制备	(303)	习题	(352)
四、通过格氏试剂合成	(305)	第十一章 醛和酮	(356)
五、由醛、酮制备	(309)	11.1 醛、酮的结构与命名	(356)
六、1,2-二醇的某些制法	(309)	一、结构	(356)
9.5 酚的命名和物理性质	(310)	二、命名	(356)
一、命名	(310)	11.2 醛、酮的物理性质	(358)
二、物理性质	(311)	一、沸点	(358)
9.6 酚的化学性质	(311)	二、溶解性	(358)
一、酚羟基的反应	(312)	11.3 醛、酮的化学性质	(358)
二、芳环上的反应	(315)	一、羰基上的亲核加成	(359)
三、氧化反应	(321)	二、与氨衍生物的反应	(367)
9.7 酚的制法	(322)	三、涉及羰基 α -H的反应	(369)
一、磺酸盐碱熔法	(322)	四、氧化反应	(381)
二、氯苯水解	(323)	五、还原反应	(385)
三、异丙苯法	(324)	六、其他反应	(393)
四、重氮盐水解法	(325)	七、羰基加成反应的立体化学	(399)
习题	(325)	八、 α, β 不饱和醛、酮的反应	(401)
第十章 醚和环氧化合物	(330)	11.4 醛、酮的制法	(405)
10.1 醚的命名	(330)	一、炔烃的水合和脎二卤代物的水解	(405)
10.2 醚的物理性质	(331)	二、由烯烃制备	(406)
10.3 醚的制法	(331)	三、由芳脂烃氧化	(407)
一、由醇脱水	(331)	四、由醇氧化或脱氢	(407)
二、威廉姆逊(Williamson)合成	(332)	五、傅瑞德尔—克拉夫茨(Friedel-Crafts) 酰基化	(408)
三、烷氧汞化—脱汞反应	(334)	六、盖德曼—柯赫(Gattermann-Koch) 反应	(409)
四、乙烯基醚的制法	(334)	七、酚醛的制备	(409)
10.4 醚的化学性质	(335)	八、罗森孟德(Rosenmund)还原	(409)
一、钯盐的形成	(335)	九、酰氯与金属有机试剂作用	(410)
二、醚键的断裂	(335)	十、 α, β 不饱和醛、酮的制备	(411)
三、过氧化物的生成	(339)	习题	(412)
四、克莱森(Claisen)重排	(339)		

第一章 绪 论

1.1 有机化学的发展

有机化学是研究碳氢化合物的化学。在 18 世纪,人们从动植物内分离得到一些化合物,其性质和组成不同于从矿物中得到的化合物,称之为“有机化合物”。以后,人们发现这些有机化合物都含有碳、氢元素,有的还含有氧、氮、硫、磷和卤素。这些元素的种类虽然远不如无机化合物所含的多,但是有机化合物的种类却远比无机化合物繁多,性质也有较大的差异。有机化合物的种类不仅因元素组成不同而异,即使元素组成相同,它们也往往呈现不同的性质。这一现象使早期的化学研究工作大为困惑。

无机化学家认识化学世界起始于对矿物的分离、提炼和分析。瑞典化学家贝采里乌斯(J. J. Berzelius, 1779—1848)利用溶解、熔融、蒸发、结晶等手段,分离无机化合物。英国化学家戴维(H. Davy, 1778—1829)通过电解制取活泼金属元素。19 世纪分光仪发明后,人们用光谱识别各种金属元素。上述手段也曾用于研究有机化合物。虽然分离得到一些纯有机化合物,但是无法仅仅从所含元素种类的不同去识别它们。德国化学家李比希(J. von Liebig, 1803—1873)率先使用碳氢分析仪测定化合物中碳、氢的百分含量,并在原子—分子论的基础上确定分子中各元素原子的相对个数。原子—分子论在有机化学中发挥了巨大作用。意大利物理学家阿佛加德罗(A. Avogadro, 1776—1856)继承、发展了英国化学、物理学家道尔顿(J. Dalton, 1766—1844)的原子论和法国化学家盖·吕萨克(J. L. Gay-Lussac, 1778—1850)的气体反应定律,把化合物的最小单元称为分子,将挥发性有机化合物分子中各种元素的质量比视为分子中不同原子的相对数目。结合有机化合物的元素分析的结果,在 19 世纪初,人们已经能够知道一个有机化合物分子中含有的碳、氢、氧等元素的原子数。

但是,化学家在知道有机物分子的原子组成之后,最感困惑的是,这些原子在分子中是怎样连接起来的。贝采里乌斯根据一系列有机酸的分析结果,将柠檬酸($C_6H_8O_7$)写成 $H+C+O$,酒石酸($C_4H_6O_6$)写成 $5H+4C+5O$,琥珀酸($C_4H_6O_4$)写成 $4H+4C+3O$ 。他认为没有必要去研究各个原子的结合方式,只要把碳、氢看做正性元素,氧看做负性元素,把有机化合物比做无机化合物,同样由两类元素结合成为化合物,这就是化学中的电化二元理论。

后来人们发现了油脂、糖和胺类的化学组成,并且陆续由无机化合物合成出有机化合物。其中著名的有,德国化学家维勒(F. Wöhler, 1800—1882)由氰酸铵合成尿素,法国化学家贝特罗(M. E. P. Berthelot, 1827—1907)成功地合成油脂,俄国化学家布特列洛夫(A. M. Бутлеров, 1828—1886)用多聚甲醛与石灰水合成糖类物质。有机化合物再也不仅仅是有生命的动植物的产物。神秘的生命力创造有机物的传统观念动摇了。但是有机化学真正成长为重要的科学分支,则是在一系列理论的发展和技术的进步实现以后的事。

在 19 世纪 30 年代,维勒和李比希提出有机化合物的基团理论,认为在有机物中有一部分

不变化的组分,即有机基团,一些基团连接在一起组成分子。基团理论归纳并解释了一些有机化学事实,促进了有机化学的发展,但仍然没能揭示基团的本质,也未说明基团是怎样形成的。按照这一理论,基团应该像硫酸根、硝酸根那样稳固,在化学反应中保持不变,但人们没有找到稳定的有机基团。即使如醋酸根、有机铵正离子可以看做基团,但在某些反应中,它们会加热分解或被别的原子部分取代。

早期研究得比较深入的取代反应是卤代反应。法国化学家杜马(J. B. A. Dumas, 1800—1884)发现醋酸中正电性的氢可被负电性的氯取代,而产物的性质却没有多大改变。他提出的取代理论推翻了贝采里乌斯的电化二元论,因为后者主张正性的氢是不可能被氯取代而不改变化合物的性质。取代意味着氢与氯在某种意义上的相当。基团理论想像的独立存在的基没有找到,于是杜马把有机化合物划分为数种不同类型。同一化学类型是指不仅化学式相似,性质也相似,例如醋酸($C_4H_2H_6O_4^+$)和氯代醋酸($C_4H_2Cl_6O_4^+$)属于同一化学类型;沼气($C_2H_2H_6^+$)和氯仿($C_2H_2Cl_6^+$)也属于同一化学类型。杜马提出的取代学说和类型论,总结了有机取代反应的一些实验规律,并对有机化合物的分类做了初步尝试,但是他确定化学式时没有考虑分子量,而且同一化合物可以从不同的角度分类。对于多官能团的化合物,类型论又不能不同时把它们归属于两个或多个类型。类型论的弱点日益明显地暴露出来。

有机化学进一步向前发展,要求抛弃类型论,以建立起更符合客观实际的正确理论,这就是有机化合物的结构理论。

1.2 化学键

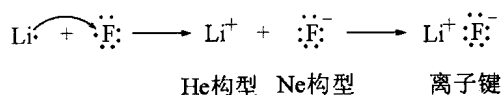
一、化学键的形成及表示方法

1. 化学键的形成——八隅体规则

1915年,G. N. Lewis提出描述原子和原子之间如何形成化学键、构成稳定分子的规则。该规则指出,当原子核最外层的电子壳层结构刚好被填满,达到与He、Ne、Ar等惰性气体结构相同的电子排布时,该体系特别稳定。对于元素周期表中第二周期的元素,其外层电子刚好被填充满时,其结构与Ne的电子结构相同,含有8个电子,因此又称为八隅体规则(Octet Rule)。原子和原子之间形成化学键,总是倾向于失去电子、得到电子或者原子和原子之间共享电子,使每个原子周围都达到一个稳定的惰性气体结构(noble-gas configuration)。

2. 离子键

原子和原子之间相互成键,有两种途径可使各个原子外层电子都满足惰性气体结构。其中一种是发生电子转移,电子由一个原子转移到另一个原子上。如Li原子与F原子形成化学键:



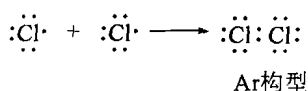
Li原子最外层有一个单电子($2s^1$),F原子最外层有7个电子($2s^2 2p^5$),其中有一个未成对的p电子。Li和F进行化学反应,Li原子最外层失去一个电子,转移到F原子最外层的p

* 杜马提出的化学式。

轨道中。Li 失去一个电子后外层电子排布变为 $1s^2$ ，与 He 原子的电子结构相同，带有一个正电荷；F 原子得到一个电子后外层电子排布变为 $2s^2 2p^6$ ，与 Ne 原子的电子结构相同，带有一个负电荷。Li 正离子和 F 负离子之间通过静电引力相互吸引，形成离子键 (ionic bond)。离子键一般存在于无机化合物中，在有机化合物中存在相对较少。离子键化合物一般不形成单分子形式，而是通过一个离子与周围几个相反电性离子之间的静电吸引，共同形成一个大的晶体堆积结构。

3. 共价键

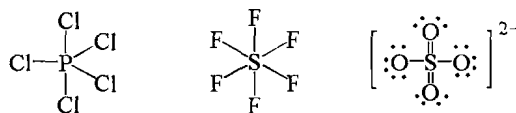
另一种使各个原子外层电子都满足惰性气体结构的成键方式是共价键 (covalent bond)，这是有机化合物中普遍存在的连接方式。在该连接方式中，原子和原子之间并不发生电子的转移，而是两个原子相互接近，通过电子的共用 (share of electrons)，使每个原子周围都达到惰性气体结构。例如 Cl 原子和 Cl 原子形成共价键：



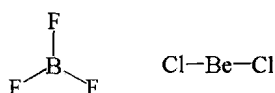
Cl 原子最外层电子排布为 $(3s^2 3p^5)$ ，含有一个未成对的 p 电子。两个 Cl 原子相互接近，两个未成对的单电子相互配对形成共价键，该共价键的电子不单独属于任何一个 Cl 原子，而是处于两个 Cl 原子之间，为两个 Cl 原子共用，这样每个 Cl 原子都可以满足惰性气体 Ar 的电子结构。

4. 八隅体规则的例外

原子和原子之间共享电子，不仅仅是为了达到与惰性气体结构相同的稳定电子排布，另外一个原因是通过共享电子增加相邻原子核与原子核之间的电子云密度，从而使得原子之间通过“原子核—电子—原子核”的形式结合在一起，其结合动力是原子核与电子之间像糨糊 (glue) 一样的正负电荷相互吸引作用。元素周期表中第二周期元素形成的化合物大部分满足正常的八隅体规则，其原因是该周期的元素最外层只有 2s 和 2p 轨道，电子全部配对填充，刚好满足八隅体稳定结构。元素周期表中第三周期及以后的元素，其最外层有 d 或 f 轨道，当其形成共价键的壳层结构时，有更多的轨道可以容纳成键电子，因此原子周围的成键电子数经常超过 8 个，例如下 PCl_5 、 SF_6 、 SO_4^{2-} 的结构：

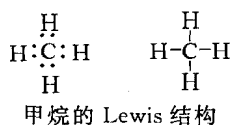


对于硼原子 (B) 和铍原子 (Be)，其情况又有所不同，这两个原子形成的化合物具有高的反应活性，原子最外层电子数小于 8，具有一定的缺电子性。其结构如下所示：



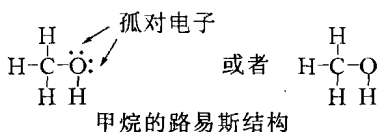
5. 共价键的表示方法

通常用路易斯结构 (Lewis structures) 来表示共价分子的结构，例如下式所示：



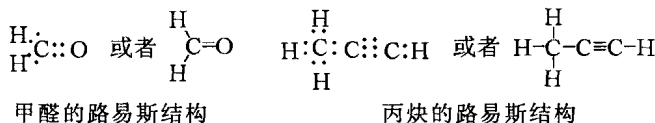
甲烷的 Lewis 结构

在路易斯结构表示法中,用一个圆点代表一个电子,用一对圆点表示一对成对电子,成对电子也可以用短线(—)来代替。书写路易斯结构时,要尽量安排原子和电子之间的相对位置,使每个原子周围电子排布都尽可能地达到与惰性气体相同的稳定结构,如 H 原子周围为 2 个电子,第二周期元素原子周围为 8 个电子等。在路易斯结构的书写中,有的原子和原子之间有电子的共用,但是有的元素,例如 O、N、S、X(卤素)等,在原子核外有一些没有与其他原子共用的成对电子,这样的电子对称为未共用电子对(nonbonding electrons)或者孤对电子(lone pair),这些孤对电子与带有这些杂原子的化合物反应活性密切相关。严格来讲,正确的路易斯结构式应该把所有的孤对电子都一一画出,但是在有机化学中,为了书写的方便,经常只画出部分的孤对电子,或者把孤对电子完全省略。例如:



甲烷的路易斯结构

当一个原子和另一个原子之间共用的电子对超过一对时,形成多重化学键(multiple bond),例如共用两对电子形成双键(double bond),用=表示;共用三对电子形成叁键(triple bond),用≡表示。例如:



甲醛的路易斯结构

丙炔的路易斯结构

原子与其他原子之间形成化学键的数目称为该原子的价态(Valence)。在有机化合物中几种常见原子的价态及所含孤对电子数目见表 1-1。

表 1-1 一些原子的价态和所含孤对电子数

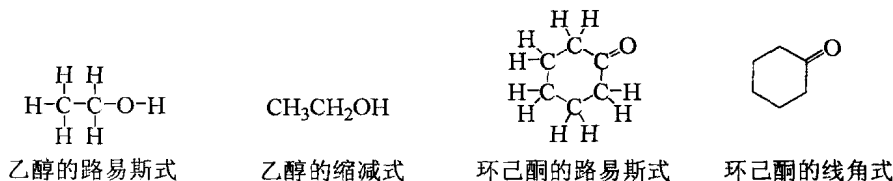
原子	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \\ -\text{N}- \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \\ -\text{O}- \\ \end{array}$	—H	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \\ -\text{X}: \end{array}$
原子名称	carbon	nitrogen	oxygen	hydrogen	halogens
价态	4	3	2	1	1
孤对电子数	0	1	2	0	3

记住常见原子的价态,就可以很容易地指导我们写出正确的路易斯结构。同时利用原子价态,根据如下的公式,可以计算有机分子的不饱和度(不饱和度表示有机分子中含有多重键,或者环的多少。一个双键为一个不饱和度,一个叁键为两个不饱和度,一个环为一个不饱和度)。根据化合物的化学式及不饱和度,可为化合物结构推断提供非常有用的信息。

$$u = 1 + n_4 + 0.5(n_3 - n_1)$$

其中 u 为不饱和度, n_4 为四价态原子的个数, n_3 为三价态原子的个数, n_1 为一价态原子的个数,二价态原子,例如氧原子,对不饱和度不产生影响。

对于结构比较复杂的有机化合物分子,用路易斯结构表示不是很方便,这时可采用缩减式(condensed structural formulas)或线角式(又称骨架结构, line-angle formulas or skeletal structure)来表示。缩减式是在路易斯结构的基础上,省略了其中的电子对或化学键,将原子或原子团依次写出,用下角标表示相同原子或原子团的个数,缩减式表示法主要在开链化合物中应用较多。在缩减式表示法中,如果有机化合物结构中含有多重键,一般应按照路易斯结构的方法将多重键画出。另一种线角式通常应用于环状体系,在有些开链化合物中也可以应用。在该种表示方法中,用线代表化学键,两条线的交点默认为碳原子,N、O、S、X等杂原子一般要标记出来,但是氢原子大部分情况下省略不写,除非氢原子与需要标记的N、O、S、X等杂原子直接相连。缩减式与线角式的实例如下:



二、共价键的属性

共价键的属性是指共价键本身具有的一些固有性质,例如键长、键角、键离解能和键能等。

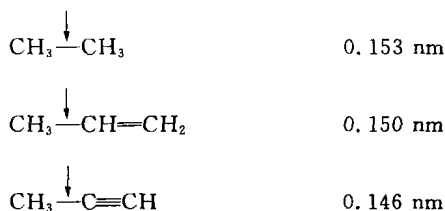
1. 键长(Bond Length)

键长是指形成共价键的两个原子核之间的距离。键长与原子类型、成键轨道类型、共价键多重度均有关系。键长的单位通常用纳米(nm, 10^{-9} m)或皮米(pm, 10^{-12} m)表示。一般成键原子之间的键长越短,键能越高,化学键越稳定;成键原子之间的键长越长,键能越低,化学键越不稳定。有机化合物中一些常见的共价键键长列于表 1-2 中。

表 1-2 一些共价键键长

共价键	键长(nm)	共价键	键长(nm)
C—C	0.154	C—I	0.214
C—H	0.109	C=C	0.134
C—N	0.147	C≡C	0.120
C—O	0.143	C=O	0.122
C—F	0.141	C≡N	0.115
C—Cl	0.176	N—H	0.103
C—Br	0.194	O—H	0.097

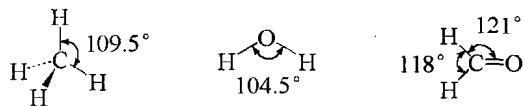
相同的化学键处在不同的化学环境中,其键长也各不相同。例如下面的 C—C 单键,在不同的化学环境中,呈现出不同的键长。



2. 键角(Bond Angle)

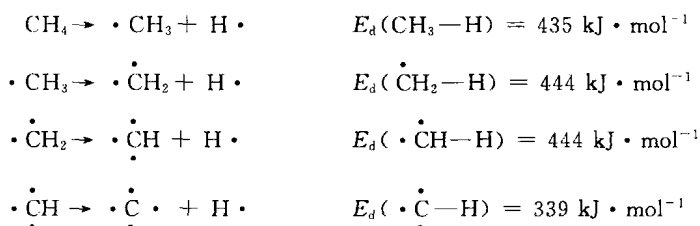
键角是指任意一个两价的原子与其他原子所形成的两个共价键之间的夹角。例如正四面

体结构的甲烷中,任意两个 C—H 键之间的夹角都是 $109^{\circ}28'$, 又如水 H—O—H 键角为 104.5° , 甲醛 H—C—H 键角为 118° , H—C=O 键角为 121° 。



3. 键离解能与键能(Bond Dissociation Energy and Bond Energy)

键离解能是指某个化学键成键时体系放出的能量或断键时体系吸收的能量。对于双原子分子,键的离解能就是其键能,而对于多原子分子,键能通常是键离解能平均值。对于甲烷分子,其各级离解能如下所示:



可见,甲烷分子各级离解能各不相同。甲烷分子 C—H 键的键能($415.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)是以上四个键离解能的平均值。有机化合物中一些常见的共价键键能列于表 1-3 中。

表 1-3 一些键的键能

共价键	键能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	共价键	键能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
C—C	347	C—I	218
C—H	414	C=C	611
C—N	305	C≡C	837
C—O	360	C≡O	728
C—F	485	C≡N	874
C—Cl	328	N—H	389
C—Br	285	O—H	464

相同化学键,如果处于不同的化学环境,其键能也各不相同。根据键能数据可以估计反应的热效应。从实验测得的反应热和已知键能的值,也能计算化合物中未知键能的值。另外,根据键能还可以判断物质的热稳定性。在卤化物中,氟化物的键能最大,碘化物的最小,因此氟化物常有最高的热稳定性,不易分解。相反,碘化物的热稳定性最低,容易分解。

三、共价键和分子的极性

两个相同原子共用电子对形成的共价键称为非极性共价键(nonpolar covalent bond),例如 H_2 分子中的 H—H 键和烷烃分子中的 C—C 键等。两个原子完全相同,共用电子不偏向于任何一方,电子云密度主要分布在两个原子中间的位置。两个不同原子共用电子对形成的共价键称为极性共价键(polar covalent bond),例如 C—F 键、C—O 键等。组成极性共价键的两个原子具有不同的电负性(electronegativity),电负性强的元素吸引电子能力较强,电负性弱的元素吸引电子能力相对较弱,在极性共价键中,电子云强烈偏向于电负性大的原子一侧。电子云偏移的结果使电负性大的原子带有部分负电荷(δ^-),而电负性小的原子带有部分正电