

高等学校理工科规划教材

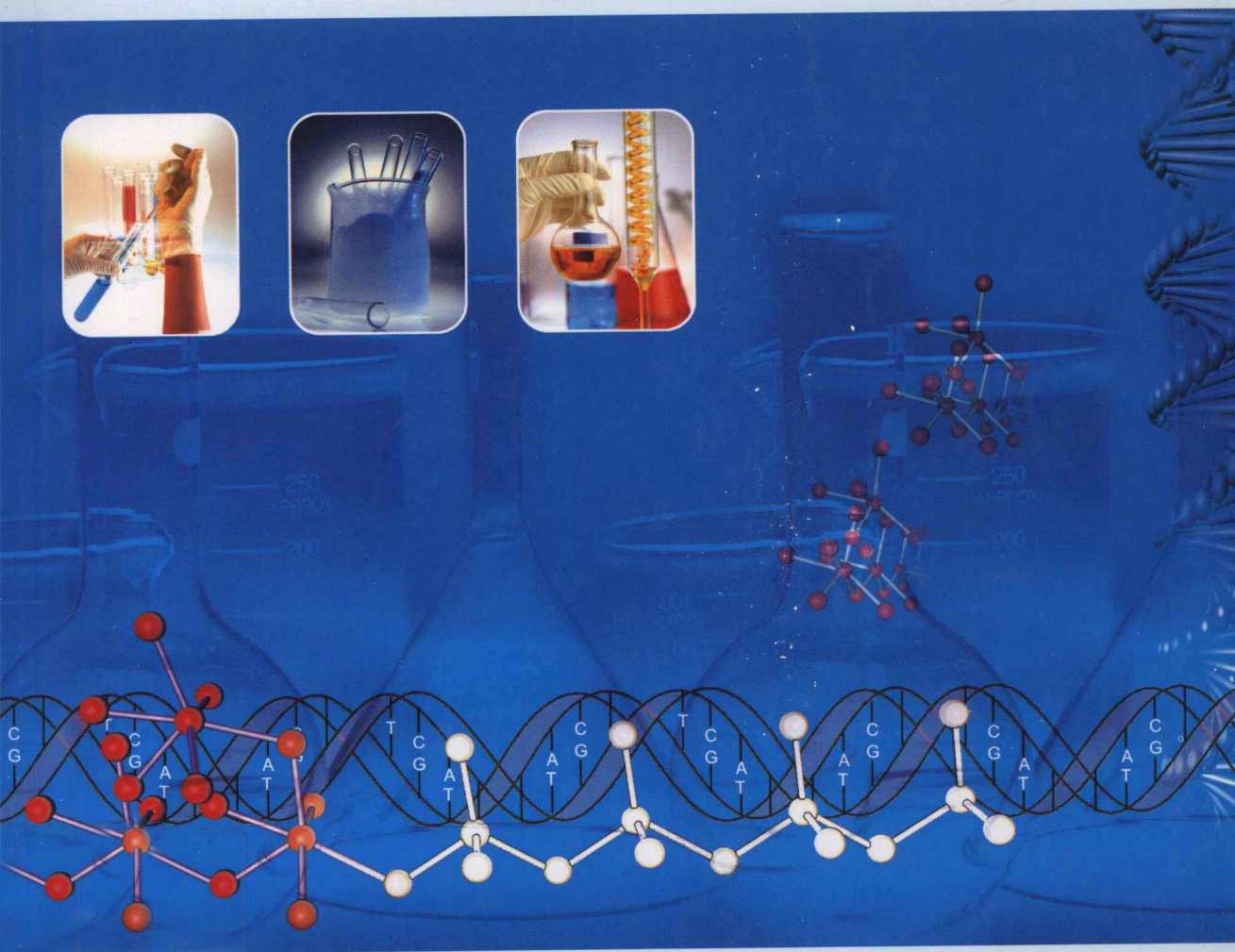
国家精品课程教材

有机化学

(第二版)

陈宏博/主编

高占先/主审



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

有机化学

(第二版)

主编	陈宏博	
编写	陈宏博	姜文凤
	杨英杰	李红霞
主审	高占先	

大连理工大学出版社

© 大连理工大学出版社 2005

图书在版编目(CIP)数据

有机化学 / 陈宏博主编. —2 版. —大连: 大连理工大学出版社,
2005.1

ISBN 7-5611-2368-X

I. 有… II. 陈… 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(2003)第 017461 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市凌水河 邮政编码:116024

电话:0411-84708842 传真:0411-84701466 邮购:0411-84707961

E-mail: dulp@dulp.cn URL: http://www.dulp.cn

大连理工印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:185mm×260mm 印张:23.25 字数:533 千字

印数:3 001 ~ 6 000

2003 年 8 月第 1 版

2005 年 1 月第 2 版

2005 年 1 月第 2 次印刷

责任编辑:刘新彦

责任校对:周 木

封面设计:宋 蕾

定价:25.00 元

前 言

本书出版两年多来,受到了各有关院校师生的厚爱。同行专家一致反映,本教材体系完整,思路清晰,内容充实,易教易学,特别适合多学科、多层次教学。

本书是按照教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”的要求,在多年教学、教研、教改工作基础上编写的;是大连理工大学“国家工科基础化学课程教学基地”建设成果之一。

本书适用于化工类和应用化学类的化工工艺、生物化工、精细化工、化学工程、环境工程、高分子材料等各专业。

编写本书的基本出发点,一是为了适应普通高等院校化工类和应用化学类各相关专业对有机化学基本内容的不同教学要求,拟在 60~80 学时授课时数内使学生较好地达到基本要求,为培养理论基础扎实、实践能力强的创新型人才起到促进作用;二是将从事教学研究与教学改革之心得予以总结,在教材建设上与同行们相互交流,以求共同发展。

为了使本书能有较好的使用价值和效果,在内容组织和安排上更多地融入了编者的教学经验和体会;但主导思想是注重基础,便于读者自学。

学习有机化学需要有较强的逻辑思维和形象思维能力及较强的记忆能力。有机化学内容繁多,为了使學生掌握好有机化学的基本内容,本书将基本概念、基本原理、基本反应置于首要地位,突出有机化合物的官能团构效规律,重视典型反应机理,强调有机化学的实践性特点。

有机化学课程对学生的自学要求较高,自学(预习、复习、总结)用时多,应完成的作业量也较大,教师在课堂上精讲,学生在课后应多练,及时归纳、总结。若要在较短时间内掌握好有机化学的基本内容、达到基本要求,的确有一定的难度。因此,对于初学者,选一本适当的教材就显得十分重

要。这也是编写本书的初衷。

本书在内容安排上有如下特点:

1. 采用脂肪族和芳香族混编体系,力求内容的系统性和知识的条理性;知识点的利于讲授及循序渐进,并注意到与基础化学、仪器分析、物理等相关课程内容的衔接。

2. 以结构特征为基本点,以各类化合物的基本性质、重要反应、变化规律为主线,着重于官能团的结构与性能的关系,对于化合物的结构与性质的辨析,主要是依据价键理论。

3. 给读者主动性。除卤代烃、取代酸外,其他各类化合物的制法在本书中没有集中给出,这需读者自主地归纳、总结及参考其他教材。各章之后配备了适量的基本习题和适当难度的习题,为了确保学习效果,书中没有给出参考答案,这对加强学生的探索性和自主性学习是有益的。

4. 本书在整体上以简明为特征,但对基础性重点内容,也力求“细刻”。例如对亲电加成、亲电取代、亲核取代、亲核加成等反应进行了较细致的介绍和讨论。

5. 本书把对映异构安排在第3章,目的是对不饱和烃及卤代烃的教学有深入浅出的作用。把有机反应的活泼中间体、有机反应的酸和碱以及诱导效用等放在第1章中,是出于“高起点”的考虑。把不饱和烃的聚合反应放在一节中简要介绍,是基于“少而精”的原则。鉴于生物化学已成为化学化工类本科生的必修课或限选课,把氨基酸与蛋白质分开,将氨基酸放在取代酸中介绍。

本书适当地介绍了有机化学在理论、技术和应用等方面的新进展。书中的小号字部分或注有星号部分属较高要求。在实际教学过程中,书中所编内容可视教学需要做适当删减或增补。

本书共15章。编者有:陈宏博(第1章~第7章),姜文凤(第8、9章),杨英杰(第10、11章),李红霞(第12~15章)。全书由陈宏博统稿并定稿。天津大学高鸿宾教授对本书提出了宝贵的意见和指教;蒋景阳博士对本书提出了宝贵的修改意见;大连理工大学高占先教授审阅了全书。在此致以衷心的感谢。

限于编者的水平,书中难免有错误和不妥,诚请同行、专家、学者、读者指正,以便进一步修订和完善。

本书配有多媒体课件及习题答案,需要者可与我们直接联系,联系方式:

E-mail: jcf@dutp. cn

电话: 0411-84707962

编者

2004年12月

目 录

第1章 绪论 /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 /2
- 1.2 有机化合物的结构特征 /4
 - 1.2.1 分子的构造和构造式 /4
 - 1.2.2 分子的结构和结构式 /5
 - 1.2.3 共价键 /5
- 1.3 有机反应中的共价键断裂 /13
 - 1.3.1 共价键的断裂方式和有机反应的类型 /13
 - 1.3.2 有机反应中的活泼中间体 /13
- 1.4 有机反应的酸和碱 /15
- 1.5 有机化合物的分类 /16
 - 1.5.1 按碳架分类 /16
 - 1.5.2 按官能团分类 /17

习 题 /18

第2章 饱和烃 /19

- I 链烷烃 /19
- 2.1 烷烃的结构 /19
 - 2.1.1 sp^3 杂化碳原子和碳-碳 σ 键 /19
 - 2.1.2 烷烃的构造异构 /20
 - 2.1.3 烷烃的构象 /20
- 2.2 烷烃的命名 /23
 - 2.2.1 普通命名法 /23
 - 2.2.2 系统命名法 /23
- 2.3 烷烃的物理性质 /24
- 2.4 烷烃的化学性质 /26
 - 2.4.1 烷烃的燃烧 /26
 - 2.4.2 烷烃的热裂解 /27
 - 2.4.3 烷烃的卤代反应 /28

II 环烷烃 /32

- 2.5 环烷烃的分类和命名 /32
 - 2.5.1 单环烷烃 /32

2.5.2 双环烷烃 /33

- 2.6 单环烷烃的性质 /34
 - 2.6.1 物理性质 /34
 - 2.6.2 化学性质 /34
- 2.7 单环烷烃的结构 /35
 - 2.7.1 单环烷烃的稳定性 /35
 - 2.7.2 环烷烃的结构 /37

习 题 /41

第3章 对映异构 /43

- 3.1 对映异构 /43
 - 3.1.1 对映异构现象 /43
 - 3.1.2 手性和对称因素 /44
 - 3.1.3 物质的旋光性 /45
- 3.2 分子中有一个手性碳原子的对映异构 /47
 - 3.2.1 对映异构体的性质 /47
 - 3.2.2 构型的表示方法 /48
 - 3.2.3 构型和旋光方向的标记 /49
- 3.3 含有两个手性碳原子的对映异构 /51
 - 3.3.1 含有两个不同手性碳原子的对映异构 /51
 - 3.3.2 含有两个相同手性碳原子的对映异构 /51
- 3.4 脂环化合物的对映异构 /52
- *3.5 不含手性中心化合物的对映异构 /54
- 3.6 有机反应中的对映异构现象 /54
 - 3.6.1 手性碳原子的生成 /54
 - *3.6.2 手性合成 /55
- *3.7 外消旋体的拆分 /56

习 题 /58

第4章 不饱和烃 /60

I 烯烃 /60

- 4.1 烯烃的结构 /60
 - 4.1.1 sp^2 杂化碳原子和碳碳双键 /60
 - 4.1.2 π 键的特性 /61
 - 4.1.3 烯烃的同分异构现象 /62
- 4.2 烯烃的分类和命名 /63
 - 4.2.1 烯烃的分类 /63
 - 4.2.2 烯烃的命名 /63
- 4.3 烯烃的物理性质 /65
- 4.4 烯烃的化学性质 /66
 - 4.4.1 催化加氢 /66
 - 4.4.2 亲电加成 /67
 - 4.4.3 烯烃的自由基型反应 /74
 - 4.4.4 烯烃的氧化 /76
- II 炔烃 /78
- 4.5 炔烃的结构和命名 /79
 - 4.5.1 sp 杂化碳原子和碳碳叁键 /79
 - 4.5.2 炔烃的命名 /79
- 4.6 炔烃的物理性质 /80
- 4.7 炔烃的化学性质 /80
 - 4.7.1 炔烃的加氢和氧化 /80
 - 4.7.2 加成反应 /81
 - 4.7.3 炔氢的酸性 /84
- III 共轭二烯烃 /85
- 4.8 共轭二烯烃的结构 /85
- 4.9 共轭二烯烃的化学性质 /87
 - 4.9.1 1,4-加成反应 /87
 - 4.9.2 双烯合成 /88
 - *4.9.3 电环化反应 /89
- 4.10 共轭体系和共轭效应 /90
 - 4.10.1 π - π 共轭体系 /90
 - 4.10.2 p - π 共轭体系 /91
 - 4.10.3 超共轭体系 /93
- 4.11 不饱和烃的聚合 /94
- 4.12 共振论简介 /95
- 习 题 /98
- 第5章 芳 烃 /101
- 5.1 芳烃的分类和命名 /101
 - 5.1.1 芳烃的分类 /101
 - 5.1.2 芳烃的命名 /101
- 5.2 苯的结构和芳香性 /102
- 5.3 单环芳烃的物理性质 /103
- 5.4 单环芳烃的化学性质 /104
 - 5.4.1 亲电取代反应概述 /104
 - 5.4.2 亲电取代反应的类型 /106
 - 5.4.3 取代苯亲电取代反应的定位规律 /110
 - 5.4.4 苯环的氧化和加成 /116
 - 5.4.5 烷基苯侧链上的反应 /116
- 5.5 稠环芳烃与多环芳烃 /118
 - 5.5.1 稠环芳烃的结构 /118
 - 5.5.2 萘的性质 /119
 - 5.5.3 蒽和菲的性质 /122
 - 5.5.4 联苯和三苯甲烷 /123
- 5.6 非苯芳烃 /125
 - 5.6.1 轮烯 /125
 - *5.6.2 富勒烯 /126
- 习 题 /127
- 第6章 有机化合物的波谱分析 /129
- 6.1 红外光谱 /130
 - 6.1.1 分子的两类振动与红外吸收 /130
 - 6.1.2 有机化合物的红外光谱特征频率区域 /131
- 6.2 核磁共振氢谱 /135
 - 6.2.1 核磁共振原理概述 /135
 - 6.2.2 化学位移 /137
 - 6.2.3 影响化学位移的因素 /138
 - 6.2.4 自旋偶合与自旋裂分 /140
 - 6.2.5 ^1H NMR 谱图解析 /144
- 习 题 /147
- 第7章 卤代烃 /150
- 7.1 卤代烃的分类和命名 /150
 - 7.1.1 分类 /150
 - 7.1.2 命名 /151
- 7.2 卤代烃的结构 /151
 - 7.2.1 卤代烷的结构 /151
 - 7.2.2 卤代烯烃的结构 /152
 - 7.2.3 卤代芳烃的结构 /153
- 7.3 卤代烃的物理性质 /153
 - 7.3.1 一般物理性质 /153
 - 7.3.2 波谱性质 /154
- 7.4 卤代烷的化学性质 /155
 - 7.4.1 亲核取代反应 /155
 - 7.4.2 消除反应 /164
- 7.5 卤代烯烃和芳卤 /170
 - 7.5.1 卤乙烯型卤代烃 /170
 - 7.5.2 烯丙型卤代烃及芳卤 /170

7.5.3 芳卤 /172	8.8.1 醚的结构 /203
7.6 多卤代烃 /174	8.8.2 醚的分类 /203
7.6.1 多卤代烷烃 /174	8.8.3 醚的命名 /204
7.6.2 多卤代芳烃 /176	8.9 醚的物理性质 /204
7.7 氟代烃 /177	8.9.1 一般物理性质 /204
7.7.1 氟代烃的一般性质 /177	8.9.2 波谱性质 /205
7.7.2 重要的含氟化合物 /178	8.10 醚的化学性质 /205
7.8 卤代烃与金属的反应 /178	8.10.1 醚的碱性 /205
7.8.1 卤代烃与金属镁的反应 /179	8.10.2 醚键断裂 /206
7.8.2 卤代烃与锂、钠的反应 /180	8.10.3 过氧化物的生成 /207
7.8.3 卤代烃与铜、锌的反应 /182	8.11 环醚 /207
习 题 /182	8.11.1 环氧乙烷 /208
第8章 醇、酚、醚 /185	8.11.2 四氢呋喃和二氧六环 /209
I 醇 /185	8.11.3 冠醚 /209
8.1 醇的结构、分类、命名 /185	8.12 硫醚 /210
8.1.1 醇的结构 /185	8.12.1 硫醚的制备 /210
8.1.2 醇的分类 /185	8.12.2 硫醚的性质 /211
8.1.3 醇的命名 /186	习 题 /212
8.2 醇的物理性质 /187	第9章 醛和酮 /215
8.2.1 一般物理性质 /187	9.1 醛和酮的结构、分类、命名 /215
8.2.2 波谱性质 /189	9.1.1 结构与分类 /215
8.3 醇的化学性质 /189	9.1.2 命名 /216
8.3.1 弱酸性和弱碱性 /189	9.2 醛和酮的物理性质 /217
8.3.2 醇与氢卤酸的反应 /190	9.2.1 一般物理性质 /217
8.3.3 醇与无机含氧酸的反应 /191	9.2.2 波谱性质 /218
8.3.4 醇的脱水反应 /192	9.3 醛和酮的化学性质 /218
8.3.5 醇的氧化和脱氢 /193	9.3.1 亲核加成 /218
8.4 硫醇 /195	9.3.2 α -氢的反应 /226
8.4.1 硫醇的物理性质 /195	9.3.3 氧化反应 /230
8.4.2 硫醇的化学性质 /195	9.3.4 还原反应 /232
II 酚 /196	9.4 α, β -不饱和醛、酮 /235
8.5 酚的结构和命名 /196	9.4.1 亲电加成 /235
8.5.1 酚的结构 /196	9.4.2 亲核加成 /235
8.5.2 酚的命名 /196	9.4.3 乙烯酮 /236
8.6 酚的物理性质 /197	9.5 二羰基化合物 /237
8.6.1 一般物理性质 /197	9.5.1 乙二醛 /237
8.6.2 波谱性质 /198	9.5.2 α -二酮 /238
8.7 酚的化学性质 /198	9.5.3 β -二酮 /239
8.7.1 酚羟基上的反应 /198	9.6 醌 /239
8.7.2 酚芳环上的反应 /200	9.6.1 苯醌 /240
8.7.3 酚的氧化和还原 /202	9.6.2 萘醌 /241
III 醚 /203	9.6.3 蒽醌 /242
8.8 醚的结构、分类、命名 /203	习 题 /244

第10章 羧酸和取代羧酸 /247**10.1 羧酸的结构与命名 /247**

10.1.1 羧酸的结构 /247

10.1.2 羧酸的命名 /248

10.2 羧酸的物理性质 /248

10.2.1 一般物理性质 /248

10.2.2 波谱性质 /249

10.3 羧酸的化学性质 /249

10.3.1 酸性与成盐 /250

10.3.2 羧酸衍生物的生成 /252

10.3.3 氧化和还原反应 /255

10.3.4 脱羧反应和脱水反应 /256

10.4 取代酸 /256

10.4.1 卤代酸 /257

10.4.2 羟基酸 /257

10.4.3 羧基酸 /260

10.4.4 氨基酸 /261

习 题 /266**第11章 羧酸衍生物 /269****11.1 羧酸衍生物的结构和命名 /269**

11.1.1 羧酸衍生物的结构 /269

11.1.2 羧酸衍生物的命名 /269

11.2 羧酸衍生物的物理性质 /270

11.2.1 一般物理性质 /270

11.2.2 波谱性质 /271

11.3 羧酸衍生物的化学性质 /271

11.3.1 水解、醇解和氨解 /272

11.3.2 与有机金属化合物反应 /274

11.3.3 还原反应 /275

11.3.4 酯缩合反应 /276

11.3.5 酰胺的特性反应 /277

11.4 β -二羰基化合物 /27811.4.1 β -二羰基化合物的结构特性 /278

11.4.2 乙酰乙酸乙酯合成法的应用 /280

11.4.3 丙二酸二乙酯合成法的应用 /282

11.5 脂类 /282

11.5.1 油脂和蜡 /283

11.5.2 磷脂 /285

11.6 碳酸衍生物 /287

11.6.1 碳酸酐和碳酸酯 /288

11.6.2 脲和胍 /288

习 题 /290**第12章 有机含氮化合物 /293****I 硝基化合物 /293****12.1 硝基化合物的分类、结构和命名 /293****12.2 硝基化合物的物理性质 /293****12.3 硝基化合物的化学性质 /295**

12.3.1 脂肪族硝基化合物的化学性质 /295

12.3.2 芳香族硝基化合物的化学性质 /296

II 胺 /298**12.4 胺的结构、分类、命名 /299**

12.4.1 胺的结构 /299

12.4.2 胺的分类 /299

12.4.3 胺的命名 /300

12.5 胺的物理性质 /300

12.5.1 一般物理性质 /300

12.5.2 波谱性质 /301

12.6 胺的化学性质 /303

12.6.1 碱性 /303

12.6.2 氮上的烷基化和酰基化 /304

12.6.3 与亚硝酸反应 /304

12.6.4 芳环上的亲电取代反应 /305

12.6.5 胺的氧化 /306

12.7 季铵盐和季铵碱 /307**III 重氮、偶氮及腈类化合物 /308****12.8 重氮及偶氮化合物 /308**

12.8.1 重氮盐的制备 /309

12.8.2 重氮盐的结构 /309

12.8.3 重氮盐在有机合成中的应用 /309

12.9 腈类化合物 /313

12.9.1 腈的结构、分类、命名 /313

12.9.2 腈的性质 /313

12.9.3 异腈和异腈酸酯 315

习 题 /316**第13章 杂环化合物 /319****13.1 杂环化合物的分类和命名 /319**

13.1.1 杂环化合物的分类 /319

13.1.2 杂环化合物的命名 /319

13.2 单杂环化合物的结构和芳香性 /321

13.2.1 五元单杂环 /321

13.2.2 六元单杂环 /321

13.3 五元杂环化合物 /322

13.3.1 五元杂环的化学性质 /322

13.3.2 其他重要的五元杂环化合物 /324

13.4 六元杂环化合物 /326

13.4.1 吡啶和喹啉 /326

13.4.2 嘧啶和嘌呤 /330	15.2 多肽 /348
习 题 /331	15.2.1 多肽链的测定 /348
第 14 章 碳水化合物 /333	15.2.2 多肽的合成 /349
14.1 碳水化合物的来源和分类 /333	15.3 蛋白质 /351
14.2 单糖 /333	15.3.1 蛋白质的组成 /351
14.2.1 单糖的结构 /334	15.3.2 蛋白质的性质 /351
14.2.2 单糖的性质 /338	15.3.3 蛋白质的结构 /353
14.2.3 脱氧单糖 /341	II 核 酸 /354
14.2.4 氨基糖 /341	15.4 核酸的组成和结构 /355
14.3 二糖 /341	15.4.1 核糖及脱氧核糖 /355
14.3.1 蔗糖 /342	15.4.2 碱基 /355
14.3.2 麦芽糖 /342	15.4.3 核苷 /355
14.3.3 纤维二糖 /343	15.4.4 核苷酸 /356
14.4 多糖 /343	15.4.5 多聚核苷酸 /356
14.4.1 淀粉 /343	15.5 核糖核酸和脱氧核糖核酸 /357
14.4.2 纤维素 /344	15.5.1 DNA 和 RNA 的一级结构 /358
习 题 /346	15.5.2 DNA 的二级结构 /358
第 15 章 蛋白质及核酸 /347	15.5.3 RNA 的二级结构 /359
I 蛋白质 /347	习 题 /360
15.1 肽的结构和名称 /347	

第1章 绪 论

1.1 有机化合物和有机化学

1.1.1 有机化合物

由碳和氢两种元素组成的各类化合物统称为碳氢化合物(hydrocarbon),也叫做烃。有机化合物(Organic compounds)一般是指碳氢化合物及其衍生物。碳氢化合物的衍生物是指在分子组成中除了含碳和氢两种元素之外,还含有其他元素的化合物,如含有O、N、S、P、F、Cl、Br、I、Si、B等非金属元素及含Li、Mg、Al、Zn、Fe、Sn、Cu、Cd、Pb、Hg等金属元素。

在自然界中有机化合物的种类繁多,数目庞大,储量丰富,不但可从动、植物中获得有机化合物,还可从石油、煤、天然气中获得有机化合物。通过人工合成的方法在实验室和工厂中又可获得更多种类的有机化合物。有机化合物与人类的生存及社会的发展有密不可分的关系,人们日常生活中的衣、食、住、行、用等都离不开有机化合物,农业、化工、国防、能源、材料、交通、信息、医药、农药、染料、颜料和涂料以及日用化学品等行业都与有机化合物相关。

有机化合物在组成、结构、性质及应用上与无机化合物有明显的区别。有机化合物的一般特点是:

(1)有机化合物的分子中,原子之间是以共价键相连的(在有机盐类化合物中可以存在离子键)。

(2)在有机化合物中,由于碳原子是四价的,碳原子和碳原子之间以及碳原子和其他非金属原子之间可以形成稳定的不同类型的共价键;两个碳原子之间不但以单键相连,还可以通过双键或叁键相连;各碳原子之间既可连接成链状也可连接成环状分子骨架,而且分子骨架中还可以掺杂着其他元素的原子(如N、O、S、P等),所以有机化合物的同分异构现象很普遍,这也是造成有机化合物结构复杂和数量庞大的主要原因。

(3)大多数有机化合物的水溶性不好,并且易于燃烧;液体有机化合物的挥发性较大,固体有机化合物的熔点较低(通常小于400℃)。

(4)有机化合物的化学反应速率一般较小,而且反应物的转化率和产物的选择性很少能达到100%,有机反应常伴有副反应(如平行反应,连串反应),这就使有机化合物的合成或制备要进行分离、提纯等操作。

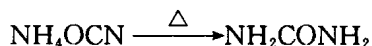
但也有某些例外的情况:一些常见有机化合物如甲醛、乙醇、醋酸、葡萄糖等水溶性很好,苯酚或苯胺与溴水的反应十分迅速,有机阻燃剂不容易燃烧,苯甲醛与托伦试剂的银镜反应专一性很强,这些都是由有机化合物的结构特征所决定的。

1.1.2 有机化学

有机化学(organic chemistry)是研究有机化合物的来源、组成、结构、性质、变化规律、合成以及应用的科学。

有机化学作为一门科学,它始于19世纪,但有机化合物自人类社会有史以来一直伴随着人们。近两个世纪以来,有机化学的发展对社会进步和其他学科的发展做出了巨大的贡献。例如,有机化学的价键理论、构象理论和反应机理已经成为现代生物化学和化学生物学的理论基础,有机化学在蛋白质和核酸的组成与结构的研究、序列测定方法的建立、合成方法的创建等方面的重要成就为分子生物学的建立和发展奠定了基础。有机化学家通过对有机化合物分子中原子之间键合本质的揭示以及对有机分子变化规律的研究,以特有的分子设计、合成方法和手段及分离技术和结构测定,合成了众多的有特定功能的有机分子,为相关学科(如生命科学、材料科学、环境科学、信息科学等)的发展提供了理论依据、材料支持、技术保障。有机化学已成为我们认识自然、改造自然、推动科学发展、促进社会进步、改善人类生存环境、提高人类生活质量的不可替代的极具创新性的学科。

有机化学的产生至今已有近250年的历史了。最初是从分离提纯天然有机物开始,从1769年到1820年,先后得到了酒石酸、柠檬酸、乳酸、尿酸、吗啡、奎宁等。由于这些物质都是从有生命的生物体内获得的,法国化学家拉瓦锡(Lavoisier A L, 1743 ~ 1794)首先把这类物质称为“有机化合物”。1806年,瑞典化学家柏则里乌斯(Berzelius J J, 1779 ~ 1848)首先使用了“有机化学”一词。具有划时代意义的是,1828年德国Hinsberg大学医学院的学生维勒(Wöhler F, 1800 ~ 1882)由蒸发氰酸铵溶液制得了原来认为只能在动物体内才能产生的尿素:



其后,德国化学家柯尔柏(Kolbe A W H, 1818 ~ 1884)于1845年合成了醋酸,法国化学家柏赛洛(Berthelot M, 1827 ~ 1907)于1854年合成了油脂。随后又有其他一些有机化合物被人工合成出来。这些事实否定了有机化合物的“生命力学说”。19世纪初期,定量测定有机化合物组成的方法建立之后,实验发现,大多数有机化合物都含有碳和氢,由此,把有机化学看作是研究含碳化合物的化学,后来又修正为研究碳氢化合物及其衍生物的化学。从19世纪中叶开始,随着对有机化合物分子结构研究的不断深入,有机化学由实验性学科转变为实验与理论并重的学科。在这个过程中,值得提及的是:

1852年,英国化学家富兰克兰德(Frankland E, 1825 ~ 1899)首次提出了“价”的概念。他认为金属与其他元素结合时,存在着一种特殊的引力,称为化合价。

1856年,德国化学家凯库勒(Kekulé F A, 1829 ~ 1896)首先提出碳是四价的,而且碳和碳可相互结合成键,并形成碳键;同年,英国有机化学家库帕(Couper A S, 1831 ~ 1892)也提出了同样的观点,并且建议使用价键表示分子结构。1865年,凯库勒又提出了苯的凯库勒式() ,并指出碳原子之间不但可以由单键相连,还可以由双键或叁键相连。

1861年,俄国化学家布特列洛夫(Butlerov A M, 1828 ~ 1886)提出了化学结构的概念和理论。他认为,有机分子中的各个原子是以一定的顺序相互连接的;物质的性质是由分子组成和结构决定的,而化合物的结构可从其性质推导出来;分子中的原子或原子团是相互影

响的,直接相连的原子间相互影响最强,不直接相连的原子间相互影响较弱。

1874年,荷兰化学家范特霍夫(Van't Hoff J H, 1852~1911)和法国化学工程师勒贝尔(Le Bel J A, 1847~1930)分别提出了饱和碳原子为正四面体的学说,建立了分子的立体概念,开创了有机化合物立体化学研究的先河。

1885年,德国化学家拜尔(Von Baeyer A, 1835~1917)提出了环状化合物的张力学说。到此,经典的有机结构理论的框架基本建立起来了。

19世纪末20世纪初,杰出的德国化学家费歇尔(Fischer E, 1852~1919)在糖类化合物结构的确定、从蛋白质水解产物中分离出氨基酸、由尿酸合成嘌呤以及对尿酸、黄嘌呤、茶碱、咖啡碱等生物碱的结构确定等方面的出色工作开创了生命化学的基础研究。

1917年,美国化学家路易斯(Lewis G N, 1875~1946)提出了共价键的电子对理论,用电子配对说明化学键的形成,并说明了共价键的饱和性。而美国化学家鲍林(Pauling L, 1901~?)随后提出了杂化轨道和共振论的概念,不但说明了共价键的方向性,而且对有机化合物的立体异构现象的本质进行了阐述。这些对丰富和发展价键理论做出了突出的贡献。

1932年,德国物理化学家休克尔(Hückel E, 1896~1980)用量子化学方法研究芳香化合物的结构;1933年,英国化学家英戈尔德(Ingold C K, 1893~1970)用化学动力学方法研究饱和碳原子上的取代反应机理。这对有机化合物的结构和反应机理的研究起到了重要作用。

1965年,著名的有机合成大师伍德瓦尔德(Woodward R B, 1917~1979)和他的学生霍夫曼(Hoffmann R H, 1937~)提出了有机化学反应中的“轨道对称性守恒原理”。这是现代理论有机化学和量子化学的重大成就之一。该原理用分子轨道理论对化学反应过程中的立体化学现象作了明确的阐述,解释了用价键理论无法回答的立体化学问题;对有机化学理论的发展起到了重要的推动作用。

有机化学的研究内容非常广泛,涉及的学科也很多,但主要体现在4个方面。一是对天然有机物的研究:从天然产物中分离、提取纯净的有机化合物,对其结构进行测定,研究其结构与性质之间的关系,开发其应用途径。二是有机化合物的合成:对天然有机化合物的合成和新化合物的合成以及相关的合成方法和实验技术的研究是有机合成研究的主要内容;通过对已知结构的天然有机物的合成,不但可以验证天然产物的结构和性质,还能够获得一系列与其结构相似的有机化合物,可从中筛选出不同性能和应用途径的工业产品。医药、农药、有机材料、精细化学品等产品都离不开有机合成。三是有机化学反应机理的研究:通过对有机化学反应机理的研究,不但可以正确认识、理解有机化学反应,了解有机化合物的结构与反应性能之间的关系,还能够合理地改变实验条件,有效地控制有机反应的发生与进行,提高有机反应的转化率和选择性,即提高合成效率。四是有机化合物的结构测定:通过有机合成得到的有机化合物,要对其结构进行测定剖析,以判定所得合成产物是否正确,对天然有机物的结构测定是比较费时和复杂的工作,一般要通过分离、纯化、剖析(化学分析、仪器分析)三个过程。现在,利用近代的物理方法,如红外光谱、核磁共振谱、质谱、色谱及色质谱联用,再结合元素分析,可以使测定有机化合物的结构所需样品的量和时间大幅度缩减。通过计算化学进行分子结构的设计以及利用现代的合成方法和技术(如组合化学、固相合成、生物酶催化),合成一系列结构各异的新化合物及生物大分子及其模拟物,这对有机结构理论的研究和有机合成化学的发展,以及化学生物学和生命科学的发展等都具有重要意义。

1.2 有机化合物的结构特征

1.2.1 分子的构造和构造式

在有机分子中,各原子之间相互连接的方式和顺序为分子的构造,表示分子构造的化学式称为构造式。分子的构造式有路易斯式、短线式、缩简式和键线式四种(见表 1-1)。

表 1-1 有机化合物构造式的表示方法

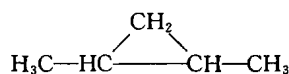
化合物	路易斯式	短线式	缩简式	键线式
丁烷	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	
1-丁烯	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{H} \\ & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & & & & \end{array} $	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & & & & \end{array} $	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	
1-丁炔	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & & \\ & & & \\ \text{H} & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{H} \\ & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & & & & \end{array} $	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & & \\ & & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \\ & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & & & & \end{array} $	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	
正丁醇	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{O} & \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
乙醚	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} \\ & & & & \\ \text{H} & \text{C} & \text{O} & \text{C} & \text{C} & \text{H} \\ & & & & \\ \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} \\ & & & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & & & \\ \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	
正溴丁烷	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{Br} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{Br} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	
正丁醛	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{O} \\ & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & & & \end{array} $	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O} \\ & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & & & \end{array} $	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}-\ddot{\text{O}})$	
丁酮	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{O} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{H} \\ & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & & \text{H} & & \end{array} $	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{O} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)$	
环丁烷	$ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{C} & \text{C} & \text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{C} & \text{C} & \text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{cc} \text{CH}_2 & -\text{CH}_2 \\ & \\ \text{CH}_2 & -\text{CH}_2 \end{array} $	
苯	$ \begin{array}{ccc} \text{H} & & \text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{C} & \text{C} & \text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{C} & \text{C} & \text{H} \\ & & \\ \text{H} & & \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{ccc} \text{H} & & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C} & = & \text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C} & = & \text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & & \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{ccc} \text{CH} & - & \text{CH} \\ & & \\ \text{CH} & - & \text{CH} \\ & & \\ \text{CH} & - & \text{CH} \end{array} $	

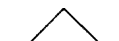
路易斯式又称电子对构造式,可清楚地表示出原子之间通过共用电子对相互结合的状况;若以短线代替一对电子,则成为短线式(此时原子上未共用的价电子对可以不写出);省去分子中所有的单键,按分子中多价原子相互连接的次序写出的化学式为分子的缩简式;键线式则省去了构成烃或烃基中的碳和氢原子,用折线表示分子的骨架(碳链或碳环),折点或端点表示碳原子,其他原子或官能团仍在相应位置写出。缩简式是常用的构造式,在表达比较复杂的有机分子构造时,键线式更有优越性。

1.2.2 分子的结构和结构式

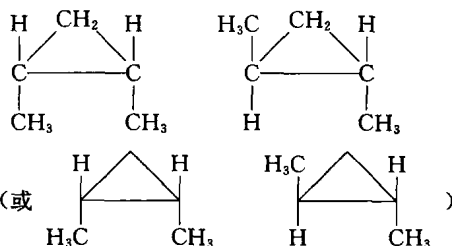
分子结构是指分子中各原子相互连接的次序、成键状态及彼此间的空间关系。分子的结构包括分子的构造、构型和构象。表示分子结构的化学式称结构式。分子的构造式和结构式之间的区别主要是后者可以描绘出分子的立体结构形态。例如,1,2-二甲基环丙烷的构造式只有一种,而它的结构式有两种,一个是两个甲基所处空间相对位置在环丙烷平面的同侧,另一个是异侧。即:

构造式:

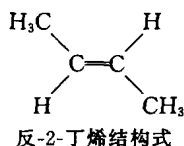
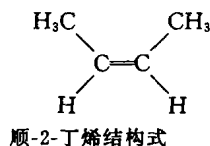


(或 )

结构式:



又如,2-丁烯的构造式为 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$,而它的结构式则有两个,分别表示顺式和反式2-丁烯:



但在通常情况下,如无特定说明,所谓结构式往往是指构造式。

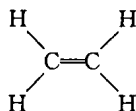
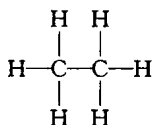
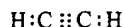
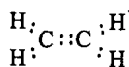
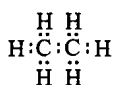
1.2.3 共价键

共价键是有机分子中最主要且最典型的化学键,原子之间以共价键相结合是有机化合物最基本的结构特征。

1. 共价键的形成

键是分子中两原子之间相互结合的力。共价键是成键的两个原子通过共用电子对使两者结合在一起的力。共价就是电子对共用或共享。共价键的概念是路易斯于1916年提出的。在氢分子的形成中,路易斯认为,两个氢原子各提供一个电子,这两个电子自旋反平行,形成电子对,通过共用这一对电子(即电子配对)对两个氢核形成引力——共价键而形成氢分子,其中每个氢原子的核外电子数达到惰性气体氦的稳定结构。对于有机分子中的碳原子,因为其外层有4个价电子,可通过与其他原子(C、H、O、N、S、P、F、Cl、Br、I、Si、B等)共用电子对,形成4个共价键,使碳原子达成稳定的外层八电子结构;一个碳原子和另一个碳原子共

用一对电子形成单键,共用两对电子形成双键,共用三对电子形成叁键;碳原子与氮原子之间也可形成单键、双键、叁键,碳原子与氧原子可以形成单键和双键,而碳原子与氢原子或卤素原子之间只能形成单键。例如,在乙烷、乙烯、乙炔分子中分别存在碳碳单键、双键、叁键,并都有碳氢单键,在这些分子中每个碳原子的外层电子数都是 8 个。



由共用电子对形成共价键的概念来描写分子的形成——分子中原子之间的成键情况是比较直观而且方便的,一直被采用至今。但它对共价键形成的本质没能进一步说明。随着量子化学的建立和不断发展,人们对共价键的形成在理论上有了进一步的认识。根据量子力学对 Schrödinger 方程的不同近似处理,对共价键的形成可有不同的理论解释,但常用的是价键理论和分子轨道理论。

(1) 价键理论

价键理论认为,共价键的形成是成键原子的价电子层原子轨道(电子云)相互交盖的结果,在轨道交盖区域内,自旋反平行的两个电子配对为两个成键原子共有,形成共价键,并由此使两原子核之间的排斥力最大限度减小,从而降低了体系的内能。

碳原子是四价的,碳原子核外电子分布为 $1s^2 2s^2 2p^2$ 。由于 2s 层和 2p($2p_x, 2p_y, 2p_z$) 层能级不同,碳原子核外 4 个价电子在形成 4 个共价键时,每个电子所处的原子轨道可能相同。也可能不相同,即在有机化合物中,碳原子所形成的 4 个共价键可以是相同的,也可以是不同的。这取决于成键碳原子的原子轨道杂化状态。

碳原子轨道的 sp^3, sp^2, sp 杂化

已知在甲烷中的 4 个碳氢共价键是等性的。这就要求碳原子所提供的 4 个价电子应分别处于相同能级的 4 个等价的原子轨道中。原子轨道杂化理论的假定是:在甲烷中碳原子的 4 个等价原子轨道是由 2s 和 $2p_x, 2p_y, 2p_z$ 4 个原子轨道经“混杂”后“重新组合”成的 4 个杂化了的原子轨道,称为 sp^3 杂化轨道,每个 sp^3 杂化轨道中原来的 2s 和 2p 轨道成分所占份额相同, sp^3 杂化轨道的能级高于 2s 而低于 2p。除 sp^3 杂化之外,碳原子轨道还有 sp^2 和 sp 杂化方式,分别形成 3 个 sp^2 杂化轨道和 2 个 sp 杂化轨道,相应地在 sp^2 杂化的碳原子中保留了一个 2p 轨道,而在 sp 杂化的碳原子中,保留了 $2p_y$ 和 $2p_z$ 轨道。在碳原子的 sp^3, sp^2, sp 杂化轨道中,s 轨道成分依次增加,杂化轨道形成共价键的能力依次增强,而轨道的能级依次下降。(如图 1-1~图 1-3)

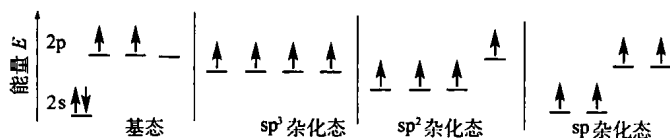
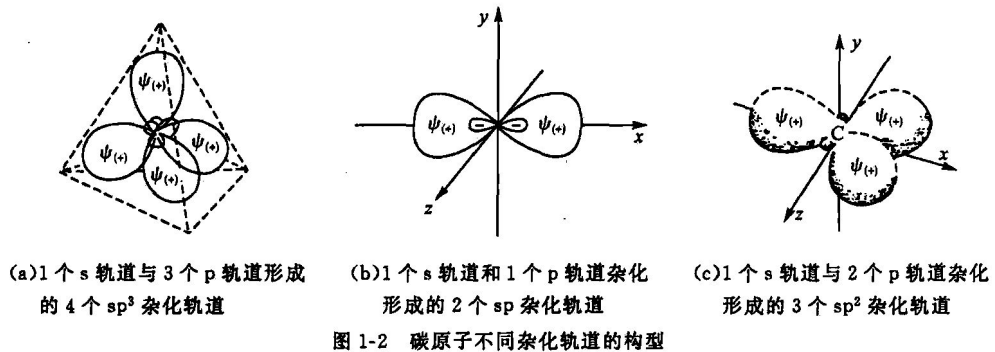


图 1-1 碳原子的基态及不同杂化态的价电子分布与能级图示



碳原子不同杂化轨道所构成的几何形状不同,杂化轨道轴之间的角度也不同。 sp^3 杂化为四面体型,碳原子位于其中心, sp^3 轨道轴夹角是 109.5° ; sp^2 杂化为平面三角型,碳原子位于中心, sp^2 轨道轴夹角是 120° ,没参与杂化的 $2p_y$ 轨道与 sp^2 轨道所在平面垂直; sp 杂化为直线型,两个 sp 轨道轴的夹角是 180° ,没有参与杂化的两个 $p(2p_y, 2p_z)$ 轨道相互垂直。

两个碳原子的杂化轨道沿轴对称方向以“头对头”方式相互重叠,在重叠区域内共用自旋反平行的一对电子,形成碳—碳 σ 键;如果没有参与杂化的 p 轨道之间以轴向平行“肩并肩”方式相互重叠,并在重叠区域内共用自旋反平行的一对 p 电子,就形成碳—碳 π 键。如图 1-4、图 1-5 所示。

