

高等学校教材

有机化学

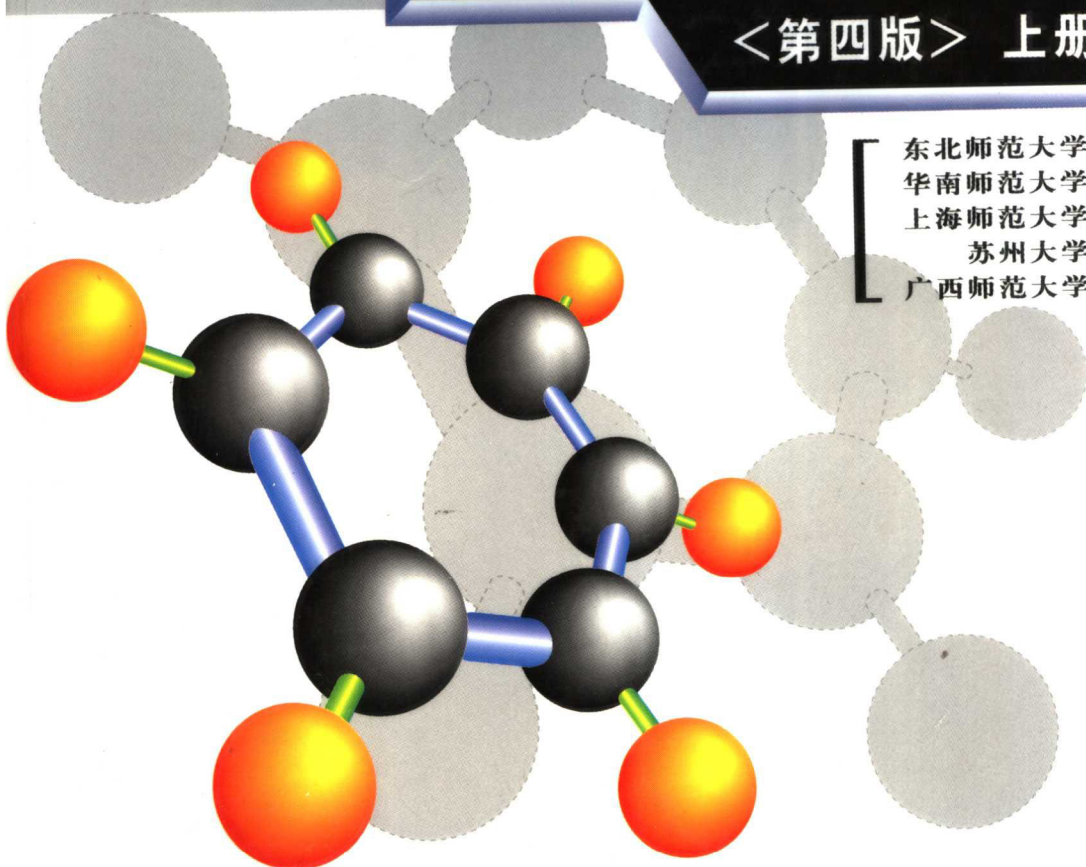
ORGANIC CHEMISTRY

曾昭琼 主编 李景宁 副主编

<第四版> 上册

东北师范大学
华南师范大学
上海师范大学
苏州大学
广西师范大学

合
编



高等教育出版社

高 等 学 校 教 材

有 机 化 学

(第四版) 上册

东北师范大学 华南师范大学 上海师范大学
苏州大学 广西师范大学 合编
曾昭琼 主编 李景宁 副主编

高等教育出版社

内容提要

本书是在第三版的基础上,根据教学发展需求和多校教学实践而修订的。保持原书特色和基本框架,精炼内容,选材更加贴近社会、贴近生活,同时引入有机化学的新成果、新发展,反映各学科相互渗透、相互交叉的趋势。全书仍按官能团体系分烃类、烃的衍生物和专论三部分叙述,分上下两册出版。上册 11 章,主要论述各类有机化合物的分类、命名、性质和重要反应,以及对映异构、现代物理实验方法在有机化学中的应用等;下册 11 章,主要论述各类烃的衍生物的分类、命名、性质和重要反应,以及天然产物等。每章有问题、习题,书后附有参考书目。

本书可供高等师范院校化学专业用作教材,也可供相关专业选用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学. 上册/曾昭琼主编. —4 版. —北京:
高等教育出版社, 2004. 6
ISBN 7-04-013845-X

I. 有… II. 曾… III. 有机化学—师范大学—
教材 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 004867 号

策划编辑	岳延陆	责任编辑	秦凤英	封面设计	金 辉	责任绘图	尹文军
版式设计	王艳红	责任校对	存 怡	责任印制	孔 源		

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 100011
总 机 010-82028899

购书热线 010-64054588
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所
印 刷 北京星月印刷厂

开 本 787×1092 1/16
印 张 23
字 数 560 000

版 次 1979 年 6 月 第 1 版
2004 年 6 月 第 4 版
印 次 2004 年 6 月 第 1 次印刷
定 价 24.10 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

第一版前言

有机化学是化学系的一门基础理论课。70年代国内外编写的教材主要有两种编排方式:一种是按照官能团体系讲授各类化合物的结构、性质和合成方法;另一种是除了按照官能团体系外把反应历程另列一部分,作较深入的探讨。前者流行多年,可能国内教师较为熟悉。本书是按照这一种体系编排而编写的。供师范院校作试用教材,也可供其他院校参考、试用。

全书共分三部分:第一部分是烃类,第二部分是烃的衍生物,第三部分是专论,主要讲天然的和合成的高分子化合物。其中16、17、21、22等各章可根据各校具体情况少讲或不讲。

本书主要根据分子轨道理论、现代价键理论和电子效应来阐明各类化合物的结构和性质。各类反应历程紧密结合在各类化合物的反应中讲授;把立体化学部分尽早提前讲授,使学生一开始就树立化合物的空间观念,便于深入理解化合物的结构和反应历程。

书中对生命过程中产生的重要有机化合物也作了适当介绍。

本书是由吉林师范大学、华南师范学院、上海师范学院、江苏师范学院和广西师范学院等五所院校的有机化学教师共同编写的。参加具体编写工作的有:马岳民、张振权(以上吉林师大),曾昭琼、梁致诚、黄建兴、叶桂燧、杨世柱、杜汝励(以上华南师院),王运武、张绣礼(以上上海师院),陈克潜、李文遐(以上江苏师院),李干孙、周飞雄(以上广西师院)等。

本书初稿经师范院校《有机化学》审稿会审查。参加审稿的单位有:北京师大、南开大学、南京大学、兰州大学、上海师大、华中师院、陕西师大、昆明师院、江西师院、哈尔滨师院、南京师院、西南师院、河北师大、安徽师大等院校。会上代表们对书稿提出了详细的修改意见,其他一些兄弟院校的同志也提出了不少宝贵的意见和建议。在此,我们表示衷心的感谢。会后,原编写执笔的同志根据审稿会的意见作了认真、仔细的修改,最后并经马岳民、曾昭琼先后统一整理、补充、修改、定稿。但我们的水平较低,加以成稿时间仓促,书中缺点错误在所难免,希望提出批评指正。

编 者

1979年11月

第二版前言

从第一版发行到现在刚好过了五年,在这期间,先后在上海、长沙开过使用本教材的经验交流会,代表们既肯定了可取之处,又指出了存在的问题,并提出了建议。由于教学的需要,我们很重视和认真讨论了所提出的意见。加之,近年来有机化学有了新的发展,所以从1982年起我们就着手修订。

为了使本教材具有一定的高度和较好的适应性,修订要点大致为:

1. 在保留官能团体系的原则下,取消了第十章《有机反应进程》,把其中大部分内容分散到有关的章节去。例如,在第二章讲过渡态,在第四章讲速度控制和平衡控制;把二十一章《醋源化合物》改名为《萜类和甾族化合物》;为了加强立体化学教学,把《对映异构》提到芳香烃之前。我们把上述章节如此处理,为的是一方面使理论和反应更好地结合起来,另一方面也希望借此改善第一版本难点比较集中的问题。

2. 增加或补充了各类化合物的反应、制备方法与有机合成的内容。

3. 对术语、化合物的命名法进行了调整。核实了一些物理常数。

4. 增加了各章习题的数量,并提高了难度。

5. 为了便于学生参阅国内外书刊,简介了共振论的要点,有几处应用共振论来解释事实。

与第一版本相比,很多内容是新写或重写的。修订后有些内容略微超出师范院校化学系用《有机化学教学大纲》(1980年)。为此,建议使用时应结合具体情况作适当处理,建议对某些章节指导学生自学,借以扩大知识面。

本教材由顾可权教授和吴永仁副教授主审,并热情支持。在修订过程中得到王积涛教授、使用本教材的师生及参加审稿会的老师们热情的支持,谨此一并致谢。

参加第二版修订工作的有:马岳民、张振权、曾昭琼、梁致诚、黄建兴、王运武、张绣礼、陈克潜、李文退、李干孙、周飞雄等。最后,仍由马岳民、曾昭琼先后统一整理定稿。本教材虽经反复修订,但由于我们水平较低,缺点和错误在所难免,欢迎批评指正。

编 者
1984年10月

第三版前言

教材是教学的要素。最近,国家教育委员会组织制定了高等师范院校本科化学专业化学学科教学基本要求,从总体上规定了高师本科化学专业毕业生在化学基础理论、基本知识和基本技能方面所应达到的最基本的教学要求,其中有机化学学科的教学基本要求规定了本科生学习有机化学必须达到的规格,是高师教学的基本文件。本版就是根据此基本要求进行修订的。

回顾本教材的发展,第一版是按照当时使用的教学大纲而编写的,使用数年后,由于教学形势的发展,似嫌材料不足;第二版除了保持原有的体系,针对第一版存在的问题,作了局部的调整,以补充为主,希望尽可能反映当前有机化学的发展方向。问世之后,收到了许多读者来信,在肯定成绩的基础上,提出了批评和建议,认为篇幅稍大了些。在参与制订有机化学学科教学基本要求的全过程中,使我们对第二版教材有了较深入的认识。作为师范院校使用的教材,第三版修订原则应是在贯彻教学基本要求的同时,尽可能地采纳读者的意见,以满足各校教学的需要。在此,谨对支持本教材的教师和学生们表示感谢!

第三版修订原则及其安排介绍如下:

1. 教材的体系和章次不变,但对小标题和内容作了删补、调整和转移,并改正错误。删去旧的及非基础课的内容,全书以整段或整节计算共删去了 50 多处。上册以补充为主,打好基础,下册以删为主,精选内容,如含硫含磷有机化合物、元素有机和周环反应等章删减较多,削减了篇幅。把诱导效应和共轭效应提前,分别放在第一和第四章中。有些内容是新写的。

2. 洗练文字,去掉多余的话。增加习题分量,希望读者通过认真思考和解题,能体会到习题的作用。

3. 化合物的命名法有些作了改动,如构象用旧名,卤代烃按顺序规则,游离基改为自由基,活性中间体改为活泼中间体。外国科学家名字之前加上译名,等等。

参加本教材第三版编写的有:曾昭琼(主编)、张振权、苏永成、梁致诚、王运武、张绣礼、陈克潜、李文遐、杨世柱、李干孙和周飞雄。在修订过程中得到岑仁旺副教授协助。

本教材第三版书稿由中山大学曾陇梅教授、黄起鹏教授和广州师院马慰林教授审阅,提出了许多宝贵意见,在此表示衷心的感谢!

我们在第三版教材修订中尽管做了最大努力,书中难免还存在错误及不尽如人意的地方,恳切欢迎读者批评和指正。

曾昭琼

1991 年 4 月

第四版前言

在本教材第四版出版之际,谨向参加第一、第二和第三版的教授们致以衷心的感谢和崇高的敬礼。他们的辛勤工作为本教材打下了坚实的基础,在此,还特别感谢马岳民教授、王运武教授,以及非常关心本教材的吴永仁教授和顾可权教授。

2000年9月参加本版教材修订的老师在广州华南师范大学召开了教材修订研讨会,到会的老师一致认为此次修订的目标是提高教材的质量,使之更加适合教学的需要。为此,从以下几方面进行了修订:

1. 基本保留了原教材的总体框架,仍按官能团体系分烃类、烃的衍生物和专论三部分叙述,全书分上、下两册。

2. 精炼教材内容,删去过时、陈旧的内容。如烷烃的制备反应、环张力学说等,理论部分更简明扼要,如删去影响反应历程的次要因素,使反应历程更加简明。调整部分内容的次序,如诱导效应后移至第三章烯烃。

3. 教材内容与有机化学的新发展、新成果接轨。如富勒烯、 ^{13}C 核磁共振谱、质谱以及新药物、新材料、新能源和新生物化学内容等。由于教材篇幅的限制,这些材料采取简介方式,提供给读者查阅资料的线索,便于读者扩大知识面。为了便于学习者查阅外文资料,本书在重要和常见化合物汉字命名和重要术语后面附英文。

4. 教材内容尽量贴近生活和社会,更多地结合环境科学、医学保健、工业和经济发展等内容,反映当代科学发展走向各学科的相互渗透和交叉的趋势。本书增加有机化学与社会、生活紧密相关的应用常识,如维生素、必需脂肪酸等食品;杂环中增加改变人类行为的药物等;补充环保知识,贯穿有机化学的绿色化,如对氟里昂评价、农药毒性介绍、洗涤剂对环境的污染、石油炼制产品的绿色化等。

5. 精选习题、精炼文字、新制插图和修正错误。对第三版的部分插图重新绘制,对错误进行修正。精选问题和习题,使分量与学时相匹配,体现习题的作用——巩固、扩大和综合所学知识,使读者能通过适当的课外练习,在有限的时间内消化和掌握所学的知识。

本版书稿承蒙北京师范大学杜宝山教授审阅,提出了有益意见和建议,我们对书稿又作了修改,在此衷心感谢杜宝山教授。

参加第四版书稿编写的有曾昭琼(主编)、李景宁(副主编)、杨定乔、王辉(华南师大)、张前、王强(东北师大)、薛思佳(上海师大)、曾润生(苏州大学)、涂楚乔(广西师大)。

由于我们的水平所限,在编审过程中,难免有错漏之处,恳请读者批评指正。

曾昭琼

李景宁

2003年8月

缩写与符号

Ac	acetyl group, 乙酰基, $\text{CH}_3\text{CO}-$	<i>J</i>	偶合常数
Ar	aryl radical, 芳基, $\text{Ar}-$	Me	methyl, 甲基
ATP	三磷酸腺苷	MS	质谱(或 ms)
<i>n</i> -Bu	正丁基	NBS	N-bromosuccinimide <i>N</i> -溴代 琥珀酰亚胺
<i>t</i> -Bu	叔丁基或三级丁基	NMR	核磁共振谱(或 nmr)
(+)-, (-)-	右旋体, 左旋体	Nu	亲核试剂
(±)-	外消旋体	<i>m</i> -	间位
DMF	dimethyl formamide, 二甲 基甲酰胺, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	<i>o</i> -	邻位
DMSO	dimethyl sulfoxide 二甲基 亚砜, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	<i>p</i> -	对位
(<i>E</i>)	entgegen(德文), 相反的 意思	Ph	phenyl, 苯基
E	亲电试剂	PTC	相转移催化
E1	单分子消除	R	烷基
E2	双分子消除	<i>t</i> -RNA	转移核酸
Et	乙基	$\text{S}_{\text{N}}1$	单分子亲核取代
Pr	丙基	$\text{S}_{\text{N}}2$	双分子亲核取代
<i>i</i> -Pr	异丙基	THF	tetrahydrofuran, 四氢呋喃
IR	红外光谱(或 ir)	TMS	四甲硅烷, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$
		UV	紫外光谱(或 uv)
		(<i>Z</i>)	zusammen(德文), 相同的意思
		△	反应中的加热符号

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 58581897/58581698/58581879/58581877

传 真：(010) 82086060

E - mail：dd@hep.com.cn 或 chenrong@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街 4 号

高等教育出版社法律事务部

邮 编：100011

购书请拨打电话：(010)64014089 64054601 64054588

目 录

第一章 绪论	1	一、氧化反应	33
第一节 有机化学的研究对象	1	二、热裂反应	33
一、有机化合物和有机化学的涵义	1	三、卤代反应	34
二、有机化学的产生和发展	1	第七节 烷烃卤代反应历程	36
三、有机化合物的特点	2	一、甲烷的氯代反应历程	36
第二节 共价键的一些基本概念	3	二、卤素对甲烷的相对反应活性	37
一、共价键理论	3	三、烷烃对卤代反应的相对活性与烷基自	
二、共价键的键参数	6	由基的稳定性	39
三、共价键的断裂	9	第八节 过渡态理论	40
第三节 研究有机化合物的一般步骤 ..	10	第九节 甲烷和天然气	42
第四节 有机化合物的分类和官能团 ..	12	习题	43
一、按碳架分类	12	第三章 单烯烃	46
二、官能团	13	第一节 烯烃的结构	46
习题	13	第二节 烯烃的同分异构和命名	48
第二章 烷烃	15	一、烯烃的同分异构现象	48
第一节 烷烃的同系列及同分异构现象 ..	15	二、烯基	50
一、烷烃的同系列	15	三、烯烃的系统命名	50
二、烷烃的同分异构现象	16	第三节 烯烃的物理性质	52
三、伯、仲、叔和季碳原子	18	第四节 烯烃的化学性质	53
第二节 烷烃的命名法	19	一、亲电加成反应	53
一、普通命名法	19	二、自由基加成反应	57
二、烷基	19	三、催化氢化(或称催化加氢)反应和	
三、系统命名法	21	氢化热	58
第三节 烷烃的构型	23	四、氧化反应	60
一、碳原子的四面体概念及分子模型 ..	23	五、聚合反应	63
二、碳原子的 sp^3 杂化	24	六、 α -氢的自由基卤代反应	63
三、烷烃分子的形成	24	第五节 诱导效应	64
四、分子立体结构的表示方法	27	第六节 烯烃的亲电加成反应历程和	
第四节 烷烃的构象	28	马尔科夫尼科夫规则	65
一、乙烷的构象	28	一、烯烃的亲电加成反应历程	65
二、正丁烷的构象	29	二、马尔科夫尼科夫规则的解釋和碳正	
第五节 烷烃的物理性质	30	离子的稳定性	67
第六节 烷烃的化学性质	33	第七节 乙烯和丙烯	69

一、乙烯	70	第四节 环己烷的构象	107
二、丙烯	70	一、环己烷的构象	107
第八节 烯烃的制备	70	二、取代环己烷的构象	110
一、经由消除反应的合成方法	70	第五节 多环烃	112
二、炔烃的还原	71	一、十氢化萘	112
第九节 石油	71	二、金刚烷	113
一、石油的组成	71	习题	113
二、石油的炼制	72	第六章 对映异构	115
三、石油化工	74	第一节 物质的旋光性	115
四、环境友好的石油产品	75	一、平面偏振光和旋光性	115
习题	75	二、旋光仪和比旋光度	117
第四章 炔烃和二烯烃	78	第二节 对映异构现象与分子结构的 关系	119
第一节 炔烃	78	一、对映异构现象的发现	119
一、炔烃的结构	78	二、手性和对称因素	120
二、炔烃的命名	80	第三节 含一个手性碳原子化合物的 对映异构	123
三、炔烃的物理性质	80	一、对映体	123
四、炔烃的化学性质	81	二、外消旋体	124
五、乙炔	86	三、构型表示方法——费歇尔投影式	124
六、炔烃的制备	87	第四节 含两个手性碳原子化合物的 对映异构	127
第二节 二烯烃	88	一、含两个不相同手性碳原子的化合物	127
一、二烯烃的分类和命名	88	二、含两个相同手性碳原子的化合物	128
二、二烯烃的结构与稳定性	90	第五节 构型的 R、S 命名规则	129
三、丁二烯和异戊二烯	92	第六节 环状化合物的立体异构	132
四、共轭二烯烃的反应	92	一、环丙烷衍生物	132
第三节 共轭效应	95	二、环己烷衍生物	133
一、共轭效应的产生和类型	95	第七节 不含手性碳原子化合物的对 映异构	134
二、共轭效应的特征	96	一、丙二烯型化合物	134
三、共轭效应的传递	96	二、单键旋转受阻的联苯型化合物	134
四、静态 $p-\pi$ 共轭效应和静态 $\pi-\pi$ 共 轭效应的相对强度	96	三、含有其他手性中心的化合物	135
第四节 速率控制与平衡控制	98	第八节 外消旋体的拆分	136
习题	98	第九节 亲电加成反应的立体化学	137
第五章 脂环烃	102	习题	140
第一节 脂环烃的分类和命名	102	第七章 芳烃	144
一、脂环烃的分类	102	第一节 苯的结构	144
二、脂环烃的命名	102	一、苯的凯库勒式	144
第二节 环烷烃的性质	104		
第三节 环烷烃的结构与稳定性	106		

二、苯分子结构的价键观点	145	二、紫外光谱图	191
三、苯的分子轨道模型	145	三、紫外光谱与有机化合物分子结构的 关系	192
四、从氢化热看苯的稳定性	146	第三节 红外光谱	194
五、共振论简介	148	一、红外光谱图的表示方法	194
六、苯的构造式的表示法	150	二、红外光谱的产生及其与有机化合物分 子结构的关系	194
第二节 芳烃的异构现象和命名	150	三、红外光谱解析举例	200
第三节 单环芳烃的性质	152	第四节 核磁共振谱	202
一、物理性质	152	一、基本知识	202
二、亲电取代反应	153	二、核磁共振氢谱	204
三、加成反应	161	三、核磁共振碳谱	214
四、氧化反应	163	第五节 质谱	217
第四节 苯环的亲电取代定位效应	164	一、基本原理	217
一、取代基定位效应——两类定位基	164	二、质谱图	218
二、定位基的解释	166	三、离子的主要类型	218
三、取代定位效应的应用	171	习题	222
第五节 几种重要的单环芳烃	172	第九章 卤代烃	228
一、苯	172	第一节 卤代烃的分类、命名及同分 异构现象	228
二、甲苯	172	一、分类	228
三、二甲苯	174	二、命名	228
四、乙苯与乙烯苯	174	三、同分异构现象	230
第六节 多环芳烃	174	第二节 一卤代烷	230
一、联苯	174	一、物理性质	230
二、萘	175	二、光谱性质	231
三、蒽	177	三、偶极矩	232
四、菲	178	四、化学性质	233
五、其他稠环烃	179	第三节 亲核取代反应历程	237
第七节 非苯系芳烃	180	一、两种历程 S_N2 与 S_N1	238
一、休克尔规则	180	二、 S_N1 和 S_N2 的立体化学	240
二、非苯芳烃	180	三、影响亲核取代反应速率的因素	243
第八节 富勒烯与 C_{60}	183	第四节 一卤代烯烃和一卤代芳烃	246
第九节 芳烃的来源	183	一、一卤代烯烃	246
一、炼焦副产回收芳烃	184	二、一卤代芳烃	248
二、石油的芳构化	184	第五节 卤代烃的制法	249
习题	185	一、由烃制备	249
第八章 现代物理实验方法在有机化学 中的应用	189	二、由醇制备	250
第一节 电磁波谱的一般概念	189	三、卤代物的互换	251
第二节 紫外和可见光吸收光谱	190		
一、紫外光谱及其产生	190		

第六节 重要的卤代烃	251	第一节 醛、酮的分类,同分异构和命名	311
一、三氯甲烷	251	一、分类	311
二、四氯化碳	251	二、同分异构现象	311
三、二氯甲烷	252	三、命名	312
四、氯苯	252	第二节 醛、酮的结构,物理性质和光谱性质	313
第七节 有机氟化物	252	一、醛和酮的结构	313
一、有机氟化物的特性	252	二、物理性质	314
二、氟化合物	253	三、光谱性质	314
习题	254	第三节 醛、酮的化学性质	317
第十章 醇、酚、醚	259	一、亲核加成反应	318
第一节 醇	259	二、还原反应	323
一、醇的分类、命名和结构	259	三、氧化反应	327
二、醇的物理性质	261	四、歧化反应	327
三、醇的光谱性质	263	五、 α -H 的酸性	328
四、醇的化学性质	264	第四节 亲核加成反应历程	332
五、醇的制备	273	一、简单的亲核加成反应历程	333
六、重要的醇	275	二、复杂的亲核加成反应历程	334
第二节 消除反应	278	三、羰基加成反应的立体化学	335
一、 β -消除反应	278	第五节 醛、酮的制法	336
二、 α -消除反应	286	一、氧化或脱氢法	337
第三节 酚	287	二、羧酸及其衍生物还原法	338
一、酚的结构和命名	287	三、偕二卤代物水解法	339
二、酚的物理性质	288	四、傅-克酰化法	339
三、酚的光谱性质	289	五、芳环甲酰化法	339
四、酚的化学性质	289	第六节 重要的醛、酮	340
五、重要的酚	292	一、甲醛	340
第四节 醚	296	二、乙醛	341
一、醚的结构和命名	296	三、丙酮	342
二、醚的物理性质和光谱性质	297	四、苯甲醛	342
三、醚的化学性质	298	五、环己酮	343
四、醚的制备	300	第七节 不饱和羰基化合物	343
五、重要的醚	302	一、乙烯酮	343
六、大环多醚	305	二、 α, β -不饱和醛和酮	345
习题	306	三、醌	346
第十一章 醛和酮	311	习题	348

第一章 绪 论

第一节 有机化学的研究对象

一、有机化合物和有机化学的涵义

有机化学(organic chemistry)研究的对象是有机化合物(organic compounds)。有机化合物简称为有机物。有机化合物中都含有碳元素,因此,有机化合物就是碳化合物。1848年,德国化学家葛美林(Gmelin L 1788—1853)把有机化学定义为研究碳化合物的化学。一些简单的含碳化合物,如二氧化碳、一氧化碳和碳酸盐等,具有无机化合物的性质,放在无机化学中讨论。此外,德国肖莱马(Schorlemmer C 1934—1892)提出:有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。

二、有机化学的产生和发展

科学的产生和发展都是与当时社会生产水平和科学水平相联系着的。有机化学作为一门学科产生于19世纪初,但是,人类应用有机物的历史却很久远,18世纪中,由于科学技术的进步和社会的需求,才掌握了有机物的分离和提纯的技术,到了18世纪末期开始由生物体取得较纯的有机物。例如,1769年从葡萄汁取得酒石酸;1773年从尿中取得尿素;1780年从酸牛奶中取得乳酸等。由于当时化学研究的对象是矿物质,因而把从有机体取得的化合物称为有机物,它的意思是“有生机之物”。1806年瑞典贝采利乌斯(Berzelius J 1779—1848)在教材中首先使用有机化学这个名词。这是他的创新。但他错误的认为有机物都是由生物体内取得的,只能在有机体内受生命力的作用才能产生出来,不能由人工方法合成,所以是有机的,因为他是当时的化学权威,盲目信从的人不少。可是1828年德国化学家维勒(Wöhler F 1800—1882)在实验室里蒸发无机物氰酸铵水溶液得到了尿素,尿素是一种从动物体内排泄出来的有机物,这就是一个由无机物人工制成有机物的有力佐证。

以后又陆续合成了不少有机物,如1845年柯尔伯(Kolbe H 1818—1884)合成了醋酸,1854年贝特洛(Berthelot P E M 1827—1907)合成了油脂,等等。从此人们确信人工合成有机物是完全可能的,才使生命力论者的地位不断削弱,连贝采利乌斯也不得不改变了自己的观点。

经过对有机化合物元素分析研究之后,发现所有的有机化合物都含有碳元素,绝大多数还含有氢元素,许多的尚含有氧、氮、硫、磷、卤素。从而确认了碳元素才是有机物的基本元素,1848年,葛美林认为有机化学是研究含碳化合物的化学。显然,这个定义已脱离了生命力论,得到著名的化学家凯库勒(Kekulé F A 1829—1896)等的赞誉,都认为这样的定义是恰当的,一直沿用至今。今天,人们所说的有机化合物是指千百万种含碳化合物,其中有从动物、植物机体中提取得到的,更多的是人工合成出来的。

从19世纪初期到中期有机化学成为一门学科。为了研究有机物,需要进行分子结构的研究

和合成工作,在人们对有机物的元素组成和性质有了一定认识的基础上,凯库勒和库帕(Couper A S 1831—1892)于 1857 年分别独立地指出有机化合物分子中碳原子都是四价的,而且互相结合成碳链,这一概括即成为有机化学结构理论基础。1861 年布特列洛夫(Бутлеров А М 1828—1886)提出了化学结构的观点:指出分子中各原子以一定化学力按照一定次序结合,这称为分子结构;一个有机化合物具有一定的结构,其结构决定了它的性质;而该化合物结构又是从其性质推导出来的;分子中各原子之间存在着互相影响。1865 年凯库勒提出了苯的构造式,1874 年范特霍夫(van't Hoff, J H 1852—1911)和勒贝尔(Le Bel J A 1847—1930)分别提出碳四面体学说,建立了分子的立体概念,说明了旋光异构现象,至此,经典的有机结构理论基本上建立起来了。

到了 20 世纪初,在物理学一系列新成就的推动下,建立了价键理论,30 年代量子力学原理和方法引入化学领域以后,建立了量子化学,使化学键理论获得了理论基础,阐明了化学键的微观本质,从而出现了诱导效应、共轭效应的理论及共振论。60 年代合成维生素 B₁₂ 过程中发现分子轨道对称守恒原理,使人们对有机化学反应过程有了比较深入的认识。

费歇尔(Fischer E 1852—1919)确定了许多碳水化合物的结构,从蛋白质水解产物分离出氨基酸,开创了研究天然产物的新时代。天然产物的研究已成为有机化学研究的一个方向,也是有机化合物来源之一。

有机合成是有机化学核心之一,也是有机化合物重要来源之一。进入 20 世纪后,科学家们已合成出各种各样的新物质,在国民经济中显示出巨大的作用。

有机化学诞生于 19 世纪,曲折前进,当进入 20 世纪后发展得很快,已成为与人类生活有着密切关系的学科。例如,高效农药、医药、燃料、染料、高分子材料和生命科学等领域都需要有机化学,而这些领域的创新发展又促进了有机化学的前进,互相促进。

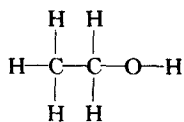
有机化学是化学的一个分支,是研究有机化合物的组成、结构、性质、合成和反应历程等的学科,对于化学专业则有机化学是一门基础课程。为此,希望同学们学习好这门课程,为祖国现代化建设服务。

三、有机化合物的特点

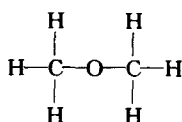
有机化合物的特点可以作如下粗略描述:

1. 分子组成复杂 组成的元素虽然不多,但它的数目非常多,估计逾 2 千万种且与时俱进;有机化合物的结构复杂又精巧,异构现象相当普遍。

我们熟知的乙醇,它的分子式为 C₂H₆O,但它又是甲醚的分子式,前者为液体,后者为气体,它们性质的差异是由于它们的化学结构不同所致,经过测定,乙醇和甲醚分子的各原子的排列顺序和结合方式如下:



乙醇
沸点/℃ 78.5
沸点/℃ -117.3



甲醚
-23.6
-136.5

两种或多种具有相同的分子式而其结构不同的化合物称为异构体(isomers),这种现象称为异构现象(isomerism)。异构现象是有机化学中相当普遍而且很重要的现象。见“对映异构”一章小结表。所以,在有机化学中不能只用分子式表示某一化合物,必须使用构造式或结构式。

2. 绝大多数有机化合物的熔点都较低,很少超过 400 °C,它们的热稳定性远不如无机化合物。绝大多数有机化合物都能燃烧,生成二氧化碳和水。

3. 绝大多数有机化合物都不溶于水;而某些有机化合物,由于分子内含有较强的极性基团,则可溶于水,如乙醇。有机化合物都能溶于有机溶剂中。

4. 反应速率较慢,产物较复杂。一般无机化合物之间的反应是离子反应,往往瞬间就能完成。有机化合物发生反应时,多为分子间反应,反应速率较慢,而且往往有可能在分子的几个部位发生反应,结果就较为复杂,即常伴有副反应发生,所以就降低了主要产物的产率,很少能达到完全反应。当温度、压力、催化剂等反应条件改变时,生成的产物也会不同。

由于反应复杂,我们在书写有机反应方程式时常采用箭头,而不用等号。一般只写出主要的反应及其产物,有的还需要在箭头上表示出反应的必要条件,反应方程式一般并不严格要求配平,只是在计算理论产率时对主反应才要求配平。

上述有机化合物的这些特性都是与典型无机化合物相比较而言的,不是它的绝对标志。

第二节 共价键的一些基本概念

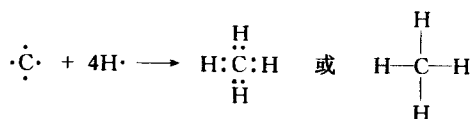
有机化合物是含碳的化合物,碳原子最显著的特点是以共价键与其他原子结合。

一、共价键理论

对共价键的解释,有价键理论和分子轨道理论。

1. 价键理论 其主要内容如下:

(1) 共价键的形成是由于成键的两个原子都具有未成键的电子,且自旋相反,能通过配对来获得最外层电子数达到稳定构型,就能形成共价键,成键的电子只定域于成键的两个原子之间。也可看作是成键原子的原子轨道重叠的结果,两个原子的原子轨道重叠越多,所形成的共价键就越牢固。例如,碳原子和氢原子结合成甲烷分子时,各出一个电子配对成共用电子对,由一对电子形成的共价键称为单键。可用一条短线表示。



在甲烷分子中碳原子和氢原子都取得稳定的构型。即最外层电子分别有 8 个和 2 个。若两个原子各用 2 个或 3 个未成键的电子,构成的共价键则为双键或三键。



(2) 共价键的饱和性 一般情况下,原子的价键数目等于它的未成键的电子数,当原子的未

成键的一个电子与某原子的一个电子配对之后,就不能再与第三个电子配对了,这就是共价键的饱和性。

(3) 共价键的方向性 成键时,两个电子的原子轨道发生重叠,重叠部分的大小决定共价键的牢固程度。 p 电子的原子轨道在空间具有一定的取向,只有当它以某一方向互相接近时,才能使原子轨道得到最大的重叠,生成分子的能量得到最大程度的降低,形成稳定的分子。例如 $1s$ 原子轨道和 $2p_x$ 原子轨道形成共价键时,只有在 x 轴方向上重叠,才能得到最大的重叠,结合成稳定的共价键。非 x 轴方向接近,重叠较小,结合就不稳定,如图 1-1 所示。

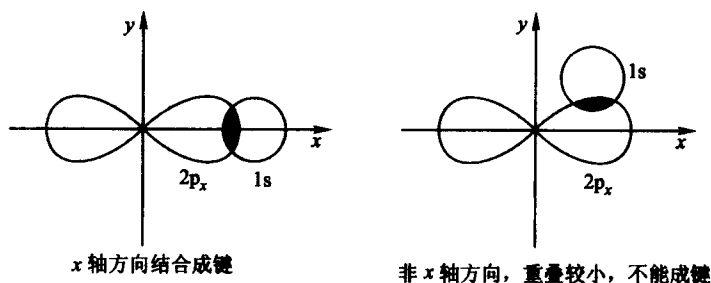


图 1-1 $1s$ 和 $2p_x$ 原子轨道的重叠情况

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 量子化学所说的分子轨道并不是指分子本身运动的轨道,而是指分子中每个电子的运动状态。

分子中每个电子的运动状态可用状态函数 ψ 来描述, ψ 称为分子轨道。化学键是原子轨道重叠产生的,当任何数目的原子轨道重叠时就可以形成同样数目的分子轨道,每个分子轨道都有相应的能量 E ,分子的能量为各个电子占据着的分子轨道能量的总和。若定域键重叠的原子轨道数是两个,结果组成两个分子轨道,其中一个比原来的原子轨道的能量低,叫成键轨道;另一个比原来的原子轨道的能量高,叫反键轨道。

现以最简单的氢分子形成过程为例,如果氢分子由 H_A 原子的原子轨道 ψ_A 和 H_B 原子的原子轨道 ψ_B 线性组合成氢分子轨道 ψ_1 和 ψ_2 ,可近似表示如下:

$$\psi_1 = c_1 \psi_A + c_2 \psi_B$$

$$\psi_2 = c_1 \psi_A - c_2 \psi_B$$

上式中 c 为参数,可用数学方法求出,简单理解为系数。它的物理意义为数值的大小表示当原子轨道组成分子轨道时的贡献大小;“+”或“-”表示波函数的位相。在 ψ_1 轨道中,其中原子 A 和 B 的原子轨道 ψ_A 和 ψ_B 的符号相同,即波函数的位相相同,这两个波相互作用的结果,使两个原子核之间有相当高的电子概率,显然抵消了原子核互相排斥的作用,原子轨道重叠达到最大程度,把两个原子结合起来,因此 ψ_1 被称为成键轨道(见图 1-2)。当 ψ_A 和 ψ_B 的符号相反,即波函数位相不同时,这两个波相互作用的结果,使两个原子核之间的波函数值减小或抵消,在原子核之间的区域,电子概率为零,也就是说,在原子核之间没有电子来结合它们,两个原子轨道不重叠,故不能成键, ψ_2 称为反键轨道(见图 1-3)。