

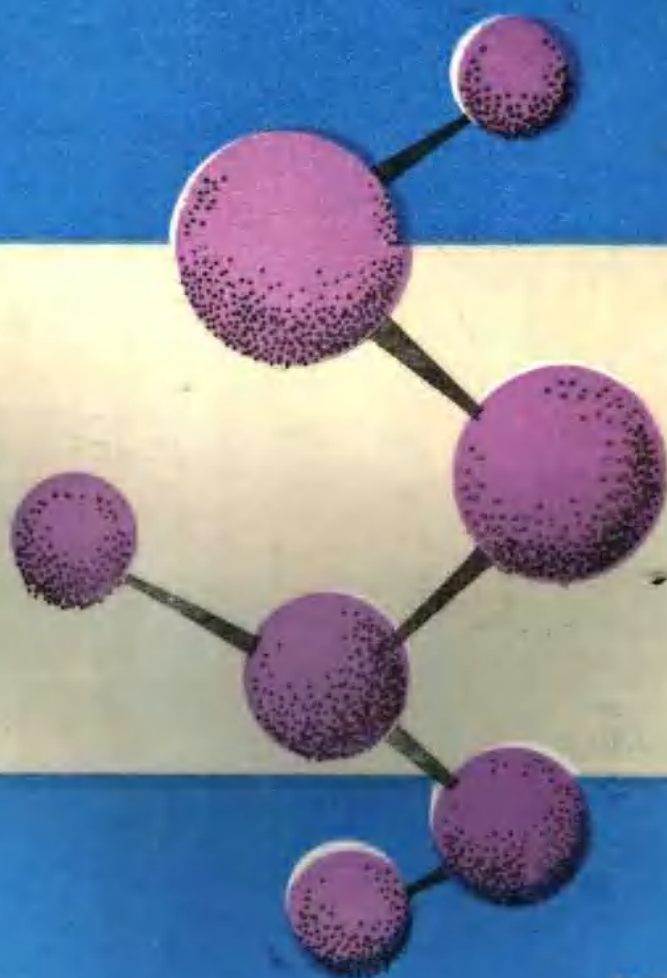
高等学校教材

有机化学

(第三版)

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

上册



高等教育出版社

高等学校教材

有机化学

(第三版)

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

高等教育出版社

(京)112号

内 容 提 要

本书是在第二版教学实践的基础上,为进一步贯彻高等师范院校本科化学专业有机化学学科教学基本要求而进行修订的。全书分上、下两册,仍按官能团体系分三部分叙述,第一部分为总论;第二部分为烃的衍生物;第三部分为专论,主要叙述天然的和合成的高分子化合物。

第三版加强了基础理论和基本知识,突出基础学科教学和师范教学的特点,理论和实践紧密相联,增加了习题量,以利教学。

本书可供高等师范院校化学专业作教材使用,也可供其他各类院校有关专业选用。

高等学校教材

有 机 化 学

(第三版)

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

*

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

河北省衡水市印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 22.75 字数 520 000

1979年12月第1版 1993年5月第3版 1993年5月第1次印刷

印数 0001—4 145

ISBN7-04-004096-4/O·1179

定价 7.20 元

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. 洗炼文字,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、张铸礼、陈克潜、李文退、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人意的地方,恳切欢迎读者批评和指正。

曾昭琼

1991年4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《醌源化合物》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、李文退（以上江苏师院），李千孙、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

缩写与符号

Ac	acetyl group, 乙酰基, $\text{CH}_3\text{CO}-$	Me	methyl, 甲基
Ar	aryl radical, 芳基, $\text{Ar}-$	MS	质谱 (或 ms)
ATP	三磷酸腺苷	NBS	<i>N</i> -bromosuccinimide <i>N</i> -溴代琥珀酰亚胺
<i>n</i> -Bu	正丁基		
<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
		<i>t</i> -RNA	转移核酸
E2	双分子消除	$\text{S}_{\text{N}}1$	单分子亲核取代
Et	乙基	$\text{S}_{\text{N}}2$	双分子亲核取代
Pr	丙基	THF	tetrahydrofuran, 四氢呋喃
<i>i</i> -Pr	异丙基	TMS	四甲硅烷, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$
IR	红外光谱 (或 ir)	UV	紫外光谱 (或 uv)
<i>J</i>	偶合常数	(<i>Z</i>)	zusammen (德文), 相同的意思
		Δ	反应中的加热符号

目 录

第一章 绪论	1
第一节 有机化学的研究对象.....	1
一、有机化合物和有机化学.....	1
二、有机化合物的特点.....	1
三、有机化学的产生和发展.....	2
四、有机化学的重要性.....	3
第二节 共价键的一些基本概念.....	4
一、共价键理论.....	4
二、共价键的键参数.....	8
三、共价键的断裂.....	11
第三节 诱导效应.....	12
第四节 研究有机化合物的一般步骤.....	13
第五节 有机化合物的分类.....	15
一、按碳架分类.....	15
二、按官能团分类.....	16
习题.....	17
第二章 烷烃	18
第一节 烷烃的同系列及同分异构现象.....	18
一、烷烃的同系列.....	18
二、烷烃的同分异构现象.....	19
三、伯、仲、叔和季碳原子.....	21
第二节 烷烃的命名法.....	21
一、普通命名法.....	21
二、烷基.....	22
三、系统命名法.....	23
第三节 烷烃的构型.....	26
一、碳原子的四面体概念及分子模型.....	26
二、碳原子的 sp^3 杂化.....	27
三、烷烃分子的形成.....	28
第四节 烷烃的构象.....	30
一、乙烷的构象.....	30
二、正丁烷的构象.....	32
第五节 烷烃的物理性质.....	33
第六节 烷烃的化学性质.....	35
一、氧化.....	35
二、热裂.....	36
三、卤代.....	36

第七节 烷烃卤代反应历程.....	38
一、甲烷的氯代历程.....	38
二、卤素对甲烷的相对反应活性.....	39
三、烷烃对卤代反应的相对活性与烷基自由基的稳定性.....	40
第八节 过渡态理论.....	41
第九节 烷烃的制备.....	44
一、偶联反应.....	44
二、还原反应.....	45
第十节 烷烃的来源及其主要用途.....	45
一、甲烷.....	45
二、其他烷烃.....	46
习题.....	46
第三章 单烯烃	49
第一节 烯烃的结构.....	49
第二节 烯烃的同分异构和命名.....	51
一、烯烃的同分异构现象.....	51
二、烯烃的命名.....	53
第三节 烯烃的物理性质.....	55
第四节 烯烃的化学性质.....	55
一、催化氢化和氢化热.....	56
二、亲电加成.....	57
1. 与酸的加成.....	57
2. 卤化.....	59
3. 与乙硼烷的加成.....	60
三、氧化反应.....	61
四、聚合反应.....	63
第五节 乙烯和丙烯.....	64
一、乙烯和丙烯.....	64
二、乙烯基和丙烯基.....	64
第六节 烯烃的制备.....	65
一、经由消除反应的合成方法.....	65
二、炔烃的还原.....	66
第七节 烯烃的亲电加成反应历程和马尔科夫尼科夫规则.....	66
一、烯烃的亲电加成反应历程.....	66
二、马尔科夫尼科夫规则的解和碳正离子的稳定性.....	66

定性	68
三、自由基型的加成反应	70
第八节 石油	71
一、石油的组成	71
二、石油的常减压蒸馏	71
三、石油的二次加工	72
四、石油化工	73
习题	74
第四章 炔烃和二烯烃	77
第一节 炔烃	77
一、炔烃的结构	77
二、炔烃的命名	79
三、炔烃的物理性质	79
四、炔烃的化学性质	80
1. 亲电加成	80
2. 水化	81
3. 氧化	82
4. 炔化物的生成	83
5. 还原	84
五、乙炔	85
六、炔烃的制备	86
第二节 二烯烃	87
一、二烯烃的分类及命名	87
二、二烯烃的结构	89
三、丁二烯和异戊二烯	91
四、共轭二烯烃的反应	91
第三节 共轭效应	94
一、共轭体系的类型	94
二、共轭效应的传递	94
三、静态 $p-\pi$ 共轭和静态 $\pi-\pi$ 共轭效应的相对强度	94
四、共轭效应	95
第四节 速率控制与平衡控制	96
习题	97
第五章 脂环烃	100
第一节 脂环烃的分类和命名	100
第二节 脂环烃的性质	102
第三节 脂环的结构	104
一、张力学说和环丙烷的结构	104
二、新丁烷和环戊烷的构象	105
三、燃烧热和非平面结构	107
四、环己烷的构象	108
五、脂环化合物的顺反异构	111

第四节 脂环烃的制法	113
一、分子内偶联方法	113
二、狄尔斯-阿尔德反应	114
三、卡宾合成法	115
四、脂环烃之间的转化	116
习题	116
第六章 对映异构	118
第一节 物质的旋光性	118
一、平面偏振光和旋光性	118
二、旋光仪和比旋光度	120
第二节 对映异构现象与分子结构的关系	122
一、对映异构现象的发现	122
二、手性和对称因素	124
第三节 含一个手性碳原子化合物的对映异构	127
一、对映体	127
二、外消旋体	128
三、构型表示方法——费歇尔投影式	129
第四节 含两个手性碳原子化合物的对映异构	131
一、含两个不相同手性碳原子的化合物	131
二、含两个相同手性碳原子的化合物	132
第五节 构型的 R, S 命名规则	133
第六节 环状化合物的立体异构	137
一、环丙烷衍生物	137
二、环己烷衍生物	138
第七节 不含手性碳原子化合物的对映异构	138
一、丙二烯型化合物	138
二、单键旋转受阻的联苯型化合物	139
三、含有其他手性中心的化合物	139
第八节 外消旋体的拆分	140
第九节 亲电加成反应的立体化学	141
习题	144
第七章 芳烃	148
第一节 苯的结构	148
一、苯的凯库勒式	148
二、苯分子结构的价键观点	149
三、苯的分子轨道模型	150
四、从氢化热看苯的稳定性	152
五、苯的共振式和共振论的简介	152
六、苯的构造式的表示法	154
第二节 芳烃的异构现象和命名	154
第三节 单环芳烃的性质	156

一、物理性质	156
二、亲电取代反应	157
1. 硝化反应	157
2. 卤代反应	159
3. 磺化反应	160
4. 傅瑞德-克拉夫茨反应	161
5. 苯环的亲电取代反应历程	164
三、加成反应	165
四、氧化反应	165
第四节 苯环的亲电取代定位效应	166
一、取代基定位效应——三类定位基	166
二、定位基的解释	168
三、取代定位效应的应用	172
第五节 几种重要的单环芳烃	173
一、苯	173
二、甲苯	174
三、二甲苯	175
四、乙苯和乙烯苯	175
第六节 多环芳烃	175
一、联苯	175
二、萘	176
三、蒽	177
四、菲	178
五、其他稠环烃	179
第七节 非苯系芳烃	180
一、休克尔规则	180
二、非苯芳烃	180
第八节 芳烃的来源	182
一、炼焦副产回收芳烃	182
二、石油的芳构化	183
习题	184
第八章 现代物理实验方法的应用	187
第一节 电磁波谱的一般概念	187
第二节 紫外和可见光吸收光谱	189
一、紫外光谱及其产生	189
二、朗勃特-比尔定律和紫外光谱图	190
三、紫外光谱与有机化合物分子结构的关系	191
第三节 红外光谱	194
一、红外光谱图的表示方法	194
二、红外光谱的产生及其与有机化合物分子结构的关系	194
三、红外光谱解析举例	200
第四节 核磁共振谱	202
一、基本知识	202

二、屏蔽效应和化学位移	203
三、峰面积与氢原子数目	205
四、峰的裂分和自旋偶合	205
五、磁等同和磁不等同的质子	207
第五节 质谱	213
习题	214
第九章 卤代烃	220
第一节 卤代烃的分类、命名及同分异构现象	220
一、分类	220
二、命名	220
三、同分异构现象	221
第二节 卤代烷	222
一、物理性质	222
二、光谱性质	223
三、偶极矩	224
四、化学性质	224
五、多卤代烷的性质	229
第三节 亲核取代反应历程	229
一、两种历程 S_N2 与 S_N1	230
二、 S_N1 和 S_N2 的立体化学	232
三、影响亲核取代反应活性的因素	236
1. 烷基结构	236
2. 离去基团的性质	239
3. 试剂的亲核性能	240
4. 溶剂的影响	241
第四节 一卤代烯烃和一卤代芳烃	242
一、分类	242
二、物理性质	242
三、化学性质	243
第五节 卤代烃的制法	245
一、由烃制备	245
二、由醇制备	247
三、卤化物的互换	248
第六节 重要的卤代烃	248
一、三氯甲烷	248
二、四氯化碳	249
三、氯苯	249
四、氯乙烯	249
第七节 有机氟化合物	250
一、有机氟化物的特性	250
二、氟化合物	251
习题	251
第十章 醇、酚、醚	258

第一节 醇	258	第三节 醛、酮的化学性质	318
一、醇的结构、分类和命名	258	一、亲核加成反应	318
二、醇的物理性质	260	1. 与氢氰酸的加成反应	318
三、醇的光谱性质	262	2. 与格氏试剂的加成反应	319
四、醇的化学性质	264	3. 与亚硫酸氢钠的加成反应	319
1. 与活泼金属作用	264	4. 与醇的加成反应	320
2. 与氢卤酸反应	265	5. 与氨及其衍生物的加成反应	321
3. 与卤化磷反应	267	6. 与磷叶立德的加成反应	323
4. 与硫酸、硝酸、磷酸等反应	268	7. 与希夫试剂的反应	324
5. 脱水反应	269	二、还原反应	324
6. 氧化和脱氢	271	1. 催化氢化	324
7. 多元醇的反应	272	2. 用金属氢化物加氢	325
五、醇的制备	273	3. 麦尔外因-庞道夫-维尔莱还原法	326
六、重要的醇	276	4. 直接还原成烃	326
第二节 消除反应	278	三、氧化反应	327
一、 β -消除反应	279	四、歧化反应	328
1. 消除反应的历程	279	五、 α H的酸性	328
2. 消除反应的取向	281	1. 互变异构	328
3. 消除反应的立体化学	283	2. 卤代反应	329
4. 消除反应与亲核取代反应的竞争	285	3. 羟醛缩合反应	330
二、 α -消除反应	287	4. 醛酮的其他缩合反应	332
第三节 酚	286	第四节 亲核加成反应历程	333
一、酚的结构及命名	289	一、简单的亲核加成反应历程	333
二、酚的物理性质	290	二、复杂的亲核加成反应历程	335
三、酚的光谱性质	290	三、羰基加成反应的立体化学	336
四、酚的化学性质	291	第五节 醛、酮的制法	337
五、重要的酚	294	一、氧化或脱氢法	338
第四节 醚	297	二、羧酸及其衍生物还原法	339
一、醚的结构和命名	297	三、偕二卤代物水解法	340
二、醚的物理性质	298	四、傅-克酰化法	340
三、醚的化学性质	298	五、芳环甲酰化法	341
四、醚的制备	300	第六节 重要的醛酮	341
五、重要的醚	302	一、甲醛	341
六、大环多醚	305	二、乙醛	342
习题	306	三、丙酮	343
第十一章 醛和酮	312	四、苯甲醛	343
第一节 醛、酮的分类, 同分异构和命名	312	五、环己酮	344
一、分类	312	第七节 不饱和羰基化合物	344
二、同分异构现象	312	一、乙炔酮	345
三、命名	312	二、 α, β -不饱和醛、酮	346
第二节 醛、酮的结构、物理性质和光谱性质	313	三、醌	347
一、醛和酮的结构	313	习题	348
二、物理性质	314	附录	364
三、光谱性质	316		

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

有机化学是化学科学的一个分支,是研究有机化合物的化学。它诞生于 19 世纪初期,迄今不足 200 年,但已成为与人类生活有着极其密切关系的一门学科。有机化合物可简称为有机物。什么是有机化合物呢?人类对它的认识是随着生产实践的发展和科学技术的进步而不断提高的,当时化学的研究对象主要是矿物,所以,把从生物体中分离出来的化合物称为有机物,有机物的涵义是“有生机之物”。到了 19 世纪中期,人工合成了不少有机化合物,从此人们把不论是从生物体中分离出的,还是合成来的,统称为有机物。

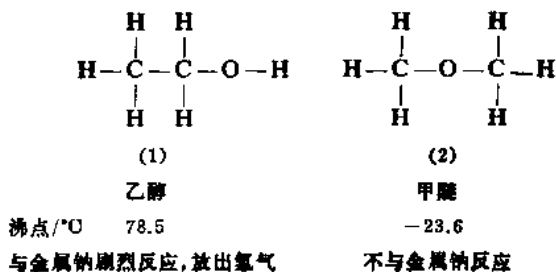
自从拉瓦锡(Lavoisier, A. L., 1743~1794)和李比希(Von Liebig, J. F., 1803~1873)创立和发展了有机化合物的元素分析方法之后,发现了有机化合物都含有碳元素,绝大多数的还含有氢元素,许多尚含有氧、氮元素等。于是,葛美林(Gmelin, L., 1788~1853)和凯库勒(Kekulé, A., 1829~1896)等都认为碳是有机化合物的基本元素,把碳化合物称为有机化合物,把有机化学定义为碳化合物的化学。后来,肖莱马(Schorlemmer, C., 1834~1892)在化学结构学说的基础上提出:有机化合物可以看作是碳氢化合物以及从碳氢化合物衍生而得的化合物。因此,有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。

二、有机化合物的特点

为什么要把有机化学作为独立的一门学科来研究呢?其主要原因是由于有机化合物的结构和性质特点而决定的。与典型无机化合物相比,有机化合物具有如下特点。

1. 分子组成复杂 有机化合物虽然由为数不多的元素组成,但数目庞大,结构复杂而且精巧,象维生素 B₁₂ 的组成是 C₆₃H₉₀N₁₄PCo, 结构就相当复杂,现在已知的有机化合物有七百万种以上,而且还在不断增加。

在有机化合物中普遍存在着同分异构现象。什么是同分异构现象呢?例如我们熟知的乙醇,其分子式为 C₂H₆O, 同时又是甲醚的分子式。但它们的化学结构不同:



(1) 为乙醇的构造式, (2) 为甲醚的构造式。两者的性质截然不同, 属于两类化合物。

两种或多种具有相同的分子式但其结构不同的化合物称为同分异构体, 这种现象称为同分异构现象。同分异构现象是有机化学中极为普遍而且很重要的现象。而在无机化学中较为罕见, 故在有机化学中不能只用分子式来表示某一有机化合物, 必须使用构造式或结构式。

2. 容易燃烧 大多数有机化合物容易燃烧, 燃烧后生成二氧化碳和水, 同时放出大量热。多数无机化合物如酸、碱、盐和氧化物等则不能燃烧。因此我们可以用燃烧试验初步区分有机物和无机物。

3. 熔点、沸点低 许多有机物在室温时呈气态或液态, 常温下呈固态的有机物其熔点一般也很低。例如, 尿素的熔点为 132.7°C , 葡萄糖的熔点为 146°C 。一般有机物的熔点不超过 400°C , 而无机物的熔点和沸点较高。例如, 氯化钠的熔点为 801°C , 沸点为 1413°C 。

4. 难溶于水 很多有机物难溶于水而易溶于有机溶剂, 常见的有机溶剂有乙醇、乙醚、氯仿、丙酮和苯等。不少无机物易溶于水。

5. 反应速率比较慢 无机物离子之间的反应进行得很迅速, 瞬间可以完成, 而许多有机反应速率较慢, 经常需要几小时、几天以至几年才能完成, 为了加速反应, 往往需要加热、光照或使用催化剂等。随着新的合成方法的出现, 改善反应条件, 促使有机化合物的反应加快也是很有希望的。

6. 反应复杂、副反应多 有机物的反应比较复杂, 往往同一反应物在同一反应条件(温度、压力、催化剂等)下会得到许多不同的产物。一般把这个化合物主要进行的一个反应叫做主反应, 其他的叫副反应。正因为副反应多, 所以就降低了主要产物的产率。为了提高主要产物的数量, 必须选择最有利的反应条件以尽量减少副反应的发生。

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。一般只写出主要反应及其产物, 有的还需要在箭头上表示反应的必要条件。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物相比较而言的, 不是它的绝对标志。例如四氯化碳不但不易燃烧而且可作灭火剂。随着科学的进步, 有机化合物和无机化合物之间并无截然不同的界线。

三、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。18世纪欧洲工业革命之后, 分离提纯有机物的技术进展很快, 先后分离出酒石酸(1769)、乳酸(1780)、奎宁(1820)等等。随着有机物纯品的增加, 分析技术的发展, 测定了不少有机化合物的组成, 这对于人类认识有机化合物无疑是一个重要阶段。但至19世纪初期, 发展变得缓慢了, 因为受到“生命力”论的影响。“生命力”论者认为有机物是由有机体内的生命力制造出来的, 生命力非人类所能掌握的, 在实验室里不可能用人工方法制造出有机物。然而, 历史总是前进的, 德国化学家维勒(Wöhler, F., 1800~1882)于1828年蒸发氰酸铵水溶液得到了尿素。氰酸铵是一种无机化合物, 尿素是一种有机化合物, 氰酸铵可由氯化铵和氰酸银反应制得。

尿素的人工合成,提供了一个从无机物人工制成有机物的一个例证,动摇了“生命力”论的基础。以后又陆续合成了不少有机物,如1845年柯尔伯(Kolbe, A. W. H., 1818~1884)合成了醋酸,1854年贝特洛(Berthelot, P. E. M., 1827~1907)合成了属于油脂的物质,等等。从此人们确信人工合成有机物是完全可能的。

从19世纪初期至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,在人们对有机物的组成和性质有了一定的认识的基础上,凯库勒和库帕(Couper, A. S., 1831~1892)于1857年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。接着1861年布特列洛夫(Бутлеров, A. M., 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)分别提出碳四面体构型学说,建立了分子的立体概念,说明了旋光异构现象。1885年拜尔(Von Baeyer, A., 1835~1917)提出张力学说。至此,经典的有机结构理论基本上建立起来了。

到了本世纪初,在物理学一系列新发现的推动下,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。自60年代起,由于现代物理方法应用到测定分子结构上,使有机化学面貌一新,60年代合成维生素B₁₂过程中发现分子轨道守恒原理,使人们对有机化学过程有了比较深入的认识。

本世纪初费歇尔(Fischer, E.)确定了许多糖的结构,从蛋白质水解产物分离出氨基酸,开创了研究生命物质的新时代。从此,很多类型的复杂分子的结构一一被阐明,如胆甾醇、血红素、叶绿素等,其中有很多具有强烈的生理作用,为其他学科提出了大量研究课题。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,有机化学界正积极利用电子计算机进行有机合成的设计工作。

我国是最早的文明古国之一。古代对天然有机物的利用如植物染料、酿酒、制醋、中草药等方面都有卓越的成就,为人类作出了贡献。但在解放前由于受封建主义的统治,使我国现代科学包括有机化学都很落后。

解放后,在中国共产党的领导下,我国科学事业得到迅速的发展。就有机化学来说,1965年我国成功地用化学方法实现了具有生物活性的蛋白质——牛胰岛素的全合成,为人工合成蛋白质迈出了可喜的一步。最近又完成了酵母t-RNA的全合成工作。目前我国有机化学研究工作从复杂的天然产物的全合成、抗癌药物、物理有机化学到金属有机化学等领域正在展开,并取得了一定的进展。同时建立了有机合成工业。

四、有机化学的重要性

有机化学与人民生活、国民经济和国防建设等方面都有密切的关系。这些部门的发展都离

不开有机化学的成就。有机化学是有机化学工业的理论基础。有机化学和有机化学工业愈发展,对人类文明的贡献也就愈大。人们除了研究天然有机化合物之外,19世纪后期至20世纪初期的有机化学工业是以煤为基础的,应用炼焦副产品煤焦油中的芳烃来发展染料、合成药物和香料等,应用焦炭做成电石,生产乙炔,从而合成了许多有机化合物。第二次世界大战之后,石油不仅是一种优质动力燃料,还是有机化工原料的新来源,目前已占了很大的比重。当今许多有机化学家进行复杂分子的合成,其目的就是寻找新的合成方法,提高合成的技巧,获得新的分子。在合成过程中往往还能发现重要的规律,为我们的生活领域开辟了合成新物质的途径。与此同时,又产生了环境的污染问题。

有机化学对其他学科的发展也是有影响的,尤其是对生物学和医学。例如,生物化学就是有机化学与生物学相结合的一门学科,它已从分子水平上来研究许多生物问题,进一步探索生命的奥秘等等,都需要有坚实的有机化学知识。

我国正在积极进行四个现代化建设,同时也正在准备迎接世界范围的新技术革命浪潮。展望未来,我们觉得一定要进一步综合开发各种资源,设法研制各种新材料,向海洋,向空间进军,这些无疑也都需要有机化学深入的发展。既然有机化学是一门基础学科,我们殷切地期望读者一定要努力学好有机化学,完成历史赋予我们的光荣使命!

第二节 共价键的一些基本概念

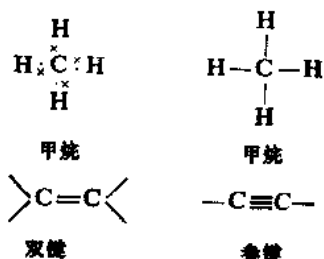
有机化合物中的原子都是用共价键结合起来的。

一、共价键理论

对共价键本质的解释,其中最常用的是价键理论和分子轨道理论。

1. 价键理论 价键理论的主要内容如下:

(1) 价键的形成可看作是原子轨道的重叠或电子配对的结果。成键的电子只处于以此化学键相连的原子的区域内。两个原子如果都有未成键的电子,并且自旋相反,就能配对,也就是原子轨道可重叠形成共价键。重叠的部分越大,所形成的共价键越牢固。由一对电子形成的共价键叫做单键,用一条短直线表示。如果两个原子各有二个或三个未成键的电子,构成的共价键则为双键或叁键。例如:



(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,生成的分子的能量得到最大程度的降低,才能形成稳定的分子。现以 H 和 Cl 形成共价键为例,如图 1-1 所示,(1)H 沿 x 轴向 Cl 接近,重叠最大,结合稳定;(2)H 沿另一方向接近 Cl,重叠较少,结合就不稳定;(3)H 沿 y 轴向 Cl 接近,不能结合。

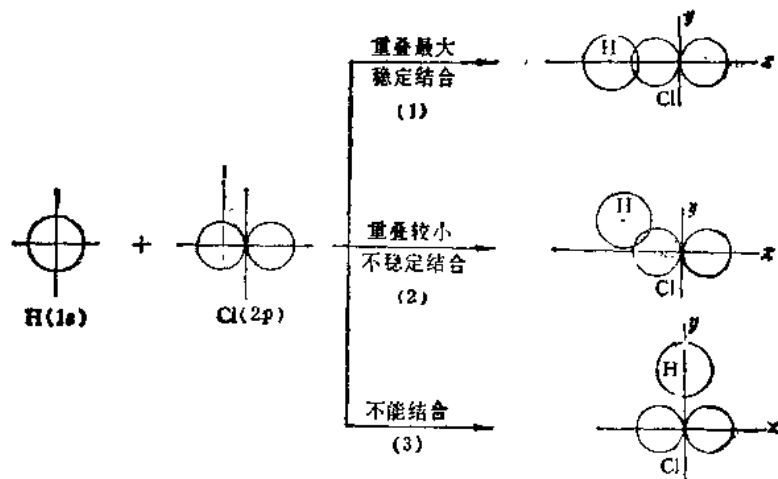


图 1-1 s 和 p 电子原子轨道的三种重叠情况

现代价键理论包含原子轨道重叠、轨道杂化以及电负性等概念。

用价键理论来说明有机化合物的结构与性质的关系,简明易懂。但对共轭分子难以表达。

2. 分子轨道理论 分子轨道理论是在 1932 年提出来的,它是从分子的整体出发去研究分子中每一个电子的运动状态,认为形成化学键的电子是在整个分子中运动的。通过薛定谔方程的解,可以求出描述分子中的电子运动状态的波函数 ψ 。 ψ 称为分子轨道。每一个分子轨道 ψ 有一个相应的能量 E , E 近似地表示在这个轨道上的电子的电离能。各分子轨道都有对应的能量,通常称为分子轨道的能级,分子的总能量为各电子占据着的分子轨道能量的总和。

求解分子轨道 ψ 很困难,一般采用近似解法,其中最常用的方法是把分子轨道看成是所属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法,用英文的缩写字母 LCAO 表示 (Linear Combination of Atomic Orbitals), 简称为 LCAO 法。波函数的近似解需要复杂的数学运算,将在《结构化学》课程中介绍,这里只介绍求解结果所得的直观图形,以期达到了解共价键形成的过程。

分子轨道理论认为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。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,另一个叫反键轨道,比原来的原子轨道的能量高。

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有 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, 这两个波互相作用的结果, 使两个原子核之间有相当高的电子几率, 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, 电子几率为零, 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)。

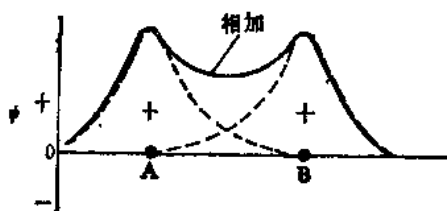


图 1-2 位相相同的波函数互相作用结果的示意图

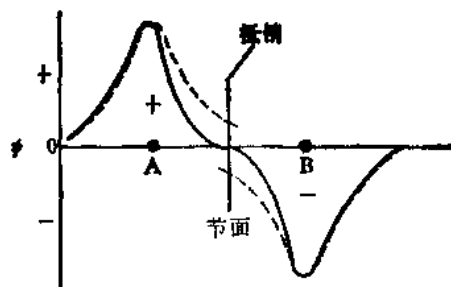


图 1-3 位相不同的波函数互相作用结果的示意图

从图 1-4 中可见, 两个电子从 $1s$ 轨道转入氢分子的分子轨道 ψ_1 时, 体系的能量大大降低,

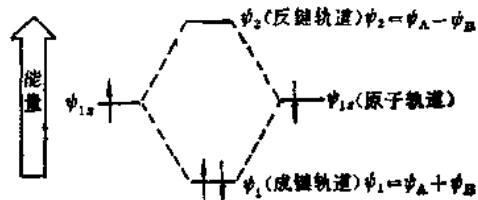


图 1-4 氢分子轨道能级图

这样, 成键轨道 ψ_1 的能量低于氢原子的 $1s$ 态电子的能量。相反, 反键轨道 ψ_2 的能量则高于氢原子的 $1s$ 态电子的能量。所以, 氢原子形成氢分子时, 一对自旋相反的电子进入能量低的成键轨道中, 电子云主要集中于两个原子之间从而使氢分子处于稳定的状态。反键轨道恰好相反, 电子云主要分布于两个原子核的外侧, 有利于核的分离而不利原子的结合。所以, 当电子进入反键轨道时, 反键轨道的能量高于原子轨道, 则体系不稳定, 氢分子自动离解为两个氢原子。

每一个分子轨道最多只能容纳两个自旋方向相反的电子, 从最低能级的分子轨道开始, 逐个地填充电子。

综上所述, 由原子轨道组成分子轨道时, 必须符合三个条件:

(1) 对称匹配 从上面的讨论中我们已经清楚地认识到组成分子轨道的原子轨道的符号