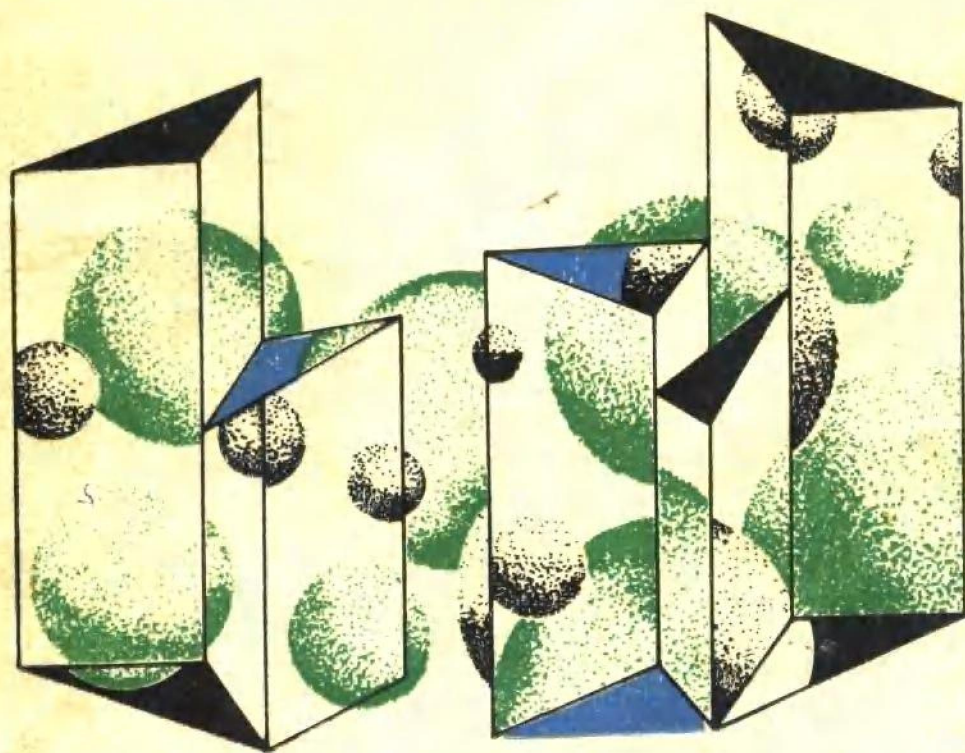


师范专科学校试用教材

有机化学

焦明杰 / 主编 焦明杰 石翠珍 李宝震 李永绪 / 编



师范大学出版社

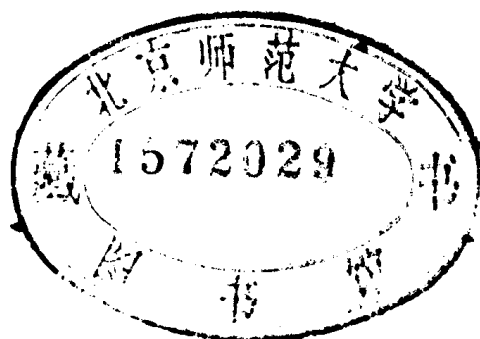
JY1 1156 / 21

师范专科学校试用教材

有机化学

焦明杰 主编

焦明杰 石翠珍 编
李宝震 李永绪



北京师范大学出版社

说 明

本教材是按国家教委1988年修订的二年制师专《有机化学教学大纲》编写的，整体结构采用了脂肪族和芳香族混合体系，官能团和反应机理相融合的编排形式，全书共分十九章。为了加强“双基”、突出重点、使主次分明，甾体化合物、含硫含磷化合物不再单独设章，而是将其内容分散到有关章节中，为使教材具有一定的弹性，除有关章节体现外，还增加了《周环反应》一章。

师范专科学校试用教材

有机化学

焦明杰 主编

*

北京师范大学出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

北京通县燕山印刷厂印刷

开本：787×1092 1/16 印张：27.25 字数：674 千

1990年4月第1版 1990年4月第1次印刷

印数：1—3 600

ISBN7-303-00862-4/O·124

定价：4.90 元

前 言

按国家教委安排意见,由《华北地区师专教材协调组》负责组织部分学科师专教材的编写,我们受聘根据修订的全国二年制师专《有机化学教学大纲》编写本教材。

全书在内容和分量上力求少而精,体现师范性,特别是二年制师专这个层次的特点,在保证教材的科学性和系统性的同时,着重介绍基础知识、基础理论和基本反应,适当介绍一些新成就。密切联系中学化学实际,在适当地方插入一些有趣的化学史料,每章最后还有此类化合物的鉴定。

本书除供高等师范专科学校二年制化学专业用作教材之外,也可作为教育学院、教师进修学院、大专函授、电大、业大、职大的教材,还可作为中学化学教师的参考书。

根据国家教委“师专教材主要由师专教师自己编写”的指示精神,本书编者均是长期从事师专有机化学教学人员。

参加本书编写工作的有邯郸师专李宝震(四、八、九、十五章)、忻州师专李永绪(三、十一、十二、十三、十七章)、张家口师专石翠珍(二、五、十、十六、十九章)、廊坊师专焦明杰(一、六、七、十四、十八章)。主编焦明杰。

本书承蒙陈韶先生审阅并提出许多宝贵意见。廊坊师专杨国旗同志担负了整理和部分抄写、绘图等工作在此一并表示感谢!

由于我们水平所限和完稿时间仓促,难免有错误和不当之处,敬请读者批评指正。

编者

1988年8月

目 录

第一章 绪论

第一节 有机化合物和有机化学	(1)
一、有机化学的研究对象	(1)
二、有机化学的发展史	(1)
三、有机化合物的特点	(4)
第二节 共价键	(4)
一、共价键理论的基本要点	(5)
二、共价键的基本属性	(5)
第三节 有机化学反应的基本类型	(9)
第四节 研究有机化合物的一般步骤	(10)
第五节 有机化合物的分类	(11)
习题	(14)

第二章 烷烃

第一节 烷烃的同系列和同分异构现象	(16)
第二节 烷烃的命名	(18)
第三节 烷烃的分子结构	(22)
第四节 烷烃的性质	(26)
一、烷烃的物理性质	(26)
二、烷烃的化学性质	(28)
第五节 烷烃的来源和制备	(33)
一、卤代烃还原	(33)
二、武兹反应	(34)
三、羧酸盐热解	(34)
四、柯尔贝电解	(34)
五、通过烯烃还原制备	(34)
第六节 烷烃的代表物——甲烷	(34)
烷烃的鉴定	(36)
习题	(36)

第三章 烯烃

第一节 烯烃的结构	(39)
一、碳碳双键的形成及其特点	(39)

二、烯烃的同分异构	(40)
第二节 烯烃的命名	(41)
一、系统命名法	(41)
二、顺反异构体的命名	(42)
第三节 烯烃的性质	(43)
一、物理性质	(43)
二、化学性质	(44)
第四节 烯烃的来源及制备	(52)
一、石油裂解	(52)
二、醇脱水	(53)
三、卤代烷脱卤化氢	(53)
四、邻二卤代烷脱卤素	(53)
第五节 重要的烯烃	(54)
烯烃的鉴定	(55)
习题	(55)

第四章 炔烃和二烯烃

第一节 炔烃的结构和命名	(58)
一、炔烃的结构	(58)
二、炔烃的异构现象和命名	(59)
第二节 炔烃的性质	(60)
一、炔烃的物理性质	(60)
二、炔烃的化学性质	(60)
第三节 乙炔	(65)
第四节 二烯烃	(66)
一、二烯烃的分类和命名	(66)
二、共轭二烯烃的分子结构	(67)
三、共轭二烯烃的化学性质	(68)
四、共轭效应和超共轭效应	(71)
五、共振论简介	(73)
六、重要的二烯烃	(75)
炔烃和二烯烃的鉴定	(77)
习题	(78)

第五章 脂环烃

第一节 脂环烃的存在和制备	(80)
第二节 脂环烃的分类及命名	(81)
第三节 环烷烃的性质	(83)
一、环烷烃的物理性质	(83)
二、环烷烃的化学性质	(83)

第四节 环烷烃的结构和稳定性	(86)
第五节 环烷烃的立体异构	(88)
第六节 重要的脂环烃	(91)
环烷烃的鉴别	(93)
习题	(93)

第六章 芳烃

第一节 苯分子的结构	(96)
第二节 单环芳烃的异构现象和命名	(99)
第三节 单环芳烃的性质	(102)
一、物理性质	(102)
二、化学性质	(102)
第四节 苯环上取代反应的定位效应	(110)
一、两类定位基和定位规律	(111)
二、定位规律的解释	(111)
三、定位规律的应用	(116)
第五节 几种重要的单环芳烃	(117)
第六节 多环芳烃	(118)
一、联苯	(118)
二、稠环芳烃	(119)
第七节 芳烃的来源及制备	(123)
一、煤的干馏	(123)
二、石油的芳构化	(124)
第八节 非苯芳烃	(125)
一、休克尔规则	(125)
二、非苯芳烃	(126)
芳烃的鉴定	(127)
习题	(127)

第七章 对映异构

第一节 物质的旋光性	(131)
第二节 对映异构体和分子结构的关系	(133)
一、对映异构现象的发现	(133)
二、手性与对称因素	(134)
第三节 含手性碳原子化合物的对映异构	(136)
一、含有一个手性碳原子化合物的对映异构	(136)
二、对映异构体的构型	(139)
三、含有两个手性碳原子化合物的对映异构	(142)
第四节 环状化合物的对映异构	(144)
一、环丙烷衍生物	(145)

二、二元取代环己烷的对映异构·····	(145)
第五节 不含手性碳原子化合物的对映异构·····	(146)
一、丙二烯型化合物·····	(146)
二、单键旋转受阻的联苯型化合物·····	(146)
第六节 外消旋体的拆分·····	(147)
第七节 立体化学在研究反应历程中的应用·····	(148)
习题·····	(150)

第八章 卤代烃

第一节 卤代烃的分类、异构和命名·····	(153)
第二节 卤代烃的性质·····	(155)
一、物理性质·····	(155)
二、化学性质·····	(156)
第三节 饱和碳原子上的亲核取代反应·····	(160)
一、反应历程·····	(160)
二、亲核取代反应的立体化学·····	(162)
三、影响亲核取代反应速度的因素·····	(164)
第四节 卤代烃的制法·····	(166)
一、由烃制备·····	(166)
二、由醇制备·····	(167)
三、卤代物的互换·····	(167)
第五节 重要的卤代烃·····	(167)
卤代烃的鉴定·····	(171)
习题·····	(171)

第九章 醇、酚、醚

第一节 醇·····	(174)
一、醇的结构、分类和命名·····	(174)
二、醇的性质·····	(175)
三、消除反应的历程·····	(181)
四、醇的制法·····	(185)
五、重要的醇·····	(187)
第二节 酚·····	(190)
一、酚的结构和命名·····	(190)
二、酚的性质·····	(191)
三、重要的酚·····	(195)
第三节 醚·····	(198)
一、醚的分类和命名·····	(198)
二、醚的性质·····	(198)
三、醚的制法·····	(200)

四、重要的醚·····	(201)
第四节 硫醇、硫酚和硫醚·····	(203)
一、硫醇和硫酚·····	(203)
二、硫醚·····	(204)
醇、酚、醚的鉴定·····	(205)
习题·····	(206)

第十章 醛、酮

第一节 醛、酮的分类、异构现象和命名·····	(208)
第二节 醛、酮的性质·····	(210)
一、醛酮的物理性质·····	(210)
二、醛酮的化学性质·····	(211)
第三节 醛、酮的制备·····	(227)
一、由醇制备·····	(227)
二、由烃制备·····	(228)
第四节 重要的醛、酮及其用途·····	(229)
第五节 不饱和醛、酮·····	(231)
一、 α 、 β 不饱和醛、酮·····	(232)
二、乙烯酮·····	(234)
醛、酮的鉴定·····	(235)
习题·····	(235)

第十一章 羧酸

第一节 羧酸的结构、分类和命名·····	(239)
第二节 羧酸的性质·····	(241)
一、物理性质·····	(241)
二、化学性质·····	(241)
第三节 一元羧酸的制备·····	(246)
一、氧化法·····	(246)
二、水解法·····	(247)
三、由格氏试剂制备·····	(247)
四、烯炔羰基化·····	(248)
第四节 二元羧酸·····	(248)
一、物理性质·····	(248)
二、化学性质·····	(249)
第五节 重要的羧酸·····	(250)
第六节 羟基酸和羧基酸·····	(254)
羧酸的鉴定·····	(259)
习题·····	(259)

第十二章 羧酸衍生物

第一节 羧酸衍生物的分类和命名	(262)
第二节 羧酸衍生物的性质	(264)
一、物理性质	(264)
二、化学性质	(264)
第三节 重要的羧酸衍生物	(269)
一、乙酰氯	(269)
二、苯甲酰氯	(269)
三、 α -甲基丙烯酸甲酯	(269)
四、乙酰乙酸乙酯	(270)
五、丙二酸二乙酯及其在合成上的应用	(273)
六、乙酐	(274)
七、顺丁烯二酸酐	(274)
八、邻苯二甲酸酐	(275)
九、尿素	(275)
十、磷酸酯及有机磷农药	(276)
第四节 油脂和蜡	(277)
一、油脂	(277)
二、蜡	(280)
三、肥皂和合成洗涤剂	(280)
羧酸衍生物的鉴定	(282)
习题	(282)

第十三章 胺及其衍生物

第一节 胺的分类 命名和结构	(285)
第二节 胺的性质	(287)
一、物理性质	(287)
二、化学性质	(287)
第三节 胺的制备	(293)
一、氨与胺的烃基化	(293)
二、盖布瑞尔 (S. Gabriel) 合成法	(293)
三、含氮化合物的还原	(293)
四、霍夫曼 (A. W. Hofmann) 降级反应	(295)
第四节 季铵盐、季铵碱的性质和用途	(295)
第五节 重要的胺	(297)
第六节 重氮和偶氮化合物	(297)
一、芳香族重氮盐的制备	(297)
二、芳香族重氮盐的性质	(298)
三、重要化合物	(301)

第七节 染料简介.....	(302)
一、化合物的颜色与结构的关系.....	(303)
二、偶氮染料和指示剂.....	(304)
胺类的鉴定.....	(306)
习题.....	(306)

第十四章 杂环化合物

第一节 杂环化合物的分类和命名.....	(308)
第二节 五员杂环化合物.....	(310)
一、呋喃、噻吩、吡咯的结构和性质.....	(310)
二、呋喃、吡咯的衍生物.....	(313)
第三节 六员杂环化合物.....	(316)
一、吡啶.....	(316)
二、嘧啶及其衍生物.....	(318)
第四节 稠杂环化合物.....	(319)
一、吲哚及其衍生物.....	(319)
二、喹啉及其衍生物.....	(320)
三、嘌呤及其衍生物.....	(322)
第五节 生物碱.....	(323)
一、生物碱的一般性质.....	(323)
二、生物碱的提取方法.....	(324)
三、几种重要的生物碱.....	(324)
杂环化合物的鉴定.....	(326)
习题.....	(327)

第十五章 糖类化合物

第一节 糖类化合物的定义和分类.....	(329)
第二节 单糖.....	(329)
一、单糖的结构.....	(329)
二、单糖的性质.....	(334)
三、重要的单糖.....	(339)
第三节 二糖.....	(340)
一、二糖的结构和性质.....	(340)
二、重要的二糖.....	(340)
第四节 多糖.....	(341)
糖类的鉴定.....	(345)
习题.....	(346)

第十六章 蛋白质和核酸

第一节 氨基酸.....	(348)
--------------	-------

一、氨基酸是组成蛋白质的基本单位	(348)
二、氨基酸的分类和命名	(349)
三、氨基酸的结构和构型	(350)
四、 α -氨基酸的性质	(350)
五、氨基酸的制备方法	(352)
第二节 多肽和蛋白质	(354)
一、多肽	(354)
二、蛋白质	(356)
第三节 核酸简介	(362)
氨基酸和蛋白质的鉴定	(366)
习题	(367)

第十七章 合成高分子化合物

第一节 高分子化合物及其特点	(369)
一、高分子的涵义	(369)
二、高分子化合物的特点	(369)
三、高分子化合物的分类和命名	(370)
第二节 高分子化合物的结构和性能的关系	(370)
一、高分子化合物化学结构对性能的影响	(371)
二、高分子化合物的组成和构型对性能的影响	(371)
三、高分子化合物的聚集状态对性能的影响	(371)
第三节 高分子化合物的合成	(373)
一、加聚反应	(373)
二、缩聚反应	(376)
第四节 塑料	(378)
一、定义、分类和组成	(378)
二、几种常见的塑料	(379)
第五节 合成纤维	(381)
一、定义和分类	(381)
二、几种重要的合成纤维	(382)
第六节 橡胶	(384)
一、天然橡胶	(384)
二、合成橡胶	(385)
第七节 离子交换树脂	(387)
塑料和化学纤维的鉴别	(388)
习题	(390)

第十八章 周环反应

第一节 周环反应的原理	(392)
一、分子轨道对称守恒原理	(392)

二、前线轨道理论.....	(392)
第二节 电环化反应.....	(394)
第三节 环加成反应.....	(396)
第四节 σ -迁移反应	(399)
习题.....	(402)
 第十九章 波谱知识在有机化学中的应用	
第一节 电磁波的一般知识.....	(404)
第二节 红外光谱 (IR)	(405)
一、基本原理.....	(405)
二、红外光谱与有机物分子结构的关系.....	(407)
三、红外光谱的应用.....	(409)
第三节 核磁共振谱 (NMR)	(410)
一、基本原理.....	(410)
二、屏蔽效应和化学位移.....	(411)
三、吸收峰强度.....	(412)
四、自旋偶合与吸收峰的裂分.....	(413)
五、应用举例.....	(414)
第四节 紫外光谱和质谱简介.....	(415)
习题.....	(417)
附录.....	(421)

第一章 绪论

第一节 有机化合物和有机化学

一、有机化学的研究对象

有机化学是化学的一个分支，它是研究有机物质及其变化规律的一门科学。糖、酒精、塑料、动植物和人体本身都是有机物质，这些物质的一个共同点就是都含有碳元素，于是，1848年德国化学家葛美林(L·Gmelin)把有机化合物定义为含碳的化合物，有机化学即是研究含碳化合物的化学。但是，简单的含碳化合物，如 CO 、 CO_2 、 CS_2 、 H_2CO_3 及其盐和 HCN 等，因性质和典型的无机物非常相近，所以一般仍放在无机化学中。

后来又经过分析知道，所有的有机物都含有碳元素，而且几乎也都含有氢元素，很多有机物中还含有氧、卤素、氮、硫、砷、磷和金属等元素，所以1874年德国化学家肖莱马(C·Schorlemmer)又给有机物下了一更确切的定义，即有机化合物是碳氢化合物及其衍生物，有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。

葛美林(L·Gmelin, 1783—1853)，德国化学家，他是海德堡地方的大学教授，1822年发现铁氰化钾，1824年发现牛磺酸，1825年发现克酮和玫棕酸，1826年发现正铁血红素和胰酶，1848年引入酯和酮之名称，他以编著《无机化学大全》而著名于世。

肖莱马(C·Schor Lemmer, 1834—1892)，德国有机化学家，出身于手工业工人家庭，青年时代在一家药店里当过学徒和配药助手，后来在大学化学系只学了半年，1859年秋到英国从事化学教学和科研工作，1874年成为英国第一个有机化学教授，是马克思和恩格斯的亲密朋友。

历史上，“有机物”的原始含义是“有生机之物”，所以有机物和有机化学这两个名称，正象“原子”和“基本粒子”等概念一样，一开始就带有了唯心主义色彩，为什么这样说，这要从有机化学的发展史来认识。

二、有机化学的发展简史

虽然从十九世纪初至五十年代有机化学才成为一门科学，至今只有一百多年的历史，但古代人却早已认识到许多有机物的应用和演变。例如，我国汉朝时代发明了造纸，唐代才通过阿拉伯传入了欧洲，这是对人类文明的一大贡献，神农本草经至迟也是汉末时代的书籍，是世界上最早的一部药典，其它如酿酒、植物染料、制醋、制糖方面都有卓越的成就。其它国家的民族，如古代印度、巴比伦、埃及、希腊和罗马也都在染色、酿造和有机制剂等方面作出了自己的贡献，例如，埃及人用靛蓝和茜素作木乃伊裹布的染料，古犹太人祈祷者披巾上的蓝色是从一种地中海鱼中提取出来的。

随着从自然中所取得物质的日益增多和对其认识的逐步深入，很自然地就产生了对物质进行分类的要求，于是1675年法国化学家勒梅里(N·Lemery)将所有物质按其来源分为植物物质、动物物质和矿物物质三类，由于有些物质在植物和动物体中都存在，所以把从生物(植物和动物)体中获得的物质定义为有机物，即这些物质只能存在于有生命的机体中，而从无生命体或矿物中得到的物质称为无机物。1806年享有盛名的瑞典化学家贝齐里乌斯(J·

J. Berzelius) 首先引用了有机化学这个名字,以区别于其它矿物物质的化学即无机化学,他认为有机物质只能在生物体中生命力的影响下才能生成,不能用人工的方法从无机物合成,他给有机化学的定义是:“植物物质及动物物质的化学或在生命力影响下所制成的物质的化学。”他认为生命力是复杂神离不可思议的东西,这与当时生物界所流行的“生命力学说”是一致的,这就在一定时期阻碍了人工合成有机物的发展。但是,新的实验材料证明,生命力学说是错误的,1828年德国的化学家武勒(F. Wohler, 当时28岁)加热已知的无机物氰酸铵而得到了尿素,给了生命力学说一个有力的冲击。他在给他的老师生命力学说的代表者贝齐里乌斯的信中说:“我应当告诉您,我能够制造出尿素,既不需要肾脏也不需要动物的机体,不论是人的还是狗的。”由于尿素是动物的排泄物又加之合成氰酸铵的原料氨气和氰酸当时还只能从动物体取得,所以生命力论者仍坚持认为真正的有机物原则上是不可能用人工合成的。

1845年德国化学家柯尔伯(Kolbe)用公认的简单无机物木炭、硫磺、氯和水作原料合成了典型的有机物——醋酸。1854年法国化学家柏赛罗(Berthelot)合成了油酯,1861年俄国化学家布特列洛夫(Бутлеров)合成了糖类物质,在这一时期内,化学家们合成了许多有机物,从而确信有机物可以从无机物合成,生命力学说才宣告全面崩溃。“有机化合物”和“无机化合物”已失去了它们原来的含义,但由于历史和习惯的关系,仍沿用有机这个词。

勒梅里(N. Lemery, 1645—1715),法国化学家,曾任医生兼药剂师,因宗教迫害1881年逃往英国,三年后返法,1699年当选为巴黎科学院院士,他不接受燃素学说,1675年出版“化学教程”教科书,把物质分成矿物、植物和动物物质,此书后来多次再版并译成多种文字。

贝齐里乌斯(J. J. Berzelius, 1779—1848),世界著名的瑞典化学家,1779年8月生于瑞典,家境贫穷,幼时开始学习化学,1796年进乌普萨拉大学医学系学习,并在阿伦尼乌斯的化学实验室工作,1802年获医学博士成为斯德哥尔摩大学医学、药学和植物学副教授,1807年成为教授并继续从事化学研究工作,1815年任斯德哥尔摩外科医学院的化学教授,1818年成为斯德哥尔摩科学院终身秘书,1832年后主要从事著书工作,他对化学的突出贡献主要在以下两个方面:(1)测定原子量和制定元素符号;(2)提出电化二元论。此外于1803年发现铈土,1817年发现硒,1828年发现钍并于1806年开始用“有机化学”这个名称,1827年指出“同分异构”现象的存在,1835年提出“催化”这一名词。

贝齐里乌斯同时也是一位精巧的实验化学家,他的主要特点是严密性和坚持性、观察精确、描述清晰、系统化能力强、对化学的所有分支都有渊深的知识,因此他的实验工作横跨许多领域,所以当时一直是这门科学的最高权威。于1848年8月在斯德哥尔摩逝世。

武勒(F. Wohler, 1800—1882年),德国化学家,1800年7月出生在法兰克福附近的一个村镇,自幼喜欢化学,1820年进马尔堡大学学医,但仍爱好化学,1822年到海德堡在德国化学家葛美林(Gmelin)指导下学习,从此奠定了他的终身事业,1823年取得外科医学博士后被瑞典的贝齐里乌斯实验室接受为学生,1824年回德国后在柏林工艺学校任教,1831年在李比希的帮助下调卡塞尔工学院当教授,并出版了他的“无机化学原理”,1836年成为葛廷根大学教授,1854年成为英国皇家学会会员,1882年逝世于葛廷根。

武勒在化学研究上的成就是1824年合成出草酸,1827年分离出纯铝,1828年合成尿素,并动摇了“生命力”论的基础,他还发展了硅烷、硅氢仿、分析大量的矿石,制备了多种稀有金属化合物,研究醌、氢醌、醌氢醌等,他完成的实验研究工作数量多的惊人。

在合成有机物大大发展的同时,有机物的分析也取得了发展,1781年法国化学家拉瓦锡(A. L. Lavoisier)把他的燃烧理论应用在有机化合物的分析上,发现有机物都含有碳和氢,还有少量其它元素。1830年德国化学家李比希(Liebig)将碳氢的分析发展为精确的定量分析技术,在此基础上,产生了1848年葛美林和1874年肖莱马分别提出的有机化学定义(见前面)。

拉瓦锡(A. L. Lavoisier, 1743—1794),法国化学家,1743年8月生于巴黎,自幼对化学感兴趣,1763年毕业于巴黎马萨林学院法律系,他放弃了律师职业集中精力搞地质学和化学,1764年获巴黎科学院城市灯光改良金质奖章,1765年2月,写出了关于石膏的第一篇化学论文,1768年被选为法国科学院院士,同时当上了收税官,1793年11月法国逮捕所

有征税官(28名其中包括拉瓦锡),1794年5月全部处死。当时人们很惋惜,著名数学家拉格朗日说:“他们可以一瞬间把他的头割下,而他那样的头,百年也许长不出一个来”。拉瓦锡对化学的贡献主要有:(1)用燃烧的氧化理论代替燃素学说。这是一场真正的化学革命。(2)使化学具有空前的条理性。他的“化学命名法”和“化学纲要”两书的基本内容沿用至今。(3)全面阐述了质量守恒定律。(4)把燃烧理论用于有机分析。拉瓦锡化学知识广博,是一位伟大的化学家,近代化学的奠基人。

随着对有机化合物研究的不断深入,有机物分子结构的研究也开始发展并深化,1858年德国有机化学家凯库勒(Kekulé)和英国有机化学家库帕(A·Couper)各自独立地提出了有机化合物分子中碳原子四价理论,同时凯库勒还指出碳原子可以互相成链(据他自己说是在伦敦乘坐公共马车时想出的),这些就构成了有机化学结构理论的基础。

一个晴朗的夏夜,我正乘坐末班公共马车回去,和往常一样,我坐在外坐,车子经过伦敦寂静的街道……,我沉浸在梦幻之中,看!原子在我眼前跳跃……。我不断地看到两个较小的原子如何联结起来成为一对,一个较大的如何拥抱着两个较小的,另一些较大的紧拉着三个或四个较小的,……我看到这些大原子如何形成一条链……。我当晚就花了一些时间记下了至少是这些梦景的梗概。

1861年俄国化学家布特列洛夫(Бутлеров)在此基础上提出了比较完整的化学结构理论,认为分子中的原子是按一定的次序用化学力互相接合起来的固定体系(即化学结构的概念),原子间互相影响制约着,化合物的结构决定性质。这就使数目庞大的有机物被纳入了严整的分类系统并从理论上指导了有机合成。1865年凯库勒进一步提出碳原子可互相成环,并提出苯的结构式,1874年荷兰化学家范特霍夫(Van't Hoff)和法国化学家勒贝尔(Le Bel)分别独立地提出了碳原子正四面体构型学说,指出碳的四个价键指向以碳原子为中心的正四面体的四个顶点,从而建立了分子结构的立体概念,说明了旋光异构现象,1885年德国化学家拜耳(Baeyer)提出张力学说,至此,经典的有机结构理论基本上建立起来。

到了本世纪初(二十世纪),在物理学一系列发现的推动下,建立了价键理论。三十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,使化学键的微观本质得到阐明,从而出现了诱导效应、共轭效应的理论及共振论。自六十年代起,由于现代物理方法如紫外光谱、红外光谱、核磁共振、质谱、X—射线衍射及色谱等应用到测定分子结构上,使有机化学面貌一新,1965年应用量子化学与有机合成和反应机理相结合,产生了“分子轨道对称守恒原理”,从而把有机反应机理的研究由宏观深入到微观,由定性提高到定量。本世纪化学家们开创了生命物质的研究,很多类型的复杂分子结构一一被阐明,如胆固醇、血红素、叶绿素、维生素B₁₂等。

结构理论和实验技术的发展,又促进了有机合成,现在不仅能合成很多与天然物完全相同的分子,而且还能合成出某种特性远远超过天然物的分子,并且合成出许多具有强烈生理机能的物质,如1965年我国化学家与生物学家合作在世界上第一次合成了具有生命活性的蛋白质——结晶牛胰岛素,1981年底我国化学家又合成了结构与天然物相同的核糖核酸,在人类认识生命和揭开生命奥秘的伟大历程中迈出了新的一步。1970年美国首先用化学方法合成了有77个核苷酸的脱氧核糖核酸功能基团,这是按照人们的意图控制生物遗传的一个良好的开端。有机化学是阐明生命现象的一个重要部门,有机化学的这些成就标志着它进入了一个新阶段,近年来,有机化学界正积极用电子计算机进行有机合成的设计工作。

回顾有机化学从“有生命”的物质开始,又回到有关生命现象的研究上来是颇有兴味的。

三、有机化合物的特点

有机化合物的数目非常庞大, 据目前统计大约有700万种之多, 而且还在不断增加, 几乎每天都有新的有机化合物被合成或发现, 而无机化合物才仅有五、六万种, 这是将有机化学和无机化学分成两个学科的重要因素之一, 除此之外有机化合物具有与典型的无机化合物不同的特性, 这些特性曾是人们区别有机物和无机物的初步依据, 现将有机化合物共同特点概括如下:

(一) 分子组成复杂 很多有机化合物在组成上与无机化合物相比要复杂的多, 例如维生素 B_{12} 的分子组成是 $C_{63}H_{90}N_{14}O_{14}PCo$, 而无机化合物分子往往只由几个原子组成。

(二) 容易燃烧 绝大多数有机化合物容易燃烧, 只含C、H、(O)元素的有机物, 完全燃烧后不留残余物, 如大家熟知的棉花、糖、油等。而大多数无机化合物不易燃烧, 如食盐、石灰、陶瓷等, 人们常用此性质区别有机物和无机物。

(三) 熔点低 绝大多数有机物熔点低, 一般在 400°C 以下, 如常温下有机物常为气体、液体或低熔点固体, 而无机物一般熔点较高, 例如 NaCl 的熔点为 800°C , 这是因为多数有机物分子之间只存在着较弱的范德华力, 而无机物晶体则是正负离子间的强作用力, 由于有机物熔点低, 便于测定, 所以常利用测熔点鉴别之。

(四) 难溶于水 按“相似相溶”规则, 由于水是极性很强、介电常数很大的液体, 所以它对强极性物质是一个很理想的溶剂, 有机物分子极性较弱或完全没有极性, 所以绝大多数有机物不易溶于水而易溶于极性小、结构相似的有机溶剂苯、乙醚等中。

(五) 反应速度慢 无机物在溶液中的反应一般属于离子反应, 常在瞬间完成, 绝大多数有机物的反应较慢, 往往需要几小时, 有的需要几十小时或几天才能完成, 因为反应是分子间的反应, 需要一定的能量使分子处于活化状态时, 才能使旧键断裂而生成新键, 因此有机反应常采用加热、搅拌或加催化剂等手段, 以供给能量或降低反应的活化能来加速反应。

(六) 副反应较多 由于有机物分子是由较多的原子组成的复杂分子, 所以当它和一个试剂反应时, 分子的各部位均受到影响, 所以反应时不会仅仅限定在分子的某一特定部位上, 因而反应产物往往是复杂的混合物, 致使主反应产物大大降低。为得到所需产物就必须进行一系列的分离和提纯工作, 所以有机反应主产物的收率往往是不高的, 一般能达到理论收率的60~70%就算较满意的了。

以上特点均是比较而言的, 并不是绝对的, 而只是大多数有机物的相对特性, 严格来讲在有机化合物和无机化合物之间并没有截然的界线。

第二节 共价键

通过无机化学“分子结构”一章的学习, 我们已经知道化学键大体上可分为离子键、共价键、配价键和金属键四种类型, 因为有机化合物分子主要是由共价键组成的, 所以本节主要归纳一下共价键的知识。

共价键可分为双原子共价键和多原子共价键, 前者的定义是两个原子共用若干电子而构成的键, 共用电子的数目一般是成对的, 根据共用电子对的数目不同分为单键、双键和三键。但也有共用一个或三个电子的, 分别称为单电子键和三电子键。例如氢分子离子 $(\text{H}\cdot\text{H})^{+}$