

有机化学

上册

西南师大 云南师大 四川师院 重庆师院合编
西南师范大学出版社

JUL 11/56/22

有 机 化 学

西南师大 云南师大 合编
四川师院 重庆师院

西南师范大学出版社

有机化学

西南师大等四所院校合编

西南师范大学出版社出版
(重庆·北碚)

新华书店重庆发行所经销
中国科学技术情报研究所重庆分所印刷厂印刷

※ ※ ※

开本: 787×1092 1/16 印张: 21.5 字数: 537千

1989年11月第1版

1989年11月第1次印刷

印数: 1—3000

※ ※ ※

ISBN 7-5621-0286-4/O·25

定价: 6.20元

目 录

第一章 绪论	(1)
§1.1 有机化合物和有机化学.....	(1)
一* 有机化合物的含义.....	(1)
二* 有机化合物的特点与有机化学.....	(2)
三 有机化学的任务及作用.....	(3)
§1.2 有机化合物的结构理论.....	(4)
一 经典结构理论.....	(4)
二 现代结构理论.....	(4)
§1.3 有机化合物中常见的化学键.....	(5)
一 离子键.....	(5)
二 共价键.....	(5)
三 配价键.....	(5)
§1.4 共价键理论.....	(6)
一* 价键法.....	(6)
二 分子轨道法.....	(10)
§1.5 共价键的属性.....	(12)
一* 键能.....	(12)
二 共价键的键长.....	(15)
三* 共价键的极性 诱导效应.....	(16)
§1.6 研究有机化合物的一般步骤.....	(17)
一 分离提纯.....	(17)
二 纯度检验.....	(18)
三 实验式和分子式的确定.....	(18)
四 结构式的确定.....	(18)
§1.7 有机化合物的分类.....	(19)
一 按分子中的碳架分类.....	(19)
二 按官能团分类.....	(19)
习 题.....	(20)
第二章 烷烃	(22)
§2.1 甲烷.....	(22)
一* 甲烷的结构 分子模型.....	(22)
二 甲烷的来源.....	(23)
§2.2 烷烃的同系列和同分异构现象.....	(24)
一 烷烃的同系列.....	(24)
二 烷烃的异构现象.....	(24)

§2·3*	烷烃的命名	(26)
一	普通命名法	(26)
二	系统命名法	(27)
§2·4	烷烃的物理性质	(29)
一*	沸点	(30)
二	熔点	(32)
三	比重	(32)
四*	溶解度	(32)
§2·5	烷烃的反应	(33)
一	氧化反应	(33)
二*	热裂反应	(34)
三*	卤代反应	(35)
§2·6*	卤代反应历程 游离基(自由基)反应	(37)
一*	烷烃卤代反应的历程	(38)
二	碰撞理论与过渡态	(40)
三	卤素对甲烷的相对活性	(43)
四	烷烃对卤代反应的相对活性	(44)
§2·7	烷烃的来源、制法和用途	(46)
习题		(47)
第三章	单烯烃	(50)
§3·1*	乙烯的结构	(50)
一	乙烯的结构	(50)
二	π 键的某些特点	(51)
§3·2*	单烯烃的同系列和同分异构现象	(51)
一	碳干异构	(52)
二	双键位置(构造)异构	(52)
三	顺反异构	(52)
§3·3	单烯烃的命名法	(53)
一	习惯命名法和衍生物命名法	(53)
二*	系统命名法	(53)
§3·4	单烯烃的物理性质	(55)
一	沸点和熔点	(55)
二	比重	(57)
三	折射率	(57)
§3·5*	烯烃的化学反应	(57)
一	加成反应	(57)
二	氧化反应	(63)
三	聚合反应	(65)
四	α -H的取代反应	(66)

§3.6 烯烃的来源和重要的烯烃	(67)
习题	(69)
第四章 炔烃和二烯烃	(72)
§4.1 炔烃	(72)
一* 炔烃的结构	(72)
二 炔烃的异构现象和命名	(72)
三 炔烃的物理性质	(73)
四* 炔烃的化学性质	(74)
五* 重要的炔烃——乙炔	(80)
§4.2 二烯烃	(82)
一 二烯烃的分类和命名	(82)
二 二烯烃的结构	(83)
三 *共轭体系的特性——共轭效应	(84)
四* 共轭二烯的加成反应 静态共轭与动态共轭	(88)
五* 速度控制和平衡控制	(89)
六* 双烯合成反应[狄尔斯-阿耳德(Diels-Alder)反应]	(91)
七 聚合反应	(92)
八 丁二烯和异戊二烯	(93)
习题	(94)
第五章 立体化学	(98)
§5.1 前言	(98)
§5.2 偏振光、旋光仪和比旋光度	(99)
一 偏振光 *对映体 *外消旋体	(99)
二 旋光仪 *比旋光度	(100)
§5.3* 含一个手性碳原子的化合物	(101)
一 对映异构现象与手性	(101)
二 对映异构现象的预测	(102)
三 手性中心及表示方法	(103)
四 手性分子的判别、对称因素与手性	(104)
§5.4* 构型及R, S命名法	(107)
一 构型及其标定法(命名)	(107)
二 定序规则	(108)
§5.5 含有多个手性碳原子的化合物	(110)
一 *非对映体 外消旋体的化学拆分	(110)
二 内消旋化合物	(111)
三 多手性碳原子化合物的构型标定	(112)
§5.6* 无手性碳原子的手性分子	(113)
一 含手性轴的化合物	(113)
二 含手性面的化合物	(115)
§5.7 链烃的构象及构象分析	(115)

一* 乙烷的构象 扭转张力	(116)
二* 正丁烷的构象 范德华斥力	(117)
三 1,3-丁二烯的构象 双烯合成中的二烯构象	(118)
§5.8 游离基取代反应的立体化学	(119)
一* 手性碳原子的产生	(119)
二* 手性分子的反应	(120)
§5.9 亲电子加成反应的立体化学	(123)
一* 2-丁烯与溴反应	(124)
二* 卤素与 >C=C< 加成的机理	(125)
三* 影响烯烃亲电加成反应立体化学的因素	(127)
四 烯烃的硼氢化-氧化反应	(129)
五 烯烃的汞化反应	(130)
习题	(131)
第六章 脂环烃	(137)
§6.1 脂环烃的分类、命名和异构现象	(137)
一 脂环烃的分类	(137)
二* 单环烃的命名	(137)
三 多环烃的命名	(138)
四* 环状化合物的异构现象	(140)
§6.2 脂环烃的工业来源和制法	(143)
§6.3 脂环烃的物理性质	(145)
§6.4* 脂环烃的化学性质	(145)
一 和相应开链烃相似的反应	(145)
二 小环化合物的特殊反应	(148)
§6.5* 环烷烃的燃烧热及环的相对稳定性	(148)
一 拜尔张力学说	(148)
二 环烷烃的燃烧热与环的相对稳定性	(149)
§6.6 小角张力及环中碳—碳键轨道重叠图形	(150)
§6.7 环状化合物的构象及构象分析	(151)
一* 影响构象稳定的因素	(151)
二 小环的构象	(152)
三* 环己烷及其衍生物的构象	(152)
四 中环及大环的构象	(157)
五 稠环和桥环的构象	(157)
六 环烯的构象	(158)
§6.8 个别的脂环烃	(159)
一* 环己烷	(159)
二 环戊二烯	(160)
三 二茂铁	(161)
习题	(161)

第七章 芳香烃	(165)
§7.1 芳香烃的分类、同分异构现象和命名.....	(165)
一 芳香烃的分类.....	(165)
二* 芳香烃的同系现象、异构现象及命名.....	(166)
三 多取代芳烃衍生物的命名.....	(168)
§7.2 苯的结构.....	(169)
一 凯库勒假说.....	(169)
二* 价键理论对苯分子结构的解释.....	(170)
三 分子轨道理论对苯分子结构的解释.....	(171)
四 共振论及其对苯分子结构的解释.....	(171)
§7.3 单环芳烃的物理性质.....	(173)
§7.4* 单环芳烃的化学性质.....	(173)
一 亲电取代反应.....	(174)
二 加成反应.....	(180)
三 氧化反应.....	(181)
§7.5* 苯环上亲电取代反应的定位规律.....	(182)
一 取代基的定位规律.....	(182)
二 定位基的强度及其对苯环反应活性的影响.....	(183)
三 苯环上有两个取代基时的定位效应.....	(184)
四 取代苯的活泼性和定位效应的解释.....	(185)
五 定位规律在有机合成中的应用.....	(189)
六 控制定位.....	(191)
§7.6 芳烃的来源和重要芳烃.....	(192)
一 芳烃的来源.....	(192)
二 苯.....	(192)
三 甲苯.....	(193)
四 乙苯与苯乙烯.....	(194)
§7.7 非苯芳烃和Hückel规律.....	(194)
§7.8 稠环芳烃.....	(197)
一 萘.....	(197)
二 蒽.....	(200)
三 菲.....	(200)
四 高级稠环芳烃与致癌烃.....	(201)
习题.....	(203)
原第八章 有机化合物波谱分析简介	(209)
§8.1 电磁波谱的一般概念.....	(209)
一 电磁波的波长、频率和能量.....	(210)
二 分子吸收光谱.....	(210)
§8.2* 紫外和可见吸收光谱.....	(210)
一 紫外光谱的表示方法.....	(210)

二	紫外光谱的基本原理	(211)
三	不饱和化合物的紫外、可见光吸收特征	(211)
四	紫外光谱在有机物结构分析上的应用	(213)
§8.3*	红外光谱	(214)
一	基本原理	(214)
二	烷、烯、炔、芳烃的红外光谱	(216)
三	红外光谱解析举例	(220)
§8.4*	核磁共振谱	(221)
一	基础知识	(221)
二	屏蔽效应和化学位移(信号位置)	(222)
三	信号的数目、等性和非等性质子	(225)
四	信号强度(峰面积)与质子数	(226)
五	自旋偶合和自旋裂分	(226)
六	核磁共振谱的解析举例	(228)
§8.5	质谱	(229)
一	质谱的基本原理	(229)
二	质谱图的表示方法	(230)
三	质谱图的应用	(230)
	习题	(230)
第九章	卤代烃	(239)
§9.1*	卤代烃的异构现象和命名	(239)
一	异构现象	(239)
二	命名	(241)
§9.2	卤代烃的物理性质	(242)
§9.3	卤代烃的光谱性质	(244)
一	红外光谱	(244)
二	核磁共振谱	(245)
§9.4*	卤代烃的化学反应	(245)
一	取代反应	(246)
二	消除反应	(248)
三	与金属反应	(249)
四	还原	(251)
§9.5	多卤代烃	(251)
§9.6*	卤代烃的制法	(252)
一	由烃制备	(252)
二	由醇制备	(254)
三	卤化物的互相置换	(254)
§9.7	氟代烃	(254)
一	制法	(255)
二	物理性质	(256)

三 化学性质.....	(256)
四 个别化合物.....	(256)
§9.8* 亲核取代反应的历程 S_N1 和 S_N2	(257)
一 S_N1 和 S_N2 历程.....	(257)
二 动力学特征.....	(257)
三 与亲核取代反应相竞争的反应.....	(258)
§9.9* 影响亲核取代反应速度的因素.....	(269)
一 对 S_N1 反应速度的影响.....	(269)
二 对 S_N2 反应速度的影响.....	(263)
§9.10* 亲核取代反应的立体化学.....	(269)
一 瓦尔登转化.....	(269)
二 S_N2 反应的立体化学.....	(269)
三 S_N1 反应的立体化学.....	(271)
四 邻基参与.....	(271)
§9.11 亲核取代反应的离子对历程.....	(272)
一 离子对.....	(272)
二 亲核取代反应的离子对历程.....	(273)
§9.12 相转移催化剂在亲核取代反应中的应用.....	(273)
习题.....	(274)
第十章 醇、酚和醚.....	(283)
§10.1 醇.....	(283)
一 醇的分类、同分异构和命名.....	(283)
二 一元醇的物理性质.....	(284)
三 醇和酚的红外光谱.....	(286)
四 醇的核磁共振谱.....	(286)
五* 一元醇的化学性质.....	(288)
六* 一元醇的制法.....	(294)
七 重要的醇.....	(296)
§10.2 酚.....	(298)
一 酚的分类、命名.....	(298)
二 酚类的物理性质.....	(299)
三* 酚的化学反应.....	(299)
四 重要的酚.....	(303)
§10.3 醚.....	(304)
一 醚的分类、*命名和物理性质.....	(305)
二* 醚的反应.....	(305)
三* 醚的制法.....	(307)
四 环醚和冠醚.....	(307)
§10.4 消除反应.....	(309)
一* 离子型消除反应的历程.....	(310)

二*	消除反应的方向	(316)
三*	消除反应的立体化学	(320)
四	热消除反应	(322)
五	α -消除反应与碳烯	(323)
§10.6	硫醇 硫酚 硫醚	(322)
一	硫醇、硫酚、硫醚的结构和命名	(326)
二	硫醇和硫酚	(326)
三	硫醚	(328)
习题		(330)

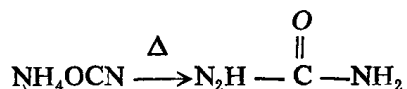
第一章 绪 论

§1.1 有机化合物和有机化学

一* 有机化合物的含义

19世纪三十年代以前,有机化合物都是取之于动、植物体,而当时已经研究过的大量无机化合物是取自矿物。因此,当时的化学家们认为有机化合物是有机体所产生的物质。因而给来源于有机体的这类化合物以有机化合物的名称。由于当时只能从有机体中获得有机化合物,使得柏齐留斯(Berzelius)等化学家们误认为有机体中存在着一种所谓“生命力”,只有在这种不服从化学原理的“生命力”的作用下才能产生“有机化合物”,人工是无法合成有机化合物的,这就是在19世纪三十年代以前统治着化学家们头脑的所谓“生命力论”。

1828年,德国化学家武勒(F. Wöhler)在制取氰酸铵时无意中取得了尿素:



氰酸铵是当时熟知的典型无机化合物,而尿素是当时已知的典型有机化合物,武勒在实验室里由氰酸铵合成尿素是历史上第一次在生物体外人工合成了有机化合物,这就说明不需要特殊的“生命力”,不在有机体内也可以合成有机化合物。尿素的合成虽引起了科学界的广泛注意,但在当时仍不足以打破人们对“生命力论”的迷信。

1845年,柯尔贝(Kolbe)利用木炭、硫磺、氯气、水等无机化合物合成了醋酸。醋酸亦是原来认为只能从有机体内得到的有机化合物。

1854年,柏赛罗(M. Berthelot)合成了油脂,1862年他把氢气通到两个炭极形成的电弧之间,得到了乙炔。

后来相继从无机化合物制得了一系列有机化合物。从19世纪60年代开始,化学家们已深信有机化合物并不一定来自有机体,绝大多数有机化合物都能用无机化合物制得,“生命力论”自然也被科学事实彻底否定了。但是有机化合物这个名字仍然沿用到现在;不过它的含义已经发生了变化。

那么现在怎样认识有机化合物这个概念呢?

19世纪中叶以后,人们研究过的有机化合物数目已很多,提纯和分析的方法越来越精细,通过对大量有机化合物组成的分析,发现有机化合物绝大多数都含有碳和氢,此外尚有O、S、N等元素。因此,1848年格美林(Gmelin·L)及凯库勒(A. Kekulé)曾建议把有机化合物定义为碳的化合物。考虑到CO、CO₂、碳酸盐的分子里都含有碳,而这些化合物的性质与通常的无机化合物更相似,所以仍列入无机化合物。19世纪末,肖莱马尔(schorlemmer, c.)建议将有机化合物定义为碳氢化合物及其衍生物。

从以上的介绍可见,有机化合物这个概念的含义,有其历史演变过程,随着科学的发展

而有所发展。现在常被不同作者采用着的上述两种意见，我们理解它的意思就行了。相信随着科学的发展，有机化合物还会有更丰富的含义和更精确的定义。

二* 有机化合物的特点与有机化学

(一) 有机化合物的特点

19世纪中叶以后，显然，单纯根据来源把化合物分成有机化合物与无机化合物的理由已经不再成立，为什么至今还把化合物分成这两大类呢？这是因为典型的有机化合物跟典型的无机化合物性质不同，它们各有自己的一些特殊性。主要是：

1、有机化合物组成简单，结构复杂，数目众多。

组成有机化合物的元素种类不多，常见的是 C、H、O、S、N、Cl 等（当然现在已合成了更多种元素的有机化合物），但是仅含上述几种元素的有机化合物就有几百万（大约600万）种，大大超过了现在已经研究过的无机化合物的总数（无机物约60万种）。存在着几百万种有机化合物的原因是：（1）碳元素在周期表中的特定位置和特殊的元素电负性，使得碳原子间相互结合的能力很强，可以用不同的数目结合成各种碳架。（2）分子组成相同的物质，又可以以各种复杂的排列方式结合形成同分异构物。有机化合物的同分异构现象非常普遍。如： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 沸点 46.6°C ， $\text{CH}_3-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ 沸点 35.7°C 。有机化合物主要以共价键结

合，成键原子之间以共有电子对相联系，键上的电子被成键原子束缚着（或者说成键原子被键上的电子束缚着），难极化（称共价键的刚性）。共价键的成键原子有一定位置，不能任意脱离这个键；若要脱离这个键，必须消耗能量破坏这个键（这一点与离子键可以解离的性质不同）。因此，分子里原子间的排列顺序被固定了，由于原子间排列顺序不同，可构成同分异构物。

2、典型有机化合物与典型无机化合物的性质有明显差异。

(1) 容易燃烧

因为有机化合物中含 C、H，燃烧时与氧结合成 CO_2 、 H_2O 而放出大量能量，趋向稳定状态，所以有机化合物一般都比较容易燃烧。

(2) 沸点熔点较低

有机化合物的沸点和熔点一般都比较低，固态有机物的熔点也在 400°C 以下。

这两点都是就大多数无机化合物与有机化合物相对比较而言。现在人工合成的某些有机化合物可以耐 $800-1000^\circ\text{C}$ 以上高温而不熔，被用于火箭、宇宙飞船等方面。某些有机化合物不但不能燃烧，还是优良的灭火剂。

(3) 不易溶于水

有机化合物通常难溶于水，易溶于有机溶剂。无机化合物则较易溶于水而难溶于有机溶剂。当然，这并不是绝对的，有的有机物可与水任意混溶。

(4) 有机物反应速度较慢，反应副产物较多。

有机化合物主要以共价键结合，有机化合物的反应，常需较长时间方能完成。而且，由于有机化合物分子结构复杂，反应常可在分子的不同位置上发生，因而副产物较多，产率较低。

我们所讨论的这些差异，都不是区别有机化合物与无机化合物的绝对标志，但是就绝大

多数化合物性质的统计观点来看，可以作以上的概括。

3、有机化合物与生命过程密切相关

有机化合物虽然不是只有生物体才能产生，更不是要在“生命力”的作用下产生。但是，有机化合物是生物学和医学的基础。有生命的有机体，除了水以外，主要是有机化合物组成的。生命过程可以认为是有机化合物变化的过程，有机化合物与生命过程的关系极为密切。

由于有机化合物具有以上特点，显然需要有特殊的方法对其结构、性质、合成方法……等等方面进行研究，找出有机化合物的规律。因此，设立了化学的一个分支——有机化学来完成这个任务。

(二)有机化学

1806年柏齐留斯首先提出有机化学这个名称，当时是和“生命力”论联系在一起的；1828年，他的学生武勒合成尿素后写信告诉他，他仍认为是“生命力”起了作用。到19世纪50年代，随着有机化合物的含义逐步明确化，有机化学的含义也明确化了。这一时期可称为有机化学的建立时期。近一个世纪以来，有机化学获得了飞速的发展，但是有机化学这个名词仍沿用至今。有机化学是研究有机化合物的结构、性质、制法、用途及其变化规律和理论的科学。

三 有机化学的任务及作用

在二十世纪内，全面实现农业、工业、国防和科学技术现代化，把我们的国家建设成为社会主义的现代化强国，是我国人民肩负的伟大历史使命。

四个现代化，关键是科学技术现代化。基础科学是科学技术的理论基础。没有一定的理论科学作基础，技术上就不可能有根本性质的进步和革新，为了实现四个现代化，必须发展基础科学。

有机化学是一门基础学科，是实验科学，不但要进一步研究已知的有机化合物，还要不断发现新的有机化合物，发现有机化合物的新性质、新反应、新规律、新理论。

现在已知的化合物中，百分之九十以上是有机化合物，仅此一点，便可见有机化学所担负的研究任务之重大。国民经济的每一部门，诸如医学、农药、染料、燃料、炸药、高分子材料等等，都与有机化学有密切的关系。有机化学工业的发展，对推动科学技术的发展，对创造社会物质财富都有十分重要的作用。有人说：“20世纪已进入高分子时代”，其高分子中绝大多数都是有机高分子；又有人说：“能源已进入原子能时代”，其实在有机化学研究中正蕴藏着有机化合物以利用太阳能的重大突破。

我国是有悠久历史的文明古国，在天然有机物的加工利用如染色、酿造、造纸、中草药等方面都有卓越的成就。但是受封建统治的长期压抑和帝国主义的侵略，使得现代的有机化学和有机化学工业都比较落后。

解放后，我国的有机化学和有机化学工业得到了较快的发展。1965年，我国在世界上首次用化学方法合成了具有生物活性的蛋白质——牛胰岛素，为人工合成蛋白质迈出了重要的一步。此外，某些复杂天然产物的分离、合成以及理论有机化学等方面都已取得一定发展。以煤、天然气和石油化学工业为基础的有机化工原料工业，高分子化学工业，合成药物，染料，香料等有机化学工业都在迅速发展，有机化学工业在实现2000年以前工农业生产总值翻两番，实现工业、农业、国防和科学技术的现代化的进程中起着重要作用。

化学科学是一个整体，各门化学课程之间是互相联系，互相渗透，互相促进的。我们要学习好化学中的任何一门课程，都必须具备各门学科的知识。只要想到有机化合物占已知化

合物百分之九十以上的事实，就会明白要能胜任化学教学工作任务或从事化学领域的其它工作，都必须具备良好的有机化学的基础知识和实验技能。而且，学好本课程，对培养科学的思维方法和提高独立工作能力，都会有较大助益。

§1.2 有机化合物的结构理论

一 经典结构理论

已经研究过的有机化合物已有六百万种以上，而且还在以很快的速度不断增加着，这样大量的有机化合物，我们应从何下手进行研究呢？有机化合物的结构理论，可以作为我们进入有机化合物的重山密林的一张引路图。

从19世纪中期开始，在大量有机化合物知识的基础上，对有机化合物的结构进行了许多研究工作，形成了定性的结构理论。

1858年，德国凯库勒和英国的库帕（A·S·Couper）分别提出了有机化合物中碳原子是四价、氢原子是一价的假说，认为碳原子可以联结成碳链，也可以联结成碳环。而且碳原子之间还可以杂入其它元素的原子。碳原子之间可以用单键、双键和叁键互相联结。这就是有机化合物分子结构的最原始最基础的理论。

1861年俄国布特列洛夫（Бутлеров）提出：分子是原子按一定顺序排列的化学结合，各原子间有复杂的化学力相互作用着，这种化学作用力的分配叫做化学结构。分子的性质决定于化学结构，通过化合物的性质可以推断其化学结构；根据分子的结构，可以预测它的性质。分子中各原子之间存在着相互的影响。分子的化学结构可以用结构式表示。

1874年，荷兰的范特荷夫（Van't Hoff）根据二氯甲烷没有同分异构体的事实，提出碳原子具有正四面体的结构；碳原子位于四面体的中心，四个价键伸向四面体的四个顶点。当然，若与碳原子结合的四个基团不相同，碳原子就不一定正好在四面体的中心，四个取代基也不一定正好在四面体的四个顶点上。这就建立了分子的立体概念，可说明对映异构现象。至此，经典的有机化学结构理论基本上建立起来了。19世纪中期到20世纪初这段时期可认为是有机化学的发展时期。

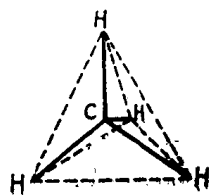


图1-1 甲烷的正四面体模型图

为了理解分子中各原子的排列情况，常用各种立体模型表示分子结构。

以上虽然是上个世纪定性的结构理论，但是它的基本原则至今仍然被应用着，而且事实证明了它基本上是正确的。

二 现代的结构理论

本世纪初，在物理学上的一系列新发现推动下，提出了化学键的电子理论。30年代以后建立了量子化学，使有机化学的大量感性认识提高到理性认识，使得现代的结构理论比上一世纪的结构理论丰富得多、深入得多了，研究了许多方面的问题。

化学结构问题：研究原子如何结合成分子，分子中原子的联结次序，电子怎样把原子联结在一起，电子在分子中的分布方式，分子的形状和大小…等等。主要有价键法、分子轨道法等对结构的处理及现代物理方法对结构的测定。

结构与性质的关系问题：研究分子的结构、分子中电子的分布情况与化合物的物理性质和化学性质之间的关系。提出了诱导效应和共轭效应。

有机化合物的反应机理问题：研究有机化合物在反应过程中怎样变化，溶剂与催化剂在反应中怎样发生作用，以及中间物(基、离子、活化络合物等)的结构如何等等问题。

复杂物质的合成问题：研究生命物质的结构，合成性能超过天然化合物的分子，并充分利用计算机进行有机合成的设计工作。

20世纪以来，是近代有机化学时期，现代有机结构理论的研究已经取得了许多定量的数据，以后各章里将会见到一些具体的知识。

§1.3 有机化合物中常见的化学键

在化合物的分子中，各原子间有复杂的化学结合力互相作用着，分子中的各个原子之间，正是由于这种化学结合力的作用，才得以组成分子。分子中将原子结合在一起的那种力，就是我们现在所说的化学键。所以，对有机化合物分子结构的研究，必须从化学键的讨论开始。

有机化合物分子中常见的化学键有三种：离子键、共价键和配价键。

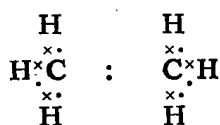
一 离子键

离子键是由原子间发生电子转移形成的，带相反电荷的离子间的静电引力就是离子键。有机化合物以离子键结合的不多。碳和碳原子之间不会发生一个碳原子把电子完全转移给另一个碳原子，再以静电引力互相结合起来的情况；因此，碳原子间不能形成稳定的离子键。

碳和氢原子之间会不会以离子键结合呢？由于碳元素与氢元素的电负性相差不够大，通常氢原子也不会把电子完全转移给碳原子，再靠静电引力互相结合在一起，所以碳与氢原子间亦不以离子键结合。但是在羧酸盐、磺酸盐、季铵盐等有机盐类及其它某些分子中却有离子键存在。

二 共价键

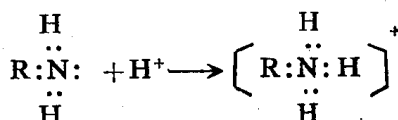
碳原子之间或碳原子与氢原子之间，都是由成键的原子各拿出一定数目的电子互相共享而形成键：



这样，碳和氢原子的最外层都有了最安定的电子构型。成键原子各提供一定数目的电子，靠互相共享电子形成的键叫共价键。

三 配价键

配价键是一种特殊的共价键。它的特点是由一个原子提供一对电子与另一个原子共享。如：



由成键原子之一提供电子形成的化学键叫配价键，前者叫电子给予体，后者叫电子接受

弃。上述胺形成盐以后，三个N—H键完全相同。

有机化合物是碳氢化合物及其衍生物。由于碳氢间及碳与碳间均以共价键结合，所以共价键是有机化合物中最常见最重要的键，因此，要比较深入地讨论共价键。

§1.4 共价键理论

用波动方程处理分子结构，对多原子的分子来说是一个很复杂的问题，即使用超高速的精密计算机进行计算，也只能求出它的近似解；但是，由于计算结果与事实非常符合，现在已被认为是了解原子和分子结构的最有效的近似方法，而被大家采用着。

处理分子结构问题的近似法中最常用的是价键法和分子轨道法。

一*价键法

(一) 价键法的要点：

价键法又叫电子配对法，这是海特勒（Heitler）和伦敦（London）处理 H_2 分子结构所得结果的推广，推论得到的几个要点如下：

1、假如A原子和B原子各有一个未配对的电子，而且自旋方向相反，那么A和B接近时，两个电子可以互相配对，原子轨道互相重叠，构成共价键。因两个成键原子核之间对电子的吸引最强，成键电子基本上定域在这两个原子核间（其实也是离域在两个原子上），电子被两个原子核吸引而放出能量（即键能），使体系趋于稳定。成键原子也被其间的电子所吸引，两原子间的斥力随核间距离缩短而增大，当两个氢原子核间距离为 $0.074nm$ 时，原子轨道交迭的稳定效应正好被两核间的斥力所平衡，故氢分子的键长为 $0.074nm$ ，键能为 $435 kJ/mol$ 。

2、如果A原子有两个未配对电子，B原子只有一个未配对电子，那末A就和二个B结合成 AB_2 分子。如氧原子与氢原子结合成 H_2O 分子。

一般情况下，某个原子所含未成对电子数目就是它的化合价数。

3、某个电子与另一个电子配对以后就不能再与第三个电子配对。未成键电子配对完毕则达饱和。氢原子只能形成 H_2 ，不能形成 H_3 ，这就是共价键的饱和性。

4、电子云最大重叠原理：电子云重叠愈多，所形成的共价键就愈稳固。

s轨道的电子云分布成球形，半径相等的区域电子云密度相同，各方向电子云密度相等，所以没有方向性。

p轨道的电子云是以通过原子核的直线为长轴对称分布的，它在这个对称轴的方向电子云密度较大。成键时总是在电子云密度最大的方向迭合，达到最大的重叠以形成更稳定的键。例如 F_2

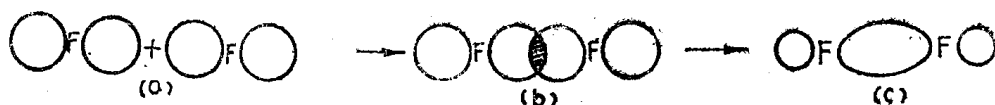


图1-3 两个氟原子轨道交盖形成氟分子轨道示意图

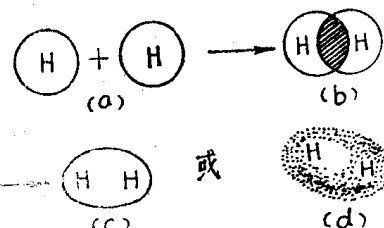


图1-2 两个氢原子的1s电子交盖成氢分子示意图