

高等师范专科学校教材

有机化学

谷亨杰 吴 泳 丁金昌 编

高等教育出版社

J11/156/18
高等师范专科学校教材

有机化学

谷亨杰 吴 泳 丁金昌 编



内 容 提 要

本书系根据国家教委师范司颁发的全国高等师范专科学校化学专业有机化学教学大纲编写。全书共二十一章,按官能团采用脂肪族和芳香族化合物混合体系编排。反应历程与理论内容分散到有关章节,紧密结合各类反应进行讨论。各章后有附注供参考。

本书为二、三年制师范化学专业有机化学的教材,也可用作教育学院、电视大学、函授学院等有关专业以及中学教师进修师范有机化学的教材或参考书。

高等师范专科学校教材

有 机 化 学

谷亨杰 吴 泳 丁金昌 编

*

高等教育出版社出版

高等教育出版社照排中心照排

新华书店总店北京科技发行所发行

北 京 印 刷 一 厂 印 装

*

开本 787×1092 1/16 印张 37.75 字数 930 000

1990年10月第1版 1990年10月第1次印刷

印数 0001—4120

ISBN 7-04-003027-6/O · 944

定价 7.00 元

前 言

本书系根据国家教委师范司颁发的全国高等师范专科学校化学专业有机化学教学大纲编写而成,作为二、三年制师专有机化学的教材。

全书共二十一章,分两大部分。第1~15章是烃类及其衍生物,按官能团采用脂肪族和芳香族化合物混合体系编排;第16~21章按专题分章,主要讨论天然产物和合成高分子化合物。反应历程分散到有关章节,紧密结合各类反应进行讨论。为了反映有机化学的新进展,增加了“周环反应”一章。编写时,注意突出分子结构和性能的关系,从结构的角度阐明各类化合物的性质。内容力求简明扼要,理论联系实际,体现师专特点。为了拓宽知识面,在每章之后编有附注,供师生参考。打“*”号的章节和专题部分,各校可根据二、三年制要求的不同,自行取舍。

参加本书编写工作的有谷亨杰、丁金昌(温州师院)、吴泳(南平师专)。初稿写成后,于1989年7月经《有机化学》审稿会审定。参加审稿的有杭州大学黄宪教授(主审),广东韩山师专蔡景镐副教授、河北衡水师专张淑娴副教授、福建漳州师院傅如悦副教授以及其它师专的代表。会上代表们结合自己丰富的教学经验,对书稿提出了许多宝贵建议和修改意见。编者在此向他们表示衷心的感谢。会后,编者根据审稿会的意见,作了认真的修改。最后由谷亨杰对全书进行统一整理、补充、改写并经黄宪教授复审定稿。

限于编者水平,书中难免有错误和不妥之处,敬请读者在使用过程中予以指正。

编 者

1989年10月

目 录

第一章 绪论	1	一、烷烃的同系列	14
§1-1 有机化合物和有机化学	1	二、烷烃的同分异构现象	15
一、有机化合物和有机化学的涵义	1	三、碳原子的类型	17
二、有机化学的发展简史	1	§2-2 烷烃的命名	17
三、有机化学的重要性	2	一、普通命名法	17
§1-2 有机化合物的结构与特 征	3	二、系统命名法	17
一、共价键的本质	3	§2-3 烷烃的分子结构	20
1. 价键理论	3	一、甲烷的结构	20
2. 分子轨道理论	4	1. 碳原子的四面体概念	20
二、共价键的参数	4	2. 碳原子的 sp^3 杂化和 σ 键	21
1. 键长	4	二、其它烷烃的结构	23
2. 键角	5	§2-4 烷烃的性质	23
3. 键能	5	一、物理性质	23
4. 元素的电负性和键的极性	5	1. 沸点	24
三、有机化合物的特征	6	2. 熔点	25
四、共价键断裂方式和有机反应类 型	7	3. 密度	26
§1-3 研究有机化合物的一般 过程	8	4. 溶解度	26
一、分离提纯	8	二、化学性质	26
二、检验纯度	8	1. 卤代反应	26
三、实验式和分子式的确定	8	2. 氧化反应	28
四、结构式的确定	9	§2-5 烷烃的卤代反应历程	28
§1-4 有机化合物的分类	10	一、烷烃的氯代反应历程	29
一、按碳链分类	10	二、甲烷卤代反应过程中的能量变化	30
1. 开链化合物	10	三、游离基的稳定性	32
2. 碳环化合物	10	§2-6 烷烃的来源	34
3. 杂环化合物	11	§2-7 重要的烷烃——甲烷	34
二、按官能团分类	11	附注	35
附注	12	习题	38
习题	13	第三章 烯烃 亲电加成反应	41
第二章 烷烃 游离基取代反应	14	§3-1 烯烃的结构	41
§2-1 烷烃的同系列和同分异 构现象	14	§3-2 烯烃的同分异构	44
		一、构造异构	44
		二、顺反异构	45
		§3-3 烯烃的命名	45
		一、系统命名法	45

二、顺反异构体的命名	47	2. 聚合反应	86
§3-4 烯烃的性质	48	3. 氧化反应	87
一、物理性质	48	4. 叁键碳上氢原子的活泼性	87
二、化学性质	50	§4-4 乙炔	88
1. 加成反应	50	一、乙炔的制法	88
2. 聚合反应	55	1. 电石法	88
3. 氧化和臭氧化反应	55	2. 烃类裂解法	88
4. α -氢原子的卤代反应	57	二、乙炔的性质	88
§3-5 亲电加成反应历程	58	三、乙炔的用途	89
一、亲电试剂和亲核试剂	58	§4-5 二烯烃	89
二、烯烃的亲电加成反应历程	58	一、分类和命名	89
三、马尔可夫尼可夫规则的理论解 释	61	二、共轭二烯烃的结构	90
四、碳正离子的稳定性	63	三、共轭效应	92
§3-6 烯烃的来源和制备	64	1. π - π 共轭效应	92
一、工业来源	64	2. p - π 共轭效应	93
二、实验室制法	64	3. 超共轭效应	94
1. 由醇脱水	64	四、共轭二烯烃的化学特性	95
2. 由卤代烷脱卤化氢	64	1. 1,4-加成	95
3. 由邻二卤化物脱卤素	65	2. 双烯合成	97
§3-7 重要的烯烃	65	3. 聚合反应	98
一、乙烯	65	五、重要的二烯烃	98
二、丙烯	65	1. 丁二烯	98
§3-8 石油	66	2. 异戊二烯	98
一、石油的成因、组成及分类	66	*§4-6 速度控制和平衡控制	99
二、石油的炼制	67	附注	100
1. 石油的一次加工——常减压蒸馏	67	习题	102
2. 石油的二次加工——裂化、裂解 和重整	67	第五章 脂环烃 构象	104
三、汽油的辛烷值和柴油的凝固点	70	§5-1 脂环烃的定义和分类	104
四、石油化工	71	§5-2 同分异构和命名	105
附注	71	一、单环脂环烃的异构和命名	105
习题	76	二、多环脂环烃的命名	107
第四章 炔烃和二烯烃 共轭效应	79	1. 桥环烃	107
§4-1 炔烃的分子结构	79	2. 螺环烃	108
§4-2 炔烃的构造异构和命名	81	§5-3 环烷烃的性质	109
§4-3 炔烃的性质	81	一、物理性质	109
一、物理性质	81	二、化学性质	109
二、化学性质	82	1. 取代反应	109
1. 加成反应	82	2. 氧化反应	109
		3. 开环反应	110
		三、环烷烃的鉴定	111

§5-4 环烷烃的分子结构和环的稳定性	111	六、重要的单环芳烃	162
一、张力学说	111	1. 苯	162
二、近代结构理论的解释	114	2. 甲苯	162
§5-5 构象	115	3. 二甲苯	162
一、烷烃的构象	115	4. 苯乙烯	162
1. 乙烷的构象	115	§6-2 稠环芳烃	163
2. 正丁烷的构象	117	一、萘	163
3. 直链烷烃的构象	118	1. 萘的结构	163
二、环己烷的构象	118	2. 萘的性质	164
三、取代环己烷的构象	120	二、蒽和菲	167
1. 一元取代环己烷	120	三、其它稠环芳烃和致癌芳烃	168
2. 二元取代环己烷	120	§6-3 联苯和三苯甲烷	169
四、十氢化萘的构象	122	一、联苯	169
* 五、构象分析	123	二、三苯甲烷和稳定的碳正、负离子、 碳游离基	170
§5-6 重要的脂环烃	124	§6-4 芳烃的来源	171
一、环己烷	124	一、由炼焦副产物回收	171
二、环戊二烯	124	1. 焦炉煤气的加工	171
三、二茂铁	125	2. 煤焦油的加工	171
附注	126	二、石油的芳构化	172
习题	130	§6-5 非苯芳烃	172
第六章 芳香烃 亲电取代反应	134	一、休克尔 (Hückel) 规则	172
§6-1 单环芳烃	135	二、非苯芳烃	174
一、苯的分子结构	135	1. 环丙烯正离子	174
1. 凯库勒构造式	135	2. 环戊二烯负离子	174
2. 苯分子结构的近代观点	136	3. 环庚三烯正离子	175
3. 苯的共振结构——共振论简介	139	4. 环辛四烯负离子	175
二、单环芳烃的构造异构和命名	140	5. 轮烯	176
三、苯及其同系物的性质	141	附注	176
1. 物理性质	141	习题	184
2. 化学性质	142	第七章 对映异构	188
四、苯环亲电取代反应历程	148	§7-1 物质的旋光性	189
1. 卤代反应历程	149	一、平面偏振光和旋光性	189
2. 硝化反应历程	150	二、旋光仪和比旋光度	190
3. 磺化反应历程	150	1. 旋光仪	190
4. 傅-克反应历程	150	2. 比旋光度	191
五、苯环上亲电取代反应的定位规则	151	§7-2 对映异构和分子结构的关系	192
1. 定位规则	151	一、对映异构现象的发现	192
2. 定位规则的理论解释	156	二、手性和对称因素	193
3. 定位规则的应用	161		

§7-3 含有手性碳原子化合物			代反应	230
的对映异构	196		一、亲核取代反应历程: S_N1 和 S_N2	230
一、含有一个手性碳原子化合物的			1. 双分子亲核反应历程 (S_N2)	230
对映异构	196		2. 单分子亲核反应历程 (S_N1)	232
二、构型的表示方法——费歇尔投影			二、影响亲核取代反应的因素	234
式	196		1. 烃基结构的影响	234
三、构型的标记——D/L法和R/S			2. 离去基团的影响	235
法	199		3. 亲核试剂的影响	235
1. D/L法	199		4. 溶剂的影响	236
2. R/S法	200		§8-4 卤代烃的制法	236
3. 直接从投影式确定R/S构型	204		一、由烃制备	236
四、含两个手性碳原子化合物的对映			二、由醇制备	237
异构	205		1. 醇与氢卤酸作用	237
1. 两个手性碳原子不相同	205		2. 醇与磷的卤化物作用	237
2. 两个手性碳原子相同	206		3. 醇与亚硫酸酐作用	237
§7-4 环状化合物的立体异构	207		三、碘代烷的制备	237
§7-5 不含手性碳原子化合物			§8-5 重要的卤代烃	238
的对映异构	209		一、氯乙烯	238
一、丙二烯型化合物	209		二、氯苯	238
二、联苯型化合物	210		三、苄基氯	239
§7-6 外消旋体的拆分	210		四、三氯甲烷和卡宾(碳烯)	239
*§7-7 不对称合成	211		五、四氯化碳	240
§7-8 立体化学在研究反应历			六、二氟二氯甲烷(致冷剂)	240
程中的应用	212		七、四氟乙烯	241
一、烷烃的卤代反应	212		附注	241
二、烯烃的加成反应	213		习题	243
附注	215		第九章 四谱简介	247
习题	218		§9-1 电磁波	247
第八章 卤代烃 亲核取代反应	223		§9-2 红外光谱	248
§8-1 卤代烃的分类、同分异			一、基本原理	248
构和命名	223		二、红外光谱图的表示方法	250
一、分类	223		三、烃类红外光谱图的解释	251
二、同分异构和命名	223		§9-3 核磁共振谱	252
§8-2 卤代烃的性质	225		一、基本原理	252
一、物理性质	225		二、屏蔽效应和化学位移	254
二、化学性质	226		三、自旋偶合和自旋裂分	255
1. 亲核取代反应	226		四、核磁共振谱图解释	256
2. 脱卤化氢	228		§9-4 紫外光谱和质谱	258
3. 与金属反应	228		一、紫外光谱	258
4. 还原反应	230		1. 基本原理	258
§8-3 饱和碳原子上的亲核取			2. 紫外光谱与有机物分子结构的关系	260

2. 质谱	261	1. 醇脱水	302
附注	263	2. 威廉姆逊 (Williamson) 合成法	302
习题	265	三、醚的性质	303
第十章 醇、酚、醚 消去反应	269	1. 物理性质	303
§10-1 醇	269	2. 化学性质	303
一、醇的结构、分类和命名	269	四、重要的醚	304
1. 醇的结构	269	1. 乙醚	304
2. 醇的分类和异构现象	269	2. 二苯醚	304
3. 醇的命名	270	3. 环氧乙烷	305
二、醇的性质	272	4. 冠醚	305
1. 物理性质	272	附注	307
2. 光谱性质	274	习题	311
3. 化学性质	275	第十一章 醛、酮 亲核加成反应	315
三、消去反应历程	282	§11-1 醛、酮的结构、分类和命名	315
1. β -消去反应	282	一、醛、酮的结构	315
2. α -消去反应——卡宾	285	二、醛、酮的分类和命名	315
四、醇的制法	287	1. 习惯命名法	315
1. 卤代烃的水解	287	2. 系统命名法	316
2. 醛、酮的还原	287	§11-2 醛、酮的性质	317
3. 由格氏试剂合成	288	一、物理性质	317
五、重要的醇	289	二、化学性质	318
1. 甲醇	289	1. 加成反应	319
2. 乙醇	290	2. 与羧及其衍生物的加成缩合反应	322
3. 正三十醇	290	3. α -氢原子的反应	323
4. 苯甲醇	290	4. 氧化还原反应	325
5. 乙二醇	290	5. 醛的显色反应	328
6. 丙三醇	291	§11-3 亲核加成反应历程	329
7. 肌醇	291	一、简单的亲核加成反应历程	329
§10-2 酚	292	二、加成—消去反应历程	330
一、酚的结构和命名	292	§11-4 醛、酮的制法	331
二、酚的性质	293	一、氧化法	331
1. 物理性质	293	1. 醇的氧化	331
2. 化学性质	293	2. 烃的氧化	331
三、重要的酚	298	二、偕二卤代物的水解	332
1. 苯酚	298	三、芳烃的酰基化反应	332
2. 甲苯酚	300	四、烯烃的羰基化和炔烃的水化	332
3. 苯二酚	300	§11-5 重要的醛、酮	333
4. 萘酚	301	一、甲醛	333
§10-3 醚	301	二、乙醛	334
一、醚的分类、命名和同分异构	301	三、三氯乙醛	334
二、醚的制法	302		

四、苯甲醛	334	4. 丁烯二酸	369
五、丙酮	335	5. 苯二甲酸	370
六、丁二酮	335	§12-3 羧酸衍生物	371
七、环己酮	335	一、羧酸衍生物的命名	371
§11-6 不饱和羰基化合物	336	二、物理性质	373
一、乙烯酮	336	三、化学性质及其相互转化	374
二、 α, β -不饱和醛、酮的特性	337	1. 羧酸衍生物的亲核取代(加成-消去)反应	374
三、醌	338	2. 羧酸衍生物与格氏试剂反应	377
§11-7 有机氧化还原反应	340	3. 羧酸衍生物的还原	378
一、有机氧化还原的基本概念	340	4. 酰胺的转反应	379
二、有机氧化还原方程式的配平	341	5. 酯缩合反应	380
附注	343	四、乙酰乙酸酯和丙二酸二乙酯及其在有机合成中的应用	381
习题	349	1. 乙酰乙酸酯	381
第十二章 羧酸及其衍生物	352	2. 丙二酸二酯	383
§12-1 羧酸	352	§12-4 油脂、蜡和表面活性剂	384
一、羧酸的结构、分类和命名	352	一、油脂	384
二、羧酸的性质	354	1. 油脂的组成和结构	384
1. 物理性质	354	2. 油脂的性质	386
2. 光谱性质	354	二、蜡	387
3. 化学性质	355	三、肥皂和表面活性剂	387
三、羧酸的制法	361	1. 肥皂的去污原理	387
1. 氧化法	361	2. 表面活性剂	389
2. 腈的水解	361	§12-5 碳酸衍生物	390
3. 由格氏试剂合成	362	一、碳酸氯(光气)	390
4. 烯烃与一氧化碳和水的反应	362	二、尿素(脲)	391
四、重要的羧酸	362	三、氨基甲酸酯	392
1. 甲酸	362	附注	393
2. 乙酸	363	习题	399
3. 丙烯酸	363	第十三章 有机合成	403
4. 苯甲酸	364	§13-1 有机合成反应	403
5. α -萘乙酸	364	一、增减碳-碳键的反应	403
6. 4-碘苯氧乙酸	365	二、形成碳环的反应	405
§12-2 二元羧酸	365	三、转换官能团的反应	406
一、物理性质	365	§13-2 有机合成路线的设计	407
二、化学性质	366	一、逆合成法	407
1. 酸性	366	二、导向基的引入	409
2. 受热分解	366	三、保护基的应用	411
三、重要的二元羧酸	367	习题	413
1. 乙二酸	367	第十四章 含氮有机化合物	414
2. 己二酸	368		
3. 癸二酸	368		

§14-1 硝基化合物	414
一、分类、结构和命名	414
二、硝基化合物的性质	415
1. 硝基的还原反应	415
2. 硝基对 α -氢原子的影响	417
3. 硝基对苯环上取代基的影响	417
三、重要的硝基化合物	418
1. 硝基苯	418
2. 苦味酸	418
3. TNT	418
§14-2 胺	418
一、分类、结构和命名	418
二、胺的性质	420
1. 物理性质	420
2. 化学性质	420
三、胺的制法	425
1. 氨或胺的烃基化	425
2. 含氮化合物的还原	426
3. 盖布瑞尔 (Gabriel) 合成法	426
四、季铵盐和季铵碱的性质和用途	426
五、重要的胺	428
1. 苯胺	428
2. 二甲胺	428
3. 乙二胺	428
4. 己二胺	429
§14-3 腈和异腈	429
一、腈	429
1. 结构和命名	429
2. 化学性质	429
3. 乙腈和丙烯腈	430
二、异腈	430
§14-4 重氮和偶氮化合物	430
一、重氮盐的制法	431
二、重氮盐的性质	431
1. 去氮反应	431
2. 留氮反应——偶合反应	433
3. 还原反应	434
三、重要的重氮和偶氮化合物	434
1. 重氮甲烷	434
2. 偶氮二异丁腈	434
§14-5 染料简介	435
一、化合物颜色和结构的关系	435

二、染料的分类	436
1. 直接染料	436
2. 媒染染料	436
3. 冰染染料	437
4. 活性染料	437
5. 分散染料	437
三、偶氮染料和指示剂	437
1. 甲基橙	438
2. 刚果红	438
附 注	439
习 题	443

第十五章 含硫含磷有机化合物

农药

§15-1 含硫有机化合物

一、硫醇和硫酚	447
1. 制法	447
2. 性质	447
二、硫醚、亚砷和砷	449
三、磺酸及其衍生物	450
1. 磺酸	450
2. 磺酸衍生物	451

§15-2 含磷有机化合物

一、分类	452
1. 三价磷化合物	452
2. 五价磷化合物——磷酸	453
二、命名	453
三、重要的反应	453
1. 生成季磷盐	453
2. 维狄希反应	453

§15-3 有机农药

一、分类	454
1. 无机农药	454
2. 有机农药	455
3. 抗菌素农药	455
二、农药的加工剂型和药效	455
三、有机磷农药	455

附 注

习 题

第十六章 杂环化合物

§16-1 杂环化合物的分类和命

名	464
---	-----

§16-2 五元杂环化合物	467
一、吡咯、呋喃和噻吩的结构	467
二、吡咯、呋喃和噻吩的性质	468
1. 亲电取代反应	468
2. 加成反应	470
3. 吡咯的弱酸性	471
4. 吡咯、呋喃和噻吩的鉴定	471
三、糠醛及其衍生物	471
四、呋喃化合物	472
五、噻唑及其衍生物	474
§16-3 六元杂环化合物	474
一、吡啶	474
1. 结构	474
2. 性质	475
3. 重要的衍生物	476
二、嘧啶及其衍生物	477
§16-4 稠杂环化合物	477
一、吡嗪及其衍生物	477
二、喹啉及其衍生物	478
三、嘌呤及其衍生物	480
四、苯并吡喃衍生物	480
§16-5 生物碱	481
一、存在和一般性质	481
二、提取方法	482
三、几种重要的生物碱	482
1. 烟碱	482
2. 颠茄碱	483
3. 麻黄碱	483
4. 咖啡碱、茶碱	483
5. 吗啡碱、可待因、罂粟碱	484
6. 小檗碱	484
7. 利血平	484
8. 喜树碱	485
附注	485
习题	488

第十七章 萜类和甾族化合物 490

§17-1 萜类化合物	490
一、定义和分类 异戊二烯规则	490
二、单萜	490
1. 开链单萜	490
2. 单环单萜	491
3. 双环单萜	492

三、倍半萜	493
1. 金合欢醇	493
2. 山道年	493
四、其它萜类	493
1. 维生素 A	493
2. 胡萝卜素	494
§17-2 甾族化合物	494
一、甾族化合物的基本结构和命名	494
二、几种重要的甾族化合物	495
1. 甾醇	495
2. 胆酸	495
3. 甾族激素	495
附注	496
习题	497
第十八章 碳水化合物	499

§18-1 碳水化合物的涵义和分类	499
§18-2 单糖	499
一、单糖的结构	499
1. 单糖构造式的确定	499
2. 单糖的立体构型	500
3. 单糖的环状结构	501
二、单糖的性质	505
1. 差向异构化	505
2. 氧化反应	505
3. 还原反应	506
4. 成脎反应	506
5. 成苷反应	508
6. 西里尼诺夫反应	508
三、重要的单糖	508
1. 葡萄糖	508
2. 果糖	509
3. 半乳糖	509
4. 核糖和脱氧核糖	509
§18-3 双糖	509
一、蔗糖	510
二、麦芽糖	510
三、纤维二糖	511
四、乳糖	512
§18-4 多糖	512
一、淀粉	512
二、纤维素	514

1. 造纸	514
2. 人造纤维	514
3. 羧甲基纤维素	514
4. 硝化纤维素	515
三、半纤维素	515
四、右旋糖酐	515
附注	516
习题	520
第十九章 氨基酸、蛋白质和核酸	522
§19-1 氨基酸	522
一、 α -氨基酸的结构、分类和命名	522
二、 α -氨基酸的性质	524
1. 两性和等电点	525
2. 与水合茚三酮的反应	526
三、 α -氨基酸的制备	526
1. α -卤代酸的氨解	526
2. 由丙二酸酯制备	527
§19-2 多肽	527
一、多肽结构的测定	528
二、多肽的合成	528
三、重要的多肽	529
1. 谷胱甘肽	529
2. 催产素	529
3. 牛胰岛素	530
§19-3 蛋白质	530
一、蛋白质的分类和组成	530
二、蛋白质的结构	531
三、蛋白质的性质	533
1. 两性和等电点	534
2. 胶体性质	534
3. 沉淀	534
4. 变性	534
5. 水解	535
6. 显色反应	535
四、酶	535
§19-4 核酸简介	536
一、核酸的组成	536
二、核酸的结构	538
三、核酸的功能	539
附注	540
习题	544

第二十章 合成高分子化合物	546
§20-1 概述	546
一、高分子化合物的涵义	546
二、高分子化合物的组成和特点	546
三、高分子化合物的分类和命名	546
§20-2 高分子化合物的合成	548
一、加聚反应	548
1. 加聚反应的特点	548
2. 加聚反应的历程	549
二、缩聚反应	551
1. 缩聚反应的特点	551
2. 缩聚反应的历程	552
§20-3 高分子化合物的结构和性能的关系	553
一、高分子化合物的基本结构	553
二、高分子化合物的物理状态	554
1. 玻璃态	555
2. 高弹态	555
3. 粘流态	555
§20-4 塑料	556
一、塑料的分类和组成	556
二、几种常见的塑料	557
1. 聚氯乙烯	557
2. 酚醛塑料	558
§20-5 合成纤维	560
一、成纤的基本条件	560
1. 具有线型的分子结构	561
2. 适宜的分子量	561
3. 要有较强的分子间力	561
4. 能溶解或熔融	561
二、几种重要的合成纤维	561
1. 尼龙	561
2. 涤纶	561
3. 腈纶	562
4. 维纶	562
§20-6 橡胶	563
一、天然橡胶	563
1. 来源	563
2. 结构和性能	563
3. 橡胶的硫化	564
二、合成橡胶	564

1. 顺丁橡胶	564	二. 环加成反应	578
2. 丁苯橡胶	564	三. σ 键迁移反应	578
3. 氯丁橡胶	565	§21-2 周环反应的理论	579
4. 丁腈橡胶	565	一. 前线轨道理论	579
5. 硅橡胶	565	二. 前线轨道理论的应用举例	579
§20-7 离子交换树脂	566	1. 解释电环化反应	579
附注	567	2. 解释环加成反应	581
习题	575	3. 解释 σ 键迁移反应	582
第二十一章 周环反应	577	附注	584
§21-1 周环反应的类型	577	习题	585
一. 电环化反应	577	附录 符号与缩写	587

第一章 绪 论

§1-1 有机化合物和有机化学

一、有机化合物和有机化学的涵义

有机化学是一门研究有机化合物的化学。有机化合物大量存在于自然界，它与人类生活有着极为密切的关系。那么，什么是有机化合物呢？最早，有机化合物是指从动植物体内取得的物质，它的性质与来源于矿物的无机物质不同，由于动植物体内的物质和生命有着密切的关系，所以从前的科学家认为它们是“有生机之物”，称之为有机化合物，简称有机物。

随着生产实践和科学研究的不断发展，人们发现有机化合物不一定存在于动植物体内，它们也可以由简单的无机物通过人工的方法合成。因此，有机化合物的涵义就有了本质上的变化。人们通过研究，发现有机化合物都含有碳，认为碳是有机化合物的基本元素，1848年葛梅林(Gmelin)把含碳的化合物称为有机化合物，把有机化学定义为研究碳化合物的化学。但是有些碳化合物如一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐、金属氰化物(如NaCN)及氰酸盐(如 NH_4OCN)等，具有典型的无机化合物的性质，仍属于无机物范围，故在无机化学中讨论。

组成有机化合物的元素除碳元素外，绝大多数都含有氢元素，不少有机化合物还含有氧、氮、硫、磷、卤素等元素。从化学结构上看，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，1874年德国化学家肖莱马(Schorlemmer)又提出：有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。

二、有机化学的发展简史

自从地球上有了人类生命以来，人类就本能地与各种有机物打交道。早在古代，人们为了生活和生产上的需要，就学会从自然界的动植物中提取和应用有机物。我国在夏、商时代(公元前2205~1766年)就会酿酒、制醋；周朝能利用麦芽浸出液使米变成麦芽糖；汉朝发明造纸并已知道由甘蔗制糖；汉书中还有关于延安和玉门石油的记载。荀子谓“青出于蓝而胜于蓝”，用化学的语言来说，就是指由兰草提取靛青(即靛蓝)。上述制得的种种物质，都不是纯净的有机物，而是混合物。恩格斯说：“科学的发生和发展一开始就是由生产决定的。”有机化学当然不例外。十八世纪初随着资产阶级在欧洲兴起，以使用机器为特点的大工业迅速发展起来，这样就需要大量的化学材料，有机化学正是在这样的社会需要的推动下产生和发展起来的。

十八世纪末期，分离技术进展很快，人们开始从动植物中提取一系列较纯的有机物，例如，从尿中取得纯的尿素(1773年)，从酸牛奶中取得乳酸(1780年)，从鸦片中取得吗啡(1805年)等。当时，人们主要从事的工作是从动植物中提取有机物。尽管当时已经从动植物中提取许多较纯的有机物，但由于受到一种传统唯心主义思想的支配，认为有机物是在生物体内“生命力”的影响下^[1]产生的，用人工方法由无机物合成有机物是不可能的，这种“生命力”论曾一度牢固地统治着有机化学界，使人们放弃了人工合成有机物的想法。1828年，魏勒

(Wöhler)发现蒸发氰酸铵溶液很容易得到能从哺乳类动物尿中分离而得的尿素^[2]。



魏勒这一成果未马上得到他的老师柏齐利乌斯 (Berzelius) 和其他一些化学家的承认。直到十九世纪中叶, 许多化学家陆续合成了不少有机物。例如, 1845 年柯尔伯 (Kolbe) 合成了醋酸, 1854 年柏赛罗 (Berthelot) 合成了油脂等以后, 人们才确信人工合成有机物是完全可能的。从此, 有机化学就进入了合成的时代。1850 ~ 1900 年, 人们以煤焦油为原料, 合成了以染料、药物和炸药为主的大量有机化合物。

从十九世纪初期有机化学成为一门新的科学诞生以来, 发展很快, 积累了为数可观的有机化合物的实验事实和数据。为了深入研究有机化合物, 就需要进行分子结构的研究。1858 年凯库勒 (Kekulé) 和古柏尔 (Couper) 在研究许多碳化合物以后, 两人独立地指出有机化合物分子中碳原子都是四价的, 且碳与碳之间可以互相结合成碳链, 这一概括构成了有机化合物经典结构理论的核心。1861 年布特列洛夫 (Бутлеров) 运用了碳四价的概念, 首次提出了化学结构的概念, 认为结构是原子在分子中结合的序列, 绝大多数有机化合物具有固定的结构, 而结构规定了化合物的物理特征和反应行为。1865 年, 富有想象力的化学家凯库勒为苯确定一个单双键交替的六个碳原子的平面环状结构, 从而解决了苯及其衍生物的结构问题。1874 年范霍夫 (van t Hoff) 和勒贝尔 (Le Bel) 分别提出了碳四面体学说, 从而建立了分子的立体概念。这时经典的有机化学结构理论已基本建立。到了本世纪初, 随着电子理论及其后的量子力学原理和方法引入化学领域, 出现价键理论、分子轨道理论等, 从而解释了共价键的本性, 使有机化学的理论化取得了巨大的进展。六十年代又提出分子轨道对称守恒原理。如今有机化学的研究已由宏观到微观, 从定性到定量阶段。

本世纪三、四十年代开始, 物理方法如 X 衍射、红外光谱、核磁共振光谱等的引用, 大大提高了结构测定的效率, 从而开始了一个有机合成的繁荣新时期。今天, 许多天然产物都可以在实验室中合成, 例如维生素、叶绿素、吗啡及某些碳水化合物、蛋白质等。我国于 1965 年成功地合成了世界上第一个具有生物活性的蛋白质——牛胰岛素^[3], 1981 年我国又人工合成了分子量¹ 约 26000, 具有与天然转移核糖核酸完全相同的化学结构和生物活性的酵母丙氨酸转移核糖核酸^[4]。近年来, 有机化学家正在探索新的高效制备途径, 如酶化学和酶模拟化学等, 另外正积极利用电子计算机进行有机合成的设计工作。

三、有机化学的重要性

有机化学是一门基础学科, 是有机化学工业的理论基础, 它与人民的生活、工农业生产和国防建设等都有着密切的关系。现在, 生活和工业上越来越多的合成材料来自有机化学工业。随着有机化学和有机化学工业的发展, 人们不断地利用新资源, 合成新物质。例如十九世纪后期至二十世纪初期, 有机化学工业的主要原料是煤, 而现在石油已成为主要原料。又如本世纪四十年代新兴的合成高分子技术, 使人类开始进入征服材料的时代。

1. 按照国标应为相对分子质量, 为了简化, 本书仍用分子量。

有机化学的研究,对于人们认识复杂的生命现象、控制遗传、征服顽症等都有重要作用。如作为生命现象的物质基础——蛋白质、核酸等都是有机分子。近年来,有机化学在生物学等学科的密切配合下,对这些复杂有机分子的结构、性能和合成的研究都有了很大的进展。有机化学对其他学科的发展也起着重要作用,尤其是生物学,如生物化学是有机化学和生物学相结合的一门学科,现在能从分子水平上研究许多生物问题。

当前,我国正在进行四个现代化的建设,四化的关键是科学技术的现代化,而基础科学又是科学技术现代化的理论基础。有机化学既然是一门基础学科,我们必须掌握这门学科的基本知识、基本理论和基本规律,为现代化建设服务。

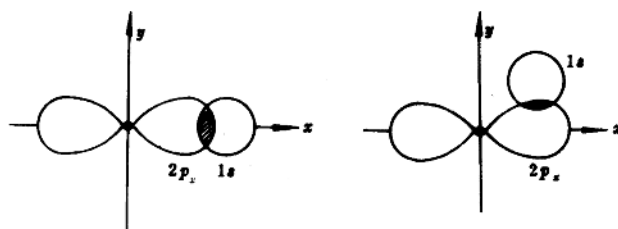
§1-2 有机化合物的结构与特征

有机化合物是含碳的化合物,碳原子位于周期表第二周期第四主族,最外层有四个电子,它和其他元素形成化合物时,必须失去四个电子或者接受四个电子才能成为惰性气体的电子结构。但是这样做都比较困难,因此碳采取了另一种成键形式,即碳原子与其他原子通过共享电子来获得稳定的电子构型,也就是说,碳原子最显著的特点是以共价键与其他原子结合。对共价键本质的解释,目前最常用的有价键理论和分子轨道理论。

一、共价键的本质

1. 价键理论 价键理论认为,共价键的形成是由于成键原子的原子轨道相互重叠或者说是电子云相互重叠的结果。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。原子轨道的重叠使成键两原子之间电子出现的几率增加,电子云密度增大,这样就增加了成键两原子核的吸引力,减小了两核之间的排斥力,因而降低了体系的能量。原子轨道重叠程度越大,所形成的共价键就越牢固。

按价键理论观点,成键的电子只定域于成键的两个原子之间。原子的未成对电子既经配对成键,就不能再与其他未成对电子配对了,所以共价键具有饱和性。一般情况下,原子的未成对电子数等于它的化合价数或价键数。共价键还具有方向性,即原子轨道(或电子云)重叠时遵守最大重叠原理。为了使原子轨道重叠最大,只有在原子轨道的一定方向,即在电子云密度最大的方向(即键轴方向),才能得到最大的重叠,而形成稳定的分子。例如,1s原子轨道和 $2p_x$ 原子轨道,只有在x轴方向上,即 $2p_x$ 原子轨道中电子云密度最大的方向处重叠,才可以结合成稳定的共价键。如图1-1所示。



x轴方向结合成键

非x轴方向,重叠较小,不能成键

图1-1 1s和 $2p_x$ 原子轨道的重叠情况