



“十三五”江苏省高等学校重点教材

有机化学

(上册)

苏州大学材料与化学化工学部 编

主 编 史达清 赵蓓

副主编 曾润生 葛健锋 孙宏枚

高等教育出版社

“三五”江苏省高等学校重点教材

有机化学

(上册)

苏州大学材料与化学化工学部 编

主 编 史达清 赵蓓

副主编 曾润生 葛健锋 孙宏枚

高等教育出版社·北京

内容提要

本书是一部较为系统的有机化学理论教材。按照官能团体系进行编排,全书分为三大模块:第一模块是烃类;第二模块是烃的衍生物;第三模块是专论,主要介绍分子重排反应、有机合成设计、天然高分子化合物。

本书加强了对立体化学、反应机理、有机合成和光谱分析等有机化学中重点和难点知识的讲述。书中部分题目来自于考研真题,对学生平时考试复习和准备参加研究生入学考试具有一定的指导作用。本书电子资源包括:化学家介绍、有趣的有机化学知识、较难的反应机理和思考题参考答案等。

本书可作为普通高等学校化学、应用化学、化工、材料、环境、药学、医学等专业的有机化学课程教材,也可供相关科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学.上册/苏州大学材料与化学化工学部编;
史达清,赵蓓主编.--北京:高等教育出版社,2019.2

ISBN 978-7-04-050483-5

I. ①有… II. ①苏… ②史… ③赵… III. ①有机化
学-高等学校-教材 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 203324 号

策划编辑 殷 英 责任编辑 殷 英 封面设计 张 楠 版式设计 马敬茹
插图绘制 于 博 责任校对 窦丽娜 责任印制 耿 轩

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 100120
印 刷 北京七色印务有限公司
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 27
字 数 660 千字
购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.hepmall.com.cn>
<http://www.hepmall.com>
<http://www.hepmall.cn>
版 次 2019 年 2 月第 1 版
印 次 2019 年 10 月第 2 次印刷
定 价 46.00 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
物 料 号 50483-00

前 言

本书按照官能团体系进行编排,主要运用分子轨道理论、价键理论、电子效应和共振论来阐明各类化合物的结构和性质,化合物的合成方法和反应历程则紧密结合在各类化合物的反应中讲授。全书共 21 章,其中 14、17、20、21 等章可根据各校具体情况少讲或不讲。

本书的章节编排有如下特点:

(1) 体现系统性 例如,把立体化学部分提前讲授,使学生一开始就树立有机化合物的空间概念,便于深入理解化合物的结构和反应历程;将传统教材中放在下册的周环反应分散到上册的二烯烃(电环化和环加成及周环反应机理)和下册的重排反应(迁移反应)中;将环烷烃合并到烷烃中,将炔烃与烯烃合并。命名参考了《有机化合物命名原则(2017)》。

(2) 突出重点 一些重要的内容单列出来,如 1,3-二羰基化合物、分子重排反应和有机合成设计等,目的是便于教师因材施教。既可以加强对这些重要内容的教学,让学生掌握有机化学的精华内容;又可以针对教学对象灵活取舍。

(3) 重视知识难点的教学 在教材中加强对反应机理的阐述,尽可能多地提供反应机理,让学生去理解有机反应,而不是简单地死记硬背有机反应,教会学生使用电子推动法(电子转移)表示反应机理。

(4) 具有新颖性 结合现代有机化学研究的飞速发展,在教材中介绍一些现代新知识,如偶联反应、多组分反应、有机小分子手性催化剂、离子液体等,以及一些重要的新化合物,如联萘酚、壳聚糖等。

(5) 重视课后习题的选择 习题选择成功与否是一本教材成功与否的关键。题目是精心挑选的,有一定的梯度,易、中、难的比例掌握在 4:4:2,部分题目来自于考研真题,对学生平时考试复习和准备参加研究生入学考试具有一定的指导作用。

(6) 结合现代信息技术 将一些化学家介绍、有趣的有机化学知识、较难的反应机理和思考题参考答案等制成数字资源,学生通过扫描二维码即可获得这些拓展知识,为其学习提供了方便。

本书由苏州大学材料与化学化工学部有机化学系教师共同编写。参加具体编写工作的有:史达清、赵蓓、曾润生、葛健锋、孙宏枚、袁丹、王兴旺、汪顺义、林韶晖和陆澄容等老师。全书最后由史达清、赵蓓统一整理、补充、修改和定稿。

本书初稿经天津大学张文勤教授审阅,张教授对书稿提出了详细的修改意见。本书编写过程中得到苏州大学材料与化学化工学部姚建林主任和姚英明副主任的热情鼓励与帮助。本书的出版得到苏州大学教材培育专项经费的支持,在此一并感谢。

由于我们水平有限,加上成稿时间仓促,书中疏漏和不妥之处在所难免,希望读者提出宝贵意见,批评指正。

编者

2018 年 5 月

目 录

第1章 绪论	1	2.2.4 环烷烃的来源和制备	45
§ 1.1 有机化学的研究对象	1	§ 2.3 烷烃和环烷烃的构象	45
1.1.1 有机化合物和有机化学的起源	1	2.3.1 乙烷的构象	45
1.1.2 有机化合物的特性	2	2.3.2 丁烷的构象	47
1.1.3 有机化学的产生和发展	3	2.3.3 环己烷及其衍生物的构象	48
1.1.4 有机化学的重要作用	5	§ 2.4 过渡态理论	52
§ 1.2 有机化合物的分子结构	6	习题	54
1.2.1 化学结构与构造式的写法	6	第3章 对映异构	57
1.2.2 价键理论	7	§ 3.1 手性和对映异构现象	57
1.2.3 共价键的键参数	7	§ 3.2 平面偏振光和物质的旋光性	58
1.2.4 化学键的断裂	10	3.2.1 平面偏振光	58
1.2.5 分子轨道理论	11	3.2.2 物质的旋光性和旋光度	58
1.2.6 分子间作用力和氢键	12	3.2.3 旋光仪和比旋光度	59
§ 1.3 有机化学中的电子效应	13	§ 3.3 对映异构现象和分子结构的 关系	60
1.3.1 诱导效应	13	3.3.1 对映异构现象	60
1.3.2 共轭效应	14	3.3.2 对称因素与分子手性的关系	61
1.3.3 超共轭效应	15	§ 3.4 含有一个手性碳原子的 化合物的对映异构	63
§ 1.4 研究有机化合物的一般步骤	15	3.4.1 对映体和外消旋体	63
§ 1.5 有机化合物的分类	16	3.4.2 构型的标记方法和表示方法	64
1.5.1 按碳架分类	17	§ 3.5 含有两个手性碳原子的 化合物的对映异构	69
1.5.2 按官能团分类	17	3.5.1 含有两个不同手性碳原子的 化合物的对映异构	69
习题	19	3.5.2 含有两个相同手性碳原子的 化合物的对映异构	70
第2章 烷烃和环烷烃	20	§ 3.6 环状化合物的立体异构	71
§ 2.1 烷烃	20	§ 3.7 不含手性碳原子的化合物的 对映异构	73
2.1.1 烷烃的通式、同系列和构造 异构	20	3.7.1 轴手性化合物	73
2.1.2 烷烃的命名	22	3.7.2 面手性化合物	76
2.1.3 烷烃的结构	26	3.7.3 螺旋手性化合物	76
2.1.4 烷烃的物理性质	28	3.7.4 其他手性化合物	76
2.1.5 烷烃的化学性质	30	§ 3.8 外消旋化和外消旋体的拆分	78
2.1.6 烷烃的主要来源和制法	37		
§ 2.2 环烷烃	39		
2.2.1 环烷烃的命名	39		
2.2.2 环烷烃的性质	41		
2.2.3 环烷烃的结构	43		

3.8.1 外消旋化	78	5.1.2 二烯烃的命名	126
3.8.2 外消旋体的拆分	79	§ 5.2 二烯烃的结构	127
§ 3.9 对映体组成的测定及手性 化合物的合成	80	5.2.1 丙二烯的结构	127
3.9.1 对映体组成的测定	80	5.2.2 1,3-丁二烯的结构	128
3.9.2 手性化合物的合成	81	§ 5.3 电子离域与共轭体系	131
习题	82	5.3.1 共轭效应的种类	131
第4章 烯烃和炔烃	85	5.3.2 共轭效应的特性	134
§ 4.1 烯烃和炔烃的结构	85	5.3.3 共轭效应的应用实例	134
4.1.1 烯烃的结构	85	§ 5.4 共振论	135
4.1.2 炔烃的结构	87	5.4.1 共振论的产生	135
4.1.3 π 键的特性	87	5.4.2 共振论的基本思想	136
§ 4.2 烯烃和炔烃的同分异构	88	5.4.3 书写共振极限式的原则	136
§ 4.3 烯烃和炔烃的命名	89	5.4.4 共振极限结构的稳定性	138
4.3.1 烯烃的命名	89	5.4.5 共振极限结构对杂化体的贡献	138
4.3.2 乙烯氢和烯丙氢	91	§ 5.5 二烯烃的化学反应	139
4.3.3 炔烃的命名	92	5.5.1 亲电加成	139
4.3.4 烯炔的命名	92	5.5.2 双烯合成(Diels-Alder 反应)	142
§ 4.4 烯烃和炔烃的物理性质	92	5.5.3 聚合反应	145
§ 4.5 烯烃和炔烃的化学性质	94	§ 5.6 共轭烯烃参与的周环反应	146
4.5.1 催化氢化	94	5.6.1 电环化反应	147
4.5.2 亲电加成	97	5.6.2 环加成反应	152
4.5.3 氧化反应	111	§ 5.7 重要的共轭二烯烃	157
4.5.4 聚合反应	115	5.7.1 1,3-丁二烯	157
4.5.5 烯烃 α -氢原子的反应	116	5.7.2 异戊二烯	157
4.5.6 炔氢的酸性和特征反应	117	5.7.3 环戊二烯	157
4.5.7 端炔的亲核加成	118	习题	158
§ 4.6 烯烃和炔烃的主要来源及 制法	119	第6章 芳烃	161
4.6.1 烯烃和炔烃的来源	119	§ 6.1 芳烃的分类、同分异构及 命名	161
4.6.2 烯烃的制备	119	6.1.1 芳烃的分类	161
4.6.3 炔烃的制备	120	6.1.2 芳烃的同分异构及命名	162
§ 4.7 重要的不饱和烃	121	§ 6.2 苯的结构	165
4.7.1 乙烯	121	6.2.1 苯的凯库勒结构	165
4.7.2 丙烯	121	6.2.2 苯分子结构的价键观点	166
4.7.3 乙炔	121	6.2.3 苯分子结构的分子轨道理论	166
习题	122	6.2.4 共振论对苯分子结构的解释	167
第5章 二烯烃	126	6.2.5 从氢化热看苯的稳定性	167
§ 5.1 二烯烃的分类和命名	126	§ 6.3 芳烃的性质	168
5.1.1 二烯烃的分类	126	6.3.1 物理性质	168
		6.3.2 亲电取代反应	169
		6.3.3 加成反应	178

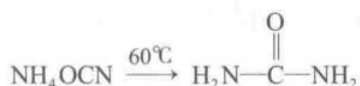
6.3.4	氧化反应	178	7.4.6	常见有机化合物的化学位移	233
6.3.5	还原反应	178	7.4.7	峰的裂分和自旋偶合	234
6.3.6	侧链反应	180	7.4.8	^1H NMR 谱图分析	238
§ 6.4	苯环亲电取代反应的定位 规则	181	7.4.9	核磁共振碳谱(^{13}C NMR)	239
6.4.1	取代基的定位效应	181	§ 7.5	质谱	241
6.4.2	定位效应的解释	182	7.5.1	质谱的基本原理	241
6.4.3	二取代苯的定位	185	7.5.2	离子峰的主要类型	242
6.4.4	定位效应在合成上的应用	187	7.5.3	常见有机化合物的质谱	245
§ 6.5	多环芳烃	188	§ 7.6	有机化合物的光谱解析	248
6.5.1	联苯	188	7.6.1	解析的一般步骤	249
6.5.2	萘	189	7.6.2	光谱解析实例	249
6.5.3	蒽和菲	193	习题	251	
6.5.4	其他稠环芳烃	194	第 8 章	卤代烃	255
§ 6.6	芳香性	195	§ 8.1	卤代烃的分类和命名	255
6.6.1	休克尔规则	195	8.1.1	卤代烃的分类	255
6.6.2	非苯芳香化合物	195	8.1.2	卤代烃的命名	256
习题		200	§ 8.2	卤代烃的制备方法	257
第 7 章	有机化合物光谱分析基础	204	8.2.1	从烃类化合物制备	258
§ 7.1	电磁波谱的概念	204	8.2.2	从醇制备	258
7.1.1	电磁波与辐射能	204	8.2.3	用卤代烷与卤原子置换	259
7.1.2	吸收光谱的产生	205	8.2.4	从氯甲基化反应制备	259
§ 7.2	紫外-可见光谱	206	§ 8.3	卤代烃的物理性质和光谱 性质	259
7.2.1	紫外-可见光谱的基本原理	206	8.3.1	物理性质	259
7.2.2	紫外-可见光谱图	207	8.3.2	光谱性质	261
7.2.3	紫外-可见光谱与有机化合物分子 结构的关系	208	§ 8.4	卤代烃的亲核取代反应	262
7.2.4	紫外-可见光谱在分子结构测定 中的应用	211	8.4.1	亲核取代反应概述	263
§ 7.3	红外光谱	213	8.4.2	亲核取代反应的机理	267
7.3.1	分子振动与红外吸收	213	8.4.3	卤代烯烃和卤代芳烃的亲核 取代反应	276
7.3.2	影响红外吸收的主要因素	214	§ 8.5	卤代烃的消除反应	284
7.3.3	红外光谱的重要区段	216	8.5.1	基本反应	285
7.3.4	一些典型有机化合物的红外光谱	218	8.5.2	消除反应机理	286
7.3.5	红外光谱解析	222	8.5.3	亲核取代与消除反应的竞争	290
§ 7.4	核磁共振谱	224	§ 8.6	卤代烃的其他类型的反应	292
7.4.1	核磁共振基本原理	224	8.6.1	卤代烃与金属的反应	292
7.4.2	屏蔽效应和化学位移	226	8.6.2	卤代烃的偶联反应	294
7.4.3	影响化学位移的因素	228	8.6.3	卤代烃的还原反应	295
7.4.4	等价质子和不等价质子	231	§ 8.7	重要的卤代烃	296
7.4.5	积分曲线	232	8.7.1	氯仿(三氯甲烷)	296
			8.7.2	二氯甲烷	296

8.7.3 四氯化碳	296	§ 10.2 醛、酮的物理性质和光谱 性质	361
8.7.4 氯苯	297	10.2.1 物理性质	361
8.7.5 二氟二氯甲烷	297	10.2.2 光谱性质	361
8.7.6 四氟乙烯	297	§ 10.3 醛、酮的化学性质	364
习题	297	10.3.1 亲核加成反应	364
第9章 醇、酚、醚	302	10.3.2 还原反应	378
§ 9.1 醇	302	10.3.3 氧化反应	382
9.1.1 醇的结构、分类和命名	302	10.3.4 歧化反应	384
9.1.2 醇的物理性质和光谱性质	304	10.3.5 α -氢原子的反应	385
9.1.3 醇的化学性质	308	§ 10.4 羰基加成反应的立体化学	397
9.1.4 醇的制备	323	10.4.1 羰基平面两侧空间条件相同时的 立体化学	397
9.1.5 重要的醇	328	10.4.2 羰基平面两侧空间条件不同时的 立体化学	397
§ 9.2 酚	329	§ 10.5 醛和酮的制法	399
9.2.1 酚的命名	329	10.5.1 氧化或脱氢法	399
9.2.2 酚的物理性质和光谱性质	330	10.5.2 羧酸衍生物的还原	401
9.2.3 酚的化学性质	330	10.5.3 羧酸衍生物与金属试剂的反应	401
9.2.4 酚的制备	338	10.5.4 偕二卤代物水解法	402
9.2.5 重要的酚	340	10.5.5 芳环的酰基化反应	403
§ 9.3 醚	341	§ 10.6 醛、酮的个别化合物	405
9.3.1 醚的分类和命名	341	10.6.1 甲醛	405
9.3.2 醚的物理性质和光谱性质	342	10.6.2 丙酮	405
9.3.3 醚的化学性质	343	10.6.3 苯甲醛	405
9.3.4 环醚	346	10.6.4 环己酮	406
9.3.5 醚的制备方法	350	§ 10.7 不饱和羰基化合物	406
9.3.6 重要的醚	352	10.7.1 乙烯酮	407
习题	353	10.7.2 α, β -不饱和醛、酮	408
第10章 醛和酮	358	10.7.3 醌	413
§ 10.1 醛和酮的结构、分类和 命名	358	习题	416
10.1.1 醛、酮的结构	358	参考文献	421
10.1.2 醛、酮的分类	359		
10.1.3 醛、酮的命名	359		

§ 1.1 有机化学的研究对象

1.1.1 有机化合物和有机化学的起源

有机化合物(organic compounds)一般是指含碳原子的化合物。早期人们认为有机化合物与生命活动密切相关,且只能从动、植物等有机体中产生,因而这些化合物与从无生命的矿物中得到的“无机”物质不同,被认为是“有机”的。1828年,德国化学家维勒(Wöhler F)在实验室里从公认是无机物的氰酸铵(NH_4OCN)制得了原来只能从人体排泄物——尿中取得的有机化合物尿素(NH_2CONH_2),使有机化合物的涵义发生了根本的变化。



绝大多数有机化合物都含有碳和氢这两种元素,故有机化合物可以看作是碳氢化合物和它们的衍生物(derivative)。这个提法,体现了有机化合物在结构上的相互联系。但是,含碳原子的化合物并不全被认为是有机化合物,如二氧化碳、碳酸盐、氢氰酸等,一般仍归入无机化合物一类。

人们在古代就已利用一些有机物质制造了许多在生产生活中有实际用途的产品,如糖、酒、染料、药品等,但对这些有机物质变化的化学知识的探索却是在近代才开始的。在利用、制造和生产有机物质的过程中,人们由开始的仅对天然有机物质进行加工,逐渐发展为制得一些比较纯的有机化合物,并对这些有机化合物的组成进行分析,最后发展成为有机化合物的人工合成。到了19世纪中叶,有机化学终于与无机化学分家,自此,以有机合成为标志的近代有机化学便真正建立起来了。20世纪初,开始建立了以煤焦油为原料,生产合成染料、药物和炸药为主的有机化学工业;20世纪40年代开始的基本有机合成,又迅速地发展了以石油为主要原料的有机化学工业,特别是以生产合成纤维、合成橡胶、合成树脂和塑料为主的有机合成材料工业,促进了

定时间才能完成。为了加速反应,往往需要以加热、加催化剂或光照等手段来增加分子动能、降低反应活化能或改变反应历程来缩短反应时间。即便如此,完全专一性地断键仍然较难控制,使得有机反应后得到的产物常常是混合物。一般把在某一特定反应条件下主要进行的一个反应称为主反应,其他的反应称为副反应。筛选最佳的反应条件以减少副反应的发生从而提高目标产物的收率也是有机化学家的一项重要研究任务。

有机化合物和有机反应的这些特点使得有机化学成为一门相对独立的学科,它既与人类生活的衣食住行密不可分,也是现代高新科技的不可或缺的重要基础之一。

1.1.3 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力水平和科学水平密切相关的。18世纪欧洲工业革命之后,由于社会的需要和科学技术的进步,分离提纯有机化合物的技术进展很快,人们先后分离出酒石酸(1769年)、乳酸(1780年)、奎宁(1820年)等。随着分离技术的发展,测定出了不少有机化合物的组成,这对于认识有机化合物无疑是一个重要阶段。但由于当时合成手段和技术的相对落后,人们还未能用人工方法制造出有机化合物,因而当时盛行“生命力”论,认为有机化合物只能由有机体内的“生命力”制造出来。

1828年 Wöhler 通过蒸发氰酸铵溶液得到了尿素。他的这一成果在有机化学发展史上具有里程碑的意义,它突破了无机化合物与有机化合物之间的绝对界限,动摇了“生命力”论的基础。但是,“生命力”论并没有就此迅速退出历史舞台。

此后,科学家们坚持不懈地在实验室中研究合成方法和技术,层出不穷的有机化合物在实验室诞生。1845年,德国化学家柯尔伯(Kolbe A W H)首次实现了醋酸的合成。1854年,法国化学家贝特洛(Berthelot P E M)成功地用甘油和脂肪酸合成了油脂。1861年,俄国化学家布特列洛夫(Butlerov A M)用多聚甲醛与石灰水作用,第一次合成了属于糖类的物质。这些研究说明有机化合物是可以人工合成的。至此,“生命力”论被彻底摒弃。

伴随着一些有机化合物分子组成的确定,人们对化学现象规律性的认识也不断深入,于是一系列新问题便产生了。例如,分子中原子之间是靠什么结合在一起的?它们的结合方式怎样?彼此之间的相对位置如何?自1827年贝采里乌斯(Berzelius J J)提出“同分异构”的概念后,人们逐渐认识到,具有同一分子式的化合物之间结构上的差别必定表现为性质上的不同。因此,结构问题就成了有机化学理论的首要问题。

1858年,凯库勒(Kekulé F A)提出了碳的四价学说。同年,苏格兰化学家库帕(Couper A S)独立于Kekulé也提出了同样的观点,他还采用虚线表示化合价。与Kekulé不同的是,他认为元素的化合价是可以变化的(Kekulé则认为元素的化合价是常数),并且知道碳有两种化合价,一种是在一氧化碳中为“2”,另一种是在二氧化碳中为“4”。Kekulé和Couper的这些观点都已与现在使用的有机化合物结构式相当接近,为有机化学结构理论的建立奠定了基础。

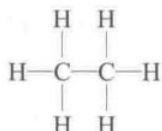
自从化合价的概念建立后,许多化学家提出了各式各样的分子图解式,但这些只是为了表示元素的化合价,并没有从本质上考虑分子中原子相互连接的方式和次序,因此也就不能表示出分子的构造。1864年,Butlerov提出了有机化学结构学说,其要点是:组成化合物的原子在分子中以一定的排列顺序和结合方式连接;物质的性质和结构间有依赖关系,其化学性质取决于



醋酸的首次合成

它的化学结构。因此,可以从分子的化学结构了解和推测物质的化学性质,也可以根据化学性质确定分子的化学结构。

虽然这几位杰出的化学家先后提出了新的有机结构理论和概念,使有机化学理论的发展达到了一个新的高度,但这些理论和概念还很不完备。1864年,德国有机化学家肖莱马(Schorlemmer C)批判地继承了前人的见解并加以分析,用较纯的试样做了实验后,发表了以《论二甲基和氢化乙基的同一性》为题的论文,这篇在化学史上具有重要意义的著名论文中,通过缜密的实验设计,证明从不同来源中衍生的 C_2H_6 烃都是一样的。Schorlemmer的这些卓越工作不仅证明了二甲基(CH_3CH_3)和氢化乙基(C_2H_5H)事实上同为一种物质(乙烷),排除了一个假想的烷烃系列,更有意义的是间接证明了碳原子的四个化合价是等同的。1865年,英国化学家布朗(Brown A C)根据Schorlemmer的工作,写出了乙烷结构式:



自Schorlemmer的突破性工作之后,当时已有的有机化合物结构理论在探讨脂肪族化合物的结构时已比较完美,但用于芳香族化合物时又遇到了新的问题。因为运用这些理论,无论如何也难以解释苯的高度不饱和性。早在1825年,英国物理学家和化学家法拉第(Faraday M)首先发现了苯,当时人们发现在贮存压缩煤气的桶中有油状凝聚物,Faraday将这种物质加以蒸馏,分离出一种液体碳氢化合物,经分析确定其实验式为 CH 。由于当时有机化学中的正确分子概念尚未建立,因此Faraday并没有得出其分子式。1834年,德国化学家米希尔里希(Mitscherlich E)将安息香酸和石灰进行干馏也得到了该物质,并命名为苯,格哈特(Gerhardt C F)等依据已经建立的有机化学分子概念将其分子式写成 C_6H_6 。1865年,具有丰富想象力的化学家Kekulé提出了一个单、双键交替的六个碳原子的平面环状结构。这个环状结构既能满足碳原子四价,又能反映出苯的高度不饱和性,从而解决了苯的结构问题(虽然这个化学式还有欠缺)。

有机化学家面临的另一个重大课题是有机化合物的空间结构。这一问题是人们发现了有机化合物存在旋光性之后提出来的。为了解释发酵乳酸和肌肉乳酸等具有相同结构却表现出不同性质(后者有旋光性)的现象,德国有机化学家威利森努斯(Wislicenus J)在进行了一系列实验研究之后,于1873年得出结论:“如果分子在结构上可以是等同的,可是具有不同的性质,那么这种差别,就只能认为是由于原子在空间有不同的排布,才能加以解释”。

1874年荷兰物理化学家范托夫(van't Hoff J H)和法国化学家勒贝尔(Le Bel J A)分别提出了碳的四面体构型学说。1874年9月,正在攻读博士学位的研究生van't Hoff运用严谨的逻辑推理和丰富的想象力把化学分子结构由平面推向立体,使“躺”在纸面上的分子“站”起来了。同年11月,法国青年化学家Le Bel在巴黎出版的《化学会会刊》上发表题为《论有机化合物的化学式和它们的溶液的旋光力之间存在的关系》的论文,提出了相近的观点。他们二人的这一崭新学说不仅圆满解释了有机化合物的旋光异构现象,更重要的是开创了有机立体化学,使有机化合物的结构理论更加完善。

在Kekulé提出苯环结构之后,人们又相继发现了一些环状的有机化合物,由于其中多数是五元环和六元环,于是德国化学家贝耶尔(Baeyer A von)以van't Hoff的碳四面体结构为基础,在1885年提出了张力学说,认为有机成环化合物中,键角为 109.5° 时是最稳定的结合状态,如果所

成键角偏离这个角度,就会产生张力,而且偏离越多,张力越大。根据这一学说得出的结果是五元环张力最小,因而最稳定,其他多于五元的大环和小于五元的小环都是不稳定的。然而实验事实却表明,具有六元环结构的环己烷是很稳定的化合物。这说明 Baeyer 的张力学说也有很大的局限性,原因在于当时认为碳环化合物的成环原子都在同一平面上。

1890 年,德国化学家萨赫斯(Sachse U)提出无张力环的概念。他指出,在成环分子中,成环碳原子如果不在同一平面上,就可保持正常键角 109.5° 。按照这种观点,环己烷可形成两种无张力环:一种是椅式结构,另一种是船式结构。Sachse 的无张力环概念进一步发展了有机分子结构理论。1918 年,德国化学家莫尔(Mohr E)在利用 X 射线衍射法测定金刚石结构时,再一次提出无张力环学说,从而使无张力环学说逐步被人们所关注和接受。1943 年,挪威物理化学家哈塞尔(Hassel O)用电子衍射法研究环己烷的结构,结果表明其各个键角都非常接近 109.5° ,从而在实验上证明了无张力环学说的正确性。

1874 年, van't Hoff 在另一篇论文中以马来酸(顺式丁烯二酸)和延胡索酸(反式丁烯二酸)为例探讨了另一类异构现象,现在称之为几何异构体(geometric isomers)。1926 年,英国化学家哈沃斯(Harworth W N)在关于糖类的经典著作《糖类的结构》中,首次提出“构象”(conformation)这一术语,即指具有一定空间构型的分子由于单键的旋转和扭曲产生不同的原子空间排列,用来描述吡喃糖环的椅式和船式结构。如果说 van't Hoff 和 Le Bel 的碳四面体结构使“躺”在纸面上的分子“站”起来了,那么 Harworth 的构象概念则是使“站”起来的分子“动”起来了。1943 年,挪威物理化学家 Hassel 提出环己烷的转环作用,进而形成了构象异构体的概念。

1950 年,英国物理化学家巴顿(Barton D H R)在 Hassel 等工作的基础上发表论文使构象理论进一步发展,引起了立体化学研究方向的巨大转变。他运用有关分子构象的物理化学研究成果,解释了分子的构象是如何决定其某些物理和化学性质的,从而开创了有机分子结构研究的新领域——构象分析。此后,构象分析的概念在有机化合物和生物化学的几乎所有分支学科中都被运用了。这使得过去难以解释的许多与有机化合物的构象有关的问题,如物理特征、反应取向和反应历程等都可以从构象分析中找到内在规律。由此可见,构象分析思想进一步发展完善了有机分子结构理论。毫不夸张地说,在立体化学领域,这一思想同 100 年前提出的碳四面体构型理论具有相同的重大现实意义和深远历史意义。Hassel 和 Barton 也因此共同荣获 1969 年诺贝尔化学奖。

1.1.4 有机化学的重要作用

有机化学就是研究有机化合物的结构、性质、合成和转变的化学,它与人们的生活、国民经济和国防建设等方面都息息相关。

有机化合物与人们的生活密切相关,人们的衣、食、住、行都离不开有机化合物。脂肪、蛋白质和糖类这三类重要的营养物质是有机化合物;木材、煤、天然气和石油是有机化合物;橡胶、纸张、棉花、羊毛和蚕丝也是有机化合物;尤其是现在的合成纤维、合成橡胶、塑料、各种药物、添加剂、染料、化妆品等几乎都是有机化合物。可以说,有机化合物是人们日常生活中一刻也离不开的必需品,几乎渗透到人类生活的各个角落。

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。除了研究天然有机化学之外,19 世纪后期至 20 世纪初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制造染料、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,石油成为有机化工原料的新来源,目前石油化工已占各国化学工业很大的比重。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,提高合成技巧,获得新分子,如牛胰岛素、维生素 B₁₂、海葵毒素等都相继在实验室中成功合成。在合成过程中往往还能发现重要的规则,为我们的生活领域开辟合成新物质的途径。

科学和技术的发展决定了有机化学学科已成为现代科学技术的重要基础学科。有机化学与其他学科,尤其是材料科学、生命科学、环境科学、医学和药学、食品科学都有密不可分的关系,进入了相互渗透、相互交叉、相互融合的新阶段。例如,生物学领域已经发展到从分子水平上来研究许多生物现象,解决生物问题;研制药物、探究药理、探索生命的奥秘等等,都需要有坚实的有机化学知识。又如,在国防、环保、民生等领域日新月异的高科技材料的研制和开发也要以有机化学知识为重要基础。而且,不同学科在不同角度和层面上揭示物质结构的本质和物质运动的客观规律,也促进了新兴学科的诞生和发展,如生物有机化学、物理有机化学、海洋有机化学、材料有机化学、环境有机化学、食品有机化学等。这样,多学科多角度地研究自然,在提高了自然科学的研究水平的同时,也为人类探索自然、征服自然、改善生活环境、提高生活品质等发挥了重要作用。

进入 21 世纪,有机化学面临新的机遇和挑战。为了人类社会健康地可持续发展,有机化学家肩负的历史使命,就是要发现新的高度原子经济性的合成方法,实现绿色合成工艺,低碳节能减排,为创造一个友好的人类生存环境而努力。

§ 1.2 有机化合物的分子结构

1.2.1 化学结构与构造式的写法

分子中原子的连接次序和键合叫做构造,表示分子构造的化学式叫做构造式(constitution formula)。表示构造式的方法有四种:Lewis 结构式、蛛网式、结构简式和键线式。

用价电子(即共价结合的外层电子)表示的电子结构式称为 Lewis 结构式(Lewis structure formula)。在 Lewis 结构式中,用黑点表示电子,两个原子之间的一对共用电子表示共价单键,两个原子之间共用的两对或三对电子表示共价双键或共价三键。只属于一个原子的一对电子称为孤对电子。将 Lewis 结构式中一对共用电子改成一根短线,就得到蛛网式(cobweb formula),因其形似蛛网而得名。为了简化构造式的书写,常常将碳与氢之间的键线省略,或者将碳氢单键和横向的碳碳单键的键线均省略,这两种表示式称为结构简式(skeleton symbol)。还有一种更为简单的表示方式:用键线来表示碳链,转折点和端点表示碳原子,两根单键之间或一根双键和一根单键之间的夹角为 120°,一根三键和一根单键之间的夹角为 180°,而分子中的碳氢键、碳原子及与碳原子相连的氢原子均省略,但杂原子及与杂原子相连的氢原子须保留。用这种方式表示的结构式称为键线式(bond-line formula)。在上述四种结构的表示式中,结构简式和键线式应用较广泛,键线式最为简便。例如,异丙醇的构造式的四种表示方法如图 1-1 所示:

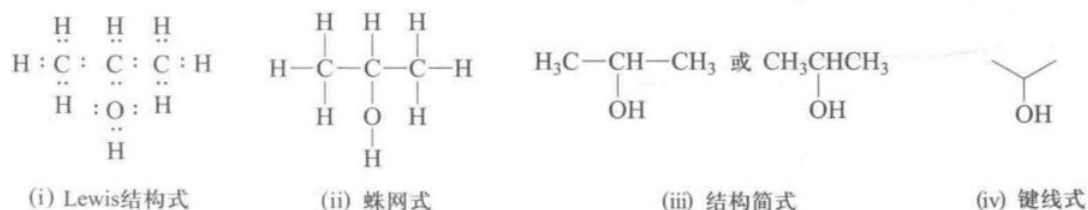


图 1-1 异丙醇构造式的四种表示方法

1.2.2 价键理论

20 世纪初,在物理学一系列新发现的推动下,价键理论建立起来了。价键的形成可看作是原子轨道的重叠或电子配对的结果。分属同种或异种的 A、B 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。若 A 和 B 均各有一个未成对电子,它们即可形成共价单键;若原子各有 2 个、3 个未成对电子,那么它们可以形成双键或三键。如果 A 有 2 个,而 B 只有一个未成对电子,则 A 可以和 2 个 B 结合,如 H_2O 。当原子的未成对电子已经配对后,它就不能与其他原子的未成对电子再配对,也就是说,共价键具有饱和性。

两个原子轨道间应有最大的重叠,使电子对在原子核间出现的概率尽可能大,此时形成的共价键就强,所以共价键具有方向性。现以 H 和 O 为例,如图 1-2 所示方式:①H 的 1s 电子沿 x 轴向 O 的 2p 电子接近,重叠最大,结合稳定方式;②H 沿另一方向接近 O,重叠较少,结合不稳定方式;③H 沿 y 轴向 O 接近,则不能结合成键。

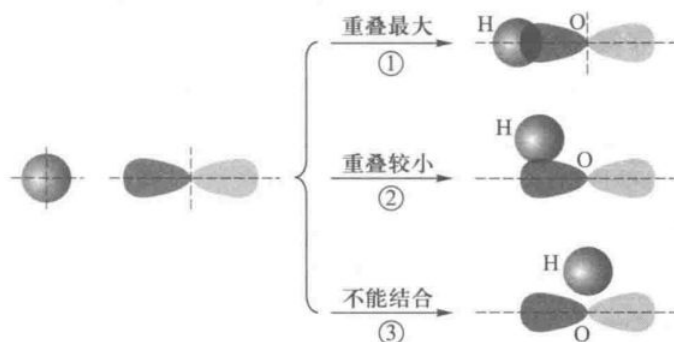


图 1-2 s 和 p 电子原子轨道的 3 种重叠情况

1.2.3 共价键的键参数

在有机化学中,经常用到的键参数有键长、键角、键能和键的极性(偶极矩),这些物理量可利用近代物理方法测定,用来表征共价键。

1.2.3.1 键长

形成共价键的两原子核间的平衡距离称为共价键的键长(length of covalent bond)。同核双原子分子的键长即是两原子的共价半径之和。不同的共价键具有不同的键长,表 1-1 列出了一

些常见共价键的键长。

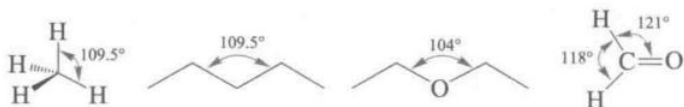
表 1-1 一些常见共价键的键长

化合物	键	键长/nm	化合物	键	键长/nm	化合物	键	键长/nm
甲烷	C—H	0.109	烯烃	C=C	0.134	甲醛	C=O	0.121
乙烯	C—H	0.107	炔烃	C≡C	0.120	氟甲烷	C—F	0.142
乙炔	C—H	0.105	三甲胺	C—N	0.147	氯甲烷	C—Cl	0.177
苯	C—H	0.108	尿素	C—N	0.137	溴甲烷	C—Br	0.194
烷烃	C—C	0.154	甲醚	C—O	0.144	碘甲烷	C—I	0.213

表中数据表明,键型和成键的杂化轨道发生变化时,共价键的键长也会随之发生变化。

1.2.3.2 键角

同一原子上的两个键之间的夹角称为键角(bond angle)。键角的大小反映出分子的空间结构,其大小跟原子在分子中的配位数及所连接的基团大小有关。例如:



1.2.3.3 键能

共价键形成时,放出能量使体系热力学能降低;反之,共价键断裂时则必须从外界吸收能量。气态时原子 A 和原子 B 结合成 A—B 分子(气态)所放出的能量,称为键能(bond energy);气态 A—B 分子解离为 A 和 B 两个原子(气态)时所吸收的能量叫做键的解离能(dissociation energy)。气态的双原子分子的键能就是键的解离能,而多原子分子的键能与解离能并不完全一致,是同类型键解离能的平均值。例如甲烷分子中,解离第一个 C—H 键的解离能($\text{CH}_3\text{—H}$)为 $435.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,而第二、三、四个 C—H 键的解离能依次为 $443.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $443.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $338.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,那么 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ 的键能是 $415.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

键能反映出两个原子的结合强度,结合越牢固,强度越大,键能也越大。表 1-2 列出了一些常见共价键键能的数据。

1.2.3.4 键的极性(偶极矩)

对于两个相同原子形成的共价键来说(例如 H—H、Cl—Cl),成键电子云是对称分布于两个原子核之间的,这样的共价键没有极性。但当两个不同的原子结合成共价键时,由于这两个原子核对于价电子的引力不完全一样,导致正、负电荷中心并不重合,共价键产生极性(polarity)。原子核对成键价电子吸引能力的相对大小可以用电负性(electronegativity)来表示,吸引能力越大,电负性也越大。可以用箭头来表示这种极性键,也可以 δ^- 和 δ^+ 来表示构成极性共价键的原子相对电荷分布。例如:

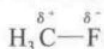


表 1-2 一些常见共价键键能

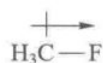
键型	键能/(kJ·mol ⁻¹)	键型	键能/(kJ·mol ⁻¹)	键型	键能/(kJ·mol ⁻¹)
C—C	345.6	C=O (醛)	736.4	F—F	154.8
C—H	415.3	C=O (酮)	743.9	H—F	564.8
C—N	305.4	C≡N	944.7	Cl—Cl	242.2
C—O	359.8	N=N	418.4	H—Cl	431.0
C—F	485.3	H—H	436.0	Br—Br	188.3
C—Cl	338.9	H—O	464.4	H—Br	368.2
C—Br	284.5	H—N	390.8	I—I	150.6
C—I	217.6	H—S	347.3	H—I	298.7
C=C	610.0	N—N	389.1		
C≡C	835.1	N—O	200.8		

共价键的极性通常是静态下未受外来试剂或电场的作用时表现出来的一种属性。

某些分子其正、负电荷中心不相重合,这种在空间具有两个大小相等、符号相反的电荷在分子中就构成一个偶极,其大小为正、负电荷中心的电荷量(q)与正、负电荷中心之间的距离(d)的乘积,称为偶极矩 μ (键矩)。

$$\mu = qd$$

偶极矩是用来衡量键极性的物理量,为一矢量,有方向性,通常规定其方向由正到负,用加竖线的箭头表示。例如:



偶极矩的单位为 C·m(库仑·米),非 SI 单位为 D[英文 Debye(德拜)的首字母], $1\text{D} = 3.333 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 。表 1-3 列举了一些共价键的偶极矩。有机化合物中一些常见的共价键偶极矩在 $1.3 \times 10^{-30} \sim 11.7 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 。

表 1-3 一些共价键的偶极矩

键	偶极矩/($10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$)	键	偶极矩/($10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$)	键	偶极矩/($10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$)
H—C	1.33	C=O	7.67	C—Br	4.60
H—N	4.33	C—N	0.73	C—I	3.97
H—O	5.00	C≡N	11.67		
C—O	2.47	C—Cl	4.87		

在双原子分子中,键的偶极矩即是分子的偶极矩。但多原子分子的偶极矩,则是整个分子