



中国科学院教材建设专家委员会规划教材
全国高等医药院校规划教材

案例版™

供药学、药物制剂、临床药学、中药学、制药工程、
医药营销等专业使用

有机化学

主编
陆 阳
李勤耕



科学出版社
www.sciencep.com

中国科学院教材建设专家委员会规划教材
全国高等医药院校规划教材

案例版™

供药学、药物制剂、临床药学、中药学、制药工程、医药营销等
专业使用

有机化学

主 编 陆 阳 李勤耕
副主编 陈 琳 李发胜 李 莉 顾生玖
编 委 (以姓氏笔画为序)

卫星星 长治医学院
王 颖 贵阳医学院
王洪恩 济宁医学院
闫福林 新乡医学院
刘 毅 徐州医学院
李 莉 新疆医科大学
李发胜 大连医科大学
李家明 安徽中医学院
李勤耕 重庆医科大学
杨 旭 第

杨丽敏 上海交通大学
肖 怀 大理学院
张鲁雁 复旦大学
陆 阳 上海交通大学
陈 琳 广东药学院
林 琦 上海交通大学
罗素琴 内蒙古医学院
顾生玖 桂林医学院
黄勤安 皖南医学院
……句晖 包头医学院

科学出版社

北 京

· 版权所有 侵权必究 ·

举报电话:010-64030229;010-64034315;13501151303(打假办)

郑 重 声 明

为顺应教育部教学改革潮流和改进现有的教学模式,适应目前高等医学院校的教育现状,提高医学教学质量,培养具有创新精神和创新能力的医学人才,科学出版社在充分调研的基础上,引进国外先进的教学模式,独创案例与教学内容相结合的编写形式,组织编写了国内首套引领医学教育发展趋势的案例版教材。案例教学在医学教育中,是培养高素质、创新型和实用型医学人才的有效途径。

案例版教材版权所有,其内容和引用案例的编写模式受法律保护,一切抄袭、模仿和盗版等侵权行为及不正当竞争行为,将被追究法律责任。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学 / 陆阳,李勤耕主编. —北京:科学出版社,2010.9
(中国科学院教材建设专家委员会规划教材·全国高等医药院校规划教材)
ISBN 978-7-03-028677-2

I. 有… II. ①陆… ②李… III. 有机化学-高等学校-教材 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 161403 号

策划编辑:胡治国 / 责任编辑:袁 琦 胡治国 / 责任校对:刘亚琦
责任印制:刘士平 / 封面设计:黄 超

版权所有,违者必究。未经本社许可,数字图书馆不得使用

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

骏 杰 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010年9月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2010年9月第一次印刷 印张:33

印数:1—4 000 字数:974 000

定价:58.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

生物药学是国民经济的支柱产业,也是现代产业的阳光行业。药学专业为该行业培养高级人才。有机化学是药学专业的重要专业基础课,也是该专业的核心课程之一。通过有机化学的教学,不仅可以使本专业学生掌握药理学学科学习、工作及研究所必需的有机化学基础理论、基本知识和基本概念,还有助于深刻认识生命科学。

本教材系科学出版社为药学类专业组织编写的系列教材之一,以突出高质量、强调系统性为本书编写特点。本教材从改变内容的表达形式入手,力求能适应新世纪高等教育在知识结构和能力培养上的需要,以培养创新型人才为编写目标。本教材是在参考目前国内外《有机化学》教材的基础上,结合药学专业的特点以及我们多年教学实践的体会,对原有教材加以改进编写而成。本教材在不打破现有学科体系及教学核心内容的前提下,在教材中增加学科有关案例,并根据案例提出问题,解答问题,以此突出教学重点。案例教学有利于师生在课堂的互动及激发教师和学生的创新能力。采用形式多样的案例使有机化学知识的表达更加活泼。

本书与其他同类教材相比,主要有以下几个特点:

(1) 教材以药学和药物制剂专业本科生为重点对象,同时兼顾其他专业需求。教材内容满足:①教育部制定的基本教学要求;②执业药师考试的需求;③硕士研究生入学考试的需求。

(2) 本教材为案例版教材,其特色为教材中穿插了形式多样的案例,因此用本教材组织教学时,既可以按传统模式讲授,案例作为补充,供学生阅读使用;也可以案例为先导进行教学,使课堂讲解内容更加形象、生动。

(3) 本教材各章节突出“三基”内容,知识点明确。教材的编写目标为:学生易学,教师易教,使学生在尽可能短的时间内掌握所学课程内容。

(4) 充实附录内容。给出各章练习和习题参考答案,不再另编配套教材。另将各类化合物的鉴别反应,包括反应试剂、鉴别对象、所得现象等也编入附录内,以供实际应用。



本教材由全国 18 所院校 20 名教师编写,各位老师的分工如下:重庆医科大学李勤耕(第 1 章)、广东药学院陈琳(第 2 章)、贵阳医学院王颖(第 3 章),安徽中医学院李家明(第 4 章),上海交通大学医学院杨丽敏(第 5 章)、陆阳(第 9 章)、林琦(第 13 章),桂林医学院顾生玖(第 6 章),内蒙古医学院罗素琴(第 7 章),长治医学院卫星星(第 8 章),大理学院肖怀(第 10 章),徐州医学院刘毅(第 11 章),济宁医学院王洪恩(第 12 章),新乡医学院闫福林(第 14 章),新疆医科大学李莉(第 15 章),第三军医大学杨旭(第 16 章),大连医科大学李发胜(第 17 章),皖南医学院黄勤安(第 18 章),复旦大学张鲁雁(第 19 章),包头医学院程向晖(第 20 章)。李勤耕、陈琳、顾生玖、李莉、李发胜等老师为本教材书稿的组织 and 修改做了大量工作;本教材的编写工作还得到了上海交通大学医学院、桂林医学院和科学出版社的大力支持,在此一并表示衷心的感谢。

由于本书在编排上不同于以往传统格式,不妥之处在所难免,诚请广大师生和读者提出宝贵意见。

陆 阳 李勤耕

2010 年 4 月

目 录

前言

第1章 绪论 (1)

第一节 有机化合物与有机化学 (1)

第二节 有机化合物的结构 (3)

一、有机分子结构学说 (4)

二、共价键 (6)

第三节 有机化合物的分类 (15)

一、按照碳架分类 (16)

二、按照官能团分类 (16)

第四节 酸碱理论 (17)

一、阿伦尼乌斯酸碱理论 (18)

二、酸碱质子理论 (18)

三、路易斯酸碱理论 (20)

四、皮尔逊的酸碱理论 (21)

习题 (22)

第2章 烷烃及环烷烃 (23)

第一节 烷烃 (23)

一、烷烃的通式、同系列和同分异构现象 (23)

二、碳原子的级 (25)

三、烷烃的命名 (25)

四、烷烃的结构 (28)

五、烷烃的构象 (28)

六、烷烃的物理性质 (32)

七、烷烃的化学性质 (33)

第二节 环烷烃 (40)

一、环烷烃的分类、异构与命名 (40)

二、环烷烃的性质 (42)

习题 (50)

第3章 烯烃 (53)

第一节 烯烃的结构与命名 (53)

一、烯烃的结构 (53)

二、烯烃的同分异构现象 (54)

三、烯烃的命名 (55)

第二节 烯烃的物理性质 (56)

第三节 烯烃的化学反应 (57)

一、亲电加成 (57)

二、自由基加成 (64)

三、催化氢化 (64)

四、聚合反应 (65)

五、氧化反应 (66)

六、 α -H 的反应 (68)

第四节 烯烃的制备 (69)

习题 (70)

第4章 炔烃和二烯烃 (72)

第一节 炔 烃 (72)

一、炔烃的结构、命名和物理性质 (72)

二、炔烃的化学性质 (74)

三、炔烃的制备 (80)

第二节 二 烯 烃 (80)

一、二烯烃的分类和命名 (80)

二、共轭二烯烃的结构—— π - π 共轭 (82)

三、共轭二烯烃的反应 (85)

习题 (92)

第5章 芳 烃 (95)

第一节 芳烃的分类、命名和物理性质 (95)

一、分类和命名 (95)

二、物理性质 (97)

第二节 苯的结构 (97)

一、苯的 Kekulé 结构 (97)

二、苯的稳定性 (98)

三、苯结构的现代解释 (98)

第三节 苯及其衍生物的化学反应 (100)

一、苯的亲电取代反应 (100)

二、取代基对亲电取代反应的影响 (104)

三、烷基苯侧链的反应 (109)

第四节 稠环芳烃 (110)

一、萘 (110)

二、其他稠环芳烃 (112)

第五节 非苯芳烃 (113)

一、休克尔规则 (113)

二、轮烯的芳香性 (113)



三、芳香离子	(114)	一、单分子消除反应机制	(149)
习题	(117)	二、双分子消除反应机制	(149)
第6章 立体化学	(119)	三、双分子消除反应的立体选择性	(149)
第一节 概述	(119)	四、亲核取代反应与消除反应的竞争	(150)
一、平面偏振光及比旋光度	(119)	第六节 不饱和卤代烃	(152)
二、分子的手性与旋光性	(121)	一、乙烯型卤代烃	(153)
三、分子中常见的对称因素	(121)	二、烯丙型卤代烃	(153)
四、分子的手性因素	(123)	第七节 卤代烃的制备	(156)
第二节 对映异构和非对映异构 ..	(123)	一、烃类的卤化	(156)
一、含一个手性碳原子的化合物	(123)	二、由醇制备	(156)
二、含两个手性碳原子的化合物	(126)	三、不饱和烃的加成	(156)
第三节 取代环状化合物的立体异构体	(127)	四、芳烃的亲电取代反应	(156)
第四节 无手性碳原子化合物的旋光异构现象	(129)	第八节 有机氟化物和多元卤代烃 ..	(156)
一、丙二烯型化合物	(129)	习题	(158)
二、联苯型化合物	(130)	第8章 醇和醚	(160)
第五节 手性分子的形成和外消旋体的拆分	(131)	第一节 醇	(160)
一、手性分子的形成	(131)	一、醇的结构、分类和命名	(160)
二、外消旋体的拆分	(133)	二、醇的物理性质	(162)
第六节 光学纯度和前手性化合物	(134)	三、一元醇的反应	(163)
一、光学纯度	(134)	四、邻二醇的特性	(170)
二、前手性化合物	(134)	五、醇的制备	(173)
习题	(136)	第二节 醚和环氧化合物	(174)
第7章 卤代烃	(138)	一、醚的结构、分类和命名	(174)
第一节 卤代烃的分类和命名	(138)	二、醚的物理性质	(175)
一、卤代烃的分类	(138)	三、醚的化学性质	(175)
二、卤代烃的命名	(139)	四、醚的制备	(176)
第二节 卤代烃的结构和物理性质	(139)	五、环氧化合物	(177)
一、卤代烃的结构	(139)	六、冠醚	(178)
二、卤代烃的物理性质	(140)	七、硫醇和硫醚	(179)
第三节 卤代烃的化学性质	(141)	习题	(182)
一、亲核取代反应	(141)	第9章 有机化合物的结构测定	(185)
二、消除反应	(142)	第一节 样品的纯化	(186)
三、卤代烃与金属的反应	(143)	一、纯度的概念	(186)
四、还原反应	(144)	二、纯度的判断	(186)
第四节 亲核取代反应机制	(144)	三、纯化的方法	(186)
一、单分子亲核取代反应机制	(145)	第二节 物理常数的测定	(188)
二、双分子亲核取代反应机制	(146)	一、熔点	(188)
三、影响亲核取代反应的因素	(147)	二、沸点	(189)
第五节 消除反应机制	(149)	三、折射率	(189)
		四、比旋光度	(189)
		第三节 化学方法	(190)
		一、元素分析	(190)



二、官能团分析	(191)	二、 α, β -不饱和醛、酮的反应	(243)
三、衍生物的制备	(191)	第五节 烯酮	(245)
四、化学全合成	(191)	习题	(246)
第四节 波谱方法	(192)	第 11 章 酚和醌	(250)
一、概述	(192)	第一节 酚	(250)
二、波长、频率和波数	(192)	一、分类和命名	(251)
三、吸收光谱的形成	(193)	二、酚的结构	(251)
第五节 质谱	(193)	三、酚的物理性质及光谱特征	(252)
一、基本原理	(194)	四、化学反应	(253)
二、谱图的组成	(194)	五、酚的制备	(263)
三、质谱的应用	(196)	第二节 醌	(264)
第六节 紫外-可见光谱	(197)	一、醌的结构和名称	(264)
一、基本概念	(197)	二、对苯醌	(266)
二、常用术语	(198)	三、醌的制备	(267)
三、电子跃迁和吸收谱带	(198)	习题	(269)
四、应用	(200)	第 12 章 羧酸和取代羧酸	(271)
第七节 红外光谱	(201)	第一节 羧酸的分类与命名	(271)
一、基本概念	(201)	一、羧酸的分类	(271)
二、分子的振动形式	(201)	二、羧酸的命名	(271)
三、主要区段和特征峰	(202)	第二节 羧酸的制备	(272)
四、图谱的解析	(203)	一、氧化法	(272)
第八节 核磁共振谱	(204)	二、Grignard 试剂合成法	(273)
一、核的自旋和共振	(205)	三、腈的水解	(273)
二、 ^1H 核磁共振谱的主要参数	(205)	第三节 物理性质	(273)
三、 ^1H 核磁共振谱的解析	(208)	一、状态、熔点、沸点及溶解性	(273)
四、 ^{13}C 核磁共振谱	(211)	二、波谱性质	(276)
五、核磁共振技术的进展	(212)	第四节 羧酸的结构及化学性质	(277)
第九节 多谱联用	(213)	一、结构	(277)
习题	(215)	二、酸性和成盐反应	(277)
第 10 章 醛和酮	(216)	三、羧基上羟基的取代反应	(283)
第一节 醛、酮的结构和命名	(216)	四、 α -氢的卤代反应	(287)
一、羰基的结构	(216)	五、脱羧反应	(287)
二、醛、酮的分类和命名	(217)	六、二元羧酸的特有反应	(288)
三、醛、酮的物理性质	(218)	七、羧酸的还原	(289)
第二节 醛、酮的化学性质	(220)	第五节 取代羧酸	(290)
一、亲核加成反应	(220)	一、取代羧酸的命名	(290)
二、 α -氢的反应	(227)	二、卤代酸	(291)
三、氧化反应和还原反应	(233)	三、羟基酸	(293)
四、其他反应	(237)	习题	(296)
第三节 醛、酮的制备	(241)	第 13 章 羧酸衍生物	(299)
一、官能团转化法	(241)	第一节 羧酸衍生物的结构、命名、 物理性质	(299)
二、向分子中直接引入羰基	(242)	一、羧酸衍生物的结构	(299)
第四节 α, β -不饱和醛、酮	(242)	二、羧酸衍生物命名	(300)
一、 α, β -不饱和醛、酮的结构	(242)		



三、羧酸衍生物的物理性质	(301)	第 15 章 杂环化合物	(347)
第二节 羧酸衍生物的化学性质	(302)	第一节 杂环化合物的分类和命名	(347)
一、取代反应	(302)	一、杂环化合物的分类	(347)
二、与金属有机化合物的反应	(306)	二、杂环化合物的命名	(348)
三、还原反应	(307)	三、稠杂环母环的命名	(350)
四、酯缩合反应	(308)	第二节 六元杂环化合物	(351)
五、酰胺的反应	(310)	一、吡啶及其衍生物	(351)
第三节 羧酸衍生物的制备	(311)	二、喹啉和异喹啉	(357)
一、酰卤的制备	(311)	三、含两个氮原子的六元杂环	(359)
二、酸酐的制备	(312)	四、含氧原子的六元杂环	(361)
三、酯的制备	(312)	第三节 五元杂环化合物	(362)
四、酰胺的生成	(313)	一、含一个杂原子的五元杂环化合物	(362)
第四节 碳酸衍生物	(313)	二、吡咯	(366)
一、碳酰氯	(313)	三、含两个杂原子的五元单杂环	(367)
二、碳酰胺	(313)	四、嘌呤及其衍生物	(368)
三、胍	(314)	习题	(370)
四、丙二酰脲	(315)	第 16 章 周环反应	(372)
五、乙内酰脲	(315)	第一节 周环反应的理论	(372)
第五节 原酸的衍生物	(316)	一、周环反应的定义	(372)
第六节 乙酰乙酸乙酯	(317)	二、前线轨道理论	(374)
一、乙酰乙酸乙酯的酸性	(317)	第二节 电环化反应	(375)
二、乙酰乙酸乙酯的互变异构	(318)	一、定义	(375)
三、乙酰乙酸乙酯的酮式和酸式分解	(319)	二、电环化反应的立体选择性	(375)
四、乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用	(319)	三、电环化反应选择规律的理论解释	(377)
第七节 丙二酸二乙酯	(321)	四、电环化反应实例	(378)
习题	(323)	第三节 环加成反应	(380)
第 14 章 有机含氮化合物	(325)	一、含义及分类	(380)
第一节 芳香硝基化合物	(325)	二、环加成反应选择规律的理论解释	(381)
一、结构和命名	(325)	三、环化加成反应实例	(383)
二、物理性质	(325)	第四节 σ 迁移反应	(384)
三、化学性质	(326)	一、含义及分类	(384)
第二节 胺类	(328)	二、 σ 迁移反应及其规律	(385)
一、胺的分类和命名	(328)	三、 σ 迁移反应实例	(388)
二、胺的结构	(329)	第五节 周环反应选择规律总结	(388)
三、胺的物理性质	(330)	习题	(390)
四、胺的化学性质	(331)	第 17 章 氨基酸、肽、蛋白质和酶化学	(393)
五、胺的制备	(338)	第一节 氨基酸	(393)
第三节 重氮化合物和偶氮化合物	(341)	一、氨基酸的结构、分类和命名	(393)
一、重氮和偶氮化合物的结构	(341)	二、氨基酸的性质	(397)
二、芳香重氮盐的反应	(342)		
习题	(345)		



三、氨基酸的来源与合成	(399)	一、核酸的分类	(438)
第二节 肽	(400)	二、核酸的化学组成	(439)
一、肽的结构和命名	(400)	三、核酸的分子结构	(443)
二、肽键平面	(401)	四、核酸的理化性质	(447)
三、肽链结构测定	(403)	五、核酸的功能简介	(449)
四、多肽的合成	(405)	第二节 辅酶	(451)
第三节 蛋白质	(407)	一、烟酰胺辅酶 NAD 和 NADP	(451)
一、蛋白质的结构	(407)	二、黄素辅酶 FAD 和 FMN	(452)
二、蛋白质的性质	(409)	三、辅酶 A	(453)
第四节 酶的化学	(411)	四、四氢叶酸	(454)
一、酶的概念	(411)	五、硫胺素焦磷酸	(455)
二、酶的分类和命名	(411)	六、磷酸吡哆醛	(456)
习题	(413)	习题	(457)
第 18 章 糖	(415)	第 20 章 脂类	(459)
第一节 单糖	(416)	第一节 油脂和磷脂	(459)
一、单糖的开链结构及构型	(416)	一、油脂	(459)
二、单糖的环状结构及 Haworth 式	(418)	二、蜡	(463)
三、单糖的构象式	(420)	三、磷脂	(463)
四、果糖的结构	(421)	四、磷脂与细胞膜	(465)
五、单糖的化学性质	(421)	第二节 萜类	(466)
第二节 低聚糖和多糖	(428)	一、萜类的结构	(466)
一、低聚糖	(428)	二、萜类的分类及代表性化合物	(467)
二、多糖	(431)	第三节 甾族化合物	(470)
第三节 生物活性多糖及糖苷	(433)	一、甾族化合物的骨架和编号	(470)
习题	(436)	二、甾族化合物的命名	(471)
第 19 章 核酸 辅酶	(438)	三、甾族化合物的构型和构象	(472)
第一节 核酸	(438)	四、重要的甾族化合物	(473)
		习题	(476)
参考文献	(477)		
附录一 符号和缩写	(478)		
附录二 重要元素的电负性	(481)		
附录三 重要的鉴别反应	(482)		
部分练习和习题参考答案	(483)		
中英文名词对照索引	(513)		

第 1 章 绪 论



学 习 目 标

- 掌握 有机化学和有机化合物的定义。
- 熟悉 有机化合物的结构类型、分类以及酸碱理论。
- 了解 有机化学的发展史。

第一节 有机化合物与有机化学

预 读 材 料

人类与有机化合物

无论是人类最基本的需求——生存,还是人类最高级的渴望——长寿,都离不开有机化合物。有机化合物广泛存在于现代生活、生产、研究的各个领域。人类衣食住行等生活必需品,如糖类、油脂、蛋白质、石油、天然气、天然橡胶等属于天然有机化合物,塑料、合成纤维、合成橡胶、合成药物等属于人工合成的有机化合物。现代社会对于人工合成的具有特殊功能的有机化合物的依赖程度正日益增加。这些具有特殊功能的有机化合物,大大改善了人类的生活质量,并改变了人们的生活习惯。与此同时,由于有机化学工业产生的废弃污染物以及传统生产工艺及装备对环境带来的种种污染,又使有机化学面临人类可持续发展要求的巨大挑战。

有机化学(organic chemistry)是关于有机化合物(organic compounds)的化学,即关于有机化合物结构和性质变化规律的科学。有机化合物是一大类含有碳元素的化合物。与很多其他元素不同,碳原子之间可以通过相互成键形成各种链状或环状化合物。这类化合物的数目庞大,目前世界上已知的碳化合物超过了 4300 万个,而且数量还在不断增长。有机化合物与人类的生产生活关系密切。

有机化合物中除了碳元素外大多含有氢,有的还含有氮、氧、硫和卤素等元素。绝大多数生命物质都是有机化合物。1806 年,瑞典化学家贝采利乌斯(Jons J. Berzelius)首次提出“有机化学”,这一名词当时被作为是“无机化学”的对立物。19 世纪初,许多化学家相信依靠在生物体内存在的所谓“生命力”才能产生有机化合物,而在实验室里不能由无机化合物合成有机化合物。1828 年,德国化学家维勒(Friedrich Wohler)通过实验证实这种说法是错误的,他将无机盐氰酸铵转化为哺乳动物蛋白质代谢的有机产物——尿素,这是对当时占统治地位的“生命力论”发起的第一次冲击,动摇了“生命力论”的根基。此后,由于合成方法的改进和发展,越来越多的有机化合物不断地在实验室中被合成出来,其中,绝大部分是在与生物体内迥然不同的条件下合成出来的。“生命力论”被抛弃了,而有机化学这一名词却沿用至今。

化学名家

维勒(Friedrich Wohler, 1800—1882)(图 1-1),德国化学家,主要从事有机合成和无机物研究。

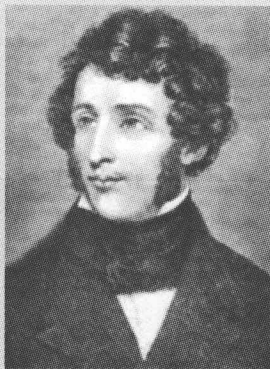
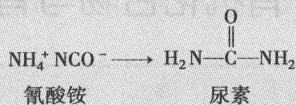


图 1-1 维勒

和铍两种元素。对硼、钛、硅的化合物进行了广泛研究并发现了硅的氢化物。



1820 年维勒进入马尔堡医科大学学医,他常在宿舍中进行化学实验。他的第一篇科学论文是“关于硫氰酸汞的性质”,发表在“吉尔伯特年鉴”上,受到著名化学家贝采利乌斯的重视。维勒后到海德堡大学拜著名化学家格美林(Leopold Gmelin)和生理学家蒂德曼(Friedrich Tiedemann)为师。1823 年他取得了外科医学博士学位。毕业后在贝采利乌斯的实验室工作了一年,以后在法兰克福、柏林等地任教。

1828 年他发表了《论尿素的人工制成》一文,引起了化学界的震动。这被认为是第一次人工合成有机物,对当时流行的生命力学说是巨大的冲击,并开创了有机合成的新时代。他还曾研究苦杏仁油,发现了氢醌、尿酸、可卡因等有机化合物。在无机化学领域,他也有不少贡献。1827 年和 1828 年发现了铝

在有机化学发展的初期,人们主要研究从动、植物体中分离的有机化合物。19 世纪中到 20 世纪初,有机化学工业逐渐变为以煤焦油为主要原料的合成工业。合成染料的发现,染料、制药工业的蓬勃发展,推动了对芳香族化合物和杂环化合物的研究。20 世纪 30 年代,以乙炔为原料的有机合成兴起后,有机化学工业的原料又逐渐转变为以石油和天然气为主,发展了合成橡胶、合成塑料和合成纤维工业。由于石油资源将日趋短缺,以煤为原料的有机化学工业将重新发展。

20 世纪初至 30 年代,人们先后确定了单糖、氨基酸、核苷酸、牛胆酸、胆固醇和某些萜类的结构;20 世纪 30~40 年代,确定了一些维生素、甾族激素、多糖的结构及某些肽和蛋白质的组成,完成了一些甾族激素和维生素的结构和合成的研究;20 世纪 40~50 年代,完成了青霉素(penicillin)等抗生素的结构测定和合成;20 世纪 50 年代完成了某些甾族化合物和吗啡(morphine)等生物碱的全合成,催产素(oxytocin)等生物活性小肽的合成,确定了胰岛素(insulin)的化学结构,发现了蛋白质的螺旋结构和 DNA 的双螺旋结构;20 世纪 60 年代完成了胰岛素的全合成和低聚核苷酸的合成;20 世纪 70~80 年代初,进行了前列腺素(prostaglandin)、维生素 B₁₂、昆虫信息素激素的全合成,确定了核酸和美登木素(maytansine)的结构并完成了它们的全合成等。从 1901~2008 年,共颁发诺贝尔化学奖 100 项,其中有机化学方面的化学奖 43 项,占化学奖的 43%,可见有机化学在化学中的重要性。

在有机化学发展的过程中,逐步形成了几个互相渗透并互相促进的学科领域,它们是有机合成化学、天然有机化学、生物有机化学、金属有机化学、物理有机化学及有机分析化学。同时,有机化学又是许多学科(如药物化学、药剂学、药物分析、染料化学、生物化学等)的重要基础。

延伸知识

碳元素的第三种晶体形态——富勒烯

1985 年,英国化学家哈罗德·沃特·克罗托博士(Harold Walter Kroto, 1939—)和美国科学家理查德·埃里特·史沫莱(Richard Errett Smalley, 1943—)等在氦气流中以激光气蒸发石墨的实验中首次制得由 60 个碳原子组成的碳原子簇结构分子 C₆₀。为此,克罗托



博士获得1996年度诺贝尔化学奖。克罗托受建筑学家理查德·巴克明斯特·富勒(Richard Buckminster Fuller, 1895—1983)设计的美国万国博览馆球形圆顶薄壳建筑的启发,认为 C_{60} 可能具有类似球体的结构,因此将其命名为富勒烯(fullerene)(图1-2)。

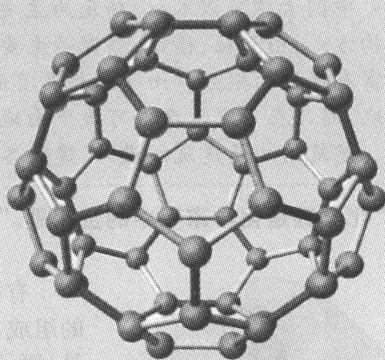


图1-2 富勒烯

富勒烯是一系列纯碳组成的原子簇的总称。它们是由非平面的五元环、六元环等构成的封闭式空心球形或椭球形结构的共轭烯。现已分离得到 C_{60} 和 C_{70} 等其中的几种。 C_{60} 有润滑性,可能成为超级润滑剂。金属掺杂的 C_{60} 有超导性,是有发展前途的超导材料。 C_{60} 还可能在半导体、催化剂、蓄电池材料和药物等许多领域得到应用。 C_{60} 分子可以和金属结合,也可以和非金属负离子结合。当金属原子和 C_{60} 结合时,电子从金属原子转到 C_{60} 分子上,可形成具有超导性能的 M_xC_{60} ,其中M为K,Rb,Cs; x 为掺进金属原子的数目。 K_3C_{60} 在18K以下是超导体,在18K以上是导体, K_6C_{60} 中掺进6个K原子则转变为绝缘体。在生命科学、医学、天体物理等领域 C_{60} 研究既有科学价值又有应用前景。

有机化合物数目众多、有机反应数量繁杂,在有机化学的发展日新月异的今天,学习有机化学除了掌握本学科的相关知识外,更重要的是学会有机化学家思考和分析问题的方法。

第二节 有机化合物的结构

预读材料

榫卯与中国古建筑(图1-3)

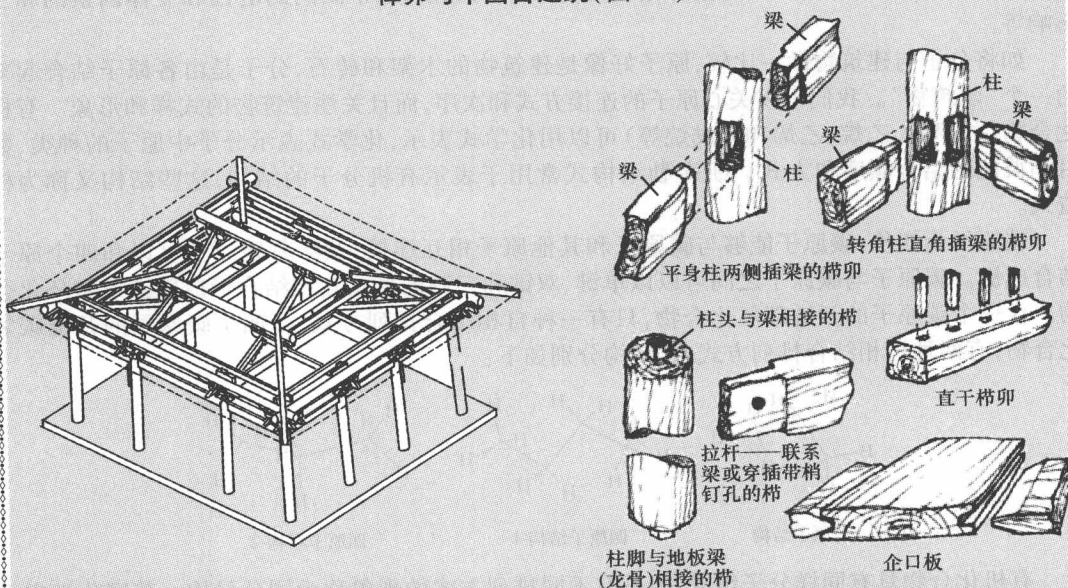


图1-3 榫卯与中国建筑



中国古建筑以木材、砖瓦为主要建筑材料,以木构架结构为主要的建筑结构方式。此结构方式,由立柱、横梁、顺檩等主要构件建造而成,各个构件之间的结点以榫卯相吻合,构成富有弹性的框架。由于木材具有的特性,而构架的结构所用斗拱和榫卯又都有若干伸缩余地,因此在一定限度内可减少由地震对这种构架所引起的危害。

建筑结构是建筑师设计、建设各类建筑的金钥匙。

“化学键是化学家手中的金钥匙。”

——美国化学家鲍林(Linus Carl Pauling)

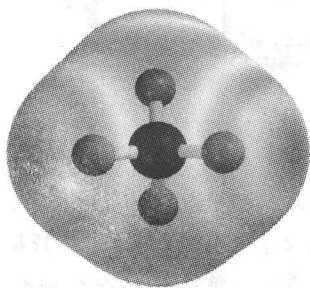


图1-4 有机化合物的结构

有机化合物的结构(structure)简称有机结构,即分子中原子的组成、相互排列的顺序及结合的方式。有机结构理论要回答的是:原子如何结合构成分子,不同的分子为什么具备不同的性质,分子在一定条件下为什么会发生变化,有机化合物在分子水平的变化规律等问题。有机化学是有机化学家认识世界、改造世界的有力武器(图1-4)。

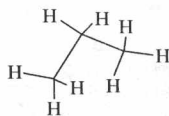
化学家们通常用特定的图形或模型来表示特定有机分子。通常各种原子核用不同的字母或不同颜色的球来表示,连接原子核的电子用线、点表示。如果应用结构理论来解释和分析这些图和模型,能获得它所代表化合物分子的大量信息,比如它可能具有什么样的物理性质(物态、熔点、沸点、比重、可溶于什么溶剂、具有什么颜色等),也能告诉我们它大致的化学性质(它可以与什么试剂反应,会生成什么样的产物,反应速率的快慢,收率的高低等)。这样,我们根据化合物的结构式和对这个结构式所隐含的意义的理解,就可以预测未知化合物的性质等信息。

一、有机分子结构学说

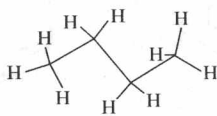
按照目前的观点,有机化合物的结构是指分子的组成,分子中原子相互结合的顺序和方式,价键的电子和立体结构,分子的整体结构和分子中的原子、原子团间的电性和立体因素的相互影响等。

如将分子与建筑物做一比较,原子好像是建筑物的木架和砖石,分子是由各原子结合起来的一个“建筑物”。我们不仅关心原子的连接方式和次序,而且关注建筑物的式样和形象。有机化合物(如甲烷、乙烷、乙烯和环戊烷等)可以用化学式表示,化学式表示分子中原子的种类、数目和彼此的结合顺序和方式。凯库勒结构式常用于表示有机分子的结构,这些结构又称为构造式。

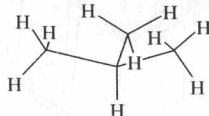
碳原子为四价,碳原子能够与碳原子和其他原子相互连接,意味着碳原子可以和四个原子结合成键。碳原子与碳原子之间可以以单键、双键和三键的形式互相结合形成碳链或碳环化合物。含三个碳原子的开链碳氢化合物,只有一种自相结合排列方式;含四个碳原子的开链碳氢化合物,有两种自相结合排列方式,其结构分别如下:



三原子结构



四原子结构-1

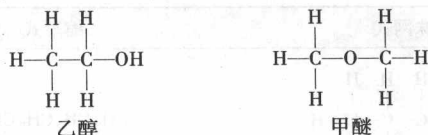


四原子结构-2

有机化合物具有同样分子组成,但具有不同排列方式的现象称为同分异构。英国化学家古柏尔(A. Couper)最先从理论上解释产生同分异构现象的原因在于分子中原子结合的顺序不同。



如 C_2H_6O 有两个同分异构体,乙醇和甲醚,两者的差别在于分子中碳氧原子结合的顺序不同。



化学名家

凯库勒 (A. Kekulé, 1829—1896) (图 1-5), 德国有机化学家。主要研究有机化合物的结构理论。中学时代的凯库勒已才华初露, 他能流利地讲法语、拉丁语、意大利语和英语。18 岁时, 他以优异的成绩考入了吉森大学。凯库勒是一个杰出的科学家, 他的学术成就得到了全世界的普遍公认, 1857—1858 年, 他提出了有机物分子中碳原子为四价, 而且可以互相结合成碳链的思想, 为现代结构理论奠定了基础。

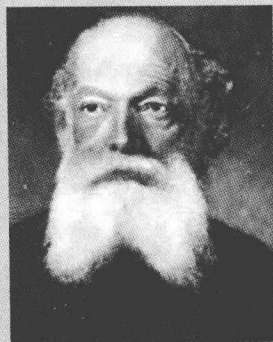


图 1-5 F. A. 凯库勒



图 1-6 A. M. 布特列洛夫

布特列洛夫 (A. M. Butlerov, 1828—1886) (图 1-6), 世界闻名的俄国化学家, 他是化学结构理论的创立者之一, 为有机化学理论的发展作出了重大贡献。他提出物质分子包括有机化合物的分子的本性取决于组合单元的本性、数量, 同时还决定于其化学结构, 认为分子中各原子都是相互影响化合物性质的。因此根据物质的化学结构可以推知物质的化学性质, 反之, 根据物质的化学性质也可推断物质的化学结构。最先用有机

结构理论解释同分异构现象。

范特霍夫 (Jacobus Hendricus Van't Hoff, 1852—1911) (图 1-7), 1901 年, 诺贝尔化学奖的第一道灵光降临在荷兰化学家范特霍夫身上。这位一生痴迷实验的化学巨匠, 不仅在化学反应速度、化学平衡和渗透压方面取得了骄人的研究成果, 而且开创了以有机化合物为研究对象的立体化学。



图 1-7 范特霍夫

1861 年, 布特列洛夫在凯库勒原子堆积排列理论的基础上, 提出分子中的原子是通过复杂的化学结合力, 按一定的顺序连接起来的整体, 这就是分子的化学结构。有机化合物的化学性质与它的化学结构之间有一定的依赖关系, 因此可以由其结构推测性质。也可以依据其性质和反应来推测结构。他首先提出了有关有机物的结构理论。

然而, 当时的结构理论认为有机分子中的原子都处在同一个平面内, 依据这一理论很多现象都无法得到合理的解释。例如, 从平面结构看二氯甲烷应该有两种异构体, 但实际上只有一种二氯甲烷。荷兰化学家范特霍夫提出了碳的四面体结构学说, 完善了有机结构理论。范特霍夫和法国化学家勒贝尔 (J. A. Le Bel) 还通过四面体模型, 说明了分子的立体概念, 解释了旋光异构体, 开创了有机化合物的立体学说。

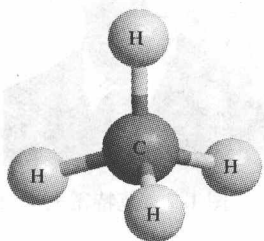
有机化合物构造可通过以下几种化学式: 如蛛网式 (cobweb formula)、缩写式 (condensed formula)、键线式 (bond-line formula) 表示 (表 1-1)。



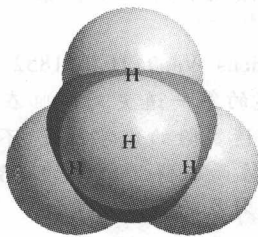
表 1-1 有机化合物构造的表示式

化合物	蛛网式	缩写式	键线式
正丁烷		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	
2-甲基丁烷		$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
3-甲基-1-丁烯		$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
3-甲基-1-丁炔		$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHC}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	

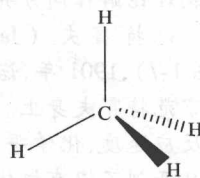
有机分子中各原子在空间的排列情况,通常使用各种模型表示。最常用的模型是棒球模型和斯陶特(Stuart)模型(又称比例模型)。甲烷立体结构的棒球模型和 Stuart 模型表示如图 1-8。Stuart 模型是按各种原子半径和键角以及键长比例设计出来的,可以更精确地表示分子中各原子的立体关系。中心碳原子(或其他原子如氧和氮等)上各个价键在三维空间结构常用楔线式表示,式中细线“—”表示该键在纸面上;楔形实线“”表示该键在纸面前方;虚线“”或“”表示该键在纸面后方。



(a)



(b)



(c)

图 1-8 甲烷分子的模型
(a) 棒球模型;(b) 斯陶特模型;(c) 楔线式

二、共 价 键

(一) 八隅律

1916 年,德国柏林 Danig 高等技术大学教授柯塞尔(Walther Kossel)提出离子键(ionic bond)的概念,1923 年美国加州大学伯克利分校教授路易斯(Gilbert Newton Lewis)发展了柯塞尔的理



论,提出了共价键(covalent bond)的概念(图1-9)。他们认为,带正电荷的原子核周围,围绕着具有不同能量的电子,这些电子按离原子核远近和能量的高低又可以分成按照不同能级壳层运动的电子,每一个壳层中的电子的能量不同,且能容纳的电子数目有一个最大值。例如第一层可容纳2个电子,第二层8个,第三层8个或18个等。原子都具有外层电子数目倾向于充满的趋势。如果原子本身外层电子数目达到最大值(如惰性气体),则原子最稳定。

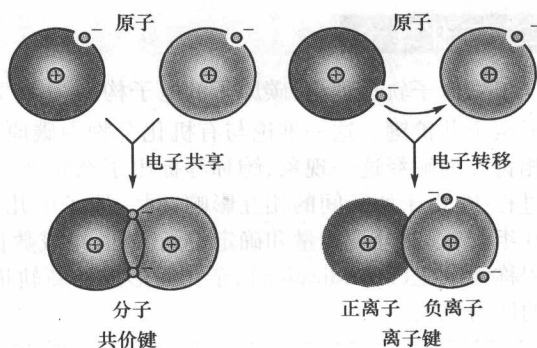


图1-9 离子键和共价键的形成

离子键是由电子的得失转移而形成的。

当原子外层电子数离充满状态的电子数目还差得比较多时,原子倾向于给出电子,以达到新的外层填满状态。当原子的外层有较多的电子时,获得较少的电子就能填满外层,则原子倾向于获得电子。比如氯化钠中,钠原子外层只有一个电子,要获得7个电子才能充满外层,显然难度很大,而失去1个电子将同样使钠原子转变为8个电子的饱和和外层;氯原子外层已经有7个电子,再获得1个电子将使氯具有8个电子的饱和和外层结构。为达到能量最低状态,氯化钠中钠原子将一个电子给氯原子,氯原子获得一个电子,这样钠原子和氯原子外层均达到饱和。于是钠原子带正电,氯原子带负电,带相反电荷的离子间的静电吸引力就称为离子键。

共价键是由分子共享电子形成的。当两个原子吸引电子的能力相当时,双方都不能给出电子,则两个原子就公用电子,从而达到双方外层电子均饱和的结果。例如,氢分子中,每个氢原子都提供一个电子,两个氢原子共享一对电子,其外层电子均饱和,形成了氢分子。氟原子的外层为7个电子,离饱和外层缺少1个电子,如两个氟原子分别提供一个电子,两个原子共享一对电子,每个氟原子都转变为八隅体的饱和结构,形成稳定的氟分子。

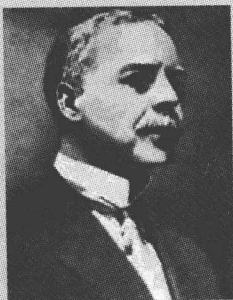
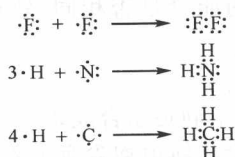


图1-10 G. N. 路易斯

化学名家

路易斯(Gilbert Newton Lewis, 1875—1946)(图1-10),美国化学家,其成就主要在原子价电子理论和化学热力学方面:路易斯在1916年《原子和分子》和1928年《价键及原子和分子的结构》中阐述了他的共价键电子理论的观点,并列出无机物和有机物的电子结构式。1901和1907年,路易斯在《美国科技学会杂志》上著文,提出“逸度”和“活度”的概念。路易斯后期还研究酸碱理论,给酸、碱下了如下定义:“酸”是能接受电子,而“碱”是能给予电子的物质。这一见解深受化学界的重视。

用圆点表示构造式中的共价键一对电子的化学式称为Lewis结构式,具有重键分子和多原子的离子均可写成Lewis结构式。

