

高等学校教材

有机化学

第二版

华东理工大学有机化学教研组 编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

013053109

062-43
17-2

《有机化学》林德顺主编

本书可作为高等院校化学专业及相关专业的教材

高等学校教材

本书可作为高等院校化学专业及相关专业的教材

本书可作为高等院校化学专业及相关专业的教材

本书可作为高等院校化学专业及相关专业的教材

有机化学

Youji Huaxue

第二版

华东理工大学有机化学教研组 编

本书可作为高等院校化学专业及相关专业的教材

本书可作为高等院校化学专业及相关专业的教材

ISBN 978-7-04-039270-3

本书可作为高等院校化学专业及相关专业的教材

本书可作为高等院校化学专业及相关专业的教材



责任编辑：张元平

封面设计：张元平

排版设计：张元平

印刷：张元平

封面设计：张元平

封面设计：张元平

封面设计：张元平

封面设计：张元平

网址：<http://www.hep.edu.cn>

网址：<http://www.hep.com.cn>

网址：<http://www.hep.com.cn>

网址：<http://www.hep.com.cn>

2006年2月第1版

2013年1月第2版

2013年1月第1次印刷

45.30元

出版发行：高等教育出版社

地址：北京市西城区德外大街4号

邮政编码：100120

印刷：北京中科印刷有限公司

开本：787mm×1092mm 1/16

张数：31.2

印数：500千册

ISBN 978-7-04-039270-3

定价：45.30元



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING



北航

C1660792

062-43
17-2

013023109

内容提要

本书是普通高等教育“十五”国家级规划教材《有机化学》的修订版。全书共16章,主要论述烷、烯、炔、芳烃和非苯芳烃、卤代烃、醇、酚、醚、醛和酮、羧酸及其衍生物、含氮有机化合物等的性质、重要反应及其机理,以及有机化合物的结构解析。同时对天然产物如糖类、氨基酸、多肽、蛋白质和核酸等也进行了简述,并对有机合成做了介绍。每章中列入相应的思考题,书后附索引。

本书可作为高等学校化学、化工、制药等专业有机化学基础课程教材,也可供相关专业选用和参考。

Yongji Huaxue

第二版

图书在版编目(CIP)数据

有机化学 / 华东理工大学有机化学教研组编. -- 2
版. -- 北京: 高等教育出版社, 2013.1
ISBN 978-7-04-036570-2

I. ①有… II. ①华… III. ①有机化学—高等学校—
教材 IV. ①062

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第308498号

策划编辑 李颖
插图绘制 尹文军

责任编辑 翟怡
责任校对 刘莉

封面设计 于文燕
责任印制 毛斯璐

版式设计 范晓红

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 北京中科印刷有限公司
开本 787mm×1092mm 1/16
印张 31.5
字数 770千字
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.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
版 次 2006年5月第1版
2013年1月第2版
印 次 2013年1月第1次印刷
定 价 42.30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 36570-00

第二版前言

本书再版,首先要感谢高等教育出版社所作出的各种努力;同时感谢第一版编写教师辛勤和卓有成效的工作。

本版教材由华东理工大学有机化学教研组的教师们在第一版的基础上改编、整理而成,它秉承了第一版教材的宝贵经验和完整、系统的知识框架。如:在“绪论”部分全面介绍了有机化学的基本理论和基本概念,使学生在有机化学课程伊始即可对有机化学的理论体系和框架结构有较为全面和系统的了解;将“立体化学”部分提前到第3章,使学生能够较早地把结构理论同有机化学的学习结合起来,以便在解决有机化学问题时能较早地联系运用立体化学的知识,使学生思考问题更加全面和灵活;将“四大谱”的学习集中到一个章节,更系统和完整;增加了诸如“烯烃的复分解反应”等最新知识,使有机化学的基本反应和理论与时俱进;将“有机合成”独立成章,使学生在全面系统掌握和运用有机合成的基本方法的同时,还可系统掌握有机合成的基本理论。

同时,结合近年来化学学科发展的新特点,以及第一版教材在教学中的使用情况,修订者对第一版教材进行了较大幅度的修订和改编,力争使本书成为具有时代特色的,严谨、科学、可持续发展的和可使学生终身受益的大学基础有机化学教材。主要修改如下:

1. 按照“少而精”的原则,严控章节和字数,删繁就简。不仅更正了第一版教材中的部分疏漏和错误,也增补了一些细节,保持了内容的简洁和结构的完整。

2. 结合时代发展,引入并简介了能反映当代有机化学的基础理论成果及绿色化学、生命、材料、环境等与有机化学学科交叉的学科领域。

3. 每章增添以思考性为主的习题,使学生加强思考,加深对所学内容的理解。

本书共16章,参加本版修订工作的有许胜(第1、3章)、秦川(第2章)、徐师兵(第4章)、徐琴(第5章)、罗千福(第6章)、焦家俊(第7章)、张春梅(第8章)、窦清玉(第9章)、方向(第10章)、俞善辉(第11章)、胡方(第12章)、王朝霞(第13章)、俞晔(第14、15、16章)。全书由蔡良珍负责统稿和定稿。尽管修订者们作了艰苦的努力,但囿于水平和时间,仍难免有疏漏和不当之处,恳请广大读者批评指正。

蔡良珍

2012.10

第一版前言

《有机化学》是华东理工大学有机化学教研组的广大教师多年来一直孜孜不倦地积极从事教学改革活动的经验成果之一。自2003年立项开始,各位教师结合教学实践和有机化学学科的发展,积极收集资料,数易初稿,力求使本教材能达到科学性、新颖性、先进性和实践性的基本要求,以适应高等学校工科教学改革的发展。

本书选材和论述充分注意到当今化工、生工、材料、环境等工科学生的专业要求,强调概念和知识的应用,注意从培养发现问题和分析解决问题的能力出发,努力说清楚知识的提出、表现及去向,阐述深入浅出,便于教学和自学。

编者在编写时注意了如下几点:

1. 以工科学生应掌握的适应当代知识原理的基本理论和概念为框架,突出“少而精”,但体系完整,适用面广。
2. 先介绍有机化学的十大基本理论要点,较早引入立体化学。在各章节中再结合知识点不断增强和展开这些概念的内涵及应用。使读者在开始学习阶段就能有一定的理论基础去理解有机反应及化合物的理化性质。
3. 以官能团分类,将同官能团的脂肪族和芳香族化合物归在一章中讨论,强调结构与其所对应的理化性能之间的关联。又专设一章“有机合成”,以提供读者开展有机合成的基本思路和方法。
4. 反应机理按反应类型讨论,但各具体反应的机理不作深入阐述。立体化学的应用在相关章节中不断有所体现,使读者清楚地了解立体异构现象在今日有机化学学科中不可分离的属性。
5. 富有时代气息,能基本反映出当代有机化学在生命、材料、环境等学科中的渗透应用。
6. 每章有习题,书末有主题词索引、西文(中文)人名索引及有机化合物的氢、碳核磁共振谱图峰值索引。正文中的主题词用黑体给出,配以英文对照。

参加本书编写工作的有荣国斌(第1、3章)、秦川(第2章)、徐师兵(第4章)、徐琴(第5章)、郑世红(第6章)、焦家俊(第7章)、张春梅(第8章)、窦清玉(第9章)、蔡良珍(第10章)、薛晓莺(第11章)、胡方(第12章)、孙笑宾(第13、14、15章)、俞晔(第16章)。全书由荣国斌负责统稿和定稿。尽管各位编者做了艰辛的努力并付出了巨大的精力,但由于统稿者水平有限,对书中的差错和不确之处还盼读者不吝指教。

荣国斌于华东理工大学

2006.5

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其为人将承担相应的民事责任和行政责任；构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人进行严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话 (010) 58581897 58582371 58581879

反盗版举报传真 (010) 82086060

反盗版举报邮箱 dd@hep.com.cn

通信地址 北京市西城区德外大街4号 高等教育出版社法务部

邮政编码 100120

和行政责任；构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人进行查处。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

电话 (010) 58581897 58582371 58581879
传真 (010) 82086060
邮箱 dd@hep.com.cn

北京市西城区德外大街4号 高等教育出版社法务部
100120

目

录

第1章 绪论	1
1.1 有机化合物	1
1.1.1 有机化合物的特点	1
1.1.2 有机化合物的分类和官能团	3
1.2 有机化合物的结构理论	5
1.2.1 原子轨道和八隅体	5
1.2.2 共价键理论和杂化轨道	6
1.2.3 分子轨道理论	8
1.2.4 键长、键角和键能	9
1.2.5 键的极性	11
1.2.6 孤对电子和形式电荷	11
1.3 有机化合物构造式的表示方式	12
1.4 共振论简介	13
1.5 有机化合物中比共价键弱的作用力	16
1.5.1 范德华力	16
1.5.2 氢键	16
1.6 有机分子内的张力	17
1.7 有机化学中的酸和碱	17
1.7.1 质子理论	17
1.7.2 电子理论	18
1.8 电子效应、立体效应和主客效应	20
1.8.1 诱导效应	20
1.8.2 共轭效应	21
1.8.3 超共轭效应	22
1.8.4 立体效应	22
1.8.5 溶剂和溶剂效应	22
1.9 有机化合物的反应	24
1.10 有机反应的表示方式和符号应用	25

1.11 有机化学的重要性及发展趋势	25
1.12 怎样学习有机化学	26
习题	27
第2章 烷烃和环烷烃	29
2.1 烷烃的结构和同分异构	29
2.1.1 甲烷的结构和碳原子轨道的 sp^3 杂化	29
2.1.2 其他烷烃的结构	30
2.1.3 同分异构	31
2.2 烷烃的命名	32
2.2.1 烷基的概念	32
2.2.2 烷烃的命名	33
2.3 烷烃的构象	35
2.3.1 乙烷的构象	36
2.3.2 正丁烷的构象	37
2.4 烷烃的物理性质	38
2.5 烷烃的化学性质	40
2.5.1 氧化反应	41
2.5.2 异构化反应	41
2.5.3 裂化反应	42
2.5.4 取代反应	42
2.5.5 甲烷卤化反应机理——自由基链式取代反应	43
2.5.6 甲烷氯化反应过程中的能量变化——反应热、活化能和过渡态	45
2.5.7 烷烃的卤化反应——卤化反应的取向、自由基的稳定性、活性与选择性	46
2.6 烷烃的主要来源和制备	47
2.6.1 烷烃的主要来源	47

——石油和天然气	48	4.3 烯烃的化学性质	85
2.6.2 烷烃的制备	48	4.3.1 亲电加成反应	85
2.7 环烷烃	49	4.3.2 自由基加成反应	92
2.7.1 环烷烃的分类、构造异构和 顺反异构	49	4.3.3 硼氢化反应	94
2.7.2 环烷烃的命名	50	4.3.4 与卡宾的反应	95
2.7.3 小环环烷烃的张力	51	4.3.5 α -H 的反应	95
2.7.4 环丙烷、环丁烷和环戊烷的构象	52	4.3.6 氧化反应	97
2.7.5 环己烷的构象	53	4.3.7 还原反应(催化加氢)	100
2.7.6 取代环己烷的构象	54	4.3.8 复分解反应	101
2.7.7 环烷烃的物理性质和化学性质	56	4.3.9 聚合反应	102
2.7.8 环烷烃的来源与制备	57	4.4 烯烃的制备	103
习题	58	4.4.1 烯烃的工业制备	103
第3章 立体化学	60	4.4.2 烯烃的实验室制备	104
3.1 对映异构和四面体碳	61	习题	104
3.2 偏振光和分子的旋光性	61	第5章 炔烃 二烯烃	107
3.3 对称元素和手性	62	5.1 炔烃的异构和命名	107
3.4 手性原子和手性分子	64	5.2 炔烃的结构	108
3.5 比旋光度	65	5.3 炔烃的物理性质	109
3.6 含一个手性碳原子的化合物	66	5.4 炔烃的化学性质	109
3.6.1 手性分子的表示方法	66	5.4.1 三键碳上氢原子的弱酸性	109
3.6.2 Fischer 投影式	66	5.4.2 加成反应	111
3.6.3 Cahn-Ingold-Prelog 次序规则 和 R/S 命名	68	5.4.3 氧化反应	115
3.6.4 外消旋体和外消旋化	70	5.4.4 聚合反应	115
3.7 相对构型和绝对构型	70	5.5 炔烃的制备	116
3.8 含多个手性碳原子的化合物	73	5.5.1 乙炔的生产	116
3.8.1 非对映异构体	73	5.5.2 由二元卤代烷制备炔烃	117
3.8.2 内消旋体	74	5.5.3 由金属炔化物制备炔烃	117
3.9 对映异构体的手性性质	75	5.6 二烯烃的分类和命名	118
3.10 外消旋体的拆分	76	5.7 共轭二烯烃的结构及特性	119
习题	77	5.8 共轭二烯烃的性质	122
第4章 烯烃	79	5.8.1 1,2-加成和 1,4-加成	122
4.1 烯烃的命名和结构	79	5.8.2 双烯合成(狄尔斯-阿尔德反应) 与电环化反应	124
4.1.1 烯烃的命名	79	5.8.3 二烯烃的聚合——合成橡胶	126
4.1.2 乙烯的结构	80	5.9 周环反应	128
4.1.3 烯烃的异构和 Z/E 标记法	81	5.9.1 分子轨道对称守恒原理	128
4.2 烯烃的物理性质	83	5.9.2 电环化反应	130
		5.9.3 环加成反应	132

习题	134	7.5.3 芳烃侧链反应	180
第6章 有机化合物的结构解析	136	7.6 苯环上亲电取代反应的定位规则	182
6.1 质谱	136	7.6.1 定位规则	183
6.1.1 基本原理	136	7.6.2 二取代苯的定位规则	185
6.1.2 分子离子峰	137	7.6.3 定位规则的应用	186
6.1.3 分子离子的碎裂	140	7.7 联苯及其衍生物	187
6.1.4 质谱在结构测定中的应用	143	7.8 稠环芳烃	188
6.2 紫外光谱	144	7.8.1 萘的结构和性质	188
6.2.1 基本原理	144	7.8.2 其他稠环芳烃	192
6.2.2 紫外光谱与分子结构的关系	145	7.9 非苯芳烃	194
6.3 红外光谱	147	7.9.1 薹	194
6.3.1 基本原理	147	7.9.2 轮烯	195
6.3.2 红外光谱与分子结构的关系	149	7.10 杂环化合物	195
6.3.3 影响官能团红外吸收特征频率的因素	152	7.10.1 杂环化合物的分类和命名	196
6.4 核磁共振谱	152	7.10.2 杂环化合物的结构与芳香性	198
6.4.1 ^1H NMR 基本原理	152	7.10.3 杂环化合物的化学性质	199
6.4.2 化学位移	153	7.10.4 五元杂环化合物	201
6.4.3 ^1H NMR 积分曲线	156	7.10.5 六元杂环化合物	204
6.4.4 ^1H NMR 自旋耦合和自旋裂分	157	习题	207
6.4.5 ^1H NMR 谱图的解析	158	第8章 卤代烃	210
6.4.6 ^{13}C NMR	159	8.1 卤代烃的分类和命名	210
习题	160	8.2 卤代烃的物理性质	212
第7章 芳烃及非苯芳烃	163	8.3 卤代烃的化学性质	213
7.1 苯的结构和芳香性	163	8.3.1 亲核取代反应	213
7.1.1 凯库勒结构式	163	8.3.2 消除反应	214
7.1.2 苯分子结构的近代概念	165	8.3.3 与金属反应	215
7.1.3 休克尔规则	166	8.4 亲核取代反应机理	216
7.1.4 芳香性的判断	167	8.4.1 单分子亲核取代反应	216
7.2 单环芳烃的构造异构和命名	170	8.4.2 双分子亲核取代反应	218
7.3 单环芳烃的来源和制备	171	8.4.3 影响亲核取代反应历程的因素	219
7.3.1 煤的干馏	171	8.5 消除反应机理	222
7.3.2 石油的芳构化	171	8.5.1 单分子消除反应(E1)	222
7.4 单环芳烃的物理性质	172	8.5.2 双分子消除反应(E2)	223
7.5 苯的化学性质	173	8.5.3 影响消除反应历程的因素	223
7.5.1 亲电取代反应	173	8.5.4 消除反应的取向	224
7.5.2 加成反应	180	8.5.5 消除反应与取代反应的竞争	225
		8.6 卤代烃的制备	226

8.6.1 烃类的卤化反应	226	9.5.3 由卤代烃制备	252
8.6.2 由醇制备	227	9.5.4 由羰基化合物还原制备	252
8.6.3 不饱和烃与卤化氢或卤素的 加成	227	9.6 重要的醇	253
8.6.4 卤素的置换	227	9.6.1 甲醇	253
8.7 重要的卤代烃	228	9.6.2 乙醇	253
8.7.1 三氯甲烷	228	9.6.3 丙醇	254
8.7.2 四氯化碳	228	9.6.4 乙二醇	254
8.7.3 氯乙烯	228	9.6.5 丙三醇	255
8.7.4 氯苯	229	9.6.6 苯甲醇	256
8.7.5 氯化苄	229	9.7 硫醇	256
8.8 有机氟化物	229	9.7.1 硫醇的性质	256
8.9 金属有机化合物	230	9.7.2 硫醇的制备	258
8.9.1 有机锂化合物	230	9.8 酚的结构、分类和命名	258
8.9.2 二茂铁	231	9.9 酚的物理性质	258
8.9.3 有机铝化合物	232	9.10 酚的化学性质	260
8.10 有机磷化合物	232	9.10.1 酸性	260
8.11 有机硅化合物	234	9.10.2 酯化反应和弗里斯重排	261
习题	236	9.10.3 亲电取代反应	262
第9章 醇、酚和醚	239	9.10.4 显色反应	265
9.1 醇的结构、分类和命名	239	9.11 酚的制备	265
9.1.1 醇的结构	239	9.12 重要的酚	266
9.1.2 醇的分类	239	9.12.1 苯酚	266
9.1.3 醇的命名	240	9.12.2 甲(苯)酚	266
9.2 醇的物理性质	241	9.12.3 对苯二酚	267
9.3 醇的化学性质	243	9.12.4 萘酚	267
9.3.1 醇的酸性	243	9.12.5 环氧树脂	267
9.3.2 生成卤代烃	244	9.12.6 离子交换树脂	268
9.3.3 生成酯	246	9.13 醚的结构、分类和命名	269
9.3.4 脱水反应	247	9.14 醚的物理性质	269
9.3.5 氧化和脱氢	247	9.15 醚的化学性质	270
9.4 多元醇的反应	249	9.15.1 醚的自动氧化	270
9.4.1 螯合物的生成	249	9.15.2 铊盐的形成	271
9.4.2 氧化反应	249	9.15.3 醚键的断裂	271
9.4.3 频哪醇重排	250	9.15.4 1,2-环氧化合物的开环反应	272
9.5 醇的制备	250	9.16 醚的制备	273
9.5.1 由烯烃制备	250	9.16.1 威廉姆森醚合成	273
9.5.2 由格氏试剂制备	251	9.16.2 醇分子间失水	273
		9.16.3 酚醚的生成和克莱森重排	273

9.17 环醚	274	10.8.2 乙醛	313
9.17.1 环氧乙烷	274	10.8.3 丙酮	313
9.17.2 环氧丙烷	275	10.9 醌	313
9.17.3 3-氯-1,2-环氧丙烷	275	10.9.1 醌的命名	314
9.17.4 1,4-二氧六环	276	10.9.2 醌的反应	314
9.17.5 冠醚	276	10.9.3 醌的制备	316
9.18 硫醚	277	习题	316
9.18.1 硫醚的性质	277	第11章 羧酸及其衍生物	320
9.18.2 硫醚的制备	278	11.1 羧酸的命名及结构	320
习题	278	11.2 羧酸的物理性质	322
第10章 醛和酮	281	11.3 羧酸的化学性质	324
10.1 羰基的特征	281	11.3.1 羧酸的酸性	325
10.2 醛和酮的命名	281	11.3.2 α -H 卤代	327
10.3 醛和酮的物理性质和谱学	282	11.3.3 脱羧反应	328
解析	282	11.3.4 羧基的还原	329
10.4 醛和酮的化学性质	285	11.3.5 羧酸衍生物的生成	329
10.4.1 羰基的亲核加成反应	286	11.4 羧酸的制备方法	331
10.4.2 羰基加成反应的立体化学	295	11.4.1 氧化	331
10.4.3 α -H 原子的活泼性	297	11.4.2 腈水解	332
10.4.4 氧化和还原	302	11.4.3 金属有机试剂与 CO_2 作用	332
10.5 醛基和酮基的保护和去保护	305	11.5 羧基酸	333
10.6 不饱和醛酮	306	11.5.1 羧基酸的性质	334
10.6.1 乙烯酮	306	11.5.2 羧基酸的制备	335
10.6.2 α, β -不饱和醛酮	307	11.6 羧酸衍生物的命名与结构	336
10.6.3 Michael 加成反应和 Robinson	309	11.7 羧酸衍生物的物理性质	338
增环反应	309	11.8 羧酸衍生物的化学性质	339
10.7 醛和酮的制备	309	11.8.1 羧酸衍生物的亲核加成-消除	339
10.7.1 炔烃的水合	309	反应	339
10.7.2 羰基合成	309	11.8.2 水解、醇解、氨解反应	340
10.7.3 傅瑞德尔-克拉夫茨酰基化	310	11.8.3 羧酸衍生物与金属有机试剂的	344
反应	310	反应	344
10.7.4 盖特曼-科赫反应	310	11.8.4 酯缩合反应	344
10.7.5 芳烃的侧链氧化	310	11.8.5 还原反应	346
10.7.6 同碳二卤代物的水解	311	11.9 羧酸衍生物的制备	347
10.7.7 醇的氧化与脱氢	311	11.10 碳酸衍生物	348
10.7.8 羧酸衍生物的还原	312	11.10.1 碳酰氯	348
10.8 重要的醛和酮	312	11.10.2 碳酰胺	348
10.8.1 甲醛	312	11.10.3 氨基甲酸酯	349

11.10.4 原甲酸酯	350	12.8 表面活性剂和离子交换树脂	393
11.11 油脂及蜡	350	习题	394
11.12 β -二羰基化合物	351	第13章 糖类	399
11.12.1 β -二羰基化合物烯醇负离		13.1 单糖	399
子的稳定性	351	13.1.1 单糖的结构	400
11.12.2 乙酰乙酸乙酯在合成中的		13.1.2 单糖的构型	401
应用	352	13.1.3 单糖的构象	401
11.12.3 丙二酸二乙酯在合成中的		13.1.4 单糖的物理性质	402
应用	355	13.1.5 单糖的化学性质	403
11.12.4 其他活性亚甲基化合物的		13.1.6 几种重要的单糖	407
反应	357	13.2 单糖衍生物	409
11.12.5 克脑文格尔反应	357	13.2.1 糖醇	410
11.12.6 迈克尔加成反应	358	13.2.2 糖酸	410
习题	360	13.2.3 氨基糖	411
第12章 含氮化合物	364	13.2.4 糖苷	411
12.1 硝基化合物	365	13.3 寡糖	412
12.1.1 硝基化合物的结构、分类和		13.3.1 常见寡糖的结构	412
命名	365	13.3.2 常见的寡糖	413
12.1.2 脂肪族硝基化合物	365	13.4 多糖	415
12.1.3 芳香族硝基化合物	367	13.4.1 多糖的性质	416
12.2 胺	370	13.4.2 常见的多糖	416
12.2.1 胺的结构、分类和命名	370	13.5 糖缀合物	420
12.2.2 胺的物理性质	373	13.5.1 糖蛋白和蛋白多糖	420
12.2.3 胺的化学性质	374	13.5.2 糖脂	421
12.2.4 胺的制备方法	381	习题	421
12.3 重氮盐的性质及其在合成上的		第14章 氨基酸、多肽与蛋白质	423
应用	383	14.1 氨基酸	423
12.3.1 取代反应	384	14.1.1 氨基酸的结构和命名	423
12.3.2 偶联反应	386	14.1.2 氨基酸的种类	426
12.4 偶氮化合物和偶氮染料	387	14.2 氨基酸的化学性质	427
12.5 重氮甲烷和卡宾	388	14.3 氨基酸的制备和应用	430
12.6 叠氮化合物和胍	390	14.3.1 化学合成	430
12.6.1 叠氮化合物	390	14.3.2 氨基酸的生物合成	432
12.6.2 胍	391	14.3.3 氨基酸的其他制备方法	434
12.7 腈、异腈和它们的衍生物	391	14.4 多肽	434
12.7.1 腈	391	14.4.1 肽的理化性质	435
12.7.2 异腈	392	14.4.2 多肽的合成	435
12.7.3 异氰酸酯	392	14.5 蛋白质	437

14.5.1 蛋白质的元素组成及分类	437	第 16 章 有机合成	457
14.5.2 蛋白质的结构	438	16.1 有机合成设计思路	457
14.5.3 蛋白质的理化性质	440	16.1.1 目标分子的基本构建	457
14.5.4 蛋白质的生理功能	442	16.1.2 反合成分析	459
习题	443	16.1.3 目标分子的切断策略与技巧 ...	462
第 15 章 核酸	444	16.1.4 反合成分析举例	463
15.1 核酸的组成	444	16.2 有机合成方法选择与应用	464
15.1.1 戊糖	444	16.2.1 有机反应选择性的应用	464
15.1.2 碱基	445	16.2.2 导向基、定位基的应用	465
15.1.3 核苷及核苷酸	445	16.2.3 重排反应的应用	466
15.2 核酸的结构	447	16.2.4 合成路线考察与选择	467
15.2.1 核酸的一级结构	447	16.2.5 不对称合成	468
15.2.2 DNA 的分子结构	447	16.2.6 计算机辅助有机合成设计	469
15.2.3 RNA 的种类和分子结构	450	16.2.7 组合化学	469
15.3 核酸的理化性质	452	16.2.8 绿色合成化学	470
15.3.1 核酸的一般理化性质	452	16.3 新型有机合成技术介绍	472
15.3.2 核酸的水解	452	16.3.1 有机光化学合成	472
15.3.3 核酸的变性、复性和分子杂交 ...	452	16.3.2 有机电化学合成	473
15.3.4 核酸的颜色反应以及在分析 测定中的运用	453	16.3.3 有机辐射化学合成	474
15.4 核酸的生理功能	454	16.3.4 有机固相合成	475
15.4.1 核酸是遗传的物质基础	454	16.3.5 相转移催化合成	475
15.4.2 蛋白质的合成离不开核酸	454	习题	477
15.4.3 核酸是人的重要组成成分 ...	454	主题词索引	478
15.5 人类基因组计划	455	有机化合物的氢、碳核磁共振波谱峰值 检索	488
习题	456		

第1章 绪论

有机化学是化学的一个分支,是研究有机化合物的制备、结构、性质及其应用的科学,一般可以将有机化学的研究内容分为有机化合物的结构与性能、有机合成化学和有机反应机理三大部分。

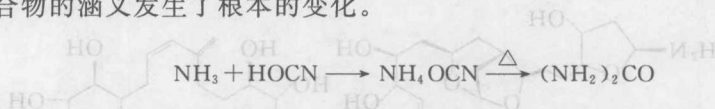
1.1 有机化合物

有机化合物(organic compound)一般是指含碳原子的化合物。早期人们认为有机化合物只能从动植物等有机体中产生,而且都与生命活动有关系,因而这些化合物与从无生命的矿物中得到的物质不同,被认为是“有机”的,以区别于“无机”物质。

阅读内容:生命力学说

“有机”一词最初的意思是有生命力,所谓“机”,等同于成语“生机勃勃”、“生机勃勃”中的“机”,指的是富有生命力。人类从长期的生产实践得知,醋酸、酒精、淀粉、油脂等物质只能来源于有“生命力”的动植物,与气体、矿物质等有很大区别,因而把这类只能由“生命力”制造的化合物称为“有机化合物”。

1828年,德国化学家维勒(Wöhler F)在实验室里以氨和氰酸反应得到了尿素这一有机化合物,使有机化合物的涵义发生了根本的变化。



提示:关于有机化合物的定义请参考 http://en.wikipedia.org/wiki/Organic_compound。

由于有机化合物都含有碳和氢这两种元素,故有机化合物就是指碳氢化合物和它们的衍生物(derivative)。衍生物是指化合物中的某个原子(团)被其他原子(团)取代后衍生出来的那些化合物。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。

思考题 1-1 请区别下列化合物是无机物还是有机物。

NaHCO_3

金刚石

CaC_2

淀粉

棉花

1.1.1 有机化合物的特点

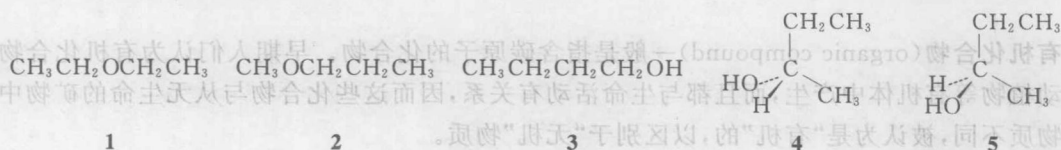
有机化合物有如下几个特点。

(1) 数目庞大 目前不到 3 s 就有一个新化合物诞生并得到注册,美国化学会于 2012 年 9 月登录的化学物质数目已经达到 6 000 万个,其中绝大部分是有机化合物。而由 100 多种元素所组成的无机化合物只有几十万个,两者差距悬殊。

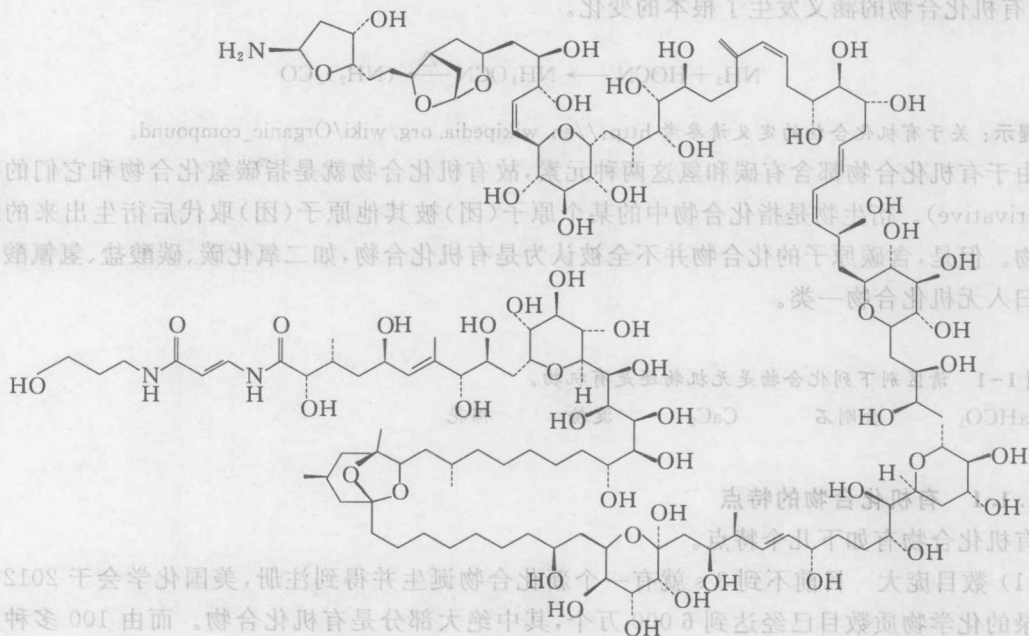
阅读内容：关于有机化合物数量

目前比较公认的统计数字是美国化学会化学文摘社编辑出版的《化学文摘》(Chemical Abstract)的统计数字。不管是人工合成的还是天然产物,凡是化学成分确定、结构明确、键价清楚的化学物质都被赋予一个惟一的编号,称为CAS号,汇编为《登记号手册》(Registry Number Handbook),通过查阅最新的CAS号就可以知道化合物数量, <http://www.cas.org/cgi-bin/cas/regreport.pl>。

有机化合物之所以有如此庞大的数量,与碳原子能自相结合成键密切相关。其形成的碳链可以是链状的,也可以是环状的,还能相互交联,更有支链和交叉链存在;碳原子还可以与其他原子,如氢、氧、氮、硫、卤素、磷以及金属成键。有机化合物所含的碳原子数可以很多,即使相对分子质量不大的分子,其原子间的组合键连方式也有许多不同的形式。有相同分子式但不是同一个化合物的现象,即同分异构现象(isomerism)普遍存在。如,分子式同为 C_4H_9OH 的化合物有乙醚(1)、甲丙醚(2)、正丁醇(3)和 2-丁醇。同是 2-丁醇又由于原子团在空间的取向不同而有两种对映异构体(S)-2-丁醇(4)和(R)-2-丁醇(5)。尽管组成它们的原子种类和数量都相同,但却是性质不同的五种化合物。



(2) 结构复杂 多数有机化合物的结构十分复杂。20 世纪 80 年代从海洋生物中得到的一个沙海葵毒素(palytoxin)的分子式为 $C_{129}H_{221}O_{53}N_3$, 即便知道了这 400 多个原子之间是以怎样的次序相结合,但仅仅由于原子在空间取向的不同就有可能形成 2×10^{64} 种立体异构体! 其中只有一种才是该化合物。



沙海葵毒素

(3) 易燃烧 有机化合物含有碳、氢等可燃元素,故绝大部分的有机化合物都可以燃烧。有些有机化合物本身是气体,有些挥发性很大,闪点低,这就要求在处理有机化合物时要注意消防安全。

(4) 熔点低 无机化合物的晶体组成单位多数是正、负离子,存在着很强的静电引力,只有在极高的温度下,才能克服这种强有力的静电引力,因此,无机物的熔点一般很高。而有机化合物晶体的组成单位是分子,分子之间的引力比静电引力弱得多,所以有机化合物的熔点一般都不高。熔点数值是有机化合物非常重要的物理常数,绝大多数纯净的有机化合物有固定的熔点和很短的熔程。

(5) 不溶于水 水是一种极性很强、介电常数很大的液体,而有机化合物的极性一般较弱甚至没有极性,有机化合物和水之间只有很弱的作用,在水中不溶解或者溶解度很小。

(6) 反应慢、副反应多 绝大多数有机化合物的反应速率都不快,有机反应涉及键的断裂和生成,但完全专一性的断键较难控制,使得反应后得到的产物常常是混合物。

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一个不可缺少的重要基础。

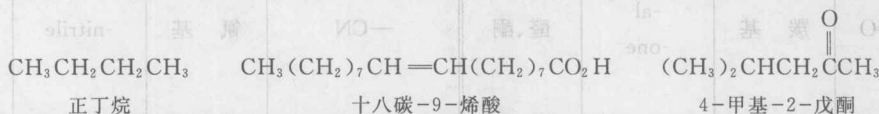
1.1.2 有机化合物的分类和官能团

阅读内容:

1843年法国化学家热拉尔(Gerhardt C)提出同系列概念后,有机化合物的分类工作才开展起来。当时的分类系统是类型说,把有机化合物按照无机物系统分为水型、氢型、氯化氢型和氨型。随着有机化合物的增多,类型说的弱点就越来越明显。到19世纪60年代,在建立了有机化合物价键和结构理论后,才形成了合理的、系统的分类方法。有机化合物可按碳原子组成的骨架结构分类,也可按官能团分类。

根据有机化合物的碳架结构和分子中的官能团组成可以对数目庞大的有机化合物分类。根据碳架结构,有机化合物可分为三大类。

(1) 开链化合物 这类化合物中的碳链两端不相连,碳碳之间的键可以是单键、双键、三键等。因为在油脂里有许多这种开链结构的化合物,所以它们亦被称为脂肪族化合物。如:



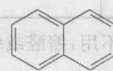
(2) 碳环化合物 这类化合物中的碳链两端相接,形成环状,碳环化合物又可分为芳香族化合物和脂环化合物(见图1-1)。脂环化合物的性质和开链化合物相似,而芳香族化合物有其特殊的物理和化学性质。



环己烯



环己烷



萘

图1-1 脂环化合物环己烯、环己烷,芳香族化合物萘

(3) 杂环化合物 这类化合物中含有由碳原子和其他原子如氧、硫、氮等组成的环状结构,环上的非碳原子又称为杂原子,故这类化合物称为杂环化合物。杂环化合物的性质与芳香族化合物有相似之处,故有时亦称杂芳环化合物(见图1-2)。

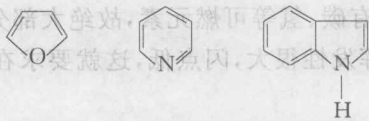


图 1-2 杂环化合物呋喃、吡啶、吲哚

碳架分类法过于笼统,不能把结构、性质不同的有机化合物加以有效区分。更为常见的分类方法是官能团分类法。决定有机化合物化学性质的原子或原子团称为官能团(functional group)。官能团常是分子中对反应最敏感的部分,故有机化合物的主要反应多数发生在官能团上。官能团的种类很多,一些常见和较重要的官能团列于表1-1中。

表 1-1 有机分子中常见的重要官能团

官能团结构	名 称	英文词(尾)	类 别	官能团结构	名 称	英文词(尾)	类 别
	双 键	-ene	烯 烃		缩醛 (酮)基	acetal (ketal)*	缩醛(酮)
	三 键	-yne	炔 烃		酸酐基	-ic anhydride	酸 酐
	卤 素		卤代物		酯 基	-oate	酯
	苯 环		芳 烃		酰氨基	-amide	酰 胺
	羟 基	-ol	醇、酚		硝 基		硝基化合物
	醚 键	ether	醚		氨 基	-amine	胺
	醛 基	-al	醛、酮		氰 基	-nitrile	腈
	羧 基	-oic acid	羧 酸		过氧基	-peroxide	过氧化物
	酰 氯	-oyl chloride	酰 卤		磺酸基	-sulfonic acid	磺酸化合物

* ketal 原专指缩酮,现已舍弃不用,缩醛或缩酮都用 acetal 表示。

表 1-1 中的 R 代表化合物的某个部分,但常见的是指烷烃去掉一个氢原子后余下的结构。我们不必追究 R 的具体结构,因为它们在反应前后结构没有变化或者是它的具体结构差异对某类化合物的性能影响很小而可以忽略。R 成为一个通用符号,有类似的通性和广义,既方便书写,又易于我们去关注分子其他部分或反应过程中更重要的结构点,故 R 的应用极为普遍。

思考题 1-2 指出下列化合物所含官能团的名称和所属类别。