

普通高等教育“十二五”规划教材  
全国高等医药院校规划教材

供药学及相关专业用

# 有机化学

主编 刘华 韦国锋

清华大学出版社

普通高等教育“十二五”规划教材  
全国高等医药院校规划教材

# 有机化学

主编 刘华 韦国锋

清华大学出版社

## 内 容 简 介

本书是普通高等教育“十二五”规划教材。全书分为上下两篇,遵循“结构决定性质,性质反映结构”的理念,将有机化学基本理论及有机化合物的命名、同分异构现象和物理性质等内容集中在上篇阐述,下篇以各类化合物的化学性质为主线展开阐述,强化构效规律,结合反应机理进行论述,并注重与医药学实际应用相结合。本书各章均有练习题和综合题,并附有部分参考答案。本书可作为药学类本科生教材,也可供相关专业人员参考。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

### 图书在版编目(CIP)数据

有机化学/刘华,韦国锋主编.--北京:清华大学出版社,2013  
普通高等教育“十二五”规划教材 全国高等医药院校规划教材  
ISBN 978-7-302-32365-5

I. ①有… II. ①刘… ②韦… 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(2013)第093799号

责任编辑:罗 健 王 华

封面设计:戴国印

责任校对:王淑云

责任印制:宋 林

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦A座 邮 编:100084

社总机:010-62770175 邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, [c-service@tup.tsinghua.edu.cn](mailto:c-service@tup.tsinghua.edu.cn)

质 量 反 馈:010-62772015, [zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn](mailto:zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn)

印 装 者:清华大学印刷厂

经 销:全国新华书店

开 本:185mm×260mm 印 张:29.25 字 数:779千字

版 次:2013年8月第1版 印 次:2013年8月第1次印刷

印 数:1~3000

定 价:59.80元

---

产品编号:046412-01

# 《有机化学》编者名单

主 编 刘 华 韦国锋

副主编 方小牛 陈钟文 程志坚

编 者 (按姓氏笔画为序)

方小牛 (井冈山大学)

韦国锋 (右江民族医学院)

邓超澄 (广西中医药大学)

甘琳琳 (广西科技大学)

刘 华 (江西中医药大学)

吕小兰 (南昌大学)

陈钟文 (江西中医药大学)

张 红 (山西职工医学院)

张爱华 (首都医科大学燕京医学院)

金永生 (中国人民解放军第二军医大学)

杨晓明 (平凉医学高等专科学校)

夏侯国论 (赣南医学院)

程志坚 (九江学院)

# 前 言

## PREFACE

有机化学是药学类专业的重要专业基础课程，是阐述有机化合物及其变化规律的一门学科，是药学应用型人才的整体知识及能力结构的重要组成部分。学习并掌握好有机化学的基础理论和相关知识，将对药学类专业学生学习后续化学课程和专业课程起着至关重要的作用。

本教材是普通高等教育“十二五”规划教材。本教材在有机化学理论、结构与性质、命名(含英文命名)以及与药学相关知识等方面，具有显著特色。

在教材编写过程中，编者参考了国内外多个经典版本教材，遵循“结构决定性质，性质反映结构”的理念，分上下两篇编写：将有机化学基本理论及各类化合物都要涉及的有机化合物的命名、同分异构现象和物理性质等内容集中在上篇阐述，使学生能在正确理论指导下学习后续各章，并在学习中反复应用；下篇采用脂肪族和芳香族化合物混合编排的方式，将烯烃和环烷烃编为一章，羧酸、取代羧酸和羧酸衍生物编为一章，以各类化合物的化学性质为主线阐述，强化构效规律，详细介绍每类化合物的化学性质及其结构之间的关系，并结合反应机理展开讨论，使学生能够在理解的基础上学习，并注重与医药学实际应用相结合。与此同时，在“知识链接”环节，适当介绍本学科发展前沿及学科交叉的知识，以体现现代有机化学的特征。本书各章均有练习题和综合题，书末附有部分参考答案，供学生学习时参考。本书可作为药学类专业本科生的教材，也可供相关专业人员参考。

本书具体分工如下：方小牛编写第1章和第18章，夏侯国论编写第2章和第13章，张红编写第3章和第15章，吕小兰编写第4章和第14章，张爱华编写第5章，刘华编写第6章，甘琳琳编写第7章，邓超澄编写第8章和第17章，程志坚编写第9章，杨晓明编写第10章和第16章，陈钟文编写第11章，韦国锋编写第12章。全书由刘华和金永生统稿并修订定稿。

在本书编写过程中，清华大学出版社给予了大力支持，在此表示衷心的感谢！限于编者水平，书中定有不少不妥及错误之处，敬请各校教师和同学们在使用过程中提出宝贵意见，以便再版时修订提高。

编 者

2013年5月

# 目 录

## CONTENTS

### 上 篇

#### 第 1 章 有机化学的基本理论 ..... 1

##### 1.1 有机化学和有机化合物 ..... 1

##### 1.2 有机化合物的一般特性 ..... 3

###### 1.2.1 结构特点 ..... 3

###### 1.2.2 性质特点 ..... 4

##### 1.3 有机化合物的结构 ..... 5

###### 1.3.1 三种基本的化学键 ..... 5

###### 1.3.2 分子结构的一些基本概念 ..... 6

###### 1.3.3 共价键的一些基本概念 ..... 9

##### 1.4 有机化合物的分类 ..... 18

###### 1.4.1 按碳架分类 ..... 18

###### 1.4.2 按官能团分类 ..... 19

##### 1.5 有机反应类型 ..... 20

###### 1.5.1 共价键的断裂方式和反应活性

###### 中间体 ..... 20

###### 1.5.2 有机反应基本类型 ..... 20

##### 1.6 取代基效应 ..... 22

###### 1.6.1 电子效应 ..... 22

###### 1.6.2 空间效应 ..... 26

##### 1.7 有机反应活性中间体 ..... 27

###### 1.7.1 碳正离子 ..... 28

###### 1.7.2 碳负离子 ..... 28

###### 1.7.3 自由基 ..... 28

##### 1.8 有机酸碱理论简介 ..... 29

###### 1.8.1 酸碱电离理论 ..... 29

###### 1.8.2 酸碱质子理论 ..... 29

###### 1.8.3 路易斯酸碱理论 ..... 30

##### 1.9 共振论 ..... 31

###### 1.9.1 共振论的基本内容 ..... 32

###### 1.9.2 书写极限结构式应遵循的原则 ..... 32

###### 1.9.3 共振论应用举例 ..... 33

#### 知识链接 现代有机合成之父——

##### 伍德沃德 ..... 34

#### 学习小结 ..... 34

#### 综合题 ..... 35

#### 参考文献 ..... 36

#### 第 2 章 有机化合物的命名 ..... 37

##### 2.1 次序规则 ..... 37

##### 2.2 碳原子的类型 ..... 38

##### 2.3 普通命名法 ..... 38

##### 2.4 系统命名法 (IUPAC 法) ..... 39

##### 2.5 烷烃的命名 ..... 39

###### 2.5.1 直链烷烃的命名 ..... 39

###### 2.5.2 烷基的命名 ..... 40

###### 2.5.3 支链烷烃的命名 ..... 41

##### 2.6 烯烃和炔烃的命名 ..... 44

###### 2.6.1 烯基和炔基的命名 ..... 44

###### 2.6.2 单烯(炔)烃的命名 ..... 44

###### 2.6.3 多烯(炔)烃的命名 ..... 45

###### 2.6.4 烯炔的命名 ..... 46

##### 2.7 脂环烃的命名 ..... 46

###### 2.7.1 单脂环烃的命名 ..... 46

###### 2.7.2 螺环烃的命名 ..... 47

###### 2.7.3 桥环烃的命名 ..... 48

##### 2.8 芳香族化合物的命名 ..... 49

2.8.1 芳香烃基的命名	49
2.8.2 单环芳香烃的命名	49
2.8.3 多环芳烃的命名	50
<b>2.9 醇的命名</b>	52
2.9.1 醇的普通命名法	52
2.9.2 醇的系统命名法	52
<b>2.10 酚的命名</b>	53
<b>2.11 醚的命名</b>	53
2.11.1 醚的普通命名法	53
2.11.2 醚的系统命名法	54
<b>2.12 醛和酮的命名</b>	54
2.12.1 醛和酮的普通命名法	54
2.12.2 醛和酮的系统命名法	55
<b>2.13 羧酸的命名</b>	56
2.13.1 羧酸的普通命名法	56
2.13.2 羧酸的系统命名法	56
<b>2.14 羧酸衍生物的命名</b>	57
2.14.1 酰卤的命名	57
2.14.2 酸酐的命名	57
2.14.3 酯的命名	57
2.14.4 酰胺的命名	58
<b>2.15 有机含氮化合物的命名</b>	58
2.15.1 硝基化合物的命名	59
2.15.2 胺的命名	59
2.15.3 季铵盐和季铵碱的命名	60
2.15.4 重氮化合物和偶氮化合物的命名	60
<b>2.16 杂环化合物的命名</b>	60
2.16.1 有特定名称的杂环母核的命名	61
2.16.2 无特定名称的稠杂环的命名	63
<b>知识链接 IUPAC 命名法的历史沿革</b>	65
<b>学习小结</b>	66
<b>综合题</b>	66
<b>参考文献</b>	68

### 第3章 有机化合物的同分异构 69

<b>3.1 构造异构</b>	69
3.1.1 碳架异构	69

3.1.2 官能团位置异构	70
3.1.3 官能团异构	70
3.1.4 互变异构	71
<b>3.2 构象异构</b>	71
3.2.1 烷烃的构象	72
3.2.2 环烷烃的构象	74
<b>3.3 顺反异构</b>	78
3.3.1 顺式和反式	78
3.3.2 Z-型和 E-型	80
3.3.3 顺反异构体的性质	80
<b>3.4 旋光异构</b>	81
3.4.1 旋光性	81
3.4.2 产生旋光性的原因	83
3.4.3 对映异构体	86
3.4.4 旋光异构体构型的命名	88
3.4.5 二元取代环己烷的旋光异构	93
3.4.6 旋光异构体的性质差异	94
3.4.7 外消旋体的拆分	94
<b>知识链接 手性匹配与生物识别</b>	95
<b>学习小结</b>	96
<b>综合题</b>	96
<b>参考文献</b>	97

### 第4章 有机化合物的物理性质 98

<b>4.1 分子间作用力</b>	98
4.1.1 范德华力	98
4.1.2 氢键	99
<b>4.2 有机化合物的物理状态</b>	100
<b>4.3 有机化合物的沸点</b>	101
<b>4.4 有机化合物的熔点</b>	103
<b>4.5 有机化合物的溶解性</b>	104
<b>4.6 相对密度</b>	105
<b>4.7 折光率</b>	106
<b>4.8 比旋光度</b>	106
<b>知识链接 碳氢化合物制冷剂简介</b>	107
<b>学习小结</b>	107
<b>综合题</b>	108
<b>参考文献</b>	108

## 下 篇

**第5章 烷烃及自由基取代反应** ..... 109

## 5.1 烷烃的结构 ..... 109

## 5.2 烷烃的化学性质 ..... 110

5.2.1 卤代反应(自由基取代反应  
机制) ..... 110

## 5.2.2 氧化反应 ..... 114

## 5.2.3 异构化和裂化反应 ..... 114

## 5.3 烷烃的制备 ..... 115

## 5.3.1 伍尔兹(Wurtz)反应 ..... 115

5.3.2 科瑞-郝恩(Corey-House)  
反应 ..... 115

## 5.3.3 烯烃的氢化 ..... 116

5.3.4 用格氏试剂(Grignard)制备  
烷烃 ..... 116

## 知识链接 自由基 ..... 116

## 学习小结 ..... 116

## 综合题 ..... 117

## 参考文献 ..... 117

**第6章 烯烃、环烷烃及亲电加成  
反应** ..... 118

## 6.1 烯烃 ..... 118

## 6.1.1 烯烃的结构 ..... 118

## 6.1.2 烯烃的化学性质 ..... 119

## 6.1.3 烯烃的制备 ..... 131

## 6.2 环烷烃 ..... 132

## 6.2.1 环烷烃的结构 ..... 132

## 6.2.2 环烷烃的化学性质 ..... 133

## 知识链接 昆虫信息素——新型农药 ..... 135

## 学习小结 ..... 135

## 综合题 ..... 136

## 参考文献 ..... 137

**第7章 炔烃和二烯烃** ..... 138

## 7.1 炔烃 ..... 138

## 7.1.1 炔烃的结构 ..... 138

## 7.1.2 炔烃的化学性质 ..... 138

## 7.1.3 炔烃的制备 ..... 143

## 7.2 二烯烃 ..... 144

## 7.2.1 共轭二烯烃的结构 ..... 144

## 7.2.2 共轭二烯烃的反应 ..... 145

## 知识链接 合成橡胶 ..... 150

## 学习小结 ..... 150

## 综合题 ..... 150

## 参考文献 ..... 151

**第8章 芳香烃及亲电取代反应** ..... 152

## 8.1 苯的结构和稳定性 ..... 153

## 8.1.1 凯库勒结构式 ..... 153

## 8.1.2 苯分子结构的近代概念 ..... 153

## 8.1.3 分子轨道理论 ..... 153

## 8.1.4 共振论对苯分子结构的解释 ..... 155

## 8.2 单环芳香烃的化学性质 ..... 155

## 8.2.1 苯的加成反应 ..... 155

## 8.2.2 苯的氧化反应 ..... 155

## 8.2.3 芳环侧链的反应 ..... 155

## 8.2.4 苯环上的亲电取代反应 ..... 157

8.2.5 苯环上亲电取代反应的定位  
规律 ..... 163

## 8.3 多环芳烃概述 ..... 170

## 8.3.1 萘 ..... 170

## 8.3.2 蒽和菲 ..... 173

## 8.4 芳香性和休克尔规则 ..... 174

## 8.4.1 芳香性 ..... 174

## 8.4.2 休克尔(Hückel)规则 ..... 174

## 8.4.3 非苯芳香烃 ..... 175

## 知识链接 多环芳烃与癌症 ..... 177

## 学习小结 ..... 177

## 综合题 ..... 178

## 参考文献 ..... 179

**第9章 卤代烃及亲核取代反应** ..... 180

## 9.1 卤代烃的结构 ..... 180



<b>9.2 卤代烃的化学性质</b> .....	180
9.2.1 亲核取代反应 .....	180
9.2.2 消除反应 .....	187
9.2.3 与金属的反应 .....	190
9.2.4 还原反应 .....	192
<b>9.3 不饱和卤代烃的结构和性质</b> .....	192
9.3.1 乙烯型卤代烃和卤代苯型卤代烃 .....	192
9.3.2 烯丙型卤代烃和苄基型卤代烃 .....	193
9.3.3 孤立型卤代烯烃 .....	193
<b>9.4 卤代烃的制法</b> .....	194
9.4.1 烃类的卤化 .....	194
9.4.2 烯烃的卤氯化 .....	194
9.4.3 由醇制备 .....	194
9.4.4 卤代烷的互换 .....	195
<b>9.5 重要代表物</b> .....	195
知识链接 麻醉药 .....	195
学习小结 .....	196
综合题 .....	196
参考文献 .....	198

## 第10章 醇、酚、醚 .....

<b>10.1 醇</b> .....	199
10.1.1 醇的结构和分类 .....	199
10.1.2 醇的化学性质 .....	200
10.1.3 醇的制备 .....	209
10.1.4 硫醇 .....	210
<b>10.2 酚</b> .....	211
10.2.1 酚的结构和分类 .....	211
10.2.2 酚的化学性质 .....	211
10.2.3 酚的制法 .....	218
<b>10.3 醚</b> .....	220
10.3.1 醚的结构和分类 .....	220
10.3.2 醚的化学性质 .....	220
10.3.3 环醚与冠醚 .....	222
10.3.4 硫醚与砜 .....	223
10.3.5 醚的制法 .....	224
知识链接 相转移催化剂 .....	225

学习小结 .....	225
综合题 .....	227
参考文献 .....	229

## 第11章 醛、酮、醌 .....

<b>11.1 醛和酮的结构及分类</b> .....	230
11.1.1 醛和酮的结构 .....	230
11.1.2 醛和酮的分类 .....	231
<b>11.2 醛和酮的化学性质</b> .....	231
11.2.1 羰基的亲核加成反应 .....	232
11.2.2 $\alpha$ -活泼氢的反应 .....	239
11.2.3 醛酮的氧化还原反应 .....	249
11.2.4 醛酮的其他反应 .....	252
<b>11.3 醛、酮的制备</b> .....	254
11.3.1 醇氧化或脱氢法 .....	254
11.3.2 烯烃氧化法 .....	255
11.3.3 炔烃水合法 .....	255
11.3.4 芳烃侧链控制氧化法 .....	255
11.3.5 同碳二卤代烃水解法 .....	256
11.3.6 罗森孟德 (Rosenmund) 还原法 .....	256
11.3.7 直接羰基化法 .....	256
<b>11.4 不饱和醛、酮</b> .....	257
11.4.1 $\alpha, \beta$ -不饱和醛、酮的化学性质 .....	257
11.4.2 乙烯酮 .....	259
<b>11.5 醌</b> .....	260
11.5.1 醌的构造和分类 .....	260
11.5.2 对苯醌的化学性质 .....	261
11.5.3 醌的制备 .....	264
知识链接 鱼腥草素 .....	265
学习小结 .....	265
综合题 .....	266
参考文献 .....	267

## 第12章 羧酸及其衍生物 .....

<b>12.1 羧酸</b> .....	268
12.1.1 羧酸的结构和分类 .....	268
12.1.2 羧酸的化学性质 .....	269

12.1.3 羧酸的制备 .....	274
知识链接 花生四烯酸 .....	275
<b>12.2 取代羧酸</b> .....	275
12.2.1 卤代酸 .....	276
12.2.2 羟基酸 .....	277
12.2.3 羧基酸 .....	278
<b>12.3 羧酸衍生物</b> .....	279
12.3.1 亲核取代-消除反应 .....	279
12.3.2 还原反应 .....	282
12.3.3 与有机金属试剂的反应 .....	282
12.3.4 酰胺的特殊反应 .....	283
12.3.5 $\beta$ -二羧基化合物 .....	284
知识链接 青霉素 .....	289
学习小结 .....	290
综合题 .....	290
参考文献 .....	291

**第 13 章 有机含氮化合物** ..... 292

<b>13.1 硝基化合物</b> .....	292
13.1.1 结构 .....	292
13.1.2 硝基化合物的性质 .....	292
<b>13.2 胺</b> .....	295
13.2.1 胺的结构 .....	295
13.2.2 胺的性质 .....	296
13.2.3 胺的制备 .....	303
<b>13.3 季铵盐和季铵碱</b> .....	306
13.3.1 季铵盐 .....	306
13.3.2 季铵碱 .....	306
知识链接 表面活性剂 .....	308
<b>13.4 重氮和偶氮化合物</b> .....	309
13.4.1 重氮化反应 .....	309
13.4.2 重氮盐的反应及其在合成中的 应用 .....	309
13.4.3 重氮甲烷 .....	313
知识链接 胺与体重控制 .....	314
<b>13.5 腈</b> .....	315
13.5.1 结构 .....	315
13.5.2 化学性质 .....	315
知识链接 丙烯腈 .....	316

学习小结 .....	317
综合题 .....	317
参考文献 .....	319

**第 14 章 杂环化合物** ..... 320

<b>14.1 杂环化合物的分类</b> .....	320
<b>14.2 五元杂环化合物</b> .....	320
14.2.1 含一个杂原子的五元杂环—— 咪唑、吡咯、噻吩 .....	321
14.2.2 含两个杂原子的五元杂环—— 咪唑 .....	326
<b>14.3 六元杂环化合物</b> .....	329
14.3.1 含一个杂原子的六元单杂环—— 吡啶、吡喃 .....	329
14.3.2 含两个杂原子的六元单杂环—— 嘧啶及其衍生物 .....	335
14.3.3 含一个杂原子的六元稠杂环—— 喹啉和异喹啉 .....	336
<b>14.4 其他杂环化合物</b> .....	339
14.4.1 嘌呤 .....	339
14.4.2 嘌呤衍生物 .....	339
知识链接 痛风 .....	340
学习小结 .....	341
综合题 .....	342
参考文献 .....	343

**第 15 章 脂类** ..... 344

<b>15.1 油脂</b> .....	344
15.1.1 油脂的结构及命名 .....	344
15.1.2 油脂的性质 .....	346
<b>15.2 磷脂和蜡</b> .....	347
15.2.1 磷脂 .....	347
15.2.2 蜡 .....	349
<b>15.3 萜类化合物</b> .....	349
15.3.1 萜类的结构 .....	349
15.3.2 分类 .....	349
15.3.3 萜类化合物的通性 .....	350
15.3.4 重要的萜类化合物 .....	350
知识链接 维生素 A 与夜盲症 .....	355

<b>15.4 甾体化合物</b> .....	356
15.4.1 甾体化合物的基本骨架 .....	357
15.4.2 甾体化合物的命名 .....	357
15.4.3 重要的甾体化合物 .....	358
学习小结 .....	360
综合题 .....	361
参考文献 .....	361

## 第 16 章 糖类 .....

<b>16.1 单糖</b> .....	363
16.1.1 单糖的结构和标记 .....	363
16.1.2 单糖的构象 .....	368
16.1.3 单糖的化学性质 .....	368
<b>16.2 二糖</b> .....	373
16.2.1 蔗糖 .....	373
16.2.2 麦芽糖 .....	374
16.2.3 纤维二糖 .....	374
16.2.4 乳糖 .....	374
<b>16.3 多糖</b> .....	375
16.3.1 淀粉 .....	375
16.3.2 纤维素 .....	376
16.3.3 糖原 .....	377
知识链接 自然界中的多糖 .....	377
学习小结 .....	378
综合题 .....	379
参考文献 .....	379

## 第 17 章

### 自然界中的含氮聚合物—— 氨基酸、肽、蛋白质和 核酸 .....

<b>17.1 氨基酸</b> .....	380
17.1.1 氨基酸的结构和分类 .....	380
17.1.2 氨基酸的化学性质 .....	383
17.1.3 氨基酸的合成 .....	386
<b>17.2 肽</b> .....	387
17.2.1 肽的结构和命名 .....	387

17.2.2 肽的合成简介 .....	388
知识链接 组合合成 .....	392
<b>17.3 蛋白质</b> .....	392
17.3.1 蛋白质的结构 .....	392
17.3.2 蛋白质的性质 .....	395
<b>17.4 核酸</b> .....	396
17.4.1 核酸的组成 .....	397
17.4.2 核酸各组分的结构 .....	397
17.4.3 核酸的结构 .....	399
知识链接 DNA 的测序和合成 .....	400
学习小结 .....	401
综合题 .....	401
参考文献 .....	402

## 第 18 章 有机合成基础 .....

<b>18.1 有机合成简介</b> .....	403
18.1.1 基本概念 .....	403
18.1.2 逆合成法 .....	403
<b>18.2 基本有机合成介绍</b> .....	404
18.2.1 以烯烃和苯为原料的合成 .....	405
18.2.2 14 种基本的有机原料 .....	408
<b>18.3 有机合成路线的选择</b> .....	409
18.3.1 官能团间的转换反应 .....	410
18.3.2 增长碳链的反应 .....	411
18.3.3 缩短碳链的反应 .....	414
18.3.4 成环反应 .....	415
18.3.5 立体构型的控制 .....	417
18.3.6 官能团的保护 .....	419
<b>18.4 合成方法举例</b> .....	420
<b>18.5 不对称合成</b> .....	426
知识链接 绿色有机合成 .....	427
学习小结 .....	428
综合题 .....	428
参考文献 .....	430

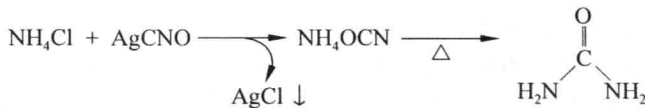
<b>参考答案</b> .....	431
-------------------	-----

### 1.1 有机化学和有机化合物

有机化学是化学学科的一个重要分支，也是与人类生活有着密切联系的一门学科。它诞生于19世纪初期，迄今有200年左右的历史。有机化学研究的对象是有机化合物，具体研究的内容包括有机化合物的来源、制备、组成、结构、性质、应用及其相关规律。

有机化合物 (organic compound) 简称为有机物。随着科学技术的进步和人们认识自然水平的不断提高，人们对有机物的认识逐步深入。人类对有机物最初的认识主要源于生产实践，例如，用谷物酿造米酒和食醋，从植物中提取染料、香料和药物等。到18世纪末，草酸、乳酸、酒石酸、柠檬酸、苹果酸等一系列纯粹的有机化合物都已经得到了。这些从动植物中得到的化合物的特性，明显不同于当时从矿物中得到的化合物。由于受到当时认识水平的限制，人们误以为这些化合物只能由动植物有机体内的“生命力” (vital force) 创造，在实验室无法合成。因此，1777年，瑞典化学家贝格曼 (Bergman T O) 将那些来源于动植物的化合物称为有机化合物，而把那些来源于矿物质的化合物称为无机化合物。1808年，瑞典化学家贝采利乌斯 (Berzelius J) 首次使用了“有机化学”这一名称。

“生命力”学说这一错误思想严重束缚了有机化学的发展。直到1924年，年仅23岁的德国化学家韦勒 (Friedrich Wöhler) 在蒸发氰酸铵溶液制备氰酸铵晶体时，意外地得到了尿素。他用无机化合物 (氰酸铵) 作为原料合成了有机化合物 (尿素)，这是第一个“人工”合成的有机物，也是有机合成化学的开端。



尿素的人工合成，突破了无机化合物与有机化合物之间的绝对界限，不仅动摇了“生命力”学说的基础，开创了有机合成的道路，而且启迪了人们的哲学思想，推动了有机化学学科的发展。随后的20年中，人们合成了大量的有机化合物。到19世纪中叶，“生命力”学说彻底破产了。

随着生产实践和科学研究的不断发展,一方面,人们认识到有机化合物与无机化合物之间并没有绝对的界限,它们都遵循共同的物理和化学变化规律,有机化合物的含义有了本质的变化;另一方面,随着分析技术的进步,由于测定物质组成方法的建立和发展,人们发现有机化合物有一个共同的特点,即都含有碳元素。据此,1848年,德国化学家葛美林(Gmelin L)把有机化合物定义为碳化合物,有机化学就是研究碳化合物的化学。这是目前通用的有机化合物的定义之一。但在使用这一定义时要注意:虽然所有有机化合物都含有碳,但并非所有含碳的化合物都是有机物,一些简单的碳化合物,如一氧化碳、二氧化碳、碳酸、碳酸盐、金属氧化物等,由于它们的组成和性质与经典的无机物相似,所以仍属于无机化学研究的范畴。除了碳以外,有机化合物中所含的元素还有氢、氧、氮、磷、卤素等。许多有机化合物还含有钙、铁、镁、钴等金属。原则上,除了稀有气体以外,元素周期表中几乎所有的元素,都能参与形成有机化合物。

进一步的研究表明:大多数有机化合物不仅含有碳,还含有氢,而含有其他一些元素的有机物则都可以看成是碳氢化合物的衍生物。因此,1874年,德国化学家肖莱马(Schorlemmer C)将有机化合物定义为碳氢化合物及其衍生物。通常把分子中只含有碳、氢两种元素的化合物称为烃(hydrocarbon)。因此,有机化合物就是烃及其衍生物,有机化学也就是研究烃及其衍生物的化学。这是有机化学和有机化合物的另一种通用定义。同理,像一氧化碳、二氧化碳、碳酸、碳酸盐、金属氧化物等,虽然也可以看成是烃的衍生物,但它们仍属于无机化合物的范畴。

有机化合物大量存在于自然界,如粮、油、棉、麻、毛、丝、木材、糖、蛋白质、农药、塑料、染料、香料、医药、石油等大多数都是有机化合物。随着有机化学的发展,有机化学已经与相邻、相近学科大量地交叉和融合,有机化合物和有机化学的定义也越来越难以定义和表达了。现在,有机化合物早已不是其原始的“有生机之物”的涵义了,但由于习惯的原因,有机化合物一词一直沿用至今。

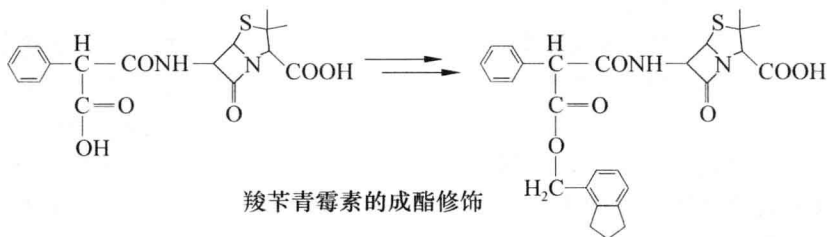
有机化学与生物学、药物化学、药物分析、药理学、植物化学等学科有着密切的联系。有机化学是药学专业的重要基础理论课程。医学科学的研究对象是复杂的人体。组成人体的物质除了水和一些无机盐外,大部分都是有机物,它们在人体中进行一系列的化学变化,维持人体内新陈代谢的各种平衡,保证人体的基本生理和健康需要。

有机基本理论、基本性质与药效的关系十分密切。电子效应是有机化学中较为重要的基本理论。这种效应在有机药物分子中普遍存在,并直接影响到药物的性质。如局部麻醉药对氨基苯甲酸乙酯分子中,氨基给电子的 $p-\pi$ 共轭效应比其吸电子诱导效应大得多,因此总的电子效应为给电子效应,使酯羰基碳原子正电荷降低,其水解速度慢,因而有药用价值;而对硝基苯甲酸乙酯分子中,硝基的吸电子诱导效应与其 $p-\pi$ 共轭效应方向相同,使酯羰基碳原子正电荷增强,水解速度快,不宜用于临床。

有机化合物的立体结构对药物的生理活性有显著的影响。如顺反异构中反式己烯雌酚与天然激素分子相似,具有较强活性,可口服,临床上应用广泛;而顺式己烯雌酚的立体结构与天然激素相差甚远,效力低,不能药用。又如,有抗坏血病作用的维生素为右旋体,治疗伤寒等疾病的氯霉素为左旋体,而它们的对映体几乎无效。

根据化学结构理论,有机物的性质主要由其内部结构决定,结构改变了,其性质也会发生相应的变化。为了提高药物的疗效、降低药物的毒性和副作用,在保持药物基本结构不变的前提下,可在某些官能团上作一定的结构改进,这就是通常所说的“化学结构修饰”。修饰的方法有成盐、成酯、成酰胺等。如羧苄青霉素的口服效果差,若将其侧链上的羧基酯化为茛菪满酯,则对酸稳定、可供口服、吸收性也得到改善,这就是成酯修饰。临床常用抗生素青霉素是一种油性物质(不溶

于水), 皮下注射不易吸收, 并且患者注射部位疼痛难忍, 但将它修饰成钠盐后, 因其水溶性增加而易为人体吸收, 可减轻痛苦。又如水杨酸是解热镇痛药, 它的缺点是对胃肠道刺激很大, 可通过酰化反应修饰成乙酰水杨酸即阿司匹林, 成为比较安全的解热镇痛药, 并被广泛应用于临床。此外, 水杨酸如修饰成水杨酸甲酯, 又叫冬青油, 可作扭伤的外用药。由此可见, 化学结构修饰对于提高药物的稳定性、改善药物水溶液、延长药物作用时间、减少副作用、消除药物不良味觉等有重要的实际意义。



21 世纪是生命科学的世纪, 有机化学与生物学、物理学等学科密切配合, 将促进生命科学的发展。20 世纪 90 年代, 为适应人类社会可持续发展的需要而诞生了一门新兴交叉学科——绿色化学。它吸收了当代物理、生物、材料、信息等学科的最新理论和技术, 具有明确的科学目标和社会需要, 是当今国际科学研究的前沿。实现绿色化学的关键是实现绿色有机合成。因此, 有机化学在解决社会可持续发展问题中, 将发挥越来越重要的作用。

**练习题 1-1** 什么是有机化合物? 有机化学研究的对象是什么? 具体包括哪些研究内容?

## 1.2 有机化合物的一般特性

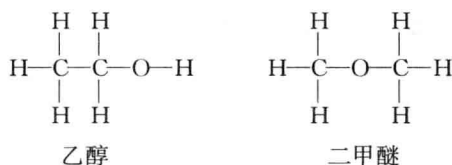
有机化合物是碳的化合物。研究碳化合物的有机化学之所以能够从众多元素之中相对“独立”出来, 成为化学的分支学科, 主要是因为有机化合物具有的共同特点, 包括结构上和性能上的特点。

### 1.2.1 结构特点

有机化合物在结构方面表现出三个共同的特征: 一是共价键特征, 有机化合物中绝大多数的化学键是共价键; 二是同分异构现象普遍存在; 三是特殊的同系列现象的存在。

在有机化学中, 化合物的结构 (structure) 是指分子中各原子间的排列次序、结合方式、原子相互间的空间关系以及分子中电子的分布状态等各项内容的总称。

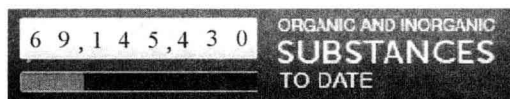
同分异构体 (isomer) 是指具有相同组成而结构不同的化合物。例如: 乙醇和二甲醚的分子式都是  $C_2H_6O$ 。在通常条件下乙醇是液体, 沸点 (boiling point, bp) 为  $78.6^{\circ}C$ ; 而二甲醚是气体, 沸点为  $-23^{\circ}C$ 。这种化学式相同而结构和性质不同的现象称做同分异构现象 (isomerism)。同分异构现象在有机化合物中非常普遍, 是造成有机化合物数量众多的主要原因, 而同分异构现象在无机化合物中并不多见。



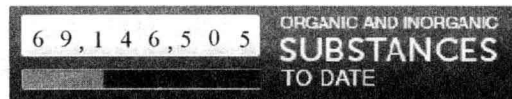
同系列 (homologous series) 是指具有一个通式, 结构相似、性质也相似的化合物系列。如烷烃

系列、单烯烃系列、芳烃系列、羧酸系列等。同系列中的各个化合物被称为同系物 (homologous compounds)。同一系列中, 相邻两个同系物在组成上只相差一个  $\text{CH}_2$ , 不相邻的同系物之间则相差多个  $\text{CH}_2$ , 此处的  $\text{CH}_2$  称为系差。同系列中, 各同系物分子结构类似, 性质也相近, 但因组成上有规则地改变, 因此其物理化学性质的变化也呈现一定规律。在有机化学的同系列中, 只要重点研究几个典型的或有代表性的化合物的结构和性质之后, 就有可能推论出同系列中其他成员的基本性质。但在运用同系列概念时, 除了要注意同系物的共性外, 也要注意它们的个性, 特别是同系列中的第一个成员的性质往往比较特殊 (如甲烷、甲醇、甲醛、甲酸等)。因为共性易见, 所以个性比较特殊。根据分子结构上的差异来理解性质上的异同, 这是我们学习有机化学的最基本方法之一。

正因为有机化合物同分异构现象普遍, 再加上碳原子自身的结合能力强 (一个分子中所含的碳原子数几乎是无限的), 且结合方式多种多样 (单键、双键、三键、链状、分支、环状等), 所以有机化合物具有种类繁多、数目庞大的特点。截至 2012 年 10 月 28 日 12 时 26 分, 美国化学文摘中已登记注册的化合物数目为 69 145 430 个, 其中绝大多数 (至少 90%) 是有机化合物。4 个小时之后, 化合物数目变为 69 146 505 个, 即 4 个小时之内增加了 1075 个化合物登记。可见, 化学物质的数目在不断地迅速增加。



2012-10-28 12:26



2012-10-28 16:26

### 1.2.2 性质特点

有机化合物无论在物理性质还是化学反应方面, 都表现出与经典无机化合物很不相同的性质特点。

**1. 可以燃烧** 绝大多数有机化合物可以燃烧, 并碳化变黑, 最终生成二氧化碳和水, 燃烧的同时放出大量的热量。大多数无机化合物不能燃烧, 也不能烧尽。利用这一性质可以初步区分有机化合物和无机化合物, 可将少量样品放置于金属片或坩锅盖上慢慢用火焰加热, 一般有机物可碳化燃烧至尽且不留残渣, 而无机化合物则不易燃烧。

**2. 热稳定性差** 绝大多数有机化合物对热稳定性较差, 一般具有较低的沸点、熔点, 易挥发, 有特殊气味等。固体有机物的熔点一般在  $400^\circ\text{C}$  以下, 它们的热稳定性远不如无机化合物。许多有机物在  $200\sim 300^\circ\text{C}$  范围内发生分解。

**3. 难溶或不溶于水** 除低分子量的醇、醛、酮、胺、羧酸及单糖以外, 绝大多数有机化合物都不溶或难溶于水, 而易溶于有机溶剂中。水是一种极性很强、介电常数很大的液体, 极性较强的无机物易溶于水中, 而非极性或弱极性的有机物则大多不溶或难溶于水中。

**4. 反应慢、产率低** 有机化合物的化学反应速率较慢, 产物较复杂, 主产物的收率相对较低。一般无机化合物之间的反应是离子反应, 往往瞬间就能完成; 而有机化合物发生反应时, 多为分子间反应, 反应速率较慢, 通常需采用加热、搅拌甚至催化等措施来加速反应。此外, 由于大多数有机分子较复杂, 在发生化学反应时可反应的部位较多, 这就使反应结果较复杂。在主反应的同时还伴随着一些副反应, 导致主产物的收率较低。当反应温度、压力、催化剂等反应条件不同时, 生成的主要产物也会不同。因此, 有机反应后的产物一般都需要采用蒸馏、重结晶等操作进行有效地分离和提纯。

上述有机化合物的这些特性都是与典型无机化合物相比较而言的, 不是它的绝对标志。值

得注意的是，例外情况总是有的，如四氯化碳不仅不能燃烧，还是重要的灭火剂；乙醇、乙酸等有机物不仅能溶于有机溶剂，还能与水混溶；TNT等有机炸药的爆炸反应也能在瞬间完成等。

**练习题 1-2** 与经典无机物相比，有机化合物为什么会有这里所说的那些性质特点？

## 1.3 有机化合物的结构

### 1.3.1 三种基本的化学键

在化学上，把分子中相邻的两个或多个原子之间的强烈相互作用叫化学键（chemical bond）。1916年，美国物理化学家路易斯（Lewis G N）在原子结构学说的基础上提出了著名的“八隅体规则”（注：现代价键理论不局限于八隅体），认为通常化学键的生成只与成键原子的最外层电子（价电子）有关。一般情况下，原子相互结合生成化学键时，其外层电子数应达到8或2（2仅适用于H、He、Li、Be、B）。为了达到这种稳定的电子层结构，原子之间可以采取失去、获得或共用电子的方式成键。

根据原子在成键时电子的得失程度和方式不同，可以把化学键大致分为离子键、共价键和金属键三种基本类型。

#### 1.3.1.1 离子键

离子键（ionic bond）是由电子转移（失去电子者为阳离子，获得电子者为阴离子）形成的，即正离子和负离子之间由于静电引力所形成的化学键。当相互成键的两个原子的电负性相差较大时，通过电子的得失而满足八隅体规则。离子既可以是单离子，如 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ ；也可以是由原子团形成的离子，如 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 等。以离子键结合的化合物叫离子化合物（离子化合物中也可以含有共价键）。阴、阳离子间通过离子键结合而成的晶体叫离子晶体。离子晶体有一定的几何外形，硬度较大，熔点高（一般大于 $1000^\circ\text{C}$ ），易溶于水等极性溶剂，离子易溶剂化，其溶液能够导电。离子型化合物一般情况下是金属与非金属所构成的化合物（铵根离子除外）。

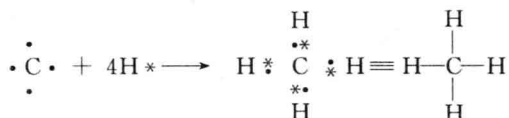
例如，醋酸钠分子中醋酸根与钠之间是离子键，可表示为： $\text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}^+$ 。

为简化起见，书写时一般将电荷省略直接表示为： $\text{LiF}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{CH}_3\text{COONa}$ 或 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ 等。

#### 1.3.1.2 共价键

当电负性相同或相似的两个原子相互成键时，它们分别拿出一个电子，形成处于两个原子间的共享电子对，从而达到各自都满足八隅体规则的稳定状态。这种原子间通过共用电子对形成的化学键叫共价键（covalent bond）。

有机化合物中的主要元素是碳，其外层有4个电子，它要失去或获得4个电子都不容易。因此，采用折中的办法，即和其他原子通过共用电子的方式成键。例如，在甲烷分子中，碳原子利用其处于激发态的四个未成对电子分别与四个氢原子的未成对电子配对，结果使碳原子和氢原子最外层分别有8个和2个电子，都达到了最稳定的状态。



共价键又可分为三种：

(1) 非极性共价键：同种元素的原子间形成的共价键，共用电子对在成键两原子的中间，不

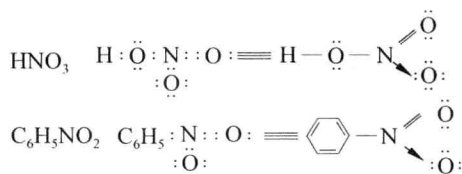


向任何一方偏转的共价键。如金刚石的 C—C 键，氯气分子中的 Cl—Cl 键。在非极性共价键上，正、负电荷中心合一，无电荷分离现象。

(2) 极性共价键：不同种元素的原子间形成的共价键，由于不同元素原子的电负性不同，共用电子对偏向电负性更强的原子一方，造成正、负电荷重心不能重合，这种在不同的原子上分别带有部分正、负电荷的共价键叫极性共价键。如 C—H、C—O 键。根据极性的强弱，极性共价键又可分为强极性共价键和弱极性共价键两类。

(3) 配位键 (coordination bond)：也称为配价键。配位键是一种特殊的共价键，常指形成共价键的一对电子不是由成键的两个原子共同提供，而是由一方原子提供孤对电子，另一方原子提供空轨道所形成的特殊共价键。通常，提供孤对电子的原子是 O、S、N、P 等，而提供空轨道用以接受孤对电子的原子是金属原子，可表示为：Y→M (式中 Y 表示能提供孤对电子的原子，M 表示具有空轨道的金属原子)。

配位键的特点是成键的电子对是由一个原子提供的，用“→”表示。例如，在硝酸和硝基苯分子中，有一个 N—O 键就是配位键：



又如，氨分子与质子结合是氮原子提供一对电子。



注意，铵离子一旦形成后，四个 N—H 键是完全相同的，彼此并无差别。在硝基苯分子中，由于 p-π 共轭的结果，两个 N—O 键完全相同。

### 1.3.1.3 金属键

使金属原子结合成金属的相互作用称为金属键 (metallic bond)。金属原子的电离能低，容易失去电子而形成正离子和自由电子，正离子整体共同吸引自由电子而结合在一起。金属键可看作高度离域的共价键，但没有饱和性和方向性。金属键的显著特征是成键电子可在整个聚集体中流动，这使得金属呈现出特有的属性：良好的导热性和导电性、高的热容和熵值、延展性和金属光泽等。

## 1.3.2 分子结构的一些基本概念

### 1.3.2.1 碳原子的四面体结构

在人们对有机物的元素组成和性质有了一定认识的基础上，德国化学家凯库勒 (Kekulé A) 于 1858 年指出，在有机化合物中，碳的化合价为四价，而且碳原子之间能够互相结合形成碳链，奠定了有机化合物结构理论的基础。到 1874 年荷兰化学家范霍夫 (Van't Hoff J H) 和法国化学家勒贝尔 (Le Bel J A) 分别独立提出了碳原子的四面体学说，建立了分子的立体概念，开创了有机结构理论的新篇章，奠定了有机立体化学的基础。后来用 X 射线衍射法准确地测定了碳原子的立体结构，完全证实了当初这种模型的正确性。在碳的四面体结构中，碳原子位于四面体中心，四个相等的价键伸向四面体的四个顶点，各个键之间的夹角为  $109^\circ 28'$  (图 1-1)。例如，当碳原子与四个氢原子结合成甲烷时，碳原子位于四面体中心，四个氢原子在四面体的四个顶点上 (图 1-2)。