



医科大学化学系列教材

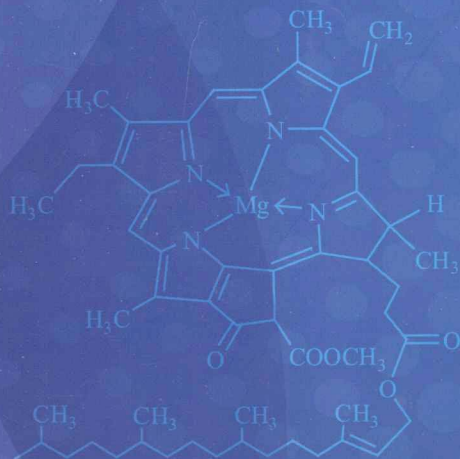
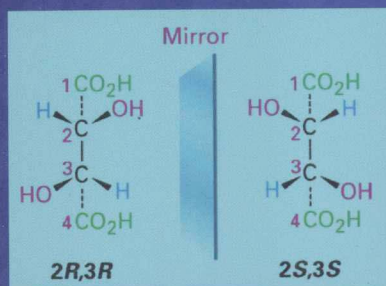
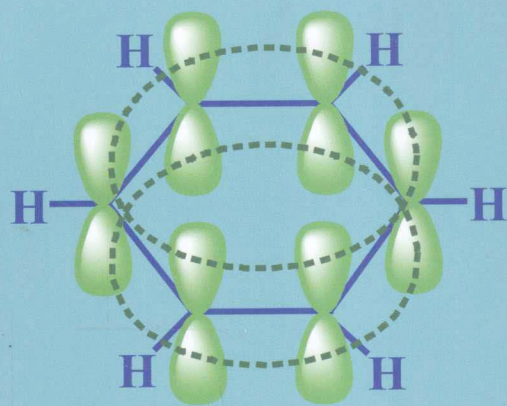
YIKEDAXUEHUAXUEXILIEJIAOCAI

有机化学

(国家级精品课程配套教材)

罗一鸣 主编

王微宏 宋相志 副主编



化学工业出版社



医科大学化学系列教材

YIKE DAXUE HUAXUE XILIE JIAOCAI

有机化学

(国家级精品课程配套教材)

罗一鸣 主编

王微宏 宋相志 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本教材具有鲜明的专业针对性,使有机化学与生命科学知识得到良好融合,体现了有机生物学理念。全书共 19 章,前 15 章系统阐述了与生命科学密切相关的有机化学理论和方法,强调有机化学基础,其中包括有机化合物的命名、立体化学、以有机小分子为主要内容的典型有机化学反应及其与生物大分子的关系。第 16~18 章重点介绍生命现象的基础物质“脂类、糖类、蛋白质和核酸”的结构和性质。最后一章介绍有机波谱分析。

本书适合作为高等本科院校医学类、生物类专业的教材,各校可以自主选择、调整教学内容达到教学要求。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/罗一鸣主编. —北京:化学工业出版社, 2013. 7

医科大学化学系列教材

ISBN 978-7-122-17378-2

I. ①有… II. ①罗… III. ①有机化学-医学院校-教材 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 102566 号

责任编辑:宋林青 郭乃铎
责任校对:宋 玮

文字编辑:张春娥
装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装:三河市延风印装厂
787mm×1092mm 1/16 印张 25¼ 字数 662 千字 2013 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:45.00 元

版权所有 违者必究

前言

现代医学无论是基础或临床研究, 皆已进入分子水平, 化学已成为生物医学类专业不可或缺的重要基础。中南大学编写的《医科大学化学》(上、下册) 于 2003 年由化学工业出版社出版, 该教材借鉴中南大学“四大化学融合”的教学改革模式, 在注重培养学生以化学的思维方式从分子水平认识生命现象、理解生命体系中物质转化的化学原理等方面进行了有益的尝试。经多年使用, 我们发现该教材基本上收到了预期的效果。但随着教学改革的不深入, 也发现该教材还有诸多需要改进和待完善的地方, 因此决定对《医科大学化学》系列教材进行改版, 编写成新版的医学化学系列教材, 即现在的《基础化学》和《有机化学》。

有机化学作为生物医学类专业的重要基础课程, 如何在保证学科的基础性和系统性的原则下, 在不增加教学学时的前提下, 使学生能够更好和更全面地学习并掌握必备的有机化学基本理论和基本知识, 已经成为有机化学教学中一个突出的课题。2008 年, 罗一鸣教授主持的中南大学有机化学(生物医学类) 课程获得“国家级精品课程”称号, 该系列教材中的《有机化学》是在认真研读当今国际出版的英文原版教材和国内相关教材的基础上, 结合多年的国家级精品课程建设和教学改革经验编写而成。

该《有机化学》的编排模式和风格与同系列教材《基础化学》保持一致。该教材具有鲜明的专业针对性, 使有机化学与生命科学知识得到良好融合, 体现了有机生物学理念, 适合各种类型的生物医学专业教学。全书共 19 章, 前 15 章系统阐述了与生命科学密切相关的有机化学理论和方法, 强调有机化学基础, 其中包括有机化合物的命名、立体化学、以有机小分子为主要内容的典型有机化学反应及其与生物大分子的关系; 第 16~18 章重点介绍生命现象的基础物质“脂类、糖类、蛋白质和核酸”的结构和性质; 最后一章介绍有机波谱分析。本教材具有以下特点:

1. **加强基础, 提高起点。**处理好与中学化学以及《基础化学》的关系, 适当提高起点, 减少重复。如在绪论章节中, 重点回顾和总结了基础化学中已介绍的 σ 键和 π 键的特点, 碳原子的杂化状态, 共价键的极性和极化, 有机反应中的酸和碱等重要的概念, 为后续各章节的学习奠定了必要的分子结构基础。注重各类化合物的结构特点分析与典型反应机理的阐述, 运用电子效应和空间效应加强对反应活性和反应选择性的分析, 力图使学生抓住有机化学学习的本质, 从分子水平理解有机分子的结构与生物功能息息相关的科学内涵。注重化学与医学和生物学的结合, 每章节后列举有机化学与生物医学结合的典型故事作为阅读资料, 以拓展知识面和提高学习兴趣。

2. **整合内容, 整体优化。**考虑到中学的化学教学中对烃类及其含氧衍生物有一定的基础, 将烃类和含氧衍生物的命名集中编写为第 2 章“有机化合物的命名”, 而含氮化合物、杂环及生命物质如脂类、糖类、氨基酸和肽的命名仍保留在相应章节中。同时, 简要介绍英文命名法的基本规则。将一般分散在烷烃和环烷烃章节中的“构象异构”、烯烃中的“顺反异构”与独立成章的“对映异构”整合为第 3 章“立体化学”。通过以上调整, 便于类比学习, 同时节省课时。在有机波谱章节中, 重点介绍红外和核磁共振氢谱, 简要介绍气质联用和液质联用在生物医学研究中的应用。

3. **引入案例, 启发思维。**在每一章中, 精心编制 1~2 个典型案例, 给出问题的背景和解决问题的思路, 力图使学生加深对有机化学基本理论和基本知识的理解, 培养学生发现问

题、分析问题和解决问题的能力以及科学探索精神。

4. 全程指导，有利自学。在第1章绪论中，对有机化学课程的特点进行了分析，并对学习方法提出了具体建议。每章开头给出本章讨论的要点，章节中穿插了思考题，每章节后按“掌握”、“熟悉”和“了解”三层次对基本知识、基本理论给出复习指导，最后给出综合练习题，书后按章节给出思考题和习题的参考答案或解答提示，便于学生及时复习、归纳和总结。同时，各章节中的重要专业名词的英文词汇列于章节后，便于学生及时查找和熟悉，为学生日后阅读相应的专业文献提供方便，也为后续课程的双语教学奠定基础。

本教材从编写原则的确定、章节结构和内容的安排到初稿的完成，从编者的相互审阅到主编和副主编的全面审阅和修订，都凝结了集体的智慧。本书由罗一鸣教授任主编，负责全书的编排设计、审订和校核。王微宏副教授和宋相志教授任副主编，参与编排设计及全部章节的校核。全书共19章，各章编者分工如下：罗一鸣（第1、2、5章）、阳华（第3章）、王蔚玲（第4章）、王微宏（第6、17章）、蒋新宇（第7章）、李芬芳（第8章）、于金刚（第9章）、唐瑞仁（第10章）、彭红建（第11章）、梁文杰（第12章）、宋相志（第13章）、钟世安（第14、16章）、徐海（第15章）、李晓如（第18章）、梁逸曾（第19章）。

本书的出版得到中南大学本科生院、化学化工学院和化学工业出版社的领导和同仁的大力支持和帮助，也得益于教育部精品课程建设、湖南省教育厅精品课程建设、湖南省教学改革研究课题、中南大学精品教材建设和中南大学基础化学课程改革等多项教改基金的支持，在此一并表示衷心的感谢！

限于编者的水平，我们诚恳希望阅读和使用本教材的广大师生对本书的不足之处，提出批评指正。

编 者

2013年5月于岳麓山下

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 有机化学及其与医学的关系	1
1.2 有机化合物的一般特点	2
1.3 组成有机化合物的化学键	
——共价键	2
1.3.1 σ 键和 π 键	2
1.3.2 碳原子的杂化形式	3
1.3.3 键的极性和极化	6
1.3.4 共价键的断裂和反应类型	7
1.4 有机化学反应中的酸碱概念	8
1.4.1 酸碱质子理论	8
1.4.2 酸碱电子理论	8
1.5 有机化合物分子间的作用力	9
1.6 有机分子的基本骨架和官能团	10
1.6.1 有机分子的基本骨架	10
1.6.2 有机分子的官能团	10
1.7 课程特点和学习方法引导	11
1.7.1 课程特点	11
1.7.2 学习方法引导	11
【阅读资料】 Nobel 化学奖与生命科学	13
复习指导	14
英汉对照词汇	14
习题	14
第 2 章 有机化合物的命名	15
2.1 表示碳链异构的形容词及基团	15
2.1.1 表示碳链异构的形容词	15
2.1.2 基团的结构和名称	16
2.2 系统命名法	17
2.2.1 基本方法	17
2.2.2 次序规则	18
2.3 烃类化合物的命名	19
2.3.1 开链烷烃的命名	19
2.3.2 开链烯烃和炔烃的命名	19
2.3.3 脂环烃的命名	20
2.3.4 芳烃的命名	21
2.4 烃类衍生物的命名	22
2.4.1 卤代烃的命名	22
2.4.2 醇、酚和醚的命名	22
2.4.3 醛和酮的命名	24
2.4.4 羧酸及其衍生物的命名	25
【阅读资料】 系统命名法和 IUPAC 命名法	
比较示例	27
复习指导	28
英汉对照词汇	28
习题	28
第 3 章 立体化学基础	30
3.1 构象异构	30
3.1.1 链烷烃的构象	31
3.1.2 环烷烃的构象	33
3.2 顺反异构	38
3.2.1 顺反异构产生的条件	38
3.2.2 顺反异构体构型的标记	38
3.3 对映异构	39
3.3.1 偏振光与旋光性	39
3.3.2 手性与对称性	41
3.3.3 对映异构体表达方法与构型	
标记	43
3.3.4 含一个手性碳原子化合物的	
对映异构	45
3.3.5 含两个和两个以上手性碳原子	
化合物的对映异构	46
3.3.6 取代环烷烃的对映异构	47
3.3.7 无手性碳原子化合物的对映异构	48
3.3.8 对映异构体的物理性质	49
3.3.9 获得单一对映异构体的方法	50
3.3.10 对映异构体与生物活性	52
【阅读资料】 “反应停”事件与手性药物	53
复习指导	54
英汉对照词汇	54
习题	54

第4章 烷烃和环烷烃	57
4.1 烷烃的结构	57
4.2 烷烃的物理性质	58
4.3 烷烃的化学性质	59
4.3.1 卤代反应及机理	59
4.3.2 烷烃的氧化与燃烧	65
4.3.3 热裂反应	65
4.4 环烷烃	65
4.4.1 环烷烃的物理性质	66
4.4.2 环烷烃的化学性质	66
4.4.3 环烷烃的结构与稳定性	67
【阅读资料】 自由基与生命活动	68
复习指导	69
英汉对照词汇	69
习题	69
第5章 烯烃、炔烃和二烯烃	71
5.1 烯烃和炔烃的结构	71
5.1.1 烯烃的结构	71
5.1.2 炔烃的结构	71
5.2 烯烃和炔烃的物理性质	72
5.3 烯烃和炔烃的化学性质	72
5.3.1 催化加氢反应	73
5.3.2 亲电加成反应	73
5.3.3 亲电加成反应机理	76
5.3.4 诱导效应	77
5.3.5 碳正离子的稳定性和马氏规则的解释	78
5.3.6 烯烃的自由基加成反应	80
5.3.7 氧化反应	81
5.3.8 烯烃 α -氢的卤代反应	82
5.3.9 炔烃的活泼氢反应	82
5.3.10 烯烃的聚合反应	83
5.3.11 医用高分子材料	84
5.4 共轭二烯烃	84
5.4.1 共轭二烯烃的结构特点	85
5.4.2 共轭体系和共轭效应	85
5.4.3 共轭二烯烃的特征反应	87
5.5 共振结构理论简介	88
【阅读资料】 视觉中的化学	90
复习指导	90
英汉对照词汇	90
习题	91
第6章 芳香烃	93
6.1 苯的结构	93
6.1.1 凯库勒结构式	93
6.1.2 苯环结构的现代解释	94
6.2 苯及其同系物的物理性质	95
6.3 苯及其同系物的化学性质	95
6.3.1 烷基苯侧链的反应	95
6.3.2 亲电取代反应及机理	96
6.3.3 亲电取代反应的定位规律	100
6.4 稠环芳香烃	106
6.4.1 稠环芳香烃的结构	106
6.4.2 萘的亲电取代	107
6.4.3 致癌稠环芳香烃	108
6.5 Hückel 规则和非苯芳香烃	109
6.5.1 Hückel 规则	109
6.5.2 非苯芳香烃	109
【阅读资料】 富勒烯	111
复习指导	112
英汉对照词汇	112
习题	112
第7章 卤代烃	114
7.1 卤代烃的分类	114
7.2 卤代烃的物理性质	114
7.3 卤代烃的化学性质	115
7.3.1 亲核取代反应	115
7.3.2 亲核取代反应机理	117
7.3.3 影响亲核取代反应的因素	119
7.3.4 消除反应及机理	122
7.3.5 消除反应与取代反应的竞争	125
7.3.6 卤代烯烃和卤代芳烃的亲核取代反应	126
7.3.7 卤代烃与金属反应	127
7.4 多卤脂肪烃	128
7.5 卤代烃与环境保护	129
【阅读资料】 生物体内的 S_N2 反应	130

复习指导	130	习题	131
英汉对照词汇	131		
第 8 章 醇和酚	133		
8.1 醇	133	8.2.2 酚的物理性质	145
8.1.1 醇的分类和结构	133	8.2.3 酚的化学性质	145
8.1.2 醇的物理性质	134	8.2.4 医药上重要的酚	150
8.1.3 醇的化学性质	135	【阅读资料】 茶多酚	152
8.1.4 医药上重要的醇	143	复习指导	152
8.2 酚	144	英汉对照词汇	152
8.2.1 酚的结构	144	习题	152
第 9 章 醚和环氧化合物	155		
9.1 醚的结构	155	9.5 冠醚的结构和功能	159
9.2 醚的物理性质	155	9.6 醚在医药上的应用	161
9.3 醚的化学性质	156	9.6.1 麻醉药	161
9.3.1 与强酸成盐	156	9.6.2 医药中间体	161
9.3.2 醚键的断裂	157	【阅读资料】 醚与麻醉剂	161
9.3.3 醚的自动氧化	157	复习指导	162
9.4 环氧化合物	158	英汉对照词汇	162
9.4.1 环氧化合物的结构	158	习题	162
9.4.2 环氧化合物的开环反应及机理	158		
第 10 章 醛酮醌	164		
10.1 醛和酮的结构	164	10.4.1 醌的结构	179
10.2 醛和酮的物理性质	165	10.4.2 醌的性质	179
10.3 醛和酮的化学性质	166	10.5 医药上重要的醛和酮	180
10.3.1 羰基的亲核加成反应及机理	166	【阅读资料】 生物体系中的羟醛加成 反应和羟醛缩合反应	182
10.3.2 α -氢原子的反应	173	复习指导	183
10.3.3 氧化和还原反应	176	英汉对照词汇	183
10.3.4 α , β -不饱和醛、酮的共轭加成	178	习题	183
10.4 醌类化合物	179		
第 11 章 羧酸和取代羧酸	185		
11.1 羧酸	185	11.2.2 酮酸的化学性质	195
11.1.1 羧酸的结构	185	11.2.3 醇酸和酮酸的体内化学过程	196
11.1.2 羧酸的物理性质	185	11.2.4 医药上重要的羟基酸和酮酸	197
11.1.3 羧酸的化学性质	186	【阅读资料】 绿色化学与布洛芬	199
11.1.4 医药上重要的羧酸	191	复习指导	199
11.2 取代羧酸	192	英汉对照词汇	199
11.2.1 羟基酸的化学性质	192	习题	200
第 12 章 羧酸衍生物	201		
12.1 羧酸衍生物的结构	201	12.2 羧酸衍生物的物理性质	202

12.3 羧酸衍生物的化学性质	203	12.3.6 碳酸衍生物及其特性	211
12.3.1 亲核取代反应	203	【阅读资料】 阿司匹林 (aspirin)	214
12.3.2 Claisen 酯缩合反应	207	复习指导	214
12.3.3 酮式-烯醇式互变异构	208	英汉对照词汇	214
12.3.4 还原反应	210	习题	214
12.3.5 酰胺的特性	210		
第 13 章 胺	216		
13.1 胺的分类和命名	216	13.5 重氮盐与偶氮化合物	225
13.2 胺的结构	218	13.5.1 重氮盐的放氮反应	226
13.3 胺的物理性质	219	13.5.2 重氮盐保留氮的反应	227
13.4 胺的化学性质	220	13.6 苯丙胺类药物与生源胺	229
13.4.1 胺的碱性与成盐	220	【阅读资料】 荧光染料的发展及其在	
13.4.2 胺的氧化反应	221	生物学上的应用	230
13.4.3 胺的烷基化反应	221	复习指导	231
13.4.4 胺的酰化反应	222	英汉对照词汇	231
13.4.5 胺与亚硝酸的反应	223	习题	231
13.4.6 芳香胺的亲电取代反应	224		
第 14 章 杂环化合物	233		
14.1 杂环化合物的分类和命名	233	14.3.4 嘧啶及其衍生物	242
14.2 五元杂环化合物	235	14.4 稠杂环化合物	243
14.2.1 五元杂环化合物的结构	235	14.4.1 苯稠杂环化合物	243
14.2.2 五元杂环化合物的化学性质	236	14.4.2 嘌呤环系化合物	243
14.2.3 吡咯的衍生物	237	14.5 生物碱	245
14.2.4 咪唑及其衍生物	238	【阅读资料】 为什么血为红色而草为	
14.3 六元杂环化合物	239	绿色?	248
14.3.1 吡啶的结构和物理性质	239	复习指导	248
14.3.2 吡啶的化学性质	239	英汉对照词汇	248
14.3.3 吡啶的衍生物	241	习题	249
第 15 章 含硫、含磷、含砷有机化合物	250		
15.1 有机硫化合物	250	15.2.5 有机磷杀虫剂	258
15.1.1 硫醇和硫醚的结构与命名	250	15.3 含砷有机化合物	259
15.1.2 硫醇和硫醚的物理性质	251	15.4 含硫、磷、砷化学毒剂及其防护	
15.1.3 硫醇和硫醚的化学性质	251		259
15.1.4 磺胺类药物	254	【阅读资料】 《名侦探柯南》与有机磷	
15.2 有机磷化合物	255	毒药	260
15.2.1 有机磷化合物的分类和命名	255	复习指导	261
15.2.2 有机磷化合物的结构	256	英汉对照词汇	261
15.2.3 膦和胺部分性质的比较	257	习题	261
15.2.4 生物体内的磷酸酯	258		
第 16 章 脂类化合物	263		
16.1 油脂	263	16.1.1 油脂的组成、结构和命名	263

16.1.2 油脂的物理性质	265	16.4 甾族化合物	275
16.1.3 油脂的化学性质	265	16.4.1 甾族化合物的结构和构型	275
16.1.4 多不饱和脂肪酸的生物活性	268	16.4.2 甾醇	276
16.2 磷脂	268	16.4.3 胆甾酸	277
16.2.1 甘油磷脂	268	16.4.4 甾体激素	278
16.2.2 鞘磷脂	270	【阅读资料】 甾族化合物与心脏病的治疗	280
16.2.3 磷脂与细胞膜	271	复习指导	281
16.3 萜类化合物	272	英汉对照词汇	281
16.3.1 萜类化合物的结构与分类	272	习题	281
16.3.2 单萜	272		
16.3.3 二萜和三萜	274		
第 17 章 糖类	283		
17.1 糖的概念和分类	283	17.4.3 纤维素	299
17.2 单糖	283	17.4.4 右旋糖酐	300
17.2.1 单糖的开链结构与构型	284	17.4.5 葡聚糖凝胶	300
17.2.2 单糖的环状结构	286	17.5 糖缀化合物	301
17.2.3 单糖的化学性质	288	17.5.1 糖脂	301
17.2.4 重要的单糖及其衍生物	293	17.5.2 糖蛋白	302
17.3 寡糖	294	17.5.3 蛋白聚糖	302
17.3.1 二糖	294	【阅读资料】 糖与血型物质	302
17.3.2 环糊精	296	复习指导	303
17.4 多糖	297	英汉对照词汇	303
17.4.1 淀粉	297	习题	304
17.4.2 糖原	298		
第 18 章 氨基酸、蛋白质和核酸	305		
18.1 氨基酸	305	18.3.6 蛋白质的四级结构	319
18.1.1 氨基酸的分类、命名和构型	305	18.3.7 蛋白质的理化性质	319
18.1.2 氨基酸的物理性质	307	18.3.8 酶	320
18.1.3 氨基酸的化学性质	308	18.4 核酸	321
18.2 多肽	311	18.4.1 核酸的基本化学组成	321
18.2.1 多肽的结构与命名	312	18.4.2 核苷	322
18.2.2 多肽的结构测定和端基分析	312	18.4.3 核苷酸	323
18.2.3 生物活性肽	314	18.4.4 核酸分子的空间结构和生物学功能	323
18.3 蛋白质	315	【阅读资料 1】 牛胰岛素的人工合成	325
18.3.1 蛋白质的组成和分类	315	【阅读资料 2】 人类基因组计划	326
18.3.2 蛋白质的一级结构	316	复习指导	326
18.3.3 维持蛋白质空间构象的主键和副键	316	英汉对照词汇	326
18.3.4 蛋白质的二级结构	317	习题	326
18.3.5 蛋白质的三级结构	318		
第 19 章 有机化合物的波谱分析基础	328		
19.1 紫外光谱	329	19.1.1 紫外光谱的基本原理	329

19.1.2 影响紫外光谱的因素	331	19.3.7 核磁共振氢谱的解析	350
19.1.3 紫外光谱在结构分析中的应用	332	19.3.8 ^{13}C 核磁共振及多维谱简介	351
19.2 红外光谱	332	19.4 质谱	354
19.2.1 红外光谱的基本原理	333	19.4.1 质谱产生的基本原理	354
19.2.2 特征吸收频率及其影响因素	335	19.4.2 质谱中离子的类型	354
19.2.3 常见化合物的特征谱带	337	19.4.3 分子离子峰的确定	356
19.2.4 红外光谱的解析	340	19.4.4 质谱中的裂解方式	356
19.3 核磁共振波谱	341	19.4.5 质谱解析的一般程序	358
19.3.1 核磁共振氢谱的基本原理	341	19.4.6 质谱技术的新进展	359
19.3.2 屏蔽效应和化学位移	343	19.5 四谱联用综合解析简介	360
19.3.3 影响化学位移的因素	345	【阅读资料】 NMR 技术在蛋白质动力学	
19.3.4 特征质子的化学位移	346	研究中的应用	362
19.3.5 自旋偶合和自旋裂分	347	复习指导	363
19.3.6 质子数目和峰面积	350	英汉对照词汇	363
		习题	363
思考题和习题参考答案	365		
参考文献	394		

第 1 章 绪 论

本章重点讨论 σ 键和 π 键的特点, 碳原子的杂化状态, 共价键的极性和极化, 共价键的断裂和有机化学反应类型, 有机化学反应中的酸和碱, 有机分子的基本骨架和官能团, 为后续章节的学习奠定必要的分子结构基础。

1.1 有机化学及其与医学的关系

有机化学 (organic chemistry) 是研究有机化合物 (organic compounds) 的来源、制备、组成、结构、性质及其应用的科学。

什么是有机化合物? 有机化合物是含碳的化合物, 除了碳以外, 绝大多数有机化合物还含有氢, 有的还含有氧、硫、氮和卤素等。所以, 更确切地说, 有机化合物是碳氢化合物及其衍生物 (derivatives)。然而, 含碳的化合物不一定是有机化合物, 如一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐及金属氰化物等, 它们的性质与无机化合物相似, 归为无机化合物。

为什么叫有机化合物? 因为最初得到的有机化合物都是从有生命的动植物机体中分离出来的, 它们的性质与从无生命的矿物中得到的物质有明显的差异, 所以, 人们把来源于有生命的动物和植物体的物质叫做有机化合物。在 19 世纪初以前, 人们一直认为有机化合物与生命有关, 是靠一种神秘不可知的“生命力”造成的, 是人工不能合成的。这种“生命力”学说一直到 1828 年才被德国化学家魏勒 (F. Wöhler) 所动摇, 他用典型的无机化合物氰酸钾与氯化铵, 合成了公认的有机化合物——尿素。



随后人们又陆续合成出成千上万的有机化合物, 包括结构十分复杂的蛋白质、核酸等。事实说明, 根本不存在什么“生命力”。有机化学和有机化合物中的“有机”二字, 已失去了其固有的涵义, 只是历史的原因迄今仍沿用罢了。

有机化学是生物医学类各专业必需的一门重要的基础课, 也是生命科学学科不可缺少的化学基础。医学的研究对象是组成成分复杂的人体, 而组成人体的物质除水和一些无机盐以外, 绝大部分是有机化合物。例如构成人体组织的蛋白质, 与体内代谢有密切关系的酶、激素和维生素, 人体贮藏的养分糖原、脂肪等。这些有机化合物在体内进行着一系列复杂的变化, 以维持体内新陈代谢作用的平衡。生物化学中常利用有机化学的方法来研究在生物体内所进行的一切化学反应, 并分离出在生物体内存在的物质和代谢产物。同时, 治疗疾病所用的药物绝大部分是有机化合物, 研究它们的合成、结构与药效及毒性的关系, 中草药有效成分的提取与分离, 都是以有机化学的知识为基础。

随着生物医学研究的不断深入, 对于复杂生命现象的研究已进入分子水平。有关生命分子的人工合成, 遗传基因的控制, 癌症、艾滋病等的防治都是目前医学和生物学正在探索的

重大课题。而作为生命活动的主要承担者蛋白质，作为遗传信息传递的载体核酸，都是结构极为复杂的有机高分子化合物。因此，只有掌握好有机化学的基本知识、基本理论和基本实验技能，才能为探索生命的奥秘奠定基础。

1.2 有机化合物的一般特点

有机化合物与无机化合物之间没有绝对的界限，也不存在本质的区别。然而，由于碳元素在周期表中的特殊位置，使得有机化合物在组成、结构和性质等方面有着明显的特点：绝大多数有机化合物可以燃烧，燃烧时炭化变黑，最后生成二氧化碳和水，这是识别有机化合物的简单方法之一；固体有机化合物的熔点较低，一般在 300°C 以下，熔点数值是固体有机化合物的非常重要的物理常数，纯净的固体有机化合物有固定的熔点和很窄的熔距；有机化学反应速度较慢，且常伴有副反应，所以有机反应通常需要加催化剂、加热、搅拌等，由于产物复杂，须经分离提纯才能得到纯净物；有机化合物一般在水中溶解度很小，遵循“相似相溶”的原则。有机化合物性质上的特点，是由有机化合物结构上的特点决定的。

1.3 组成有机化合物的化学键——共价键

我们知道，有机化合物都含有碳，碳元素位于元素周期表第Ⅱ周期第Ⅳ主族，它有四个价电子，在形成分子时，它既不易失去也不易得到四个电子而形成具有类似于惰性元素的电子结构。因此，碳与其他原子结合时，是采取各自提供数目相等的电子，作为双方共有，并使每个原子达到稳定的八隅体（octet）结构（氢满足二隅体）。这种由共用电子对所形成的化学键叫做共价键（covalent bond）。一个有趣的问题是：构成生物分子骨架的元素为什么是碳而不是硅？有两个原因：构成元素在生物体特定作用的合适性及环境中可利用性。前者更重要，碳是能形成共价键和多重共价键的最小的原子，键强度大导致分子稳定。而硅的直径几乎是碳的2倍，硅形成的共价键更长、键能小而导致分子不稳定。而且，硅还有另一个问题：碳的最终代谢产物是 CO_2 ，气体，而硅的氧化物只有 SiO_2 ，二氧化硅分子聚合形成海砂，很难想象，没有扩散的生命能够长久存在，动物呼出海砂而不是 CO_2 ！

1.3.1 σ 键和 π 键

按共用电子对的数目，共价键可分为：单键、双键和三键，双键和三键也叫做重键。按轨道的重叠方式，共价键可分为 σ 键和 π 键，如图 1-1 所示。描述共价键的形成有价键理论和分子轨道理论。价键理论的基本要点是：两个形成共价键的电子必须自旋方向相反；元素原子的共价数等于该原子的未成对电子数；共价键是由原子轨道重叠而成的，形成共价键时，原子轨道重叠越多，形成的键越稳定。

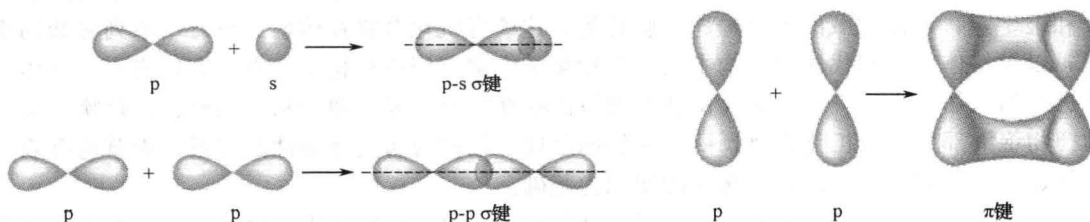


图 1-1 p-s 轨道、p-p 轨道形成 σ 键和 p-p 轨道形成 π 键的示意图

两个成键原子轨道沿着两原子核间的连线（键轴）发生“头碰头”地重叠形成的共价键叫做 σ 键。 s 轨道之间、 p 轨道之间、 s 轨道和 p 轨道均可形成 σ 键。 σ 键是构成有机分子基本骨架的基础。由两个 p 轨道“肩并肩”地重叠形成的键叫 π 键， π 键的重叠部分对称分布于键轴所在平面的上、下方。 σ 键和 π 键的主要特点如表 1-1 所示。

表 1-1 σ 键和 π 键的主要特点

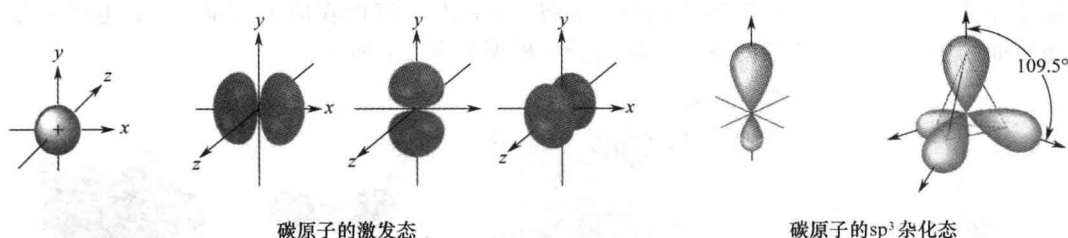
特点	σ 键	π 键
存在	可单独存在	不能单独存在，只能与 σ 键共存
键的形成	成键轨道“头碰头”重叠，重叠程度大	成键轨道“肩并肩”重叠，重叠程度小
键的性质	电子云呈柱状，受核约束大，不易极化；成键两原子可沿键轴“自由”旋转，产生构象异构	电子云呈块状，受核约束小，易被极化；成键两原子不能沿键轴“自由”旋转，可能产生顺反异构

1.3.2 碳原子的杂化形式

有机化合物中碳原子都是四价，这与碳原子价电子层的电子构型是不相符合的。实际上，碳原子都是以杂化轨道（hybridized orbital）参与成键。碳原子有三种杂化形式： sp^3 、 sp^2 和 sp 。按照杂化轨道理论，能量相近的原子轨道可以杂化，杂化轨道的数目等于参与杂化的原子轨道的数目，杂化轨道包含原来原子轨道的成分，杂化轨道的方向性更强，成键的能力更大。

（1）碳的 sp^3 杂化与碳氢、碳碳单键

碳原子的价电子层的电子构型为 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ ，首先 $2s$ 轨道中的一个电子激发到 $2p$ 轨道中，然后由能量较低的 $2s$ 轨道和能量较高的三个 p 轨道进行杂化，形成四个简并的 sp^3 杂化轨道，每个杂化轨道呈葫芦形，并以轨道间尽可能远离的正四面体构型分布，如图 1-2 所示。

图 1-2 碳原子的 sp^3 杂化轨道及其正四面体的空间排布示意图

甲烷分子中，碳原子以 sp^3 杂化轨道与氢原子的 $1s$ 轨道形成四个 σ 键，四个 C—H 键的键角均为 sp^3 杂化轨道的夹角，即 109.5° ，甲烷分子的结构如图 1-3 所示。

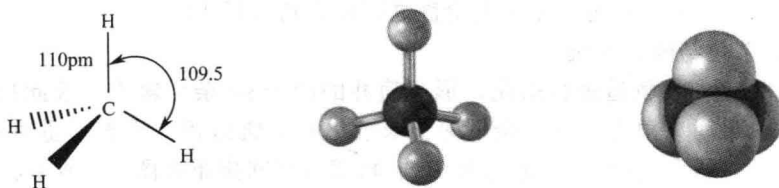


图 1-3 甲烷的空间构型、球棍模型和比例模型示意图

乙烷分子中的两个碳原子均为 sp^3 杂化，各以一个 sp^3 杂化轨道相互连接形成 C—C σ 键，每个碳上的其余三个 sp^3 杂化轨道分别与氢原子的 $1s$ 轨道形成三个 C—H σ 键。乙烷分

子的碳碳 C—C σ 键、球棍模型和比例模型如图 1-4 所示。

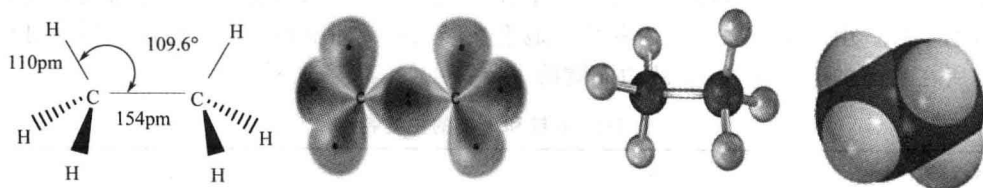


图 1-4 乙烷的碳碳 σ 键、球棍模型和比例模型示意图

(2) 碳的 sp^2 杂化与碳碳双键

由 2s 轨道和两个 2p 轨道进行杂化, 形成简并的三个 sp^2 杂化轨道, 彼此处于相互远离的平面三角形的三个顶点, 轨道间夹角为 120° 。余下一个未杂化的 p 轨道垂直于三个 sp^2 杂化轨道所在的平面。三个 sp^2 杂化轨道与 2p 轨道的空间排布如图 1-5 所示。

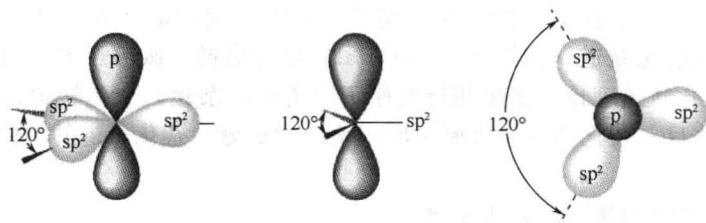


图 1-5 碳原子的 sp^2 杂化轨道与 $2p_z$ 轨道的空间排布示意图

乙烯的两个碳原子各以一个 sp^2 杂化轨道“头碰头”地重叠形成 C—C σ 键, 其余四个 sp^2 杂化轨道分别与四个氢原子的 s 轨道形成四个 C—H σ 键, 五个 σ 键在同一平面, 剩余两个未杂化的 p 轨道“肩并肩”地重叠形成 π 键, π 键与 σ 键所在的平面垂直, π 电子云分布在該平面的上、下方。乙烯的成键情况与分子模型如图 1-6 所示。

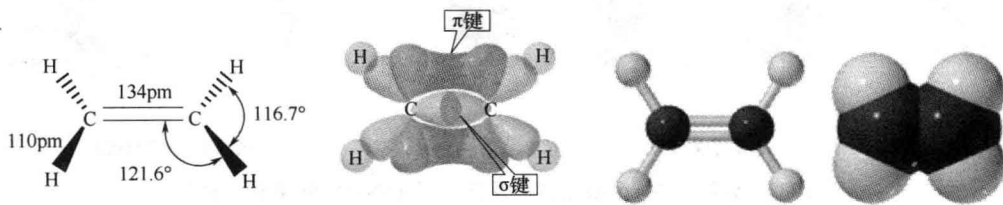


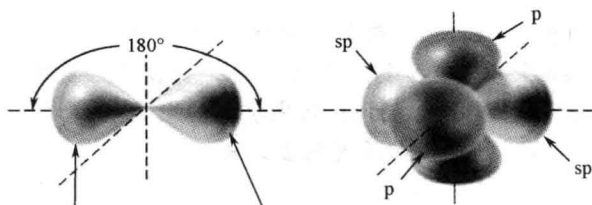
图 1-6 乙烯的成键情况与分子模型示意图

研究表明: 乙烯分子中的所有原子都处于同一平面, 碳碳双键的键长为 134 pm, 比碳碳单键的键长 (154 pm) 短, 双键碳原子上价键之间的夹角接近 120° 。

(3) 碳的 sp 杂化与碳碳叁键

由 2s 轨道和一个 2p 轨道进行杂化, 形成简并的两个 sp 杂化轨道, 彼此指向相互远离的直线的两端, 轨道间夹角为 180° , 余下两个未杂化的 p 轨道相互垂直且垂直于两个 sp 杂化轨道所在的直线。两个 sp 杂化轨道与两个 2p 轨道的空间排布如图 1-7 所示。

乙炔的两个碳原子各以 sp 杂化轨道“头碰头”地重叠形成 C—C σ 键, 其余两个 sp 杂化轨道分别与两个氢原子的 s 轨道形成两个 C—H σ 键, 三个 σ 键在一条直线上。同时两个碳原子之间分别以 $2p_y-2p_y$ 、 $2p_z-2p_z$ 侧面重叠形成两个相互垂直的 π 键, 这两个 π 键分别处于 C—H σ 键的上、下方和前、后方。乙炔分子的碳碳键长为 120 pm, 而碳氢键长为

图 1-7 碳原子的 sp 杂化轨道与 $2p_z$ 、 $2p_y$ 轨道的空间排布示意图

106pm, 均比乙烷和乙烯中相应的化学键要短。乙炔的成键情况与分子模型如图 1-8 所示。

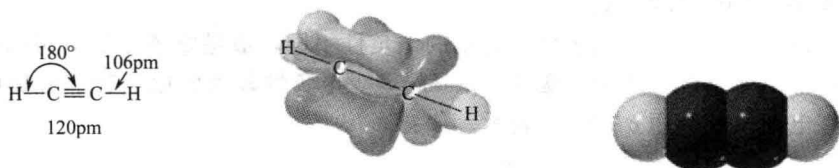


图 1-8 乙炔的成键情况与分子模型示意图

(4) 碳原子不同杂化形式的比较

从 sp^3 、 sp^2 到 sp , 杂化轨道中 s 轨道成分逐渐增多, 轨道与核的距离逐渐减小, 因此, 形成的键越来越短, 键强度增高。碳的三种杂化轨道的比较如表 1-2 所示。

表 1-2 碳的三种杂化轨道的比较

类 型	s 成分	形 状	构 型	键 角	电 负 性	实 例
sp^3	1/4	葫 芦	四面体	109.5°	3.29	甲烷
sp^2	1/3		平面三角	120°	2.75	乙烯
sp	1/2		直线	180°	2.48	乙炔

应当注意, 杂化轨道有利于形成 σ 键, 难于形成 π 键; 杂化轨道一般都参与成键或填有孤对电子, 空轨道是不会杂化的; 多重键中, 只有 σ 键是由杂化轨道形成的。

例如: $C-C$ 单键是杂化轨道之间形成的 σ 键, $C-H$ 、 $C-X$ 键是杂化轨道与 s 轨道或 p 轨道重叠而形成的 σ 键。未参与杂化的 p 轨道之间可形成 π 键, 如 $C=C$ 、 $C\equiv C$ 等。不同杂化态碳原子的电负性不同, 导致其与氢原子或其他原子形成的 σ 键的性质有所不同。

许多有机化合物含有氮原子和氧原子, 它们与碳原子同属第 II 周期元素, 外层电子构型相似。在有机分子中, 氮原子通常以 sp^3 、 sp^2 或 sp 的杂化形式参与成键, 而氧原子通常以 sp^3 或 sp^2 的杂化形式参与成键。具体情况在烃的含氮和含氧化合物中讨论。

【案例】 乙腈 (CH_3CN) 含有氮原子, 为什么没有明显的碱性?

乙腈 (CH_3CN), 无色液体, 与水 and 醇无限互溶, 是一种优良的溶剂, 可用于合成维生素 A、可的松、磺胺类药物及其中间体的溶剂, 还用于制造维生素 B_1 和氨基酸的活性介质溶剂, 也是高效液相色谱中常用的洗脱剂。它是一种非常弱的碱, pK_b 约为 24, 而氨 pK_b 为 4.76, 显示出明显的碱性。

问题: 试从氮原子的杂化状态说明乙腈的碱性比氨弱很多。

分析: 氨分子中氮原子为不等性的 sp^3 杂化, 未成键电子对处于 sp^3 杂化轨道上,

由于 sp^3 杂化轨道电负性较小, 相对较易给出电子与水中质子结合而显示明显的碱性, 而乙腈中, 氮原子为 sp 杂化, C 和 N 以三键相连, 类似于乙炔中的碳碳三键, 氮原子的孤电子对处于 sp 杂化轨道上, 由于 sp 杂化轨道的电负性较大, 约束电子的能力强, 难于给出电子与质子结合, 所以乙腈没有明显的碱性。

思考题 1-1 CO_2 为直线型分子, 试说明碳和氧的杂化状态及其成键情况。

思考题 1-2 指出化合物: $CH_3CH=CHCH_2C\equiv CCH_2CHO$ 中各碳原子的杂化状态。

1.3.3 键的极性和极化

当两个不同原子成键时, 由于两种元素的电负性不同, 成键电子云呈不对称的分布, 即正、负电荷中心不能重合, 产生了极性 (polarity)。电负性较大的原子带部分负电荷, 另一原子带部分正电荷, 分别用 δ^- 和 δ^+ 表示。如:



两个成键原子的电负性相差越大, 键的极性越强。在元素周期表中, 越是位于右边的元素电负性越大, 同一族中越往下的元素吸引电子的能力越弱, 因此氟的电负性最大。表 1-3 列举了 Pauling 计算得出的常见主族元素的电负性值。

表 1-3 常见主族元素的电负性

I	II	III	IV	V	VI	VII
H 2.1						
Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.9	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0					Br 2.8
						I 2.5

键的极性大小常用偶极矩 (键矩) μ 来表示。它是指正、负电荷中心间的距离 d 与电荷值 q 的乘积, 即 $\mu = q \times d$, 单位为库仑·米 ($C \cdot m$)。

偶极矩是一个向量, 具有方向性, 通常用 $\rightarrow$ 表示, 箭头指向负电荷一端。有机分子中一些常见共价键的偶极矩在 $(1.334 \sim 1.167) \times 10^{-30} C \cdot m$ 之间 [或 $(1.334 \sim 1.167) D$ ($1D = 1 \times 10^{-30} C \cdot m$)]。偶极矩值越大, 键的极性越强。对于双原子分子来说, 键的偶极矩就是分子的偶极矩。但多原子分子的极性不只决定于键的极性, 还决定于分子的空间构型, 分子的偶极矩是各键矩的向量和, 如图 1-9 所示。

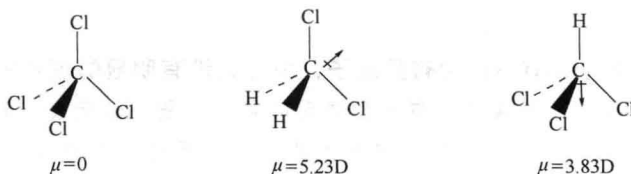


图 1-9 几种化合物的偶极矩

在外界电场 (极性试剂或极性溶剂) 的作用下, 共价键的极性发生改变的现象, 称为键的极化 (polarization)。不同的化学键受外界电场影响的难易程度是不同的, 这种键的极化难易程度简称为极化度。键的极化度主要决定于成键电子云的流动性大小。如: