

21

世纪高等院校教材

有机化学 (第二版)

徐伟亮 主 编



科学出版社

www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材

有机化学

(第二版)

徐伟亮 主编

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书共 15 章,分两部分内容。第一部分为基础有机化学及有机波谱内容,主要介绍了有机化学的基础理论、基本有机化合物的类型和命名、结构、理化性质、化学反应及重要的化合物、重要的反应机理、立体化学、紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱、质谱。第二部分为天然有机化学内容,主要介绍了油脂、碳水化合物、氨基酸、蛋白质、核酸、含氮和含磷化合物、杂环化合物和生物碱。

本书在深度和广度上符合医学类、农林类、生物和生命科学类等有机化学课程的教学大纲,在内容取材和编排上面向生物和生命大类的有机化学教学,可作为高等院校医学类、农林类、生物和生命科学类各专业有机化学的教材。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/徐伟亮主编. —2 版. —北京:科学出版社,2008
21 世纪高等院校教材
ISBN 978-7-03-021260-3

I. 有… II. 徐… III. 有机化学-高等学校-教材 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 029177 号

责任编辑:赵晓霞 杨向萍 / 责任校对:赵燕珍
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

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>

新蕾印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2002 年 9 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2008 年 6 月第 二 版 印张:26 1/2

2008 年 6 月第七次印刷 字数:499 000

印数:22 001—26 500

定价:36.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换<明辉>)

第二版前言

本书第一版出版已经六年。六年来,我校和使用本书的兄弟院校的教师和学生给了作者极大的鼓舞和厚爱,提出许多有益的建议。因此,利用再版之际,谨向广大教师和学生表达作者衷心的感谢。

本书是我校医学类、农林类、生物和生命科学类等各专业使用的教材,是结合2006年教育部“化学与化工学科教学指导委员会”、“生物科学与工程教学指导委员会”在研讨“化学类专业发展战略研究报告”和“生物学科战略发展报告”时提出的化学与生物学科发展的态势,化学与生物教学体系和教学内容改革的要求编写的。

本书编写时融合了我校近几年来有机化学课程教学内容改革的成果,充分考虑未来现代生物技术的主导地位,要求医学、农林、生物和生命科学工作者有更为扎实的有机化学基础理论知识,比较熟练地掌握一些有机化学基本原理、基本机理和一些典型有机化合物的结构和性质。因此,本书着重正确地阐述本学科的基本理论和概念,科学完整地表达有机化学各基本原理和概念间的相互联系;并注意理论联系实际,内容上充分反映当前国内外医学、农林、生物和生命科学领域中有机化学应用,如仿生化学、酶化学、生物活性分子化学、化学生物学中的重大成果和进展等。

本书编写的理论体系构建,化学反应的选择,反应机理的阐述,化合物性质和结构特点的介绍,基本以有机化学在医学、农林、生物和生命科学领域中的应用为基础,符合医学类、农林类、生物和生命科学类等各专业对有机化学的需求,反映了有机化学教学为医学、农林、生物和生命科学服务的特点。

学生通过学习有机化学,将具备深入医学类、农林类、生物和生命科学类各专业后继课程学习的能力,能运用基础有机化学和天然有机化学的知识去解释和解决医药科学、农林科学、生物和生命科学中的各种有机化学问题。

本书编写中,形式上仍保留第一版的章节安排,每章除了保留10个左右习题外,另添加了5个左右思考题,这些思考题中,部分题目在深度和广度上略超过本书的内容范围,可作为有机化学课程小论文的题目或教师组织课堂讨论的题目。希望这些思考题能在教材和课堂教学的层面上,培养学生具有有机化学的思维方式和应用有机化学理论去思考问题的基础。

本书可供医学类、农林类、生物和生命科学类各专业学生使用。本书上课时数为60~75学时。教师可根据专业不同,对教学内容进行增减。与本书配套的教学

辅导书,请参阅《有机化学习指南》(科学出版社,2007)。

由于编者水平有限,虽然尽了最大的努力,书中肯定还有错误和不当之处,恳请使用本书的老师和同学提出批评和建议,以便在重印或再版时改正。

董加鹏 二稿

徐伟亮

xwliang@zjip.com

2008年1月于浙江大学紫金港校区

第一版前言

有机化学是化学的一个重要分支,最初是从研究生物体中的有机化合物和化学反应而发展起来的。有机化学的发展历史也是人类认识自然、征服自然的历史。100多年来,经化学家的艰苦努力,有机化学有了长足的发展。从由生物体中分离有机物开始,到今天可以合成许多极为复杂的有机物,都是随着人们对有机物分子结构的逐步深入了解和有机化学学科的发展而实现的。现代生命科学和生物技术的崛起给有机化学注入了新的活力,研究生命现象和生命过程、揭示生命的起源和本质是21世纪自然科学的重大研究课题,也是有机化学的重大研究课题。

科学家认识到,只有化学与生命科学相结合才能在分子水平上研究生命。因此新的学科,如生物化学、生物有机化学、分子生物学、化学生物学、生物无机化学、化学生物信息学等蓬勃发展。

未来的世纪,现代生物技术将起主导地位,这就要求生物和生命科学工作者要有更为扎实的有机化学基础理论知识。因此,掌握和熟悉有机化学基本原理、基本技能及一些典型有机化合物的结构和性质是十分必要的。

有机化学是医学类、生物学类、农林科学类各专业的主要基础课程。学生学习这些课程,是为各专业的后续课程生物化学、植物生理学、医学生理生化、分子生物学、生物技术、基因工程及农药学、资源化学、生物资源综合利用等打好基础,亦是为将来从事上述研究、生产工作打好基础。

随着高等学校教学改革的发展和教学体制的变动,现在“有机化学”的教学,除继续面向农林、生物类各专业外,还面向医学类。因此原来使用的《有机化学》教材已不能适应农林、生物、医学类各专业教学的需要。尤其是受原有机化学教学大纲制约及当时编写教材的思想认识局限,有机化学教材未能充分反映有机化学在生物学和生命科学领域中的广泛应用和蓬勃发展的状况。因此编写一本面向医学、生物、农林类各专业的有机化学教材成了当务之急。

本书以我校近几年来有机化学课程教学内容改革的实践和成果为依据,突出了有机化学为生物和生命科学服务,为医学、生物、农林类各专业学生的后续课程服务的特点。充分反映了当前国内外生物和生命科学领域中应用有机化学的重大成果和进展,如仿生化学、酶化学、生物活性分子化学、生物有机化学等,使学生通过有机化学的学习,具备深入医学、生物、农林科学类各专业后续课程学习的能力,能运用基础有机化学和天然有机化学的知识去解释和解决生物和生命科学中的各种有机化学问题。

本书在编写过程中,得到我校理科和工科有机化学老师的大力支持,同时得到我校各专业后续课程老师的帮助和指导。尤其是施亚夫先生、叶孟兆先生对有机化学教学内容的改革,以及由他们编写的,长期在我校和部分兄弟院校使用的《有机化学》教材(1978年的统编教材、八五规划的指导教材、九五规划教材)为本书的编写指明了方向。他们丰富的教学经验和编写教材的独到见解,使我们受益匪浅。在此我们表示衷心的感谢。

本书由徐伟亮编写第一、二、五、六章及全书的统稿,傅春玲编写第四、十三、十五章,吴军编写第十、十一章,钱卫星编写第三、九、十四章,章小波编写第七、八、十二章。

本书在深度和广度上符合医学、农林、生物类有机化学基础课的教学大纲要求,在取材和编排上面向生物和生命大类的有机化学教学。可作为农林、生物、医学类各专业的有机化学基础课教材。本书上课时数约70~85学时,教师可根据上课专业不同,对教材内容进行增减。

编写一本面向医学、生物、农林类各专业的有机化学教材,是编者面临的新课题。由于编者水平有限,虽然尽了最大的努力,但书中可能还会有错误和不当之处,我们恳请使用本书的老师和同学提出批评和建议,以便在重印或再版时改进。

徐伟亮

2002年5月于浙江大学

目 录

第二版前言

第一版前言

第 1 章 绪论	1
1.1 有机化学发展概况	1
1.1.1 有机化学的发展与其他学科的关系	1
1.1.2 有机化合物的一般特性	3
1.1.3 有机化学的研究方法	4
1.2 有机化合物的结构	5
1.2.1 价键	5
1.2.2 有机化合物中的共价键	9
1.2.3 有机分子的构造和构型	14
1.2.4 有机化合物的分类	16
1.3 有机化合物的性质	17
1.3.1 物理性质	17
1.3.2 化学性质	21
1.3.3 有机化学中的酸碱理论	23
思考题	26
习题	27
第 2 章 饱和脂肪烃	29
2.1 烷烃	29
2.1.1 烷烃的结构	29
2.1.2 烷烃的命名	30
2.1.3 烷烃的物理性质	32
2.1.4 烷烃的化学性质	32
2.1.5 自由基取代反应	35
2.2 环烷烃	36
2.2.1 环烷烃的分类和命名	36
2.2.2 环烷烃的物理性质	38
2.2.3 环烷烃的化学性质	39
2.2.4 环烷烃的环张力和稳定性	40

2.2.5 烷烃的构象	43
2.2.6 环烷烃的构象	45
2.2.7 构象分析	47
2.2.8 重要化合物	49
思考题	52
习题	52
第3章 不饱和脂肪烃	54
3.1 单烯烃	54
3.1.1 烯烃的结构和命名	54
3.1.2 顺、反异构及构型表示法	55
3.1.3 烯烃的物理性质	59
3.1.4 烯烃的化学性质	60
3.2 炔烃	68
3.2.1 炔烃的结构和命名	68
3.2.2 炔烃的物理性质	69
3.2.3 炔烃的化学性质	70
3.3 二烯烃	74
3.3.1 共轭二烯烃的结构	74
3.3.2 共轭体系和共轭效应	76
3.3.3 共轭体系的反应	78
3.4 萜类化合物	80
3.4.1 萜类化合物的结构	80
3.4.2 萜类化合物的概述	81
思考题	85
习题	85
第4章 芳香烃	88
4.1 单环芳香烃	88
4.1.1 苯的结构	88
4.1.2 单环芳香烃的异构和命名	92
4.1.3 单环芳香烃的物理性质	93
4.1.4 单环芳香烃的化学性质	94
4.2 稠环芳香烃	110
4.2.1 萘	110
4.2.2 蒽和菲	114
4.2.3 其他稠环芳香烃	115

4.3 非苯芳烃	115
4.3.1 休克尔 $4n+2$ 规则	115
4.3.2 轮烯	117
4.3.3 二茂铁	118
4.3.4 富勒烯	119
思考题	121
习题	121
第5章 旋光异构	124
5.1 旋光性和比旋光度	124
5.1.1 旋光性	124
5.1.2 比旋光度	125
5.2 手征性分子和旋光异构体	125
5.2.1 对称性和手性	125
5.2.2 对映体	126
5.2.3 手性分子和手性因素	127
5.3 构型的确定和构型的表示方法	128
5.3.1 费歇尔投影式	128
5.3.2 相对构型和 D、L 表示法	129
5.3.3 绝对构型和 R、S 表示法	130
5.3.4 构型和旋光性的关系	131
5.4 旋光异构体的数目和内消旋体	132
5.4.1 含两个不同手性碳原子的化合物的旋光异构体	132
5.4.2 含两个相同手性碳原子的化合物的旋光异构体	132
5.4.3 外消旋体的拆分	133
5.5 烯烃亲电加成的立体化学	135
思考题	137
习题	137
第6章 卤代烃	140
6.1 卤代烷	140
6.1.1 卤代烷结构和命名	140
6.1.2 卤代烷的物理性质	142
6.1.3 卤代烷的化学性质	142
6.1.4 亲核取代反应	144
6.1.5 消除反应	147
6.1.6 亲核取代反应中的立体化学	149

6.1.7 消除反应中的立体化学	150
6.2 卤代烯烃和卤代芳烃	152
6.2.1 卤代烯烃和卤代芳烃的分类	152
6.2.2 乙烯基型和芳基型卤代烃	153
6.2.3 烯丙基型和芳甲基型卤代烃	153
6.2.4 重要个别化合物	154
思考题	155
习题	156
第7章 醇、酚、醚	158
7.1 醇	158
7.1.1 醇的结构、分类和命名	158
7.1.2 醇的性质	159
7.1.3 重要的醇	165
7.2 酚	167
7.2.1 酚的分类和命名	167
7.2.2 酚的结构	167
7.2.3 酚的性质	168
7.2.4 重要的酚	171
7.3 醚	173
7.3.1 醚的分类和命名	173
7.3.2 醚的性质	173
7.3.3 环醚	175
7.4 硫醇和硫醚	177
7.4.1 硫醇	177
7.4.2 硫醚	179
思考题	180
习题	181
第8章 醛、酮、醌	183
8.1 醛和酮	183
8.1.1 醛、酮的结构和命名	183
8.1.2 醛、酮的物理性质	185
8.1.3 醛、酮的化学性质	185
8.1.4 羰基加成反应的立体化学	201
8.1.5 重要的醛、酮化合物	203
8.2 醌	205

8.2.1 醌的结构和命名	205
8.2.2 对苯醌的化学性质	206
思考题	209
习题	209
第9章 羧酸及其衍生物和取代酸	211
9.1 羧酸	211
9.1.1 羧酸的结构和命名	211
9.1.2 羧酸的物理性质	212
9.1.3 羧酸的化学性质	213
9.1.4 重要的羧酸	218
9.2 羧酸衍生物	219
9.2.1 羧酸衍生物的结构和命名	220
9.2.2 羧酸衍生物的物理性质	220
9.2.3 羧酸衍生物的化学性质	221
9.2.4 酰基亲核取代反应机理	226
9.2.5 重要的羧酸衍生物	226
9.3 取代酸	228
9.3.1 羟基酸的分类和命名	228
9.3.2 羟基酸的化学性质	229
9.3.3 重要的羟基酸	230
9.3.4 羧基酸	232
9.3.5 羧基酸的化学性质	233
9.3.6 互变异构现象	234
9.3.7 重要的羧基酸	236
思考题	237
习题	237
第10章 含氮和含磷化合物	240
10.1 胺	240
10.1.1 胺的分类、命名和结构	240
10.1.2 胺的物理性质	242
10.1.3 胺的化学性质	243
10.1.4 重要化合物	248
10.2 酰胺	249
10.2.1 酰胺的结构和命名	249
10.2.2 酰胺的物理性质	250

10.2.3	酰胺的化学性质	250
10.2.4	碳酸酰胺	252
10.2.5	苯磺酰胺和苯磺酰脲	253
10.3	其他含氮化合物	254
10.3.1	硝基化合物	254
10.3.2	重氮盐和偶氮化合物	256
10.3.3	腈和异腈	260
10.4	含磷有机化合物	262
10.4.1	磷化物的结构和命名	262
10.4.2	有机磷化合物的反应	263
10.4.3	磷的生化作用	264
	思考题	265
	习题	266
第 11 章	杂环化合物和生物碱	268
11.1	杂环化合物	268
11.1.1	杂环化合物的分类和命名	268
11.1.2	杂环化合物的结构与芳香性	270
11.1.3	杂环化合物的化学性质	271
11.1.4	重要杂环化合物	279
11.2	生物碱	285
11.2.1	生物碱概述	285
11.2.2	生物碱选述	285
	思考题	287
	习题	287
第 12 章	脂类化合物	289
12.1	油脂	289
12.1.1	油脂的组成、结构和命名	289
12.1.2	油脂的性质	291
12.1.3	表面活性剂	294
12.1.4	蜡	297
12.2	磷脂	297
12.2.1	磷酸甘油酯	297
12.2.2	神经鞘磷脂	300
12.3	甾族化合物	301
12.3.1	甾族化合物的结构	301

12.3.2 重要的甾族化合物	302
思考题	308
习题	309
第 13 章 碳水化合物	310
13.1 单糖	310
13.1.1 单糖的结构	311
13.1.2 单糖的性质	317
13.1.3 重要的单糖及其衍生物	329
13.2 低聚糖	331
13.2.1 还原性二糖	331
13.2.2 非还原性二糖	333
13.2.3 环糊精	334
13.3 多糖	335
13.3.1 淀粉	335
13.3.2 糖原	337
13.3.3 纤维素	337
13.3.4 甲壳素	339
13.3.5 其他多糖	339
思考题	342
习题	342
第 14 章 氨基酸、蛋白质和核酸	345
14.1 氨基酸	345
14.1.1 氨基酸的分类和命名	345
14.1.2 氨基酸的结构和构型	348
14.1.3 氨基酸的性质	348
14.2 蛋白质	352
14.2.1 蛋白质的分类	352
14.2.2 蛋白质的结构	353
14.2.3 蛋白质的理化性质	358
14.3 核酸	361
14.3.1 核酸的组成	361
14.3.2 核苷和单核苷酸	362
14.3.3 核酸的结构	364
思考题	368
习题	368

第 15 章 波谱基础	370
15.1 吸收光谱的产生	370
15.1.1 概述	370
15.1.2 吸收光谱的产生	370
15.2 紫外-可见吸收光谱	372
15.2.1 紫外-可见吸收光谱的基本原理	372
15.2.2 影响紫外吸收光谱的主要因素	376
15.2.3 紫外光谱图的解析	378
15.2.4 紫外光谱的应用	378
15.3 红外光谱	379
15.3.1 红外光谱的基本原理	379
15.3.2 红外光谱与分子结构的关系	382
15.3.3 各类有机化合物红外吸收光谱	384
15.3.4 红外光谱图的解析方法	386
15.3.5 红外光谱图解析举例	387
15.3.6 红外吸收光谱的应用	389
15.4 核磁共振谱	390
15.4.1 核磁共振的基本原理	391
15.4.2 ^1H NMR 的化学位移	392
15.4.3 核磁共振信号与分子结构的关系	394
15.4.4 核磁共振的谱图解析	397
15.4.5 核磁共振波谱的应用	398
15.5 质谱	401
15.5.1 质谱的基本原理	401
15.5.2 质谱仪和质谱图	401
15.5.3 质谱图的解析	402
思考题	405
习题	405
参考资料	407

第 1 章 绪 论

本章将介绍有机化学的发展历史、有机化合物的一般特性、有机化学的研究方法以及有机化学中的基础理论,如原子轨道理论、杂化轨道理论、分子轨道理论等。了解共价键的形成、类型和特点,分子间力以及氢键的特点。了解有机分子的构造和构型的区别,有机化学中的酸碱概念,如布朗斯特酸碱质子概念和路易斯电子概念,布朗斯特酸碱概念对化学反应平衡的解释,路易斯电子概念对电子受体和电子授体的解释。

1.1 有机化学发展概况

1.1.1 有机化学的发展与其他学科的关系

有机化学是化学的一个重要的分支,最初是从研究生物体中的有机化合物性质和化学反应而发展起来的。18 世纪中叶,化学家们一般认为有机化合物只能存在于生物体中,是“生命力”在制造这些有机化合物。

19 世纪初,德国化学家 F. Wöhler 首先发现:用公认的无机化合物氰酸氨(NH_4OCN)在实验室中可以制造出原来只能从人体排泄物——尿中取得的有机化合物尿素(H_2NCONH_2)。从此,化学家们摒弃了不科学的“生命力”学说的束缚。100 多年来,有机化合物的人工合成研究得到了极大的发展。创造新物质成了化学家的首要任务,许多新技术被用于有机化合物的合成,如高压合成、光合成、声合成、微波合成、固相合成、仿生合成等。现在,一些复杂天然化合物也能够通过化学合成的方法来获得,如人工合成了奎宁、胆固醇、可的松、叶绿素和利血平等一系列复杂有机化合物。如今,每年有数以千种新的有机化合物出现。因此毫不夸张地说,化学家为人类在自然界旁合成了一个新的自然界。

有机化学的发展历史也是人类认识自然、征服自然的历史。从由生物体中分离有机化合物开始,到今天可以合成许多极为复杂的有机物,都是随着人们对有机化合物分子结构的逐步深入了解和有机化学学科的发展而实现的。现代生命科学和生物技术的崛起给化学注入了新的活力,研究生命现象和生命过程、揭示生命的起源和本质是 21 世纪自然科学的重大研究课题。从 20 世纪初化学家开始对生物小分子(如糖、血红蛋白、叶绿素、维生素等)的化学结构与合成研究,到 1955 年 Vigneand 首次合成多肽激素催产素和加压素而获了诺贝尔化学奖,1958 年 San-

ger 因对蛋白质特别是牛胰岛素分子结构测定的贡献而获得诺贝尔化学奖,1953 年 J. D. Watson 和 H. C. Crick 提出了 DNA 分子双螺旋结构模型,有机化学家和生物化学家在分子水平上打开了一个又一个通向生命奥妙的大门。这些杰出的成果对于生命科学具有划时代的贡献,为分子生物学和生物工程的发展奠定了基础。

1960 年, J. C. Kendrew 和 M. F. Perutz 利用 X 射线衍射成功地测定了鲸肌红蛋白和马血红蛋白的空间结构,揭示了蛋白质分子的肽链螺旋区和非螺旋区之间还存在三维空间的不同排布方式,阐明了二硫键在形成这种三维排布方式中所起的作用。1965 年,我国化学家人工合成有生物活性的结晶牛胰岛素获得成功。1980 年, P. Berg、F. Sanger 和 W. Gilbert 因在 DNA 分裂和重组 DNA 测序以及现代基因工程学方面的杰出贡献而获诺贝尔化学奖。1982 年, A. Klug 揭示了病毒和细胞内遗传物质的结构。1984 年, R. B. Merrifield 发明了多肽固相合成技术。1989 年, T. Cech 和 S. Altman 发现了核酶(Ribozyme)。J. Walker 揭示了 ATP 能量分子的形成过程。人类经过不懈的努力,认识到蛋白质、核酸、多糖等生物大分子和激素、神经递质、细胞因子等生物小分子是构成生命的基本物质。科学家也认识到只有化学与生命科学相结合才能在分子水平上研究生命。因此新的学科,如生物化学、生物有机化学、分子生物学、化学生物学、生物无机化学、化学生物信息学等得以蓬勃发展。

在研究生命现象的领域里,化学不仅提供了理论还提供了技术和方法,如药物对人类健康的贡献,利用药物治疗疾病是人类文明的重要标志之一。由于我们对分子结构和药理作用的深入研究,药物化学得以迅速发展并成为化学学科一个重要领域。化学家通过合成、半合成或从动植物、微生物中提取而得到的化学药物超过 2 万种。例如,1909 年德国化学家艾里希合成出了治疗梅毒的特效药物。磺胺药使许多细菌性传染病特别是肺炎、流行性脑炎、细菌性痢疾等长期危害人类健康和生命的疾病得到控制。青霉素、链霉素、金霉素、氯霉素、头孢菌素等类型抗生素的发明,为人类的健康做出了巨大贡献。

农业科学研究的对象是生物。在农业生产中,为了使动植物朝着人们所期望的方向发展,就必须掌握动植物生长发育规律,了解各种有机化合物在生物体内的合成、转化、分解等过程。只有对有机化合物的一些典型结构、性质和变化规律有了认识之后,才能深入了解生物体中的这些生理变化过程,掌握和控制动植物的生长发育动向。

在农业科学研究和农产品的综合利用中,人们经常要对生物体内的某些有机化合物进行提取、分离和检测。如果不知道这些有机化合物的基本结构和性质,就不能很好地理解和掌握分离、检测技术,更不可能创造新的分离、检测方法和某些农副产品的新用途。

有机合成产品正越来越广泛地应用于农业生产中。合成的有机杀虫剂、杀菌