



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

有机化学

(供生命科学及相关专业用)

(第三版)

主编 陈洪超

Organic Chemistry



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

有机化学

(供生命科学及相关专业用)

(第三版)

主编 陈洪超

高等教育出版社

内容提要

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材,是在第二版教材的基础上修订而成。本书是以官能团为主线阐述各类有机化合物,将有机化学的基本概念、基础知识和基本理论分散在各章中介绍,对个别章节予以调整,对有些内容进行了适当的增删。后面章节主要介绍与生物体有关的化合物,强化了有机化学在生命科学领域里的重要作用。全书共分 19 章,精选内容,适当提高起点,每章都编入科普知识,以激发学生的学习兴趣。章中有思考题,章末附习题。

本书可供高等学校生命科学各专业(医学、卫生、生物、农学、兽医、食品、酿造等专业)本科生使用,也可供相关专业选用和参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学 / 陈洪超主编. —3 版. —北京:高等教育出版社,2009.1

供生命科学及相关专业用

ISBN 978-7-04-0-025542-3

I. 有… II. 陈… 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 185149 号

策划编辑	郭新华	责任编辑	董淑静	封面设计	张 志	责任绘图	尹文军
版式设计	马敬茹	责任校对	殷 然	责任印制	韩 刚		

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
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京中科印刷有限公司

开 本 787×1092 1/16
印 张 24.25
字 数 590 000
插 页 2

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
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>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2001 年 12 月第 1 版
2009 年 1 月第 3 版
印 次 2009 年 1 月第 1 次印刷
定 价 29.50 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 25542-00

有机化学编写人员

主 编 陈洪超
副主编 李映苓 罗美明

编 者 (以姓氏笔画为序)

王 驰	卢志云	江 波
孙振贤	朱松磊	李映苓
李发胜	苏 宇	陈洪超
罗 娟	罗美明	胡春弟
赵华文	钟志成	徐 红
郭蕴苹	黄 燕	黄耀峰

第三版前言

根据教育部“十一五”国家级规划教材选题精神和原则——锤炼精品教材,确保高质量教材进课堂的要求。《有机化学》(第三版)教材是在参编人员充分听取了使用过第一版(2001年)和第二版(2004年)教材的师生的意见,并认真总结了编写前两版的成功经验和不足之处的基础上编写的。编写本教材的指导思想仍然是强调“三基”,增强“五性”,精选内容,适当提高起点,拓宽知识面,力求将有机化学理论和方法融合于生命科学中,适当介绍有机化学与交叉学科新领域的基本知识。为培养21世纪富于创新、开拓进取、高素质的生命科学相关专业的高级人才奠定良好的有机化学基础知识。

《有机化学》(第三版)仍以有机化合物官能团为主线,有机化学基本概念、基础知识和基本理论合理地分散在前11章中,部分章节进行了适当的调整和补充,错误之处做了改正。第1章增加了分子轨道理论和共振论。第5章对映异构的内容做了较大调整,在加强介绍立体化学基础知识的同时,还强调了手性分子的结构与生理活性、药效的关系。第9章改为羧酸和取代羧酸,第10章为胺和含磷有机化合物,羧酸衍生物独立为第11章。基于我国的天然药物十分丰富,疗效好、毒性低的动植物药物不断被开发,实现中药产业化,第12章杂环化合物和生物碱,增加了天然杂环药物的内容。第13~16章是重点,强调糖、脂类、氨基酸和蛋白质、核酸等——生命的物质基础的重要性,激励学生处于当前后基因时代,应从分子水平上研究生命科学,进一步探索生命现象的奥妙。随着科学技术的发展,高科技临床检查和诊断仪(如核磁共振成像、CT等),大量生物材料(如人工器官、人工关节等)对医药学的贡献,大大地提高了诊断水平和疾病治愈率。因此第17~19章介绍生物体内的化学反应(简介)、生物材料简介和波谱学,也是生命科学应了解的基础知识。

《有机化学》(第三版)的另一个特点是每章都编写了有机化学与生命学科领域的亮点或有机化学新进展的科普知识,以激发学生学习有机化学的兴趣,活跃他们的思维。

参加本书编写的学校有:四川大学、昆明医学院、重庆医科大学、第三军医大学、大连医科大学、遵义医学院、川北医学院、贵阳医学院、徐州医学院、桂林医学院和咸宁学院。

本书编写过程中得到了参编单位和高等教育出版社的各级领导的支持、关心和厚爱;孙振贤教授无私的奉献精神,具体而耐心的指导和高度的责任感,激励着每一位参编者;罗美明同志做了大量繁琐的编务工作,在此一并表示衷心的感谢。

由于我们的业务水平有限,书中不足或错误之处,诚恳地欢迎广大师生指正,以便重印或再版时纠正。

编 者

2008年5月于成都

第二版前言

本书第二版是在参编人员总结了第一版教材的经验和不足之处,并听取使用过该教材的院校教师的意见后进行编写的。本次修订的指导思想是进一步加强“三基”,体现“五性”,精选内容,适当提高起点,拓宽知识面,强调与生命科学有关的化学知识,为培养 21 世纪富于创新、进取、高素质的生命科学相关专业人才奠定良好的基础知识。

第二版仍以有机化合物官能团为主线,有机化学基本概念、基础知识和基本理论分散在前 10 章中,但对章节进行了适当的调整,内容进行补充,错误的地方做了修改。第一章增加了有机酸碱的概念。次序规则安排在第二章,有利于系统命名和构型标记前后统一。在第五章对映异构中除了介绍立体化学的基础知识外,并强调了手性分子的结构与生理活性、药效的关系。后几章重点介绍生命的物质基础——糖、脂类、氨基酸和蛋白质、核酸等化合物。增加了生物体内的化学反应(简介)一章,使学生了解只有将有机化学与生命科学相结合,才能在分子水平上研究生命现象。为了开发我国的自然资源,采用疗效好、毒性低的动植物药物,达到多途径治疗疾病的目的,在杂环化合物一章中增加了天然杂环药物的内容。鉴于当前高科技迅速发展对医药学的贡献,在生物材料简介中,丰富了医药用材料和人工替代物的内容。

参加本书编写的学校有:四川大学、昆明医学院、重庆医科大学、遵义医学院、川北医学院、贵阳医学院和锦州医学院。

本书编写过程中得到了参编单位和高等教育出版社的各级领导的支持,以及主审孙振贤教授耐心的指导;以及罗娟和王娟同志在书稿整理上所做的大量而繁琐的工作,在此一并表示衷心的感谢。

由于我们的业务水平有限,书中难免有不当之处,甚至错误,望广大师生指正,以便再版时纠正。

编 者

2004 年 5 月于成都

第一版前言

有机化学(供全国医药院校医学、卫生各专业用)是在教育部高教司、全国高等学校教学研究中心倡导下,根据教育部“新世纪高等教育改革工程”和“十五”高等学校教材建设规划精神编写的。本教材的指导思想是进一步加强“三基”,体现“五性”,精选内容,适当提高起点,拓宽知识面,注重联系生命科学中的化学问题,为培养 21 世纪(生物工程世纪)高等医学、卫生专业人才奠定良好的基础知识。

有机化学既是一门普通基础课,又是一门与生命科学紧密相关的重要基础课。它涉及面宽,应用范围广。因此,在内容方面除了强调各类有机化合物的结构特征,结构与化学性质的关系和应用理论解释化学现象外,还从分子结构与生物学功能的关系出发,提高学生对探讨生命奥妙的兴趣。并且为解决困惑人类已久的疑难疾病探索新途径。

本书以有机化合物官能团为主线,有机化学基础知识、基本理论和基本概念主要分散在前几章,后几章重点介绍与生命物质基础有关的蛋白质、核酸、糖类、脂类及萜类和甾族化合物等等。鉴于高分子材料在医学上的应用越来越广泛,促进了基础医学、临床医学的发展,本书编写了医用高分子一章。同时对含磷有机化合物的结构、有机磷农药中毒原理作适当介绍,以提高环保意识。

本教材力求突出重点,分散难点,阐述理论,适当介绍一些学科前沿知识。教材内容注重培养学生综合分析问题、解决问题的能力和创新精神。为了提高学生专业外语水平,使学生了解和掌握本学科的外语词汇,书中各章节都附有英语词汇。同时各章编有一定量的启发性思考题,供学生理解和分析。

参加本书编写的学校有:四川大学、重庆医科大学、广西医科大学、昆明医学院、遵义医学院和川北医学院。

本书编写过程中,始终得到高等教育出版社和参编学校各级领导的指导和支持,特别是得到孙振贤教授指导和审定,编写组秘书罗娟老师作了大量的文稿校核工作,特此致谢。

由于我们学术水平有限和缺乏编书经验,书中难免有误或不当之处,敬请使用本书的师生和读者批评指正。

编 者

2001 年 4 月

目 录

第 1 章 绪论	1	第 3 章 烯烃 炔烃 二烯烃	30
1.1 有机化合物和有机化学	1	3.1 烯烃和炔烃	30
1.2 有机化合物分子中的化学键——共价键	2	3.1.1 烯烃和炔烃的结构	30
1.2.1 共价键的类型	3	3.1.2 烯烃和炔烃的命名	33
1.2.2 碳原子的杂化轨道	3	3.1.3 烯烃和炔烃的物理性质	35
1.2.3 分子轨道理论	4	3.1.4 烯烃和炔烃的化学性质	36
1.2.4 共振论	5	3.2 二烯烃	44
1.2.5 共价键的性质	6	3.2.1 二烯烃的分类和命名	44
1.3 有机化学反应的基本类型	9	3.2.2 共轭二烯烃	45
1.3.1 自由基(游离基)反应	9	[阅读材料] 番茄红素	50
1.3.2 离子型反应	9	习题	51
1.4 有机化学中的酸碱概念	10	第 4 章 环烃	53
1.4.1 质子理论	10	4.1 脂环烃	53
1.4.2 电子理论	10	4.1.1 脂环烃的分类和命名	53
1.5 有机化合物的分类	11	4.1.2 脂环烃的性质	54
1.5.1 按基本骨架分类	11	4.1.3 环烷烃的稳定性	56
1.5.2 按官能团分类	12	4.1.4 环烷烃的构象	57
[阅读材料] 绿色化学	13	4.2 芳香烃	62
习题	13	4.2.1 芳香烃的分类和命名	62
第 2 章 烷烃	15	4.2.2 苯的结构	64
2.1 烷烃的结构和异构现象	15	4.2.3 芳香烃的物理性质	66
2.1.1 烷烃的结构	15	4.2.4 苯的化学性质	66
2.1.2 烷烃的异构现象	16	4.2.5 稠环芳香烃	72
2.2 烷烃的命名	19	4.2.6 非苯型芳香烃	76
2.2.1 普通命名法	19	[阅读材料] 富勒烯	77
2.2.2 系统命名法	20	习题	78
2.3 烷烃的性质	22	第 5 章 对映异构	81
2.3.1 烷烃的物理性质	22	5.1 对映异构现象	81
2.3.2 烷烃的化学性质	23	5.1.1 对映异构现象和手性	81
[阅读材料] 生物能源	27	5.1.2 分子的手性和对称性	83
习题	28	5.2 对映异构体的旋光性	84
		5.2.1 平面偏振光	84

5.2.2 旋光性和旋光度	85	7.2.2 酚的结构	129
5.2.3 旋光仪和比旋光度	86	7.2.3 酚的物理性质	129
5.3 对映异构体的标记	87	7.2.4 酚的化学性质	130
5.3.1 对映异构体的表示方法	87	7.3 醚	133
5.3.2 对映异构体构型的标记	89	7.3.1 醚的分类和命名	133
5.4 手性碳原子与对映异构体	91	7.3.2 醚的结构	134
5.4.1 含一个手性碳原子的化合物	91	7.3.3 醚的物理性质	134
5.4.2 含两个手性碳原子的化合物	92	7.3.4 醚的化学性质	134
5.4.3 不含手性碳原子的化合物	93	7.3.5 冠醚	136
5.5 外消旋体及外消旋体的拆分	94	7.4 硫醇、硫酚及硫醚	137
5.5.1 外消旋体	94	7.4.1 硫醇、硫酚和硫醚的命名	137
5.5.2 外消旋体的拆分	96	7.4.2 硫醇、硫酚和硫醚的结构	138
5.5.3 不对称合成	97	7.4.3 硫醇、硫酚和硫醚的物理性质	138
5.6 对映异构体的生物学意义	98	7.4.4 硫醇、硫酚和硫醚的化学性质	138
[阅读材料] 手性药物	99	[阅读材料] 冠醚的发现与超分子 化学	139
习题	100	习题	140
第 6 章 卤代烃	103	第 8 章 醛、酮、醌	143
6.1 卤代烃的分类和命名	103	8.1 醛、酮	143
6.1.1 卤代烃的分类	103	8.1.1 醛、酮的结构、分类和命名	143
6.1.2 卤代烃的命名	104	8.1.2 醛、酮的物理性质	145
6.2 卤代烃的性质	105	8.1.3 醛、酮的化学性质	146
6.2.1 卤代烃的物理性质	105	8.2 醌	155
6.2.2 卤代烃的化学性质	106	8.2.1 醌的结构和命名	155
6.3 不饱和卤代烃的亲核取代 反应	114	8.2.2 醌的化学性质	156
6.3.1 乙烯型卤代烃和卤代苯	114	[阅读材料] 维生素 K	157
6.3.2 烯丙基型卤代烃与苄基卤	115	习题	158
6.3.3 孤立型卤代烃	115	第 9 章 羧酸和取代羧酸	161
[阅读材料] 卤代烃与环境污染	116	9.1 羧酸	161
习题	116	9.1.1 羧酸的分类和命名	161
第 7 章 醇、酚、醚	119	9.1.2 羧酸的物理性质	162
7.1 醇	119	9.1.3 羧酸的结构和化学性质	164
7.1.1 醇的分类和命名	119	9.2 取代羧酸	170
7.1.2 醇的结构	121	9.2.1 羟基酸	170
7.1.3 醇的物理性质	121	9.2.2 酮酸	175
7.1.4 醇的化学性质	122	[阅读材料] 脂肪酸的生物学意义	178
7.2 酚	128	习题	178
7.2.1 酚的分类和命名	128	第 10 章 胺和含磷有机化合物	181

10.1 胺	181	11.5.5 乙内酰脲	217
10.1.1 胺的分类	181	习题	217
10.1.2 胺的命名	182	第 12 章 杂环化合物	220
10.1.3 胺的结构	183	12.1 杂环化合物的分类和命名	220
10.1.4 胺的物理性质	184	12.1.1 杂环化合物的分类	220
10.1.5 胺的化学性质	184	12.1.2 杂环化合物的命名	221
10.1.6 季铵盐和季铵碱的性质	190	12.2 含氮六元杂环	223
10.1.7 与医药有关的胺类化合物	191	12.2.1 吡啶	223
10.2 重氮化合物和偶氮化合物	193	12.2.2 嘧啶及其衍生物	227
10.2.1 结构和命名	193	12.3 含氮五元杂环	228
10.2.2 重氮盐的性质	193	12.3.1 吡咯	228
10.3 有机磷化合物	196	12.3.2 咪唑、噻唑及其衍生物	231
10.3.1 磷的分类和命名	196	12.4 稠杂环	233
10.3.2 磷衍生物的命名	196	12.4.1 喹啉及其衍生物	233
10.3.3 常见的有机磷杀虫剂	197	12.4.2 嘌呤及其衍生物	234
[阅读材料] 苯丙胺类化合物	198	12.5 生物碱	235
习题	198	12.5.1 生物碱的基本概念及分类	235
第 11 章 羧酸衍生物	201	12.5.2 生物碱的一般性质	235
11.1 羧酸衍生物的结构	201	12.5.3 重要的生物碱	236
11.2 羧酸衍生物的命名	201	[阅读材料] 紫杉醇	237
11.2.1 酰卤的命名	202	习题	238
11.2.2 酸酐的命名	202	第 13 章 脂类和萜类化合物	240
11.2.3 酯的命名	202	13.1 脂	240
11.2.4 酰胺的命名	203	13.1.1 油脂	240
11.3 羧酸衍生物的物理性质	204	13.1.2 磷脂和糖脂	244
11.4 羧酸衍生物的化学性质	204	13.2 甾族化合物	247
11.4.1 酰基的亲核取代反应和反应 机理	204	13.2.1 甾族化合物的基本骨架和 命名	248
11.4.2 还原反应	208	13.2.2 甾族化合物的构型和构象	249
11.4.3 酯的缩合反应	208	13.2.3 生物体内重要的甾族化合物	249
11.4.4 酰胺的性质	210	13.2.4 合成甾族药物	252
[阅读材料] β -内酰胺抗菌素	211	13.3 萜类化合物	253
11.4.5 乙酰乙酸乙酯	212	13.3.1 萜类化合物的结构	253
11.5 重要的碳酸衍生物	214	13.3.2 萜类化合物的分类和命名	253
11.5.1 氨基甲酸酯	214	13.3.3 单萜	254
11.5.2 脲(尿素)	214	13.3.4 重要的萜类化合物	256
11.5.3 胍	215	[阅读材料] 海洋甾体化合物	258
11.5.4 丙二酰脲	216	习题	258

第 14 章 糖类	260	16.2.1 核苷	304
14.1 单糖	260	16.2.2 核苷酸	305
14.1.1 单糖的开链结构和构型	260	16.3 核酸的结构	306
14.1.2 单糖的环状结构	261	16.3.1 核酸的一级结构	306
14.1.3 单糖的物理性质	265	16.3.2 核酸的二级结构	309
14.1.4 单糖的化学性质	265	16.4 核酸的性质	312
14.1.5 重要的单糖及其衍生物	268	16.4.1 核酸的物理性质	312
14.2 低聚糖	271	16.4.2 核酸的酸碱性及水解	312
14.2.1 重要的二糖	271	16.4.3 核酸的变性、复性和杂交	312
14.2.2 血型物质	273	[阅读材料] DNA 分析技术及其	
14.3 多糖	274	应用	313
14.3.1 淀粉	274	习题	313
14.3.2 糖原	277	第 17 章 生物体内的化学变化(简介)	315
14.3.3 纤维素	277	17.1 酶化学基础	315
14.3.4 右旋糖酐	277	17.1.1 酶的概念	315
14.3.5 蛋白多糖	278	17.1.2 酶催化作用的特点	315
[阅读材料] 糖生物工程	279	17.1.3 酶的化学组成	316
习题	279	17.1.4 酶的活性中心	317
第 15 章 氨基酸、多肽和蛋白质	282	17.1.5 酶的分类和命名	318
15.1 氨基酸	282	17.1.6 酶促反应的几个例子	318
15.1.1 氨基酸的结构、分类和命名	282	[阅读材料] 溶菌酶	320
15.1.2 氨基酸的性质	285	17.2 生物自由基化学	320
15.2 肽	287	17.2.1 自由基和活性氧	320
15.2.1 肽的结构和命名	287	17.2.2 体内自由基的产生	321
15.2.2 肽链结构测定	288	17.2.3 体内自由基引发的一些反应	322
15.2.3 活性肽	291	17.2.4 生物体内防御自由基损害的	
15.3 蛋白质	292	物质	324
15.3.1 蛋白质的元素组成	292	习题	327
15.3.2 蛋白质的分类	293	第 18 章 生物材料简介	328
15.3.3 蛋白质的分子结构	293	18.1 高分子化合物概述	328
15.3.4 蛋白质的性质	297	18.1.1 高分子化合物的基本概念	328
[阅读材料] 多肽及蛋白质类药物	300	18.1.2 高分子化合物的分类和命名	329
习题	300	18.1.3 高分子化合物的基本特征	331
第 16 章 核酸	302	18.2 生物医用材料的生物学评价	332
16.1 核酸的分类和化学组成	302	18.2.1 生物相容性的概念和原理	332
16.1.1 核酸的分类	302	18.2.2 生物相容性的分类	333
16.1.2 核酸的化学组成	302	18.2.3 生物学评价与新材料研究	333
16.2 核苷和核苷酸	304	18.3 高分子化合物在医药学上的	

应用	334	19.3.4 红外光谱解析实例	349
18.3.1 高分子化合物在医学上的 应用	334	19.4 核磁共振谱(NMR)	351
18.3.2 高分子材料在药学上的应用 ...	338	19.4.1 核磁共振谱的基本原理	351
18.3.3 生物医用材料的发展趋势	340	19.4.2 化学位移	352
[阅读材料] 生物降解材料	341	19.4.3 积分曲线与氢原子数目	354
习题	341	19.4.4 自旋偶合和自旋裂分	354
第 19 章 波谱学基础	343	19.4.5 ^1H NMR 谱的解析	357
19.1 电磁波谱的基本概念	343	19.4.6 ^{13}C 核磁共振谱简介	358
19.2 紫外光谱	344	[阅读材料] 磁共振成像	358
19.3 红外光谱	345	19.5 质谱	359
19.3.1 红外光谱的基本原理	345	习题	360
19.3.2 红外光谱的表示方法	346	参考文献	363
19.3.3 基团的特征吸收频率与 指纹区	347	主题词索引(英中文词汇对照表)	364
		彩插	

第 1 章 绪 论

有机化学是研究碳化合物(又称有机化合物)的科学。碳在元素周期表中只占一席之地,为什么碳化合物能成为一名独立的学科?原因是碳原子与碳原子、碳原子与其他原子通过共价键相互结合,形成的化合物种类繁多,已知的有近 2 000 万种;结构(含构造、构型和构象)复杂,异构(构造异构和立体异构)现象频繁;更重要的是它们是生命的物质基础,例如核酸、蛋白质、碳水化合物和脂肪等都是有机化合物。有机化学是一门创新性的学科,随着科学技术的发展,研究方法更加先进。现在已能设计、合成具有特定性能分子,为生命科学、环境科学等的发展提供材料、研究方法和理论依据。本章通过介绍有机化学的发展过程,有机化合物分子中化学键的本质,有机化学反应类型等初步了解有机化学的基本内容。

1.1 有机化合物和有机化学

从组成上看有机化合物(organic compound)都含有碳元素,是含碳的化合物(carbon compound)。除含碳元素外,多数含有氢元素,其次是氧、氮、卤素、磷等元素,所以更确切地说有机化合物是指碳氢化合物及其衍生物(compound of hydrocarbon and its derivatives)。有机化学是研究有机化合物的来源、结构、性质、制备、应用、反应机理以及结构和性质间相互关系的科学。

有机化学的发展经历了一个独特和令人瞩目的阶段。19 世纪初,化学还是一门新兴的学科,有机化学更是处于启蒙时期。人们根据物质来源的不同,将从矿物中得到的物质称为无机化合物,简称无机物,从动、植物等——有生命物体中得到的物质称为有机化合物,简称有机物。这样既把无机物和有机物截然分开,又错误地认为有机物是具有生命的物质,只能借助于有生命的动、植物体获得,不能从实验室中制得。1828 年 28 岁的德国化学家 F. Wohler 在实验室中用氰酸铵加热得到哺乳动物的代谢产物尿素,1845 年德国的 H. Kolber 合成了醋酸,1854 年法国的 M. Berthelot 合成了属于油脂的物质,开辟了人工合成有机物的时代。从而打破了只能从有生命机体中得到有机物的禁区,“有机”二字也不再反映固有的涵义,但因习惯一直沿用至今。

19 世纪下半叶人们致力于探索有机化合物的组成、性质,有机化学反应第一次被理解和预言。1858 年德国化学家 A. Kekulé 和英国化学家 A. S. Couper 分别提出有机化合物分子中碳原子是四价和碳原子之间相互结合成碳链的概念,成为研究有机化合物结构最原始和最基础的理论。

20 世纪 30 年代,量子力学原理和方法引入化学领域后,建立了量子化学。它是人们认识化学键本质的理论基础,因此化学键也从一系列经验规则发展成为具有坚实基础的可靠理论,进而促进了有机化学理论(如电子效应、立体效应等)的发展。

20 世纪下半叶,光谱法的建立对于有机化合物结构的测定起着十分重要的作用,因为通过

红外光谱区的光谱分析可以确定分子中的特殊官能团或功能基。质谱是确定相对分子质量及分子结构和连接顺序强有力的手段。核磁共振波谱法是最广泛研究分子三维空间,化学反应性能及超分子集合体的最有用的技术。光谱法由于取样少(有的甚至不消耗样品,测定后仍可以回收使用)、速度快、结果准确等优点,目前已成为有机化合物结构分析中不可缺少的手段,构成了有机化学的一个新的研究领域。2002年诺贝尔化学奖得主分别发明了大分子的质谱分析法和利用核磁共振技术测定溶液中生物大分子三维结构的方法,使人们能够通过对蛋白质的深入分析,了解蛋白质在细胞中是如何发挥作用的,进而加深对生命进程的了解,这项研究成果具有“革命性”的突破。

随着有机化学理论的不完善,合成方法的创新和先进技术的应用,化学家们合成了数目繁多并被广泛用于各领域的新化合物、新材料,从而提高了人们的生活质量。特别引人注目的是有机化学家从分子水平研究了重要的生命物质——蛋白质和核酸的结构和性能,奠定了分子生物学的基础,并在分子和分子集合体水平上更深层次地了解和认识复杂的生命现象。2000年6月26日国际人类基因组协作组宣布人类基因组工作草图绘制完成,这是科学的结晶,是人类科学史上的又一个里程碑。第一幅人类基因组草图绘制的完成,使人们踏入基因时代的门槛,这个时代将回答生命科学更深层次的疑难问题,人们将会利用这一科研成果重新界定构成生命的复杂分子间的相互作用。2003年4月14日美国人类基因组研究项目首席科学家 Collins 博士在华盛顿郑重宣布:人类基因组序列图绘制成功,人类基因组计划的所有目标全部实现,标志着人类基因组计划胜利完成和后基因时代(post genome era)的正式来临。在后基因时代,科学家们的研究重心将从揭示 DNA 序列转移到在整体水平上对基因组功能的研究,这将对了解生命体功能、物种间存在差异的原因,寻找疾病相关的基因,探索疾病发生的机理及阐明衰老与长寿等生命现象都有重大意义。

有机化学在其自身发展的过程中,已经将其理论和研究方法渗透到相关的科学领域,随着学科间的渗透融合更趋紧密,新型交叉学科不断诞生。例如化学生物学、细胞分子生物学、药物基因组学、蛋白质组学等。

1.2 有机化合物分子中的化学键——共价键

有机化合物分子中的化学键主要是**共价键**(covalent bond),最早的共价键理论是电子配对法,即形成共价键的原子的孤电子通过相互配对形成具有惰性气体的八隅体电子结构,共价键数目等于配对电子对数。

现代共价键理论认为:当具有自旋方向相反的单电子的两个原子相互吸引到一定距离时,原子轨道相互重叠,两原子核间电子云密度增大,相互吸引使能量降低形成稳定的化学键,这种结合力就是共价键的本质。原子形成共价键的数目取决于该原子的单电子数(饱和性);形成稳定共价键的两个原子必须按一定方向,以满足成键原子轨道最大程度的重叠,即共价键具有方向性。共价键的饱和性和方向性决定了有机化合物的分子是由一定数目的原子按一定的方式结合而成,并有特定的大小和立体形状。有机化合物的结构决定其理化性质和生物活性。

1.2.1 共价键的类型

共价键包括两类—— σ 键和 π 键。

σ 键:两个原子沿原子轨道对称轴方向互相重叠形成的键称为 σ 键(σ bond)。此种轨道的重叠程度最大,其电子云集中于两核之间围绕键轴呈圆柱形对称分布,任一成键原子围绕键轴旋转时,都不会改变两个原子轨道重叠的程度,因此 σ 键可以“自由旋转”。有机化合物分子中的单键都是 σ 键。

π 键:两个原子的 p 轨道相互平行从侧面重叠形成的键称为 π 键(π bond)。其电子云分布在键轴的参考平面(节面)的上、下方,在节面上电子云密度几乎等于零。此种轨道重叠程度最小。由于 π 键没有轴对称性,当成键原子围绕单键旋转时,则 π 键断裂,所以 π 键不能自由旋转;由于 π 键的电子云不是集中在两个原子核之间,受核束缚力小,易受外界影响而极化,故 π 键反应活性比 σ 键高。

1.2.2 碳原子的杂化轨道

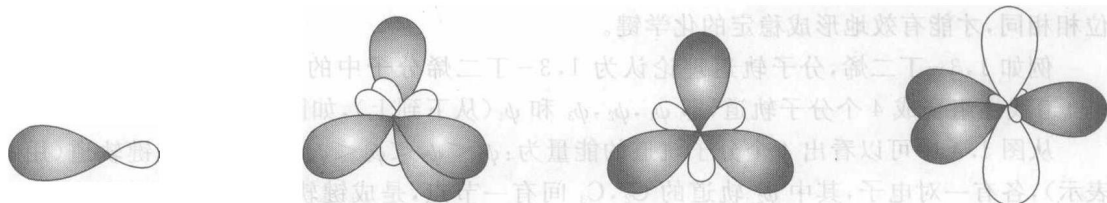
轨道杂化理论认为:成键时碳原子吸收能量,由基态转变成激发态,能量近似的原子轨道重新组合形成新的轨道,这个过程称为杂化(hybridization)。形成的新轨道称为杂化轨道(hybrid orbital),杂化轨道的数目等于参与杂化的原子轨道数目,杂化轨道的方向性更强,利于形成共价键。碳原子的杂化方式有以下三种。

1. sp^3 杂化

碳原子的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ (基态)。成键时,碳原子 $2s^2$ 上的一个电子激发到 $2p_z$ 空轨道上,形成 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ (激发态),能量近似的 $2s$ 和 $2p$ 轨道重新组合,形成 4 个能量相同的 sp^3 杂化轨道。每个 sp^3 杂化轨道中有 $1/4$ 的 s 轨道成分和 $3/4$ 的 p 轨道成分,其形状是一头大、一头小,见图 1.1(a)。价电子理论认为:四个 sp^3 杂化轨道的对称轴在空间的取向相当于从正四面体的中心伸向四个顶点的方向,形成正四面体的空间构型,杂化轨道对称轴间夹角为 109.5° ,见图 1-1(b)。这样 sp^3 杂化轨道之间的相互斥力最小,能量最低,体系最稳定。这种杂化过程称为 sp^3 杂化。

2. sp^2 杂化

碳原子激发态中的 $2s$ 与两个 $2p$ 轨道重新组合,形成三个能量相同的 sp^2 杂化轨道。这三个 sp^2 杂化轨道的对称轴在同一平面上,杂化轨道对称轴间的夹角为 120° ,构成了三角形的平面构型,见图 1.2(a)。碳原子上余下一个未参与杂化的 $2p$ 轨道,它的对称轴垂直于 sp^2 杂化轨道的平面,见图 1.2(b)。这种杂化过程称为 sp^2 杂化。



(a) 单个 sp^3 杂化轨道形状 (b) 四个 sp^3 杂化轨道的空间构型

图 1.1 碳原子的 sp^3 杂化轨道

(a) sp^2 杂化轨道 (b) sp^2 杂化轨道和 p 轨道

图 1.2 碳原子的 sp^2 杂化轨道

3. sp 杂化

碳原子激发态中的 2s 轨道与一个 2p 轨道组合形成两个能量相同的 sp 杂化轨道,该杂化轨道呈直线形构型,杂化轨道对称轴间的夹角为 180° ,见图 1.3(a)。余下两个未参与杂化的 2p 轨道分别与 sp 杂化轨道相互垂直,见图 1.3(b)。这种杂化过程称为 sp 杂化。

1.2.3 分子轨道理论

价键理论从原子轨道重叠、杂化轨道等说明了共价键的形成和分子空间构型等问题。但是,价键理论强调成键的电子只局限于成键的两原子之间,没有把分子看作是一个整体,因此,该理论有一定局限性。

量子化学的建立为认识化学键的本质提供了理论依据。1932 年 Mulliken, Hund 和 Slater 提出分子轨道理论。该理论认为:分子中的电子不属于某个原子,而是运动在整个分子中即离域(delocalization),因此,将形成化学键的电子在分子中空间的运动状态称分子轨道(molecular orbital)。

分子轨道理论认为:分子轨道是由构成化学键的原子轨道(atom orbital)线性组合而成,分子轨道的数目和原子轨道的数目相同。描述两个原子成键的原子轨道中电子运动状态的波函数分别用 ϕ_1, ϕ_2 表示,两原子轨道的波函数位相相同时,分子中的电子运动状态的波函数 ψ 有 $\psi = \phi_1 + \phi_2$ 关系,即波函数叠加,得到的分子轨道能量比原子轨道低,称为成键轨道;如果两原子轨道的波函数位相相反,分子中的电子运动状态的波函数有 $\psi = \phi_1 - \phi_2$ 关系,波函数相互抵消,即波峰和波谷相遇时互相减弱,中间出现节点,节点上电子出现的概率几乎为零,只有在激发状态时,才会有电子出现,此时的分子轨道能量比原子轨道高,称为反键轨道。

原子轨道组成分子轨道必须具备三个条件:

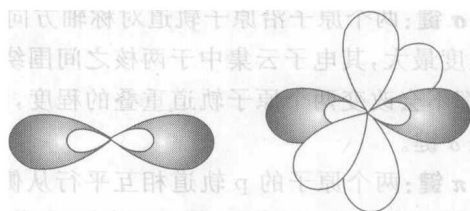
(1) 能量相近 组成分子轨道的两个原子轨道的能量要比较相近才能有效成键。例如,氢原子的 1s 电子比氟原子的 1s 和 2s 电子能量高,不能成键。而与氟原子的 2p 电子能量相近,就能形成化学键。

(2) 电子云最大程度的重叠 成键的原子轨道要具有一定的方向才能达到最大程度的重叠,形成的键才稳定。例如氢原子的 s 轨道与氟原子的 $2p_x$ 轨道,只能沿 x 轴方向相互重叠程度最大,形成稳定的化学键。

(3) 原子轨道对称性匹配 组成分子轨道的原子轨道的对称性要相同,即原子轨道波函数位相相同,才能有效地形成稳定的化学键。

例如 1,3-丁二烯,分子轨道理论认为 1,3-丁二烯分子中的 π 键是 4 个碳原子上的 4 个 p 轨道线性组合成 4 个分子轨道,即 ψ_1, ψ_2, ψ_3 和 ψ_4 (从下到上),如图 1.4 所示。

从图 1.4 中可以看出 4 个分子轨道的能量为: $\psi_1 < \psi_2 < \psi_3 < \psi_4$, ψ_1, ψ_2 为成键轨道(用 π_1, π_2 表示),各有一对电子,其中 ψ_2 轨道的 C_2, C_3 间有一节点,是成键轨道中能量最高的轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)。 ψ_3, ψ_4 为反键轨道(用 π_3^*, π_4^* 表示),常态下无电子。 ψ_4 轨道有 3 个节点。 ψ_3 轨道有 2 个节点,是反键轨道中能量最低的轨道(lowest unoccupied mo-



(a) sp 杂化轨道 (b) sp 杂化轨道和 p 轨道

图 1.3 碳原子的 sp 杂化轨道

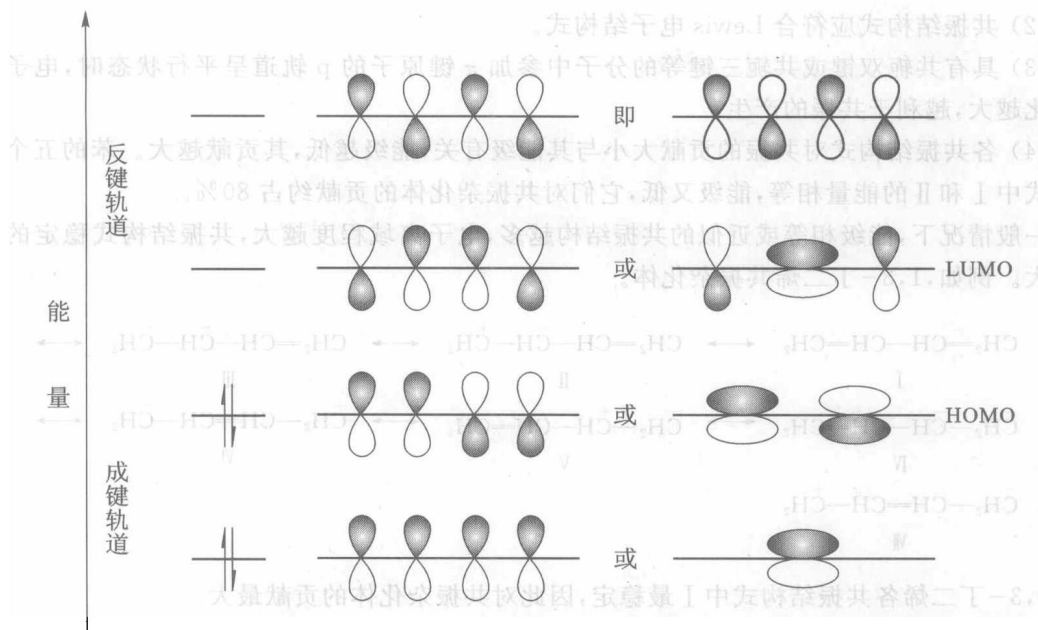


图 1.4 1,3-丁二烯的分子轨道

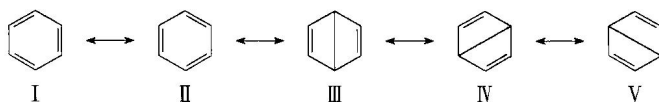
lecular orbital, LUMO)。

杂化轨道理论不能解释 1,3-丁二烯中 C_2-C_3 键的键长和键能,而分子轨道理论却能较好地解释。因此,两种理论可以互为补充。

1.2.4 共振论

像 1,3-丁二烯这样具有电子离域状态的分子,很难用经典结构式既能准确表示它们的结构又能圆满地解释性质。例如苯的 Kekulé 结构式,就不能解释苯结构中的双键与性质稳定之间的矛盾。经有机化学家长期的讨论和研究,1931—1932 年,美国化学家 L. G. Pauling 在价键理论的基础上提出共振论(resonance theory)的概念。他指出一种化合物若用电子配对法可以写出两个或两个以上的结构式时,这些结构式之间通过电子共振组成共振杂化体(resonance hybrid),用这种共振杂化体表达分子的存在。共振杂化体中的每个结构式称为共振结构(resonance structure)。由于共振式表达的是分子中成键的电子运动定域在成键两原子之间,故不能说明化合物的全部性质。共振杂化体表达了成键的电子离域于整个分子中,因此能比较全面地解释化合物的性质和化学反应性能。

例如,苯可以写出五个共振结构式,它们之间的共振用符号“ $\longleftrightarrow$ ”表示。



形成共振杂化体必须符合下列条件:

- (1) 各共振结构式的原子核的空间位置应相同或相近,只允许电子的排布不同。