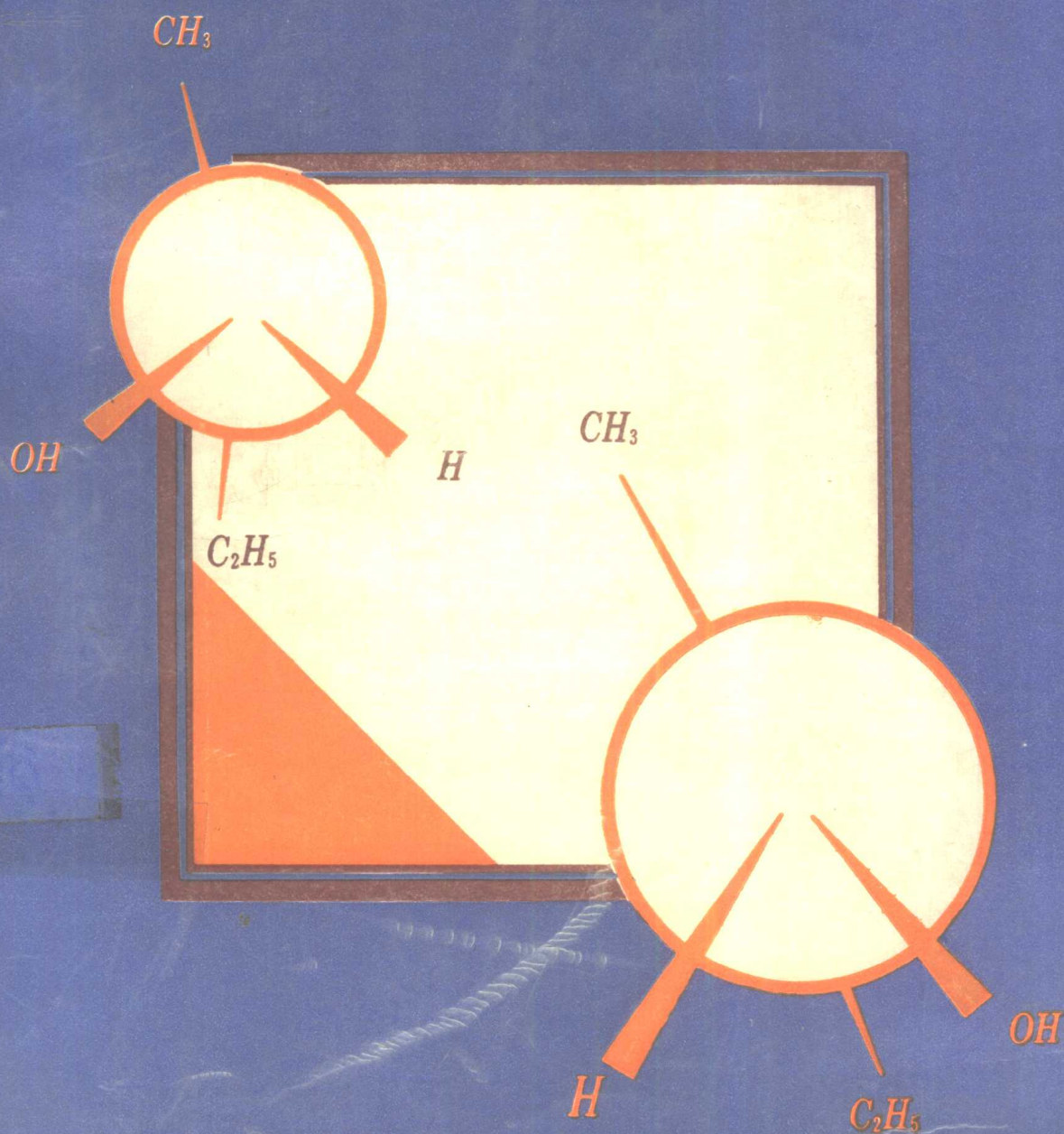


有机化学

王积涛 胡青眉 张宝申 王永梅 编著

南开大学出版社



有机化学

王积涛 胡青眉 编著
张宝申 王永梅

南开大学出版社

南开大学
图书馆

内 容 简 介

全书共分二十二章,以官能团为主线,采用脂肪族和芳香族混合体系编写。本书较系统地介绍了基本类型有机化合物的结构、合成、反应及其有关机理,介绍了目前广泛用于鉴定有机化合物结构的红外光谱、核磁共振等现代物理方法。在糖、蛋白质、杂环化合物、萜类和甾体等章节中较多地引入了与有机化学关系密切的生物化学内容。每章书都有一定数量的习题和思考问题,可供读者练习。

本书取材比较恰当,内容精炼、由浅入深、循序渐进、说理清楚、通俗易懂。可作为综合性大学、师范院校及其它大专学校的有机化学教材。

[津]新登字 011 号

有 机 化 学

王积涛 胡青眉 等编著

南开大学出版社出版

(天津八里台南开大学校内)

邮政编码 300071 电话 349318

新华书店天津发行所发行

河北省昌黎县印刷厂印刷

1993年9月第1版

1993年9月第1次印刷

开本:787×1092, 1/16

印张:47.75 插页:5

字数:1224千

印数:1—3000

ISBN7-310-00620-8/O·80

定价:(平)22.70元

(精)28.70元

前 言

20世纪90年代是我国进入更深层次的改革开放时期。教育战线的改革正在蓬勃发展,教材建设一直是教育改革中的重要方面。目前国内已出版了多种类型的《有机化学》教科书,且都各有其长处和优点,但为了适应新形势下全国有机化学重点学科建设的需要,本着鼓励教师编写不同风格和特点的教材的精神,在南开大学教务处、化学系的支持下,我们编写了这本《有机化学》。本书是在我们原有讲稿、讲义的基础上,经过精心整理、删改、充实、提高,并吸取了国内外同类教材的优点而写成的。它是我们多年有机化学教学经验的结晶,也是我系有机化学重点学科建设的成果。我们期望本书的出版不仅会促进南开大学有机化学教学质量的不断提高,而且能通过它与同行交流,并在全国高等院校的有机化学教学中起到积极的作用。

出版一本取材恰当、内容精炼、由浅入深、循序逐进、重点突出、说理清楚、通俗易懂、内容具有一定的广度和深度的《有机化学》是我们努力的目标,本书的特色也主要体现在这些方面。

有机化学发展非常迅速,所涉及的材料特别丰富,作为基础有机化学教科书,在篇幅和学时有限的情况下,内容如何安排和取舍是至关重要的问题。本书以官能团为主线,采用脂肪族和芳香族混合体系编写,可避免某些官能团化学的重复。在材料取舍方面,着重删减一般性的反应,加强有代表性的典型反应;摒弃陈旧内容,增加反映有机化学发展的新内容,对与有机化学密切相关的生物化学,不仅在天然有机化合物各章节中有较多的介绍,而且在前边基础章节中就开始引入。我们将传统的《有机化学》上、下册合为一本,压缩到一百万字左右。内容除旧推新、少而精是本书的第一个特点。

我们在保持有机化学一定系统性的基础上,把理论性较强的章节与以记实材料为主的章节交叉安排,这样做既可以分散难点,又可以使内容由浅入深,循序渐进。在各章节的内容处理上,注意突出重点。例如卤代烃一章把亲核取代和消除反应作为重点,讨论得比较透彻,在后续章节中遇到类似反应的问题,就迎刃而解了。分散难点、突出重点是本书的第二个特点。

在收集记实材料方面,对重要的有机反应,较广泛地列举了典型实例,大都附有反应产率数据,能给学生以量的概念和实实在在的感觉。随着有机化学的迅速发展,对于有机反应的认识已不再满足于从反应物到产物的简单过程,还要求深入了解反应的机理,本书对许多重要的有机反应机理都作了适度介绍,并注意列举实验事实,分析结构特点,进行逻辑推理,培养学生建立一种从反应机理来理解、掌握反应的基本思想,以便更好地去找出貌似千差万别的各种反应的共同特征和规律。这样不仅使学生避免了硬背书本,而且可以增强他们学习的兴趣,提高分析问题和解决问题的能力。本书在保证基本内容,收集记实材料方面有一定的广度,在理论阐述方面有一定的深度,这是第三个特点。

本书的另一个特点是在介绍重要有机反应时,强调它们的适用范围和限制条件。根据我们的教学经验,这正是学生非常需要而在一般教科书中不易找到的知识。如果缺乏这些知识,则在运用有机反应时,极易出现各种错误。在有机化学的学习中,有机合成往往是学生感到头痛的难题,本书对一些典型的合成方法进行了较详细的反推法剖析,这在一定程度上为学生解开难题提供了一些可用的钥匙。

随着近代物理化学方法的发展,在基础有机化学中,不仅要掌握结构、反应、合成等方面的

CA B 62/08

基本知识,而且要学会鉴定、表征有机化合物。本书在专设的红外和紫外光谱、核磁共振和质谱专章中,着重讨论了这些物理方法在有机化学中的应用,即如何识谱、如何通过谱图分析来推断有机化合物的结构。

本书较系统地介绍了各类有机化合物的英文命名法,并适当引入专业英语词汇,这可为提高学生的专业英语阅读能力打下基础。本书除在每章末附有一定数量的习题外,在适当位置还加设了与前述内容有密切关系的思考问题。这些经过编者精心选择的习题和问题可以帮助学生熟练掌握、灵活运用所学的知识。

我们在突出本书上述主要特色方面做了一定的努力,在某些方面可能是成功的,在某些方面可能还不令人满意,由于编者水平有限,时间仓促,书中不妥之处和错误也在所难免,请同行及读者批评指正。

参加本书编写的是南开大学化学系多年从事有机化学教学的教师:王积涛教授(第一章、第二十二章),胡青眉副教授(第八章、第九章、第十章、第十一章、第二十一章),张宝申副教授(第十二章、第十三章、第十四章、第十五章、第十六章、第十七章、第十八章、第十九章),王永梅副教授(第二章、第三章、第四章、第五章、第六章、第七章、第二十章)。全书由王积涛教授通读定稿。

本书在编写过程中得到了南开大学化学系有机化学教研室各位老师的支持和帮助,化学系一些研究生、本科生阅读了本书的部分初稿,提出了不少宝贵意见,解涛副教授在制图方面给予了很多帮助,本书的出版得到了南开大学教务处的资助,在此一并致谢。

编者
1993年4月

目 录

前 言	1	一、选主链	36
第一章 绪论	1	二、编号	36
1.1 有机化学的发展	1	三、几何异构的表示	37
1.2 含碳化合物的结构理论和化学 键问题	2	3.3 烯烃的物理性质	38
1.3 碳化合物的通性	4	3.4 烯烃的化学性质	40
一、易燃烧,生成 CO_2 和 H_2O	4	一、亲电加成反应	40
二、有较低的沸点和熔点	4	二、催化氢化、催化剂、氢化热及烯烃 的稳定性	51
三、一般不溶于水而溶于油	4	三、自由基加成反应	53
四、有机化合物的化学反应慢而复杂	5	四、自由基聚合反应	55
1.4 有机化合物的分类	5	五、 α -卤代反应	56
1.5 学习和研究有机化学的方法	6	六、烯烃的氧化	57
习题	6	3.5 乙烯的工业来源与用途	60
第二章 烷烃	8	3.6 烯烃的制法	60
2.1 结构及表示式	8	一、卤代烷烃脱卤化氢	60
2.2 同系列和同分异构现象	10	二、醇脱水	61
一、同系列和同系物	10	三、邻二卤代物脱卤	62
二、同分异构现象	10	习题	62
2.3 烷烃的命名	11	第四章 炔烃和二烯烃	64
一、普通命名法	11	4.1 炔烃结构及命名	64
二、烷基	12	4.2 炔烃的物理性质	65
三、IUPAC 命名法	13	4.3 炔烃的反应	66
2.4 构象	16	一、端基炔氢的酸性	66
2.5 烷烃的物理性质	18	二、还原成烯烃	68
2.6 烷烃的化学性质	20	三、炔烃的亲电加成反应	70
一、氧化	20	四、炔烃的亲核加成	73
二、热裂反应	20	五、炔烃的氧化	74
三、卤代反应	21	六、乙炔的聚合	74
2.7 烷烃的工业来源	31	4.4 炔烃的制备	74
习题	32	一、乙炔的工业来源	74
第三章 烯烃	34	二、炔烃的制法	75
3.1 烯烃的结构和异构	34	4.5 二烯烃的分类及命名	76
3.2 烯烃的命名	36	一、共轭二烯烃	76
		二、孤立二烯烃	77
		三、累积双烯	77

4.6 共轭双烯的稳定性	78	6.6 苯环上取代反应的定位效应及 反应活性	134
4.7 共振论	80	一、定位效应	134
4.8 丁二烯的亲电加成	84	二、活化与钝化作用	135
一、共轭烯烃的 1,2-和 1,4-加成	84	三、定位效应及活化作用的解释	137
二、动力学控制和热力学控制	85	四、二取代苯的定位	141
4.9 自由基聚合反应	87	五、定位效应在合成中的应用	143
4.10 狄尔斯-阿德尔(Diels-Alder) 反应	88	6.7 烷基苯芳香侧链的反应	144
习题	90	一、烷基苯的氧化	144
第五章 脂环烃	93	二、侧链卤代	145
5.1 分类和命名	93	6.8 烯基苯	147
5.2 脂环烃的化学性质	97	一、烯基苯的制法	147
5.3 拜尔(Baeyer)张力学说	99	二、烯基苯的反应	148
5.4 影响环状化合物稳定性的因素 环状化合物的构象	101	6.9 联苯	151
一、角张力	101	6.10 稠环芳烃	151
二、扭转张力	101	一、萘	151
三、范德华(Van der Waals)张力	102	二、蒽和菲	157
四、非键原子或基团间偶极和偶极之间 的相互作用	102	三、致癌芳烃	159
5.5 环己烷的构象	103	6.11 芳香性,休克尔(Hückel)规则	160
5.6 取代环己烷的构象,横键和竖键	105	一、芳香性	160
一、一取代环己烷	107	二、 $(4n+2)$ 规则	160
二、二取代环己烷	109	6.12 非苯芳香化合物	162
三、多取代环己烷	111	一、环丙烯基正离子	162
5.7 十氢化萘的构象	112	二、环戊二烯基负离子	162
5.8 脂环烃的工业来源	113	三、环庚三烯正离子	163
5.9 脂环烃的制备	113	四、环辛四烯双负离子	164
习题	115	五、轮烯	164
第六章 芳烃	117	六、萘	165
6.1 凯库勒(Kekulé)式	117	习题	166
6.2 苯的稳定性,氢化热,苯的结构	118	第七章 立体化学	169
6.3 苯衍生物的命名	120	7.1 异构体的分类	169
6.4 苯衍生物的物理性质	123	一、构造异构	169
6.5 苯的亲电取代反应	125	二、立体异构	169
一、卤代	125	7.2 偏振光,比旋光度	172
二、硝化	126	一、偏振光	172
三、磺化	127	二、旋光仪,比旋光度	173
四、傅氏(Friedel-Crafts)反应	129	7.3 分子的手性和对称因素	174
		一、对称面	174
		二、对称中心	175
		三、四重交替对称轴	175
		7.4 含有一个手性碳原子的化合物	177

7.5 构型, 构型标记	179	六、芳环上的亲核取代	231
一、D,L 标记法	179	8.5 消除反应的机理	234
二、R,S 标记法	180	一、两种消除机理(E1 和 E2)	234
7.6 含有两个手性碳原子的化合物	182	二、影响消除反应机理及其活性的因素	235
一、两个不同手性碳原子的化合物	182	三、消除反应的方向	237
二、两个相同手性碳原子的化合物	182	四、E2 反应的立体化学	238
7.7 含有三个手性碳原子的化合物	184	五、取代反应和消除反应的竞争	241
7.8 环状化合物的立体异构	185	8.6 卤代烃的制法	244
7.9 不含手性碳原子化合物的旋光		一、由烃卤代	244
异构	188	二、烯烃、炔烃的加成	245
一、丙二烯型化合物	188	三、由醇制备	245
二、联苯型化合物	189	四、氯甲基化	246
7.10 旋光异构与生理活性	190	五、卤素交换反应	246
7.11 外消旋混合物的拆分	190	8.7 重要的卤代烃	247
一、化学分离法	190	一、氯甲烷	247
二、生物分离法	191	二、氯乙烯	247
三、播种结晶法	191	三、多卤代烃	247
7.12 旋光异构在研究反应历程上的		四、氟代烃	248
应用	191	习题	249
一、自由基取代反应	192		
二、卤素与烯烃的加成	194	第九章 醇和酚	253
7.13 主体专一性和立体选择性反应	197	9.1 醇的分类和命名	253
7.14 主体-客体概念	198	一、分类	253
习题	199	二、命名	253
第八章 卤代烃	203	9.2 醇的物理性质	255
8.1 分类和命名	203	一、沸点	255
一、分类	203	二、溶解性	256
二、命名	204	三、密度	257
8.2 卤代烃的物理性质	204	四、醇合物	257
8.3 卤代烃的化学性质	205	9.3 醇的化学性质	257
一、卤代烃反应活性的一般规律	205	一、羟基中氢的反应(O—H 键断裂)	257
二、取代反应	206	二、羟基被卤原子取代(C—O 键断裂)	260
三、消除反应	209	三、脱水反应(C—O 键断裂)	266
四、与活泼金属反应	211	四、生成酯的反应	270
五、还原反应	214	五、醇的氧化和脱氢	273
8.4 亲核取代反应机理	215	六、频哪重排	276
一、两种主要的机理(S _N 1 和 S _N 2)	215	9.4 醇的制法	278
二、影响反应机理及其活性的因素	219	一、发酵法	278
三、S _N 2 和 S _N 1 的立体化学	224	二、卤代烃水解	279
四、离子对机理	227	三、由烯烃制备	279
五、邻基参与	228	四、通过格氏试剂合成醇	283
		五、由醛酮制备	287
		六、1,2-二醇的某些制法	287

9.5 重要的醇	288	第十一章 醛和酮	333
一、甲醇	288	11.1 醛、酮的定义,分类和命名	333
二、乙醇	288	一、定义和分类	333
三、乙二醇	289	二、命名	333
四、甘油	289	11.2 醛、酮的物理性质	334
9.6 酚的命名和物理性质	289	一、沸点	334
一、命名	289	二、溶解性	335
二、物理性质	290	11.3 醛、酮的化学性质	335
9.7 酚的化学性质	290	一、羰基的结构和反应的基本特征	336
一、酚羟基的反应	290	二、羰基上的亲核加成	337
二、芳环上的反应	294	三、涉及羰基 α -H 的反应	348
9.8 酚的制法	301	四、氧化反应	360
一、磺酸盐碱熔法	301	五、还原反应	363
二、氯苯水解	302	六、其它反应	372
三、异丙苯法	302	七、羰基加成反应的立体化学	377
习题	303	八、 α - β -不饱和醛、酮。	379
第十章 醚和环氧化合物	308	11.4 醛、酮的制法	384
10.1 醚的命名	308	一、炔烃的水合和脎二卤代物的水解	384
10.2 醚的物理性质	309	二、由烯烃制备	384
10.3 醚的制法	309	三、由芳烃氧化	385
一、由醇脱水	309	四、由醇氧化或脱氢	386
二、威廉姆逊(Williamson)合成法	310	五、傅瑞德尔-克拉夫茨(Friedel-Crafts)	
三、烷氧汞化-脱汞反应	312	酰基化	386
四、乙烯基醚的制法	312	六、盖德曼-柯赫(Gattermann-Koch)	
10.4 醚的化学性质	313	反应	387
一、钡盐的形成	313	七、瑞默-梯曼(Reimer-Tiemann)	
二、醚键的断裂	313	反应	387
三、苄基醚的催化氢化	316	八、罗森孟德(Rosenmund)还原	388
四、生成过氧化物	317	九、酰氯与金属有机试剂作用	389
五、苯基烯丙基醚重排〔克莱森(Claisen)		11.5 重要的醛、酮	390
重排〕	317	一、甲醛	390
10.5 冠醚	321	二、乙醛	390
一、冠醚的结构和命名	321	三、丙酮	390
二、冠醚的合成	321	四、苯甲醛	390
三、冠醚的性质	322	五、环己酮	390
10.6 环氧化合物的反应	324	习题	391
一、开环反应	324	第十二章 核磁共振和质谱	396
二、开环反应的机理	325	12.1 核磁共振基本原理	396
三、环氧化合物的开环方向	327	12.2 屏蔽效应和化学位移	398
四、开环反应的立体化学	329	一、屏蔽效应	398
习题	330	二、化学位移	399
		12.3 影响化学位移的因素	400

一、诱导效应	400
二、各向异性	400
三、氢键的影响	402
四、常见化合物的化学位移范围	402
12.4 自旋偶合-裂分	403
一、两个相邻氢的偶合	403
二、偶合常数	404
三、多个相同氢与相邻氢的偶合	404
四、积分面积比和分裂峰的相对强度	405
12.5 ^1H NMR 谱图分析	405
12.6 ^{13}C NMR 波谱	408
一、质子去偶 ^{13}C NMR 波谱	409
二、 ^{13}C NMR 化学位移	409
三、偏共振去偶 ^{13}C NMR 波谱	411
四、 ^{13}C NMR 测定分子结构	412
12.7 质谱基本原理	415
一、质谱仪	415
二、质谱图	417
12.8 分子离子和分子量,分子式确定	417
一、分子离子和分子量	417
二、分子式确定	417
12.9 碎片离子和分子结构的推断	419
一、离子分裂的一般规律	419
二、几类化合物离子分裂及质谱	420
三、利用质谱推断结构	423
习题	424
第十三章 红外与紫外光谱	432
13.1 分子运动与电磁辐射	432
一、电磁波	432
二、分子运动与电磁辐射	433
13.2 分子的振动与红外吸收	433
13.3 键的性质与红外吸收	434
一、键的性质与红外吸收的关系	434
二、影响红外吸收的主要因素	434
13.4 红外光谱仪和红外谱图	435
一、红外光谱仪	435
二、红外谱图	435
13.5 不同官能团在红外频区的特征吸收	436
13.6 典型红外谱图	438
一、烷,烯,炔	438

二、芳烃	440
三、醇,酚,醚	441
四、羰基化合物	442
13.7 红外谱图解析实例	445
13.8 紫外光谱的一般概念	447
一、电子跃迁	447
二、紫外光谱图	448
13.9 分子结构与紫外吸收的关系	449
一、共轭的影响	449
二、取代基的影响	450
三、 λ_{max} 计算规律	450
13.10 芳香化合物的紫外吸收光谱	452
习题	453

第十四章 羧酸 458

14.1 命名,物理性质和波谱性质	458
一、命名	458
二、物理性质	459
三、波谱性质	460
14.2 酸性	461
一、酸性强度	461
二、取代基对酸性的影响	462
14.3 羧酸的化学反应	465
一、与碱的反应及羧酸盐	465
二、羰基的反应	466
三、脱羧反应	469
四、 α -卤代反应	472
五、二元羧酸的酸性,热分解反应	472
14.4 羧酸的制备方法	474
一、氧化法	474
二、腈的水解	474
三、由格氏试剂合成	475
四、油脂水解(高级脂肪酸的来源)	476
五、酚酸的制法	476
14.5 脂肪酸的生物合成	477
14.6 羟基酸	478
一、来源与制备	478
二、化学反应	479
习题	480

第十五章 羧酸衍生物 485

15.1 结构,命名	485
------------	-----

一、结构	485
二、命名	486
15.2 物理性质及波谱性质	487
一、物理性质	487
二、波谱性质	487
15.3 羧酸衍生物的取代反应及相互转化	490
一、酰氯的取代反应	490
二、酸酐的取代反应	491
三、酯的取代反应	491
四、酰胺和腈的类似反应	493
五、羧酸衍生物的相互转化	493
15.4 亲核取代反应机理和反应活性	495
一、亲核取代反应机理	495
二、反应活性	496
15.5 与金属试剂的反应	496
一、酰氯	497
二、酯	497
三、腈	498
15.6 还原反应	498
一、酰氯	498
二、酯	499
三、酰胺和腈	500
习题	500

第十六章 羧酸衍生物涉及碳负离子的反应及在合成中的应用

16.1 α -氢的酸性, 互变异构	505
一、一些化合物 α -氢的酸性	505
二、互变异构	506
16.2 酯缩合反应及在合成中的应用	507
一、酯缩合反应	507
二、交叉酯缩合	509
三、酯缩合反应在合成中应用	510
16.3 丙二酸二乙酯、“三乙”和其它酸性氢化物的 α -碳负离子的亲核取代反应及在合成中的应用	511
一、丙二酸二乙酯的烃基化及在合成中应用	511
二、“三乙”的烃基化及在合成中的应用	513
三、酯缩合产物和其它双重 α -氢化合	

物的烃基化及在合成中的应用	516
四、羧酸的烃基化反应	517
16.4 丙二酸二乙酯、“三乙”和其它酸性氢化物的 α -碳负离子的亲核加成反应及在合成中的应用	518
一、克脑文盖尔(Knoevenagel)反应	518
二、迈克尔(Michael)加成	519
三、瑞佛马斯基(Reformatsky)反应	521
四、达尔森(Darzen)反应	521
五、普尔金(Perkin)反应	523
习题	524

第十七章 胺

17.1 分类, 结构及命名	527
一、分类	527
二、结构	527
三、命名	528
17.2 物理性质和波谱性质	529
一、物理性质	529
二、波谱性质	530
17.3 胺的制备	532
一、卤代烃氨解	532
二、盖布瑞尔(Gabriel)合成	533
三、硝基化合物还原	533
四、腈及其它含氮化合物的还原	536
五、霍夫曼(Hofmann)重排及类似反应	537
六、布歇尔(Bucherer)反应	539
七、曼尼许(Mannich)反应	540
17.4 胺的化学反应	540
一、碱性与成盐	541
二、胺的烷基化和季铵化合物	543
三、彻底甲基化和霍夫曼消除反应	545
四、酰化和磺酰化反应	548
五、与亚硝酸的反应	549
六、烯胺的生成及其反应	550
七、芳香胺环上的反应	552
17.5 重氮化反应和重氮盐	553
一、重氮化反应	553
二、重氮基被取代的反应及在合成中的应用	554
三、偶合反应及偶氮染料	557
四、重氮甲烷	559

习题	562	二、纤维素	612
第十八章 协同反应	568	三、其它重要多糖	613
18.1 电环化反应	568	19.8 葡萄糖的酵解	614
一、定义及反应特点	568	习题	617
二、立体选择性的解释	569	第二十章 杂环化合物	619
18.2 环加成反应	573	20.1 芳杂环化合物的分类和命名	619
一、[4+2] 环加成	573	一、五元杂环	620
二、[2+2] 环加成	577	二、六元杂环	620
18.3 σ -迁移	579	三、稠杂环	620
一、一般概念	579	20.2 五元单杂环化合物	621
二、氢的 [1,j] 迁移	580	一、呋喃、噻吩、吡咯的物理性质和结构	621
三、碳的 [1,j] 迁移	582	二、呋喃、噻吩、吡咯的化学性质	622
四、[3,3] σ -迁移	583	三、呋喃、噻吩、吡咯的合成	629
习题	585	四、呋喃、吡咯的重要衍生物	630
第十九章 碳水化合物	589	20.3 唑	634
19.1 概论	589	一、噻唑	634
19.2 单糖的结构	589	二、咪唑、吡唑	635
一、开链结构	589	20.4 吡啶	636
二、环状结构	590	一、吡啶的物理性质及结构	636
三、吡喃糖的构象	594	二、吡啶的化学性质	637
19.3 单糖的化学反应	595	20.5 嘧啶	643
一、糖苷的生成和天然糖苷	595	20.6 喹啉, 异喹啉	644
二、成醚和成酯	596	一、喹啉及其衍生物的制法	644
三、环缩醛、酮的生成	596	二、异喹啉衍生物的合成	647
四、糖的差向异构化	597	三、喹啉及异喹啉的反应	647
五、成脲	598	20.7 杂环化合物的合成	649
六、糖的氧化和还原	599	一、维生素 B ₆ 中间体的合成	649
七、糖链的增长和缩短	602	二、2-氨基噻唑的合成	650
19.4 葡萄糖结构测定	603	三、3,6-二羟基吡嗪的合成	651
一、葡萄糖开链结构构型的测定	603	20.8 生物碱	652
二、葡萄糖环尺寸的测定	606	一、生物碱的鉴定和提取	652
19.5 双糖	607	二、几种重要的生物碱	653
一、麦芽糖	607	20.9 光合作用	655
二、纤维二糖	608	习题	656
三、乳糖	608	第二十一章 氨基酸、蛋白质和核酸	661
四、蔗糖	608	21.1 氨基酸	661
五、海藻糖	609	一、氨基酸的结构, 分类和命名	661
19.6 环糊精	610	二、氨基酸的性质	663
19.7 多糖	610	三、氨基酸的来源与合成	667
一、淀粉	611	21.2 多肽	671

一、多肽的结构和命名.....	671	一、单环萜.....	701
二、多肽结构的测定.....	672	二、双环萜.....	702
三、多肽的合成.....	675	22.3 倍半萜、双萜等衍生物	703
21.3 蛋白质	680	22.4 甾族化合物.....	704
一、蛋白质的分类.....	680	一、定义.....	704
二、蛋白质的结构.....	680	二、结构和位置编号.....	704
三、蛋白质的性质.....	684	三、胆固醇.....	705
四、蛋白质的代谢.....	685	四、性激素.....	705
五、酶.....	685	五、肾上腺皮质激素.....	706
21.4 核酸	687	六、维生素 D 类	706
一、核酸的组成成分.....	687	七、植物皂甙.....	707
二、核酸的结构.....	690	22.5 甾族类的生物合成	708
三、核酸的生物功能.....	694	一、醋源合成的生化证明.....	708
习题.....	697	二、乙酰辅酶 A 的作用	708
第二十二章 萜、甾等天然脂环化合物 ...	699	22.6 前列腺素.....	709
22.1 萜的定义和分类	699	22.7 磷脂	710
22.2 单萜及其含氧衍生物	701	习题.....	711
		问题参考答案	713

第一章 绪 论

1.1 有机化学的发展

有机化学是研究碳氢化合物的化学。在 18 世纪,人们从动植物内分离得到一些化合物,其性质和组成不同于从矿物中得到的化合物,称之为“有机化合物”。以后,人们发现这些有机化合物都含有碳、氢元素,有的还含有氧、氮、硫、磷和卤素。这些元素的种类虽然远不如无机化合物所含的多,但是有机化合物的种类却远比无机化合物繁多,性质也有较大的差异。有机化合物的种类不仅因元素组成不同而异,即使元素组成相同,它们也往往呈现不同的性质。这一现象使早期的化学研究工作者大为困惑。

无机化学家认识化学世界起始于对矿物的分离、提炼和分析。瑞典化学家贝采里乌斯(J. J. Berzelius, 1779—1848)利用溶解、熔融、蒸发、结晶等手段,分离无机化合物。英国化学家戴维(H. Davy, 1778—1829)通过电解制取活泼金属元素。19 世纪分光仪发明后,人们用光谱识别各种金属元素。上述手段也曾用于研究有机化合物。虽然分离得到一些纯有机化合物,但是无法仅仅从所含元素种类的不同去识别它们。德国化学家李比希(J. von Liebig, 1803—1873)率先使用碳氢分析仪测定化合物中碳、氢的百分含量,并在原子—分子论的基础上确定分子中各元素原子的相对个数。原子—分子论在有机化学中发挥了巨大作用。意大利物理学家阿佛加德罗(A. Avogadro, 1776—1856)继承、发展了英国化学、物理学家道尔顿(J. Dalton, 1766—1844)的原子论和法国化学家盖·吕萨克(J. L. Gay-Lussac, 1778—1850)的气体反应定律,把化合物的最小单元称为分子,将挥发性有机分子中各种元素的质量比视为分子中不同原子的相对数目。结合有机化合物的元素分析的结果,在 19 世纪初,人们已经能够知道一个有机化合物分子中含有的碳、氢、氧等元素的原子数。

但是,化学家在知道有机物分子的原子组成之后,最感困惑的是,这些原子在分子中是怎样连接起来的。贝采里乌斯根据一系列有机酸的分析结果,将柠檬酸($C_6H_8O_7$)写成 $H+C+O$,酒石酸($C_4H_6O_6$)写成 $5H+4C+5O$,琥珀酸($C_4H_6O_4$)写成 $4H+4C+3O$ 。他认为没有必要去研究各个原子的结合方式,只要把碳、氢看作正性元素,氧为负性元素,把有机化合物比做无机化合物,同样由两类元素结合成为化合物,这就是化学中的电化二元理论。

后来人们发现了油脂、糖和胺类的化学组成,并且陆续由无机化合物合成出有机化合物。其中著名的有,德国化学家维勒(F. Wöhler, 1800—1882)由氰酸铵合成尿素,法国化学家贝特罗(M. E. P. Berthelot, 1827—1907)成功地合成油脂,俄国化学家布特列洛夫(A. M. Бутлеров, 1828—1886)用多聚甲醛与石灰水合成糖类物质。有机化合物再也不仅仅是有生命的动植物的产物。神秘的生命力创造有机物的传统观念动摇了。但是有机化学真正成长为重要的科学分支,则是在一系列理论的发展和技术的进步实现以后的事。

在 19 世纪 30 年代,维勒和李比希提出有机化合物的基团理论,认为在有机物中有一部分不变化的组分,即有机基团,一些基团连接在一起组成分子。基团理论归纳并解释了一些有机化学事实,促进了有机化学的发展,但仍然没能揭示基团的本质,也未说明基团是怎样形成的。按照这一理论,基团应该像硫酸根、硝酸根那样稳固,在化学反应中保持不变,但人们没有找到稳定的有机基团。即使如醋酸根、有机铵正离子可以看做基团,但在某些反应中,它们会加热分解或被别的原子部分取代。

早期研究得比较深入的取代反应是卤代反应。法国化学家杜马(J. B. A. Dumas, 1800—1884)发现醋酸中正电性的氢可被负电性的氯取代,而产物的性质却没有多大改变。他提出的取代理论推翻了贝采里乌斯的电化二元论,因为后者主张正性的氢是不能被氯取代而不改变化合物的性质。取代意味着氢与氯在某种意义上的相当。基团理论想象的独立存在的基没有找到,于是杜马把有机化合物划分为数种不同类型。同一化学类型是指不仅化学式相似,性质也相似,例如醋酸($C_4H_2H_6O_2^+$)和氯代醋酸($C_4H_2Cl_6O_2^+$)属于同一化学类型;沼气($C_2H_2H_6^+$)和氯仿($C_2H_2Cl_6^+$)也属于同一化学类型。杜马提出的取代学说和类型论,总结了有机取代反应的一些实验规律,并对有机化合物的分类做了初步尝试,但是他确定化学式时没有考虑分子量,而且同一化合物可以从不同的角度分类。对于多官能团的化合物类型论又不能不同时把它们归属于两个或多个类型。类型论的弱点日益明显地暴露出来。

有机化学进一步向前发展,要求抛弃类型论,以建立起更符合客观实际的正确理论,这就是有机化合物的结构理论。

1.2 含碳化合物的结构理论和化学键问题

有机化合物的结构理论和碳化合物中的化学键理论是不可分的问题的两个方面。从整体看分子是由碳原子、氢原子等连结起来的,从微观看碳-碳,碳-氢或碳-氧的结合是化学键的问题。早期的化学家只是先考虑分子的组成。在 19 世纪 50 年代英国化学家弗兰克兰(E. Frankland, 1825—1899)提出金属与其它元素化合时,具有一种特殊的结合力,他称之为化合价。德国化学家凯库勒(F. A. Kekule, 1829—1896)确定碳的化合价为 4,意思是说一个碳原子能与四个氢原子结合,碳-碳结合时,各用去一价,剩下的价可与氢、氧等结合,例如甲烷为 CH_4 ,乙烷为 C_2H_6 。他首先提出了碳原子间可以相连成链状的学说。

英国有机化学家库帕(A. S. Couper, 1831—1892)也提出了碳是四价和碳碳之间成链的学说,他还表示了有机化合物中原子之间结合的顺序,与我们现在用的有机化合物结构式相当接近。布特列洛夫强调“化学结构”的概念,认为一个分子的本性取决于化学结构。

19 世纪 60 年代以后,有机结构理论迅速发展。德国有机化学家肖莱马(C. Shorlemmer, 1834—1892)继承和修正前人的见解,用实验证明了前人所谓乙烷是二甲基或氢化乙基的错误,批驳基团论和类型论,并证明乙烷中碳原子的等同性,还对异构现象作出了正确的解释。

凯库勒在碳的四价学说上建立起苯的结构:苯分子中六个碳和六个氢成为环状结构,苯中有三个碳碳单键,三个碳碳双键,单键和双键是相互间隔而互变的。这为有机化学的发展作出了卓越的贡献,在理论上解释了苯衍生物的异构现象,为染料工业和煤焦油工业开拓了以苯

* 这是当时杜马提出的化学式

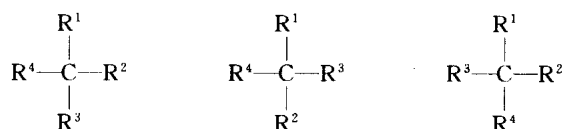
为原料的应用化学。

德国化学家拜尔(A. von Baeyer, 1835—1917)开创了碳环化学。他合成了碳的三元环、五元环和六元环化合物,发现小环不稳定,五元环和六元环稳定,提出碳环的张力学说。他画出三元环、四元环……六元环的平面结构图。

进入 20 世纪后,荷兰化学家范霍夫(J. H. van't Hoff, 1852—1911)和法国化学家勒贝尔(J. A. Le Bel, 1847—1930)提出了有机分子的三度空间结构概念。这之前,法国生物化学家巴斯德(L. Pasteur, 1822—1895)已观察到不同的酒石酸盐晶体中的旋光现象。范霍夫提出了旋光性与有机化合物构造之间的关系。他假设组成分子的原子在同一平面上,碳原子的四个价指向四个不同方向,而它们彼此之间互相垂直而不能互换,那么对于 CH_2R_2 来说应有两种构造:



对于 $\text{CR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ 来说,应有 3 种:



但这个数目比实际存在异构体数目要多。如果假定碳原子的四个价键指向四面体的顶点,碳原子占据四面体的中心,异构体的数目就减少了, CH_2R_2 只有 1 种, $\text{CR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ 只有两种。因此,碳的四面体结构假说巧妙地解释了乳酸有两个光学异构体[乳酸的分子式为 $\text{C}(\text{CH}_3 \cdot \text{H} \cdot \text{OH} \cdot \text{COOH})$]。

几乎同时,勒贝尔也提出了碳的四面体学说。他由分子的立体图象推导四个不同的原子基团连在一个碳原子上,分子不能和其镜像叠合,分子本身没有对称性而使其在溶液中呈旋光性。范霍夫发现不少旋光性有机化合物,例如苹果酸、酒石酸、无一例外地都含有不对称碳原子,而且都是左旋和右旋异构体。

有机化合物的结构建立在碳原子的价键理论上。为什么碳是四价的?为什么碳的四个价指向四面体顶端?人们进一步会问,两元素之间的价键短线的实质是什么?

美国理论化学家路易斯(G. N. Lewis, 1875—1946)提出的共价键电子理论认为,碳碳之间的成对电子可以成单键,两对电子成双键,三对电子成三键,一个碳原子在化合物中具有外层 8 电子结构后,共价键达到饱和。以此来检验化合物的碳外层电子,都可以解释碳的四价结合力。

碳原子的方向性问题是价电子的杂化轨道被认识以后才肯定的。美国化学家鲍林(L. Pauling, 1901—)认为,碳原子和周围电子成键所用的轨道不是原来纯粹 s 轨道或 p 轨道,而是 s 轨道和 p 轨道经过叠加混杂而得到的“杂化轨道”。根据这一理论可以解释,甲烷中碳以 4 个 sp^3 轨道与氢的 s 轨道成键,乙烯中碳以 sp^2 轨道与周围的碳、氢成键,而且这些轨道分布在一个平面上。

价电子成对的理论是符合量子化学的原理的。另外根据量子化学发展起来的分子轨道理论却从分子的能量和电子的运动规律去说明分子中成键的方式。分子轨道是由原子轨道组合而成的,分子中的电子在一定的分子轨道上运动。在不违背每一个分子轨道只容纳两个自旋

相反的电子的原则下,分子中的电子将优先占据能量最低的分子轨道,并尽可能分占不同的轨道。由此分子轨道理论解释了分子的顺磁性、颜色以及分子中电子的离域现象,补充了路易斯的电子对理论。

在本世纪中,美国的两位化学家伍德瓦德(R. B. Woodward, 1917—1979)和霍夫曼(R. H. Hofmann, 1937—)合作,提出分子轨道对称性在反应中要守恒的理论,解释了一些协同反应中的反应过程和立体化学问题。50年代以来,化学键理论已能定量地研究较复杂的分子,更深刻地揭示化学结构的本质。一百余年来,有机化学从经验的摸索、总结发展为定量计算,从分离天然来源以发现新的有机物发展为在理论指导下合成出千百万种自然界不存在的化合物,这和化学的其它分支学科以及物理等学科的进展是分不开的。有机化学实验技术的进步也促使它自身成为一门系统的学科。

1.3 碳化合物的通性

碳氢化合物区别于无机化合物的特性如下:

一、易燃烧,生成 CO_2 和 H_2O

如果分子中还含有氧,只要有足够数量比例的碳和氢,分子仍然可以燃烧。分子中的氮加热后分解出氮分子或以氧化氮形式逸出。李比希碳氢分析仪的工作原理即利用这一特性。分析时先把有机物样品称重,然后放在燃烧管中通氧加热。如果燃烧完全,那么所有的碳应氧化为 CO_2 ,氢则氧化为 H_2O ,把这些产物吸收在碱石灰水和干燥剂中,称重后可以得到该样品中碳和氢的重量比,氧则是剩余的重量(当化合物只含 C, H, O 时)。有机化合物的可燃性是它们的通性。少数含卤素较多的有机物不能燃烧,有些含硝基的化合物则发生爆炸性的分解。有一些含金属的有机化合物燃烧后剩下金属氧化物渣滓。一般地说,这一性质也可作为有机物定性分析的依据。

二、有较低的沸点和熔点

有机化合物常常以分子状态存在,除了那些分子量很高的有机物之外,它们都有一定的沸点,也即具有较高的挥发性。无机物如盐、酸、碱等是离子性化合物,其中的正负离子之间静电吸引力很强,离子的排列比较整齐,要把离子性的无机化合物破坏成气体需要较多的能量,因此无机化合物的熔点很高。有机化合物分子间的吸引力主要是微弱的范德华(Van der Waals, 1837—1923)引力,把分子分开需能量较小,所以有机物的熔点或沸点都较低。人们常利用沸点和熔点的测定来鉴定有机物。由于这些数据在一定压力下不改变,因此人们叫它们为物理常数。这一性质成为有机物与无机物区别的又一信息。

三、一般不溶于水而溶于油

碳氢化合物分子内的原子都以共价键结合。这种化学键的极性很小。即使是含氧的烃类衍生物,它们的分子之间的吸引力也不大。极性不大的有机分子在水中溶解度小。溶解取决于水分子和溶质分子的亲和性,极性大的分子容易吸引水分子。无机离子以其电荷被水分子包围而溶于水。有机化合物溶于烃类和无极性的溶剂中。这符合相似相溶原理。但是溶解是一