



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

全国高等学校医学规划教材

(供临床·基础·检验·预防·护理·口腔·药学等专业用)

医用有机化学

第2版

主编 唐玉海



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
全国高等学校医学规划教材

医用有机化学

(供临床·基础·检验·预防·护理·口腔·药学等专业用)

第2版

主 编 唐玉海
副主编 龙盛京 李桂玲

编 委(按姓氏笔画为序)

卫建琮	王 宁	龙盛京	李桂玲	李青松
刘晓东	陈其秀	陈 麒	张喜轩	罗 虹
姚 丽	姚 刚	贺 欣	唐玉海	秦志强
袁 丁	黄耀峰	靳菊情		

高等教育出版社

内容提要

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材,是根据医药各专业教学基本要求,在全国高等学校规划教材唐玉海主编《医用有机化学》2003年版的基础上编写的。本教材具有鲜明的专业针对性和有机化学与生命科学良好融合性。全书共20章,前13章系统地阐述了各类有机化合物的结构、命名、性质、反应机理以及在医药上的应用;第14,15,17,18,19章集中介绍了与生物体直接相关的脂质、糖类、蛋白质和核酸等生物大分子的化学行为及其与有机小分子的联系;第16章增加了天然生物活性有机化合物,着重介绍生物体内的一些活性成分,为后续课程学习打好基础;第20章介绍了有机波谱基本理论及其应用。全书加强了对有机化学反应机理、过渡态、中间体、立体化学、电子效应的阐述;介绍和探讨了一些生命过程中有机化学问题前沿和热点,力争拓宽学生视野。书中插有知识要点、温习提示、问题思考;章末附有习题。

本书可作为全国普通高等院校医药学各专业本科生教材,也可作为生物科学类专业教材或教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

医用有机化学 / 唐玉海主编. —2版. —北京:高等教育出版社,2007.7

ISBN 978-7-04-021971-5

I. 医… II. 唐… III. 医用化学-有机化学-医学院校-教材 IV. R313

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 077995 号

策划编辑 秦致中 责任编辑 董淑静 封面设计 张楠 责任绘图 尹文军
版式设计 马静如 责任校对 杨雪莲 责任印制 朱学忠

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街4号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	http://www.landaco.com
印 刷	北京明月印务有限责任公司		http://www.landaco.com.cn
		畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	787×1092 1/16	版 次	2003年11月第1版
印 张	30.5		2007年7月第2版
字 数	750 000	印 次	2007年7月第1次印刷
		定 价	38.50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 21971-00

前 言

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材,是在全国高等学校医学规划教材《医用有机化学》2003年版的基础上,根据医药学各专业教学基本要求修订、编写而成的。教材内容突出“基本理论、基础知识和基本技能”,教材编写过程中注重培养学生的创新意识和能力,引导学生全面发展。

医用有机化学是医学专业的基础课,它的中心任务是为后续医学课程学习奠定基础。教材不同于专著与参考书,它是在特定时间内完成教学工作所需的工具;因此本教材力求根据教学时数,精选教材内容,使学生易于理解并掌握医用有机化学的基本理论和基础知识。根据全国各院校要求不同,为了满足要求较高、学制较长专业学生的需要,部分章节内容有一定难度,各院校可根据培养目标要求对内容进行适当的删减,有部分较深入的内容可供学有余力的学生自学提高。

本书在编写时注意突出以下特点:

1. 具有鲜明的专业针对性和有机化学与生命科学的良好融合性,体现有机生物学理念。
2. 加强了对有机化学反应机理、过渡态、中间体、立体化学、电效应、有机波谱等理论知识的阐述,扩展了有关理论的应用领域。
3. 对所列各章,力求突出其在书中特有地位的鲜明性以及它们在总体框架构筑上或整个知识链中所负使命的不可替代性;摒弃了与医学无关紧要的有机化学部分内容以及部分在中学化学和基础化学中已经讲授过的内容。
4. 强化了有机化学英文专业词汇的学习,化合物名称均同时列出中英文,各章末均有英文总结。
5. 编写风格上进行了改进。各章节中都有知识要点、温习提示、问题思考,有利于启发学生独立思考,培养学生分析问题和逻辑思维能力,提高学生学习兴趣。
6. 教材立体化。与教材相配合编写了《医用有机化学综合辅导》和教师教学多媒体课件,多媒体课件可向使用本教材的单位免费赠送。

本书前几章系统地阐述了与生命科学有密切关系的有机化学理论和方法,强化有机化学基础,使学生有较厚实的知识储备,为医学专业学生理解生命过程中的分子过程奠定必要的基础。后几章加大了生物大分子(脂质、糖类、蛋白质和核酸等)的知识分量,介绍和讨论了一些生命过程中有机化学问题的前沿和热点。力争拓宽学生的知识视野,以适应新世纪对跨学科人才的需求。

本书由(排名不分先后)西安交通大学唐玉海任主编并编写第2章;广西医科大学龙盛京任主编并编写第12,16章;华中科技大学李桂玲任主编并编写第20章;西安交通大学靳菊情编写第1,4章;吉林大学刘晓冬编写第5章;中国医科大学张喜轩编写第6章;山东济宁医学院王宁编写第3章;青岛大学姚丽编写第14章;江西赣南医学院李青松编写第11章;内蒙古医学院陈其秀编写第19章;兰州大学陈麒编写第15章;大连医科大学贺欣编写第7章;南华大学罗

虹编写第13章,三峡大学袁丁编写第10章;山西医科大学卫建琮编写第8章;山西长治医学院秦志强编写第18章;湖北咸宁医学院姚刚编写第17章;桂林医学院黄耀峰编写第9章。本书在编写过程中得到了西安交通大学和各参编学校的大力支持,得到了高等教育出版社给予的帮助和指导,在此一并致谢。

虽然编者对本书的出版做了大量的工作,但由于水平有限,书中难免有疏漏和不妥之处,望同行和广大读者不吝指正。

编者

2007年02月

目 录

第 1 章 绪论	1	3.1.4 脂环烃的化学性质	73
1.1 有机化合物和有机化学	1	3.2 芳香烃	74
1.2 有机化学与生命科学的关系	2	3.2.1 芳香烃的分类和命名	75
1.3 有机分子结构与共价键	3	3.2.2 苯的结构	77
1.4 有机化合物的分类与结构表示方法	7	3.2.3 苯及其同系物的物理性质	78
1.4.1 有机化合物的分类	7	3.2.4 苯环上的亲电取代反应及其 反应机理	79
1.4.2 有机化合物构造式的表示方法	9	3.2.5 苯环上的亲电取代的定位 效应	83
1.5 有机化学反应类型及条件	10	3.2.6 烷基苯侧链的反应	86
1.6 研究有机化合物的一般步骤	12	3.2.7 稠环芳香烃	87
Summary	13	3.2.8 非苯芳香烃和 Hückel 规则	89
习题	14	3.2.9 致癌稠环芳香烃	90
第 2 章 链烃	15	Summary	91
2.1 链烃的结构	16	习题	92
2.1.1 烷烃的结构与构象异构	16	第 4 章 对映异构	95
2.1.2 烯烃的结构与构型异构	19	4.1 对映异构的基本概念	96
2.1.3 二烯烃与炔烃的结构	22	4.1.1 对映异构体和手性分子	96
2.2 链烃的命名	24	4.1.2 手性与分子的对称因素	97
2.2.1 烷烃的命名	25	4.1.3 对映异构体的旋光性	98
2.2.2 烯烃的命名	28	4.1.4 对映异构体的表示方法	100
2.2.3 炔烃的命名	30	4.2 对映异构体的标记	102
2.3 链烃的物理性质	31	4.2.1 D/L 相对构型标记法	102
2.4 链烃的化学性质	35	4.2.2 R/S 绝对构型标记法	103
2.4.1 烷烃的化学性质	35	4.3 具有手性中心的分子	105
2.4.2 烯烃的化学性质	41	4.3.1 具有一个手性中心的分子的 光学异构体	105
2.4.3 炔烃的化学性质	50	4.3.2 具有两个或两个以上手性中 心的分子的光学异构体	106
2.4.4 共轭二烯烃的化学性质	54	4.3.3 脂环烃的对映异构体	108
2.4.5 共振论简介	58	4.3.4 无手性碳原子化合物的对映 异构体	109
2.4.6 富勒烯简介	59	4.4 立体选择性和立体专一性反应	110
Summary	60	4.5 对映异构体与生物医学的关系	112
习题	62	Summary	113
第 3 章 环烃	67		
3.1 脂环烃	67		
3.1.1 脂环烃的分类和命名	67		
3.1.2 脂环烃的结构与稳定性	69		
3.1.3 脂环烃的物理性质	73		

习题	114	Summary	176
第 5 章 卤代烃	117	习题	177
5.1 卤代烃的分类和命名	118	第 8 章 醛酮醌	179
5.1.1 卤代烃的分类	118	8.1 醛和酮的结构、分类和命名	180
5.1.2 卤代烃的命名	118	8.1.1 醛和酮的结构	180
5.2 卤代烃的物理性质	119	8.1.2 醛和酮的分类和命名	180
5.3 卤代烷烃的化学性质	120	8.2 醛和酮的物理性质	184
5.3.1 卤代烷烃的亲核取代反应及其反应机理	120	8.3 醛和酮的化学性质	185
5.3.2 卤代烷烃的消除反应及其反应机理	129	8.3.1 羰基的亲核加成反应	185
5.3.3 卤代烷烃消除反应与取代反应的竞争性	131	8.3.2 羰基的还原反应	194
5.3.4 卤代烯烃的亲核取代反应	132	8.3.3 α -H 的反应	196
5.3.5 卤代芳烃的亲核取代反应	134	8.3.4 醛的特殊反应	199
5.3.6 Grignard 试剂的生成	135	8.3.5 羰基加成的立体化学	201
Summary	136	8.4 醌的结构和命名	203
习题	136	8.5 苯醌的化学性质	204
第 6 章 醇和酚	139	8.6 醛、酮和醌在医药上的应用	206
6.1 醇	140	Summary	208
6.1.1 醇的结构、分类和命名	140	习题	210
6.1.2 醇的物理性质	142	第 9 章 羧酸及其衍生物	214
6.1.3 醇的化学性质	144	9.1 羧酸	214
6.1.4 醇在医药上的应用	153	9.1.1 羧酸的结构、分类和命名	214
6.2 酚	154	9.1.2 羧酸的物理性质	216
6.2.1 酚的结构、分类和命名	155	9.1.3 羧酸的化学性质	217
6.2.2 酚的物理性质	156	9.2 羧酸衍生物	225
6.2.3 酚的化学性质	156	9.2.1 羧酸衍生物的结构和命名	225
6.2.4 酚在医药上的应用	159	9.2.2 羧酸衍生物的物理性质	228
Summary	160	9.2.3 羧酸衍生物的化学性质	229
习题	161	9.2.4 Claisen 酯缩合反应	232
第 7 章 醚和环氧化合物	164	9.2.5 羧酸衍生物的还原反应	233
7.1 醚的结构、分类和命名	165	9.2.6 酰胺的特性	233
7.2 醚的物理性质	167	9.2.7 碳酸衍生物	234
7.3 醚的化学性质	168	Summary	237
7.4 环氧化合物的开环反应	170	习题	238
7.4.1 酸性条件下的开环反应	171	第 10 章 羟基酸和酮酸	241
7.4.2 碱性条件下的开环反应	172	10.1 羟基酸的结构和命名	241
7.5 环氧化合物的生物活性	173	10.2 羟基酸的物理性质	242
7.6 冠醚的特殊性质	173	10.3 羟基酸的化学性质	243
7.7 醚在医药上的应用	175	10.3.1 酸性	243
		10.3.2 醇酸的氧化反应	244
		10.3.3 醇酸的脱水反应	244
		10.3.4 酚酸的脱羧反应	245

10.3.5 α -醇酸的分解反应	246	12.7.1 结构	286
10.4 羧酸的结构和命名	246	12.7.2 分类和命名	287
10.5 羧酸的化学性质	247	12.8 生物体内的磷酸酯	289
10.5.1 酸性	247	12.9 有机磷农药	290
10.5.2 α -酮酸的氨基化反应	247	12.9.1 有机磷杀虫剂的结构与 分类	290
10.5.3 α -酮酸的氧化反应	248	12.9.2 化学性质	291
10.5.4 酮酸的分解反应	248	12.9.3 有机磷杀虫剂的作用机理及 中毒防治	292
10.6 醇酸和酮酸的体内化学过程	249	12.10 含砷有机化合物	293
10.7 前列腺素	250	12.11 有机硫、磷、砷化学毒剂及预防	293
10.8 酮式-烯醇式互变异构	252	Summary	295
10.9 医药上重要的羧基酸和羧基酸	254	习题	295
Summary	256	第 13 章 杂环化合物	297
习题	257	13.1 杂环化合物的分类和命名	297
第 11 章 胺	259	13.2 五元杂环化合物	299
11.1 胺的结构、分类和命名	259	13.2.1 结构和性质	299
11.1.1 胺的结构	259	13.2.2 亲电取代反应	300
11.1.2 胺的分类和命名	260	13.2.3 吡咯的酸性	302
11.2 胺的物理性质	262	13.2.4 吡咯的衍生物	302
11.3 胺的化学性质	263	13.2.5 咪唑及其衍生物	304
11.3.1 胺的碱性	263	13.2.6 噻唑、噻吩及其衍生物	305
11.3.2 胺的酰化反应	265	13.3 六元杂环化合物	307
11.3.3 胺与亚硝酸反应	266	13.3.1 吡啶的结构和性质	307
11.3.4 芳香胺的特殊反应	268	13.3.2 吡啶的衍生物	309
11.4 重氮盐的化学性质	270	13.3.3 嘧啶及其衍生物	310
11.4.1 取代反应	270	13.4 稠杂环化合物	311
11.4.2 偶联反应	272	13.4.1 苯稠杂环化合物	311
11.5 生源胺类和苯丙胺类化合物	272	13.4.2 嘌呤环系化合物	313
Summary	274	Summary	314
习题	275	习题	314
第 12 章 含硫、磷、砷有机化合物	277	第 14 章 油脂和磷脂	317
12.1 含硫、磷、砷有机化合物简介	277	14.1 油脂的组成、命名和结构特点	317
12.2 硫醇和硫醚的结构和命名	279	14.2 油脂的物理性质	320
12.3 硫醇和硫醚的物理性质	280	14.3 油脂的化学性质	321
12.4 硫醇的化学性质	280	14.3.1 油脂的皂化	321
12.4.1 硫醇的酸性	280	14.3.2 油脂的加成反应	321
12.4.2 硫醇的氧化反应	281	14.3.3 油脂的酸败	322
12.4.3 硫醇的酯化反应	282	14.4 多不饱和脂肪酸的生物活性	323
12.5 硫醚的氧化反应	284	14.5 磷脂	325
12.6 磺胺类药物	285	14.5.1 甘油磷脂	325
12.7 含磷有机化合物的结构、分类 和命名	286		

14.5.2	鞘磷脂	326	16.3.4	皂苷的理化性质	373
14.5.3	磷脂与生物膜	327	16.4	生物碱	374
Summary	328	16.4.1	有机胺类生物碱	374
习题	329	16.4.2	苂苳烷类生物碱	374
第 15 章 糖类	331	16.4.3	吲哚类生物碱	375
15.1	糖的概念与分类	332	16.4.4	异喹啉类生物碱	375
15.2	单糖	332	16.5	香豆素	376
15.2.1	单糖的分类和命名	332	16.5.1	香豆素的结构和分类	377
15.2.2	单糖的结构	333	16.5.2	香豆素的理化性质	378
15.2.3	单糖的物理性质	338	16.6	黄酮和异黄酮	378
15.2.4	单糖的化学性质	338	16.6.1	黄酮的结构类型和分类	379
15.2.5	重要的单糖及其衍生物	344	16.6.2	黄酮类化合物的理化性质	380
15.3	双糖	346	Summary	381
15.3.1	还原性双糖	346	习题	382
15.3.2	非还原性双糖	348	第 17 章 氨基酸和肽	384
15.4	环糊精	348	17.1	氨基酸的结构、分类和命名	384
15.5	多糖	349	17.1.1	氨基酸的结构	384
15.5.1	淀粉	350	17.1.2	氨基酸的分类和命名	385
15.5.2	糖原	351	17.2	氨基酸的物理性质	388
15.5.3	纤维素	352	17.3	氨基酸的化学性质	388
15.5.4	黏多糖	352	17.3.1	两性电离和等电点	389
15.6	糖缀合物	353	17.3.2	氧化脱氨基反应	389
15.6.1	糖脂	354	17.3.3	脱水成肽反应	390
15.6.2	糖蛋白	355	17.3.4	与茛三酮反应	390
15.6.3	蛋白聚糖	356	17.3.5	与亚硝酸反应	390
Summary	356	17.3.6	脱羧反应	391
习题	358	17.3.7	与 2,4-二硝基氟苯反应	391
第 16 章 天然生物活性有机化合物	359	17.3.8	侧链烷基的反应	391
16.1	萜类化合物	359	17.4	多肽链的基本结构和肽的命名	392
16.1.1	萜类化合物的结构和分类	360	17.4.1	多肽的结构和命名	392
16.1.2	单萜	360	17.4.2	肽键平面	393
16.1.3	二萜和三萜	363	17.4.3	多肽结构测定和端基分析	393
16.2	甾族化合物	364	17.5	内源性和外源性生物活性肽	396
16.2.1	甾族化合物的结构和构型	365	Summary	399
16.2.2	甾醇	365	习题	399
16.2.3	胆甾酸	367	第 18 章 蛋白质	401
16.2.4	甾体激素	368	18.1	蛋白质的元素组成与分类	401
16.3	苷类	370	18.2	蛋白质的结构	403
16.3.1	苷的结构	370	18.2.1	蛋白质的一级结构	404
16.3.2	强心苷	370	18.2.2	维持蛋白质空间构象的化 学键	405
16.3.3	皂苷	372			

18.2.3 蛋白质的二级结构	406	第 20 章 有机波谱学简介	435
18.2.4 蛋白质的三级结构	409	20.1 吸收光谱概述	435
18.2.5 蛋白质的四级结构	410	20.2 紫外光谱	436
18.3 蛋白质的性质	411	20.2.1 基本概念	436
18.3.1 蛋白质的胶体性质	412	20.2.2 电子跃迁和吸收谱带	438
18.3.2 蛋白质的两性电离和等电点	412	20.2.3 UV 在结构分析中的应用	440
18.3.3 蛋白质的沉淀	414	20.3 红外光谱	440
18.3.4 蛋白质的变性	416	20.3.1 基本概念	441
18.3.5 蛋白质的颜色反应	417	20.3.2 分子的振动	441
Summary	417	20.3.3 峰数、峰位和峰强	442
习题	418	20.3.4 影响吸收波数(或频率)的因素	443
第 19 章 核酸	419	20.3.5 主要区段和特征峰	444
19.1 核酸的分类	419	20.3.6 红外图谱解析	446
19.2 核酸的基本物质组成	420	20.4 核磁共振谱	448
19.3 核酸的一级结构	422	20.4.1 ^1H NMR 的基本原理	448
19.3.1 核苷的结构	422	20.4.2 ^1H NMR 的主要参数	450
19.3.2 单核苷酸的结构	423	20.4.3 图谱解析与应用	454
19.3.3 核苷酸的连接	424	20.4.4 影响化学位移的主要因素	455
19.4 核酸的二级结构	426	20.4.5 偶合常数与结构的关系	456
19.4.1 DNA 的双螺旋结构	426	20.4.6 碳谱简介	457
19.4.2 RNA 的二级结构简介	427	20.5 质谱	459
19.5 核酸的理化性质	428	20.5.1 质谱的基本原理	459
19.5.1 核酸的水解	428	20.5.2 质谱图的组成	459
19.5.2 核酸的酸碱性	429	20.6 四谱联用简介	462
19.5.3 核酸的变性、复性和杂交	429	20.7 质谱技术在解析生物大分子方面的应用	463
19.6 基因与遗传密码	430	Summary	464
19.6.1 基因	430	习题	465
19.6.2 遗传密码	430	参考书目	468
19.7 核糖酶	432	索引	469
Summary	432		
习题	433		

第 1 章 绪 论

本章重点介绍有机化学中的一些基本概念,共价键的类型及共价键的性质,键的断裂方式及有机化合物的反应类型,有机化合物的分类和研究有机化合物的一般步骤,为后续各章节的学习奠定基础。

本章内容是有机化学学习中所涉及的一些共性问题。一些概念、名词是有机化学研究中的通用化学语言。其中有些知识点在中学化学或者基础化学中已经学过,因此不再赘述,仅是在原有基础上继续深入,并对有些要点做复习提示,以便于知识的衔接。特别值得一提的是有些同学认为这一部分无关紧要,忽视对本章的学习,结果造成学习环节上的缺憾。本章有部分内容只能是概念性的了解,在后续章节中将进一步深化和扩展。

你在学完本章以后,应该能够回答以下问题:

1. 什么是有机化学? 什么是有机化合物?
2. 有机化合物有哪些特点?
3. 共价键有几种类型? σ 键和 π 键是如何形成的? 各自有何特点?
4. 共价键的断裂方式有几种? 不同断裂方式对应何种反应类型?
5. 有机化合物如何分类? 分为几类?
6. 研究有机化合物的一般步骤是什么?

1.1 有机化合物和有机化学

人类利用和加工有机化合物(organic compound)已有悠久的历史。早在远古时期,人类就创造了提取和精制有机化合物的方法,如提取染料、香料,制酒,酿醋等。但人们对有机化合物的认识是一个逐渐由浅入深、由表及里的过程。

有机化合物的概念是在 1806 年由瑞典化学家 J. Berzelius 首先提出。他把有机化合物定义为来源于生物体的物质,而来源于矿物、空气和海洋中的物质被定义为无机化合物(inorganic compound)。这是由于在化学发展早期,有机化合物大多是从动植物中得到,而且这些物质与矿物中得到的物质相比,在性质上有明显的差异,如对热不稳定、加热后易分解等。当时人们认为,只有来自生物体的物质才具有这些特征。所以当时的许多化学家认为有机化合物是在生物体内“生命力”(vital force)的作用下产生的,不能人工合成;认为有机化合物与无机化合物是完全对立的,不能相互转化。“生命力”学说使有机合成成为禁区,严重阻碍了有机化学的发展。

1824年,德国化学家 F. Wöhler 从氰经水解制得草酸;1828年,他无意中用加热的方法又使氰酸铵转化为尿素。氰和氰酸铵都是无机化合物,而草酸和尿素都是有机化合物。F. Wöhler 的实验结果给予“生命力”学说第一次冲击,是有机化学发展史上的一个里程碑事件。此后,有更多的有机化合物被陆续合成出来,例如 1845 年德国化学家 H. Kolbe 合成了醋酸,1854 年法国化学家 M. Berthelot 合成了油脂,以及随后柠檬酸、琥珀酸、苹果酸及糖类等一系列有机化合物的合成,从而彻底否定了“生命力”学说,使有机化学进入人工合成时代,并得到迅速发展。如今,许多生命活性物质,例如蛋白质(我国科学家于 1965 年在世界上首次合成了具有生物活性的蛋白质——结晶牛胰岛素)、核酸和激素等也都成功地合成出来。有机合成的迅速发展,使人们进一步认识到,有机化合物与无机化合物之间并没有不可逾越的鸿沟。A. Lavoisier 燃烧学说的提出及元素分析方法的建立,使人们从本质上认识到,所有的有机化合物中都含有碳元素,绝大多数还含有氢元素。此外有的还含有氮、氧、硫等其他元素。因此,1848 年 L. Gmelin 定义有机化合物是含碳化合物。有机化学(organic chemistry)是研究碳化合物的化学。由于历史的沿用,现在人们仍然使用“有机”两字来描述有机化合物和有机化学,不过其含义与早期 J. Berzelius“有机”的含义有本质的差别。

当代有机化合物定义为碳氢化合物及其衍生物;而有机化学就是研究有机化合物来源、组成、结构、性质、制备及其转化规律的科学。

随着科学技术的发展,有机化学与各个学科互相渗透,形成了许多分支边缘学科。例如生物有机化学、物理有机化学、量子有机化学、海洋有机化学等。

1.2 有机化学与生命科学的关系

有机化学是生命科学的基础。有机化合物是构成生物体的主要物质,生物体中各种有机化合物的结构、性质以及它们在生物体内的合成、分解、转化及代谢,均以有机化学为基础。有机化学理论和实践上的成就,为现代分子生物学的诞生和发展打下了坚实的基础,是生命科学的有力支柱。生命科学也为有机化学的发展充实了丰富的内容,生命科学问题永远赋予有机化学家启示。从 20 世纪后半期 Nobel 奖的授予对象,也反映了化学与生命科学之间交叉相融的力量。J. Watson 和 F. Crick 的 DNA 双螺旋结构的分子模型的提出是分子生物学发展史上划时代的成果。这一发现是基于对 DNA 分子内各种化学键的本质,特别是对氢键配对的充分了解的结果。T. Cech 和 S. Altman 对核酶的发现,改变了酶就是蛋白质的传统观念。美国医学家、Nobel 奖获得者 A. Kornberg 认为:“人类的形态和行为都是由一系列各负其责的化学反应来决定的”,“生命的许多方面都可用化学语言来表达,这是一个真正的世界语”,“把生命理解成化学”。实践表明,几乎所有生命科学中的问题都必将接受化学的挑战。20 世纪 90 年代后期兴起的化学生物学是一门用化学理论、研究方法和手段在分子水平上探索生命科学问题的学科,这是化学自觉进入生命科学领域的标志。

有机化学的研究成果,创造了无数的新产品进入我们的生活,使我们衣食住行各个方面都受益匪浅,更不用说化学药物对人们防病祛疾、延年益寿、更高质量地享受生活等方面起到的作用。临床上用于预防和治疗疾病的药物绝大部分是有机化合物。有关天然药物的提取分离、化学药

物的合成、药物的体内作用过程、药物的结构与功效关系的研究和疾病病因的探索等,无一不是以有机化学的知识为基础。有机化学和人类的生活及生命的全过程密切相关。

但是,我们也清楚地认识到,随着化学品的大量生产和广泛应用,也给人类原本和谐的生态环境带来了黑臭的污水、讨厌的烟尘以及难以处置的废物和各种各样的有害物质等,威胁着人们的健康,伤害着我们赖以生存的地球。如何合理地解决这一问题,是化学家们特别是有机化学家们面临的一个挑战。

1.3 有机分子结构与共价键

温习提示:原子、分子结构

有机化合物的结构是指有机分子的组成、分子中原子的连接顺序和方式、分子的立体形状及分子中电子的分布状况等问题。有机化合物分子结构的基本含义通常包括:分子的构造(constitution)、分子的构型(configuration)和分子的构象(conformation)。按照国际纯粹与应用化学联合会(international union of pure and applied chemistry, IUPAC)建议:所谓构造是指组成分子的原子或基团相互间的连接次序和连接方式;构型和构象则是指有机化合物分子的立体状况,是指在分子构造相同时,组成分子的原子或基团的空间排列状态。构型与构象的区别在于:分子构型是指组成分子的原子或基团的固有空间排列,其排列状态的改变,必须靠共价键的断裂和新的化学键的形成;而分子的构象是指组成分子的原子或基团在空间的相对排列,构象的改变,是靠化学键的转动,其排列状态又可因化学键的转动而复原。

化合物的结构决定化合物的性质;而化合物的性质又将反映出其结构特征。有机化合物结构的研究是有机化学的一个核心内容。结构研究首先涉及的就是将原子结合在一起的电子间的相互作用,即化学键(chemical bond)。化学键有离子键(ionic bond)和共价键(covalent bond)两种基本类型。有机分子中原子的键合方式取决于核心元素碳的价电子结构。

碳元素位于周期表ⅣA族,无论是得到还是失去四个价电子,以达到稳定的电子构型都是难以实现的。所以碳原子一般是通过与其他元素的原子共用外层电子形成化学键,即有机化合物绝大多数是共价化合物。这种共价键的结合方式,决定了有机化合物分子间的主要作用力是弱的 van der Waals 力,因此,与以离子键结合的无机化合物相比较,有机化合物具有以下特点:固体有机化合物熔点较低(一般低于 400 °C);绝大多数有机化合物可以燃烧(据此可以区别有机化合物和无机化合物);绝大多数有机化合物易溶于有机溶剂,难溶于水;有机化合物反应速率慢、产物复杂等。

在含多个碳原子的有机化合物分子中,碳原子互相结合形成分子的骨架,其他原子连接在该骨架上。在元素周期表中,没有一种别的元素能像碳那样以多种方式彼此牢固地结合。由碳原子形成的分子骨架有直链、支链、环状等多种形式。所以有机化合物尽管元素组成简单,但数目非常庞大。

1. 共价键的类型

共价键有两种基本类型,即 σ 键和 π 键。由两个成键原子轨道沿着轨道的键轴方向发生最大程度相互重叠所形成的共价键叫做 σ 键。 σ 键的电子云以圆柱形对称分布于键轴周围,成键

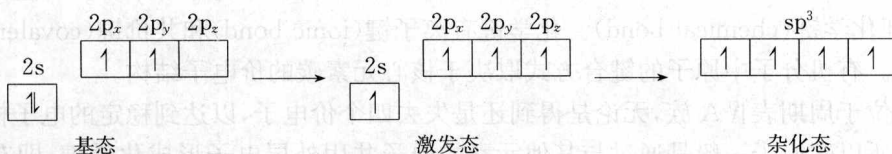
的两个原子可以沿键轴自由旋转。不管是由何种原子轨道重叠而成,也不管原子轨道的形状如何,只要重叠部分对键轴具有圆柱形对称的都是 σ 键。有机化合物中的单键都是 σ 键。由两个彼此平行的p轨道“肩并肩”重叠而形成的键叫 π 键,与 σ 键不同,其重叠部分电子云不以圆柱形对称分布,而是分布于键轴的上下方,成键的两个原子不能自由旋转。如乙烯分子中的碳碳双键,除具有一个 σ 键外,还有一个 π 键。 σ 键和 π 键的主要特点见表1-1。

表1-1 σ 键和 π 键的主要特点

	σ 键	π 键
存在	可以单独存在	不可以单独存在,只与 σ 键同时存在
生成	成键轨道沿键轴重叠,重叠程度大	成键p轨道平行重叠,重叠程度较小
性质	① 键能较大,较稳定 ② 电子云受核约束大,不易极化 ③ 成键的两个原子可沿键轴自由旋转	① 键能小,不稳定 ② 电子云受核约束小,易被极化 ③ 成键的两个原子不能沿键轴自由旋转

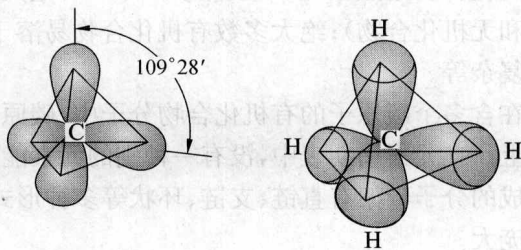
碳原子的基态电子构型为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$,只有两个未成对电子,这与有机化合物中碳原子呈四价和甲烷分子呈四面体的结构等事实不符。为此,美国化学家 L. Pauling 等提出的杂化轨道理论,成功地解决了这些问题。有机化合物中的碳原子在形成共价键时以三种杂化轨道形式参与成键,即 sp^3 , sp^2 和 sp 杂化轨道。

(1) sp^3 杂化轨道 碳原子在基态时的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$,在成键过程中,碳原子的2s轨道有1个电子激发到2p轨道,然后3个p轨道与1个s轨道重新组合杂化,形成4个完全相同的 sp^3 杂化轨道。



sp^3 杂化轨道的形状一头大一头小。每个轨道是由 $\frac{1}{4}s$ 与 $\frac{3}{4}p$ 轨道杂化组成。这4个 sp^3 轨道的方向都指向正四面体的4个顶点,轨道间的夹角为 $109^\circ 28'$,见图1-1(a)。当它们分别与其他4个相同原子的轨道重叠成键后,就形成正四面体构型的分子,如甲烷分子,见图1-1(b)。

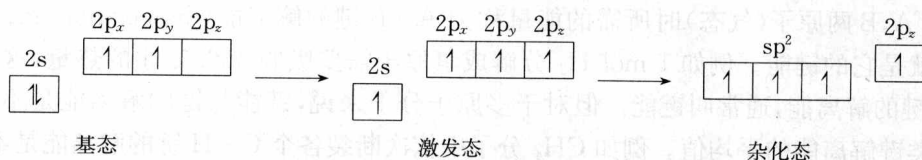
(2) sp^2 杂化轨道 碳原子在成键过程中,基态2s轨道中的1个电子激发到2p空轨道,然后碳的激发态中1个2s轨道和2个2p轨道重新组合杂化,形成3个相同的 sp^2 杂化轨道,还剩余1个p轨道

(a) 碳的 sp^3 杂化轨道

(b) 甲烷正四面体模型

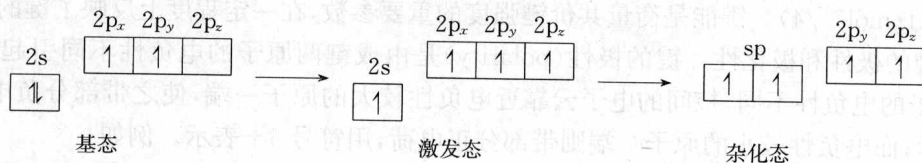
图1-1 碳的 sp^3 杂化轨道与甲烷正四面体模型

未参与杂化。



每个 sp^2 杂化轨道含有 $\frac{1}{3}s$ 轨道成分和 $\frac{2}{3}p$ 轨道成分,为使轨道间的排斥能最小,3 个 sp^2 杂化轨道呈正三角形分布,夹角为 120° 。余下 1 个 $2p$ 轨道,垂直于 3 个 sp^2 轨道所处的平面,见图 1-2。

(3) sp 杂化轨道 碳原子在成键过程中,基态 $2s$ 轨道中的 1 个电子激发到 $2p$ 空轨道,然后碳的激发态中 1 个 $2s$ 轨道和 1 个 $2p$ 轨道重新组合杂化,形成 2 个相同的 sp 杂化轨道,还剩余 2 个 p 轨道未参与杂化。



每个 sp 杂化轨道均含有 $\frac{1}{2}s$ 轨道成分和 $\frac{1}{2}p$ 轨道成分。为使相互间的排斥能最小,轨道间的夹角为 180° 。当 2 个 sp 杂化轨道与其他原子轨道重叠成键后就形成直线形分子。余下 2 个互相垂直的 p 轨道又都与此直线垂直,见图 1-3。

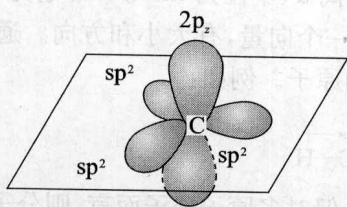


图 1-2 碳的 sp^2 杂化轨道

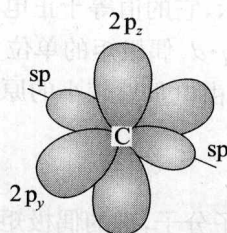


图 1-3 碳的 sp 杂化轨道

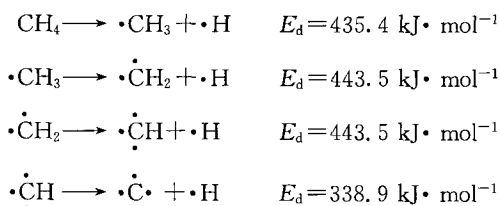
2. 共价键的基本性质

键长、键角、键能和键的极性是表征共价键基本性质的物理量,通常将其称为共价键参数。

(1) 键长 键长(bond length)是指分子中成键两原子核间的平衡距离。共价键的键长取决于原子轨道的重叠程度。键长的单位常用 pm 表示。如乙烷和丙烯中的 C—C 单键的键长分别为 154 pm 和 151 pm。同一类型键长的不同,体现出原子或基团之间的相互影响。

(2) 键角 键角(bond angle)是指分子中同一原子所形成的两个共价键之间的夹角。键角反映有机化合物分子的空间构型。如甲烷分子的碳原子是 sp^3 杂化状态,两个碳氢键的夹角为 $109^\circ 28'$,是正四面体构型。

(3) 键能 键能(bond energy)是指原子结合成分子时要放出能量,相反,将分子解离成原子,则必须给予能量。在标准状态下(101.3 kPa 和 298.15 K),当把 1 mol 双原子分子 AB(气态)解离成 A,B 两原子(气态)时所需的能量称为 A—B 键的解离能(dissociation energy,用 E_d 表示),也就是它的键能。例如 1 mol H_2 分解成氢原子需要吸收 436.0 kJ 的热量,这个数值就是 H—H 键的解离能,通常叫键能。但对于多原子分子来说,键能与键的解离能是不同的。键能是同一类键解离能的平均值。例如 CH_4 分子中依次断裂各个 C—H 键的解离能是不同的:

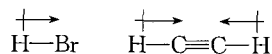


四个 C—H 键的解离能之和为 $1661.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,则 C—H 键的键能为 $415.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($1661.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 4$)。键能是衡量共价键强度的重要参数,在一定程度上反映了键的稳定性。

(4) 键的极性和极化性 键的极性(polarity)是由成键两原子的电负性不同引起的。由于成键两原子的电负性不同,核间的电子云靠近电负性较大的原子一端,使之带部分负电荷,用符号 δ^- 表示;而电负性较小的原子一端则带部分正电荷,用符号 δ^+ 表示。例如:



这种正电荷中心与负电荷中心不重合的共价键称为极性共价键。键的极性大小取决于成键原子的电负性之差,电负性之差愈大,键的极性就愈大。键的极性大小用物理量偶极矩(dipole moment, μ)表示,它的值等于正电荷和负电荷中心的距离 d (单位为 m)与所带电荷 q (单位为 C)的乘积,即 $\mu = q \cdot d$ 。偶极矩的单位为 $C \cdot m$ ^①。偶极矩是一个向量,有大小和方向。通常用 \rightarrow 表示其方向,箭头由电负性较小的原子指向电负性较大的原子。例如:



对于双原子分子,键的偶极矩就是分子的偶极矩。但对多原子分子而言,则分子的偶极矩是各键偶极矩的向量和。有些分子中虽然含有极性共价键,但由于分子的对称性,整个分子无极性,这是因为各键的偶极矩的向量和为零。也就是说,多原子分子的极性不只取决于键的极性,也取决于分子的形状。例如四氯化碳分子中 C—Cl 键是极性键,偶极矩为 $4.868 \times 10^{-30} C \cdot m$,但分子呈正四面体构型,为对称分子,各键的偶极矩相互抵消,所以四氯化碳为非极性分子($\mu = 0$);而一氯甲烷分子中 C—Cl 键的极性没有被抵消,分子的偶极矩为 $6.201 \times 10^{-30} C \cdot m$,为极性分子。有机化合物中一些常见的共价键的偶极矩为 $(1.334 \sim 1.167) \times 10^{-30} C \cdot m$,偶极矩值越大,键的极性也就越强。

键的极性和化合物的物理、化学性质密切相关。键的极性能导致分子的极性,因此对熔点、

^① 偶极矩的单位过去用 D(德拜),SI 单位为 $C \cdot m$ (库[仑]·米), $1D = 3.335 \times 10^{-30} C \cdot m$ 。

沸点和溶解度有较大影响。键的极性也能决定发生在这个键上的反应类型,甚至还能影响邻近一些键的反应活性。

键的极化性是指在外电场(如反应试剂、极性溶剂等)的影响下,共价键的电子云密度重新分布,键的极性发生变化,这种现象称为键的极化。键极化的难易程度称为极化度(polarizability)。极化度大小与成键原子体积、电负性、键的种类及电场强度有关。成键原子体积愈大、电负性愈小,键的极化度就愈大。例如 C—X 键的极化度顺序是 C—I>C—Br>C—Cl>C—F。这是因为碘原子比氯原子与溴原子的半径都大,电负性又较小,对价电子约束力也较小,因而在外电场影响下,成键电子云偏移度就比较大。一般而言,在同族元素(如卤素)中,原子序数愈大,原子核对这些价电子的吸引力就愈小,它们所形成的键就容易极化。在碳碳共价键中, π 键比 σ 键容易极化。

键的极化只是在外电场的影响下产生的,是一种暂时现象,当除去外界电场后,就又恢复到原来的状态。

共价键的极化性,在化学反应中起着重要的作用。有机化学反应的实质,就是在一定条件下,由于共价键电子云的移动而发生的旧键断裂和新键形成的过程。

问题 1-1 下列化合物有无偶极矩? 如有,用箭头指出分子偶极矩的方向,并指出带“*”原子的杂化状态。

- (1) $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$ (2) $\dot{\text{C}}\text{H}_3\text{OH}$ (3) $\dot{\text{C}}\text{H}_3\text{OCH}_3$ (4) $\dot{\text{C}}\text{F}_2\text{Cl}_2$ (5) $\dot{\text{C}}\text{O}_2$

1.4 有机化合物的分类与结构表示方法

1.4.1 有机化合物的分类

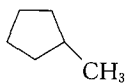
由于有机化合物的数目非常庞大,为了便于研究,有必要对有机化合物进行科学的分类。因为有机化合物的结构往往与性质有关,所以,有机化合物通常按碳原子互相结合形成分子的骨架特征及所含官能团(功能基)特征进行分类。

1. 按分子基本骨架特征分类

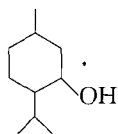
据碳原子相互连接所形成的基本骨架不同,可将有机化合物分为三类。

(1) 链状化合物 分子中的原子相互连接成链状。如正己烷 $\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3\}$ 、乙醚 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ 、尿素 $(\text{H}_2\text{NCONH}_2)$ 、乙酸 (CH_3COOH) 等。

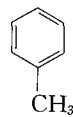
(2) 碳环化合物 分子中具有碳原子相互连接的环状结构,包括脂环和芳环化合物。例如:



甲基环戊烷



薄荷醇



甲苯