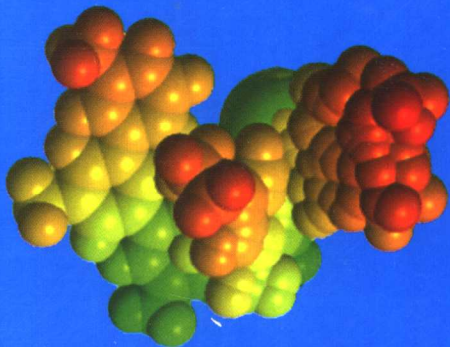
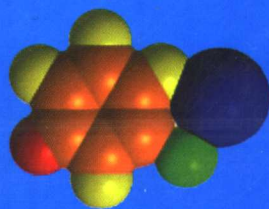
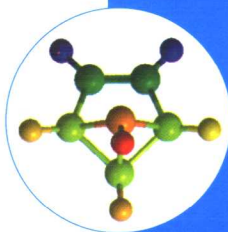
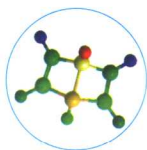


高等学校教材

有机化学

魏荣宝 阮伟祥 梁娅 主编



化学工业出版社
教材出版中心

高等学校教材

有机化学

魏荣宝 阮伟祥 梁 娅 主编



化学工业出版社
教材出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学/魏荣宝, 阮伟祥, 梁娅主编. —北京: 化学工业出版社, 2005.7

高等学校教材

ISBN 7-5025-7233-3

I. 有… II. ①魏…②阮…③梁… 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 (2005) 第 076576 号

高等学校教材

有机化学

魏荣宝 阮伟祥 梁 娅 主编

责任编辑: 陈有华 宋林肯

文字编辑: 管景岩

责任校对: 顾淑云

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行

教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 23½ 彩插 1 字数 586 千字

2005 年 8 月第 1 版 2005 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7233-3

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

亲爱的同学们，欢迎你们学习有机化学。通过学习，相信你们一定会被有机化学的神奇和奥妙所吸引，进而对之产生浓厚的兴趣。“合抱之木，生于毫末，九尺之台，起于累土，千里之行，始于足下。”熟练掌握化合物的命名、化学式、化合物的基本性质和反应并不断更新，在脑海中形成有效的积累，才能利用这些总结出来的规律去发现问题、提出问题、分析问题和解决问题。

——写给同学们的话

序

由魏荣宝等主编的《有机化学》是天津市“十五”教学改革成果，是作者多年辛勤劳动的结晶，它是一本很有创意的新书，值得推荐。

有机化学对科学发展和社会进步都是十分重要的。可以这样理解，宇宙中各星球有无生命的标志是是否存在有机分子。而人类生活的地球，从天上到地下，从大气到海洋，到处都有生命存在，因此也可以说到处都有有机分子存在。有机化学的目的就是要研究和掌握这些复杂有机分子的鉴定及其运动规律，用来创造新的功能分子，为人类造福。

有人说，21世纪是“生命科学”的世纪，有人说是“信息技术”或“环境科学”的世纪。但我们细想一下，哪一个新兴学科能脱离有机化学的基础呢？不论是分子生物学、新信息专用品，还是环境降解途径，都离不开有机化学研究成果的支持。国民经济中大到国防工业、石油、精细化工、医药，小到化妆品、水处理剂、洗衣粉等，和有机化学都有千丝万缕的联系。就拿人体内的有机分子来说，糖类、脂肪类、氨基酸、核苷酸等组成基因、蛋白质、酶等生命单元的最基本的物质，都得从有机化学反应的一些基本规律来解读。有机化学学科的性质决定它必须重视基础理论，同时也必须十分重视实验验证。作为学科来说，将理论紧紧地与实验研究相结合，是有机化学的特点之一。它的另一特点是和国计民生息息相关，例如，世界每年西药的销售额达到3500亿美元，而新药的研制与开发都离不开有机化学。随着有机化学日益渗透到其他学科并与之交叉和互融，将在今后不同领域中取得更大的创新，为我国的科技进步和经济繁荣贡献力量。

正是因为有机化学的讲授在培养人才方面有如此的重要性，本书的出版就有很大的意义。本书在编排方面由浅入深，层层深入，并精心设计了各种图表和习题。作者考虑到近年有机化学的飞速发展，适当地提高了有机化学的起点，增加了近三分之一的新反应、新内容。考虑到目前的实际情况，又增加了IUPAC和CA命名、计算机技术和网络查询等内容，使学生在了解最新动态的过程中，有利于打好基础，开阔眼界。

全书读来，层次清楚、寓教于乐、娓娓而谈。我相信读者可从此书中得到很大的启发。

中国工程院院士

南开大学教授

李正名

2005年6月于南开园

前 言

进入 21 世纪以来,全世界每年在美国化学文摘 (CA) 登录的新有机化合物上百万种。如今有机化学不仅是化学、化工、生物工程、材料、制药、食品、环境与安全等专业的必修基础课,而且还渗透到企业管理、艺术(绘画与颜料性能的关系密切)和体育(增加体质、食品安全及反兴奋剂方面)等专业。学科的迅速发展,为基础有机化学提供了难得的发展机遇和挑战。近年来,我们感到基础有机化学讲授的内容不能满足专业课的需要,教师在讲授专业课时,不得不花费一定的学时去讲基础的内容,影响了专业课的教学效果。为了适应新世纪教学改革的需要,我们按照教育部《高等学校有机化学教学大纲》的要求,结合多年的教学经验,编写了这本新教材。该教材力图在课程体系、教学内容和指导学生学习方法上有所创新,希望能成为广大读者喜欢的一本书。本书是天津市教改立项的教学研究成果。其主要特点如下。

1. 变更了课程体系,将全书分为 6 章。第 1 章有机化学基础知识,介绍了有机化学的发展史、共价键理论、各种有机化合物的命名、广义氧化还原概念、广义酸碱概念、立体化学和波谱分析等内容。第 2 章脂肪烃和脂环烃,包括烷烃、烯烃、炔烃、二烯烃、环丙烷、环丁烷、环戊烷、环己烷以及多环烃。第 3 章碳-杂单键化合物,含卤代烃、醇、醚、脂肪硝基化合物和脂肪胺类。第 4 章芳香烃和碳-杂单键化合物,包括苯、萘、蒽、苝类以及芳香性,苯磺酸、卤苯、苯酚、硝基苯和苯胺,芳香杂环化合物。第 5 章碳-杂重键化合物,包括醛酮、羧酸和羧酸衍生物。第 6 章天然有机化合物,含糖类、氨基酸、蛋白质和核酸。通过第 1 章的学习,使学生对有机化学有个整体上的了解,并在后续章节的学习中,继续加深对第 1 章理论部分的理解。第 2 章和第 3 章中,以脂肪类物质为主线,让学生尽量多地了解和掌握其官能团反应和性质。第 4 章以芳香类物质为主线,让学生尽量多地了解和掌握其官能团反应和性质。第 5 章将芳香烃和脂肪烃混编,介绍芳香和脂肪官能团反应及性质。第 6 章是杂多官能团。采用这样层层深入的编排方式,目的在于加强各类化合物之间的联系和沟通。

2. 提升基础有机化学的起点,增加新的必须掌握的知识。新增的知识有:化合物的国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 命名、普通 (common) 命名和 CA 命名,并强调了 IUPAC 命名和系统命名的联系与区别;氧化数;用简化的核磁共振 (NMR) 裂分模型解析部分苯环上取代基的位置;螺杂环、柄状化合物、索烷类化合物构型标记;非对称分子与不对称分子;烯烃的 Prins 反应;邻位基团的结构对加成产物立体化学的影响;D-A 反应中,取代基性质对产物结构的影响;烯烃与叔烷烃的加成反应;含氮、硫杂原子 Claisen 重排反应;同芳香性、反芳香性的判断和应用;重氮盐与非酚、胺类的偶联;重氮盐被芳基取代的反应;欧盟禁用的染料等。

3. 加强规律性总结,因为一个规律后面可能是十几个或几十个方程式。使学生逐步掌握用规律去记忆理解,摆脱死记硬背的烦恼。如马氏反马氏、扎氏反扎氏产物热力学的统一; S_N 反应中邻位效应基团特征;呐夸重排基团移动与开环次序;硝基对苯环上基团酸性、碱性和活性影响的一致性。

4. 用简单的方法讲解复杂的问题,使学生感到轻松。如多环脂肪烃构型的简单画法;多环脂肪烃的命名规律;利用氧化数法确定有机基团的大小;氧化还原滴定法中,滴定剂与被测物之间物质的量的关系只与二者的始末状态的氧化数变化值有关,而与途径无关;纽曼式与费歇尔投影式的互换;用1~6编号的方法书写复杂的D-A加成产物;利用3,3断裂,1,1相连,双键移位的方法书写 σ 迁移产物;羧酸与N-烷基芳胺热分解反应规律等。

5. 书中相关部位增加了小字印刷的综合练习题。这是近年来国内重点院校考研题与有机化学相关的内容,可供准备考研的学生参考。

6. 书中前半部分多处使用三维立体图表示有机化合物结构,以增加学生的立体概念,为讲解立体化学、空间效应打下基础。

7. 加强课程内容的发散性,增加了通过网上查文献、从参考书中找答案的习题、模拟题(用已知的制备实验方法模拟出相似化合物的制备方法,这在实际工作中经常遇到);化学工具的介绍和使用;引导同学从问题的反面思考(逆向思维)等。

8. 注意与后续课程的衔接,将药物、材料、染料等相关内容融入其中。

感谢中国工程院院士、著名有机化学家、南开大学李正名教授为本书作序,并对本书内容的总体编排进行了具体指导。

感谢天津市教委和化学工业出版社对本书出版的支持和帮助。

全书经印寿根教授(博士)、欧阳杰教授(博士)、宋晓凯教授(博士)审阅,并提出了许多宝贵的修改意见。

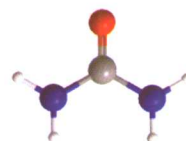
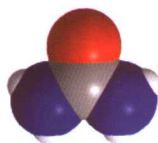
参加本书编写的有:梁娅,张云保,魏荣宝(第1章,第3章);阮伟祥,何旭斌,欧其,魏荣宝(第2章,第4章,第5章);陆燕,吴新世,魏荣宝(第6章)。陈苏战、刘秀明、李洪波阅读全文。全书由魏荣宝教授统稿和定稿。

由于编者水平有限,不当之处难免,敬请批评指正。

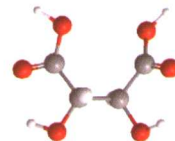
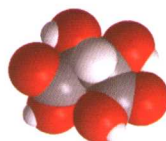
编者

2005年8月

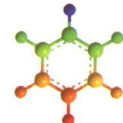
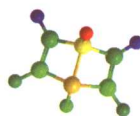
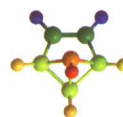
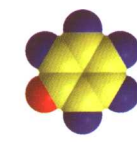
1828年，[德] 维勒(F. Wohter)在世界上首次用无机氰酸盐和氨合成了尿素，开创了有机化学合成的新纪元。



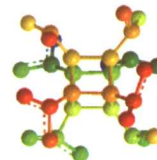
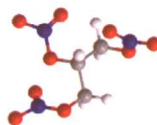
1848年，[法] 巴斯德(L. Pasteur)系统研究酒石酸盐的晶体并在显微镜下手工将酒石酸的左右旋体分开。



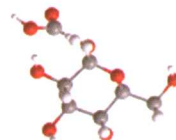
1857年，[德] 凯库勒(F. A. Kekule)提出了碳四价的概念。1865年首次用六边形表示苯环结构，称为凯库勒式。



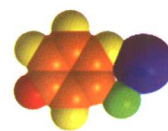
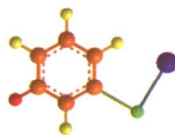
1864年，[瑞典] 诺贝尔(A. B. Nobel)发明了优质炸药。他把生命和金钱全部献给了科学事业，终生未娶。



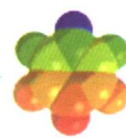
[德] 费歇尔(E. H. Fischer)提出著名的费歇尔投影式，因合成糖和嘌呤获得1902年诺贝尔化学奖。



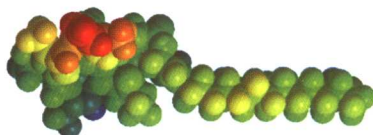
1912年，[法] 格利雅(V. Grignard)因发明有机卤化镁，与萨巴蒂埃获得诺贝尔化学奖。



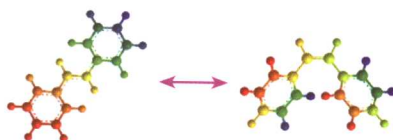
[美] 鲍林(L. C. Pauling)提出著名的共振论学说，因在共价键理论的成果而获得1954年诺贝尔化学奖。



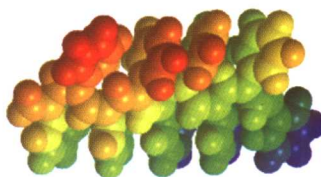
[美] 伍德瓦德(R. B. Woodward)合成了有划时代意义的叶绿素、维生素B₁₂。与霍夫曼合作提出了分子轨道对称性守恒理论。1965年荣获诺贝尔化学奖。



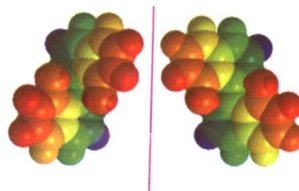
[埃及] 泽韦尔(A. H. Zewail)因用飞秒研究反应过渡态获得1999年诺贝尔化学奖。



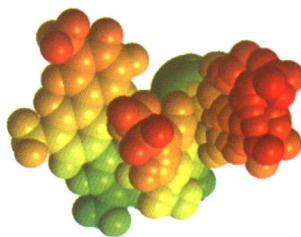
[美] 黑格(A. J. Heeger, 左)、[新西兰] 麦克迪尔米德(A. G. MacDiarmid, 中)和[日] 白川英树(Hideki Shirakawa, 右)因研究导电高分子的成果获得2000年诺贝尔化学奖。



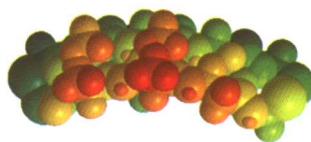
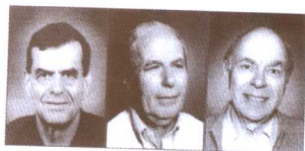
[美] 诺尔斯(W. S. Knowles)、[美] 夏普莱斯(K. B. Sharpless)和[日] 野依良治(R. Noyori)因在手性催化方面的贡献分享2001年诺贝尔化学奖。



[美] 彼得·阿格雷(P. Agre)和[美] 罗德里克·麦金农(R. MacKinnon)发现细胞膜水通道, 因对离子通道结构和机理研究做出的开创性贡献, 获2003年诺贝尔化学奖。



[以色列] 阿龙·西查诺瓦(Aaron Ciechanover, 左)、[以色列] 阿夫拉姆·赫尔什科(Avrara Hershko, 中)和[美] 伊尔温·罗斯(Liwin Rose, 右)揭示了泛素调节的蛋白质降解机理, 为治疗疑难病症提供了新的途径, 获得2004年诺贝尔化学奖。



- ① 参考网上信息, 写一篇关于上述化学家的简介和体会。
- ② 诺贝尔奖从哪年开始, 到目前共颁发了多少化学奖, 其中有机化学占的百分比是多少?
- ③ 上述哪个化学家的业绩最使你感动?

内 容 提 要

本书是天津市“十五”教改立项的研究成果，是天津市“十五”规划教材（理工版）。全书注意加强基础知识的叙述，提升了有机化学的起点，重视知识的更新和规律性的总结，将课程体系分为有机化学的基础知识、脂肪族和脂环族烃类、碳-杂极性单键化合物、芳香烃及其碳-杂单键官能团衍生物、碳-杂极性重键化合物、天然有机化合物等6章。

为了加强对学生能力的培养，特别在有关内容叙述后增加了思考题；习题采用英文叙述，以加强外文能力的训练；增加了网络内容和有机化学工具的介绍，以提高有机绘图和查阅文献的能力；增加有关化学与生活的介绍，以提高学生的学习兴趣。

本书可供高等学校化工类、制药类、材料类、环境类本科学生使用。书中的多种类型练习题是作者近年来对国内考研题型的总结，因此本书也是考研学生很好的参考书。

目 录

有机化学的发展历史	1	构型	25
第 1 章 有机化学的基础知识	2	1.9.2 双键碳原子的 sp^2 杂化与平面 构型	27
1.1 有机化合物的一般特点	2	1.9.3 三键碳原子的 sp 杂化与线状 构型	27
1.2 共价键的属性	2	1.9.4 sp^3 、 sp^2 、 sp 杂化与 d^2sp^3 、 dsp^2 杂化的构型	28
1.2.1 键长、键角、键离解能和键能	2	1.10 共振论与分子轨道理论简介	29
1.2.2 电负性	3	1.10.1 共振论	29
1.2.3 键的极性与偶极矩	3	1.10.2 共振论在有机化学中的应用	29
1.2.4 共价键的均裂和异裂	4	1.11 分子轨道理论	30
1.3 有机化合物的分子式、构造式、构型式 和构象式	4	1.12 有机化合物的波谱简介	31
1.4 氢键	5	1.12.1 紫外光谱	31
1.5 有机化合物的分类	6	1.12.2 红外光谱	33
1.5.1 按碳架分类	6	1.12.3 核磁共振	37
1.5.2 按官能团分类	7	1.12.4 质谱	50
1.6 简单有机化合物的命名	8	1.13 手性化合物与手性合成	51
1.6.1 烷烃的命名	8	1.13.1 简介	51
1.6.2 单环烷烃的命名	10	1.13.2 平面偏振光	52
1.6.3 桥环烃的命名	11	1.13.3 旋光性、旋光物质与比旋光度	52
1.6.4 螺环烃的命名	13	1.13.4 分子的对称性	53
1.6.5 烯烃的命名	14	1.13.5 手性分子	54
1.6.6 炔烃的命名	15	1.13.6 含一个手性碳的构型表示式与 标记	55
1.6.7 二烯烃的命名	16	1.13.7 含有两个手性碳原子的旋光 异构	59
1.6.8 卤代烃的命名	16	1.13.8 环状手性化合物	61
1.6.9 醇的命名	17	1.13.9 含手性轴化合物的光学异构体	61
1.6.10 酚的命名	18	1.13.10 含手性面化合物的光学异构体	64
1.6.11 醚的命名	18	1.13.11 构象异构体	65
1.6.12 简单醛、酮、羧酸、酰卤、酸酐、 酯、酰胺、硝基物、胺类的命名	19	1.13.12 判别化合物手性的简单方法	65
1.7 广义氧化还原理论	21	1.13.13 外消旋体的合成与拆分	66
1.7.1 氧化数	21	1.14 有机化学常用“工具”	67
1.7.2 氧化数法确定有机基团顺序大小	21	第 2 章 脂肪族和脂环族烃类	72
1.8 广义酸碱理论	23	2.1 烷烃	72
1.8.1 无机化学的酸碱概念	23	2.1.1 烷烃的物理性质	72
1.8.2 酸碱质子理论	24	2.1.2 烷烃的同分异构现象	74
1.8.3 酸碱的 Lewis 理论	24	2.1.3 烷烃的构象	76
1.8.4 软硬酸碱的概念	25		
1.9 有机化合物中碳的构型	25		
1.9.1 饱和碳原子的 sp^3 杂化与四面体			

2.1.4	烷烃的化学性质	77	3.2.1	醇的结构、分类、异构	153
2.1.5	武尔兹反应	80	3.2.2	醇的物理性质	156
2.1.6	烷烃的来源	80	3.2.3	醇的化学性质	157
2.2	不饱和烃	81	3.2.4	醇的制备	161
2.2.1	不饱和烃的分类及结构特性	81	3.2.5	多元醇	162
2.2.2	不饱和烃的同分异构现象	82	3.3	醚	166
2.2.3	不饱和烃的物理性质	84	3.3.1	醚的结构、分类、异构和命名	166
2.2.4	亲电加成反应	85	3.3.2	醚的物理性质	168
2.2.5	亲电加成反应的机理	91	3.3.3	醚的化学性质	168
2.2.6	马氏加成与反马氏加成的热力学 统一	95	3.3.4	环氧乙烷	170
2.2.7	加氢反应	97	3.3.5	冠醚	172
2.2.8	α -氢的反应	97	3.3.6	无水试剂的制备	173
2.2.9	氧化反应	98	3.4	硫醇、硫酚和硫醚	173
2.2.10	溴化氢的自由基加成反应及 机理	99	3.4.1	制备	173
2.2.11	亲核加成	100	3.4.2	物理性质	173
2.2.12	炔氢的反应	100	3.4.3	化学性质	173
2.2.13	二烯烃的1,2-加成和1,4-加成 反应	101	3.5	脂肪硝基化合物	174
2.2.14	聚合反应	102	3.5.1	分类及命名	174
2.2.15	诱导效应	104	3.5.2	物理性质	175
2.2.16	共轭效应与超共轭效应	104	3.5.3	化学性质	175
2.2.17	环加成与电环化反应	106	3.6	脂肪族胺类化合物	176
2.2.18	烯烃的制备	111	3.6.1	脂肪族胺类化合物的结构、分类、 异构和命名	176
2.2.19	炔烃的制备	112	3.6.2	物理性质	179
2.3	脂环烃	113	3.6.3	化学性质	180
2.3.1	脂环烃的分类和命名	113	3.6.4	季铵盐和季铵碱	182
2.3.2	环烷烃的构象	114	3.6.5	多元胺	183
2.3.3	环烷烃的反应	119	3.6.6	脂肪胺的制备	183
2.3.4	环烯烃的反应	120	第4章 芳香烃及其碳-杂单键官能团衍 生物	186	
2.3.5	小环化合物的制备	121	4.1	芳香烃	186
2.3.6	萜类	121	4.1.1	芳香烃的物理性质	186
2.3.7	甾体化合物	123	4.1.2	苯的结构	187
2.3.8	奇妙的立方烷及其衍生物	125	4.1.3	苯环上的亲电取代反应	188
第3章 碳-杂极性单键化合物——脂肪卤代烃、 醇、醚、硝基化合物和胺类	130	4.1.4	苯环上的定位效应	195	
3.1	脂肪卤代烃	130	4.1.5	芳烃的来源	201
3.1.1	卤代烃的分类	130	4.1.6	苯环上的亲核取代反应	202
3.1.2	卤代烃的物理性质	131	4.1.7	苯环上的加成反应	203
3.1.3	卤代烃的化学性质	131	4.1.8	苯环侧链的反应	204
3.1.4	卤代烃的制备	149	4.1.9	多环芳烃	205
3.1.5	重要的有机卤化物	150	4.1.10	富勒烯	217
3.2	脂肪醇	153	4.1.11	芳香性、非芳香性与反芳香性	217
			4.1.12	致癌芳烃	222
			4.2	酚类	225

4.2.1 酚的结构	225	5.1.3 醛、酮的物理性质	272
4.2.2 酚的物理性质	226	5.1.4 醛、酮的亲核加成反应	273
4.2.3 酚的化学性质	226	5.1.5 醛、酮 α -氢原子的反应	280
4.2.4 多元酚	233	5.1.6 醛、酮的氧化还原反应	286
4.2.5 酚的制备	234	5.1.7 一些重排反应	288
4.3 芳磺酸	235	5.1.8 α, β -不饱和醛、酮的特性	290
4.3.1 命名	235	5.1.9 醛、酮的制法	291
4.3.2 芳磺酸的制法	235	5.1.10 重要的醛、酮及醌	293
4.3.3 物理性质	236	5.2 羧酸	297
4.3.4 化学性质	236	5.2.1 羧酸的结构特征	297
4.3.5 芳磺酰氯和芳磺酰胺	237	5.2.2 羧酸的分类和命名	298
4.3.6 烷基苯磺酸钠和表面活性剂	239	5.2.3 物理性质	300
4.3.7 离子交换树脂	239	5.2.4 化学性质	301
4.4 芳香卤化物	240	5.2.5 羧酸	307
4.4.1 芳香卤化物的结构特征	240	5.2.6 羧酸的制备	309
4.4.2 卤苯的反应	240	5.3 羧酸衍生物	312
4.5 芳香硝基化合物	242	5.3.1 分类和命名	312
4.5.1 硝基苯的结构	242	5.3.2 物理性质	313
4.5.2 物理性质	242	5.3.3 化学性质	315
4.5.3 化学性质	242	第6章 天然有机化合物	331
4.6 芳香胺类	246	6.1 碳水化合物	331
4.6.1 命名	246	6.1.1 糖的分类	331
4.6.2 苯胺的结构	246	6.1.2 单糖	331
4.6.3 物理性质	247	6.1.3 二糖	340
4.6.4 化学性质	247	6.1.4 多糖	343
4.6.5 重氮化合物	254	6.2 氨基酸	346
4.6.6 偶氮化合物	256	6.2.1 氨基酸的分类和命名	346
4.6.7 禁用染料	259	6.2.2 氨基酸的结构	348
4.7 杂环芳烃	260	6.2.3 氨基酸的化学性质	349
4.7.1 分类和命名	261	6.2.4 氨基酸的制法	351
4.7.2 咪喃、噻吩、吡咯	261	6.3 蛋白质	352
4.7.3 吡啶	265	6.3.1 蛋白质的种类和结构	352
4.7.4 其他杂环化合物	267	6.3.2 蛋白质的理化性质	355
第5章 碳-杂极性重键化合物	271	6.4 核酸	356
5.1 醛、酮、醌	271	6.4.1 核酸的分子组成	357
5.1.1 醛、酮的结构	271	6.4.2 核酸的分子结构	359
5.1.2 分类及命名	271	参考文献	364

有机化学的发展历史

过去的有机化学改变了你我的生活；当今的有机化学将不可能变成可能；明天的有机化学与时俱进，生机勃勃，充满理想、创新、精彩、扩展、机遇、成功！

自 1806 年柏则里首次使用“有机化学”名称以来，有机化学仅有 199 年的历史，但其发展异常迅猛。据中国化学会 2002 年报道：“截止到 1999 年 12 月 31 日，人类已知的化合物数量已达 2340 多万种。”其中绝大多数是有机化合物。如今，有机化学已发展成一个学科相互交叉、相互包容的基础学科。

物理有机化学：运用现代光谱、波谱和显微技术表征分子及反应活性中间体结构，探索其结构与性能的关系；研究电子转移、分子间相互作用和超分子化学；探讨新的计算化学方法、分子力学和动力学、分子设计软件包等。

有机合成化学：运用新的合成方法、新的合成试剂从较简单的小分子到目标分子合成；具有独特性能（生理、材料、理论）的分子合成及绿色合成等。

天然产物有机化学和有机化学生物学：在分子水平上研究生物机体的代谢产物、变化规律和调控生命体系过程；生理活性物质的提取、分离、纯化、分析、富集和结构表征；生物大分子快速序列和构象分析、合成和应用；中药药效成分的研究；生物活性分子（糖、核酸、肽、酶、蛋白质）及靶分子间的相互作用、识别和信息传递、调控等。

金属有机化学：研究金属有机化合物的结构、合成、反应及其应用；金属有机新型高效催化剂的合成及应用。

药物有机化学和农药有机化学：研究与生命现象有关的创新药物研制、药物作用靶点和在构效关系指导下的分子设计和组合化学库设计；创新、仿生及先导药物的发现、开发。

有机新材料化学：研究以有机化合物为基础的新型分子材料的开发；具有特殊和潜在光、电、磁功能分子的合成和器件有序组装。

有机分离分析化学：利用近代光谱、波谱、色谱技术对微（痕）量有机物的高效分析鉴定；复杂的生物活性大分子和混合物中的有效组分及环境样品的分离分析方法的建立。

现代有机化学中的每个反应、每一种实验现象的获得，几乎都浸透了前人的辛勤劳动和汗水，有的人为之奋斗一生，甚至献出了生命，这些通过实践总结出来的经验是人类的宝贵财富。一些基本知识至今仍具有十分重要的价值，选择性地学习继承这些宝贵的知识和经验是非常必要的，这些基础知识是创新思维的基础和源泉。让我们永远记住化学家光辉的名字和不朽的业绩。学习他们视工作为生命、勇于进取、不断创新的精神，学习他们刻苦钻研科学和周密的思维方法。让我们一起走进有机化学，去探索它的神奇和奥妙。认真学习有机化学的基础知识和科学的思维方法，为我们伟大祖国的科学事业繁荣创造更大的奇迹。

第 1 章 有机化学的基础知识

1.1 有机化合物的一般特点

有机化学是含碳的化学，是碳氢及其衍生物的化学。有机化合物与无机化合物由于结构上的不同，在性质上也有明显差异。与无机物相比，有机化合物有以下特点：①熔点和沸点较低，熔点一般低于 400°C ；②容易燃烧，热的稳定性差；③难溶于水而较易溶于有机溶剂；④反应速率慢，通常需要加热、在催化剂或光照下才能使反应进行；⑤一般除主反应外还有副反应发生，产物通常是混合物，为得到所需要的产物，还需要进行认真的分离和纯化。

有机化合物的上述特征，只是一般情况，例外也不少。例如，四氯化碳 (CCl_4) 不但不燃，而且过去曾用作灭火剂；乙酸、丙酮、甲醇可与水混溶；在光照下烷烃氯代反应可在瞬间完成等。

1.2 共价键的属性

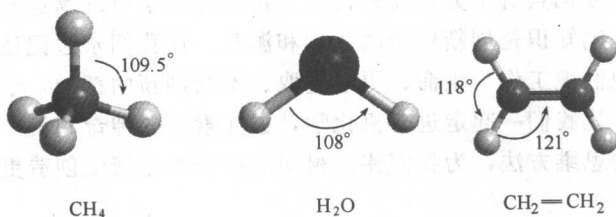
1.2.1 键长、键角、键离解能和键能

(1) 键长 成键两原子的核间距离称为键长 (bond length)。距离近，两原子核对共用电子对的吸引力强，但两原子核之间的排斥力也强，因此，键长是两原子核之间最远和最近距离的平均值 (平衡距离)。键长的单位用 nm 表示。有机化合物中常见的键长如表 1-1 所示。

表 1-1 常见的有机化合物中的键长

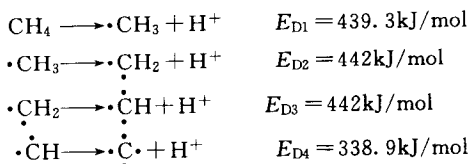
共价键	键长/nm	共价键	键长/nm	共价键	键长/nm
C—H	0.109	C—N	0.147	C—Cl	0.176
C—C	0.154	C—O	0.143	C—Br	0.194
C=C	0.134	C=O	0.122	C—I	0.214

(2) 键角 二价或二价以上的原子与其他两个原子形成的共价键之间的夹角，称为键角 (bond angle)。例如：



(3) 键离解能和键能 在双原子分子中，将 1mol 气态分子离解为两个气态原子时所需要的能量，称为键离解能 (E_D)。例如，氢分子 H—H 键的键离解能 $E_D=436\text{kJ/mol}$ 。对于双原子分子，键离解能就是键能 (bond energy)。对于多原子分子来说，分子中含有多个同

类型的键，键能则是这些键离解能的平均值，因此键离解能与键能是不同的。例如，甲烷的四个 C—H 键依次离解时的键离解能分别为：



而甲烷分子中 C—H 键的键能则是 $(439.3 + 442 + 442 + 338.9)/4 = 415.5$ (kJ/mol)。键能可作为衡量共价键牢固程度的键参数，键能越大，说明键越牢固。

1.2.2 电负性

分子中原子吸引电子的能力称为电负性 (electronegativity)。吸引电子的能力越强，电负性越大。有机化学中常见的元素电负性如下：H 2.1；C 2.4；O 3.5；F 4.0；N 3.0；Cl 3.0；Br 2.8；I 2.5。

1.2.3 键的极性与偶极矩

两个相同原子形成的共价键，如 H—H 中，电子云在两原子之间对称分布，正电荷与负电荷中心重合，键没有极性，这种键称为非极性键。当两个不同原子形成共价键时，由于两个原子的电负性不同，正负电荷中心不重合，其中电负性较强的原子一端电子云密度较大，带有部分负电荷 (用 δ^- 表示)，电负性较弱的原子一端带有部分正电荷 (用 δ^+ 表示)，这种共价键称为极性共价键。例如在 HCl 分子中，Cl 原子的电负性为 3.0，H 原子的电负性为 2.1 (差值为 0.9)，Cl 原子带部分负电荷，H 原子带部分正电荷，H—Cl 键为极性共价键。组成共价键的两原子的电负性差值越大，键的极性越强。键的极性用偶极矩 (μ) 来表示，偶极矩的定义为：

$$\mu = qd$$

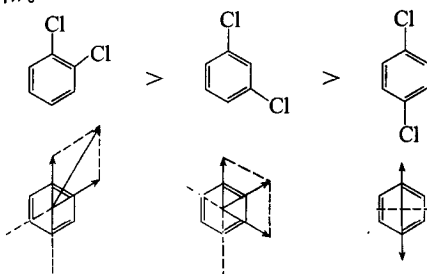
式中， q 为正、负电荷中心之一所带的电荷量，C； d 为正、负电荷中心之间的距离，m。

偶极矩的单位为 $\text{C} \cdot \text{m}$ 。假如一个电子和一个质子 (电量为 $1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$) 相距为 1nm，则 $\mu = 1.60 \times 10^{-19} \times 10^{-9} = 1.60 \times 10^{-28} (\text{C} \cdot \text{m})$ 。偶极矩用仪器测量，利用上式可以计算键长和分离的电荷。如 C—Cl 之间的距离为 0.181nm， $\mu = 5.21 \times 10^{-30}$ ，C—Cl 键两端带的电荷数为：

$$\begin{aligned} 5.21 \times 10^{-30} &= q \times 1.81 \times 10^{-10} \\ q &= 2.88 \times 10^{-20} \text{ C} \end{aligned}$$

偶极矩是矢量，具有方向性，一般用 “ \rightarrow ” 箭头来表示 (箭头指向带部分负电荷的原子)。

在氯化氢这种双原子分子中，键的偶极矩就是分子的偶极矩，但多原子分子的偶极矩则是分子中各键偶极矩的矢量和。



有机化合物中常见共价键的偶极矩见表 1-2。

表 1-2 常见共价键的偶极矩

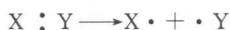
化学键	偶极矩/ $C \cdot m$	化学键	偶极矩/ $C \cdot m$
C—H	1.002×10^{-30}	C—N	1.68×10^{-30}
C—O	2.87×10^{-30}	H—O	5.11×10^{-30}
C—Cl	5.21×10^{-30}	C≡N	12.02×10^{-30}
C—Br	4.94×10^{-30}	C=O	8.00×10^{-30}
C—I	4.30×10^{-30}	C—F	5.04×10^{-30}

试试看

- ① C—H 的键长为 0.109nm, 偶极矩为 $5.21 \times 10^{-30} C \cdot m$, 计算在 H 上的电荷数。
- ② C—Br 的键长为 0.194nm, 偶极矩为 $4.94 \times 10^{-30} C \cdot m$, 计算在 C 上的电荷数。
- ③ 根据上面数据, 用矢量和法求出 CH_2Cl_2 分子的偶极矩。
- ④ 上网查阅有关数据, 计算顺-2-丁烯的偶极矩。
- ⑤ 对苯二甲醛的偶极矩不是 0, 而是 $8.0 \times 10^{-30} C \cdot m$, 为什么?

1.2.4 共价键的均裂和异裂

化学反应是旧键的断裂和新键形成的过程。共价键最常见的断裂方式有两种。一种是共价键断裂时, 成键的一对键合电子每个原子各保留一个, 这种断裂方式称为均裂。



均裂产生的带有单电子的原子或基团, 称为自由基 (亦称游离基)。有机反应中生成的自由基通常是很活泼的中间体 (称为活性中间体), 能很快反应生成产物。按这种方式进行的反应, 称为自由基型反应。

另一种是共价键断裂时, 成键的一对键合电子为两原子之一所占有, 形成正、负离子, 这种断裂方式称为异裂。

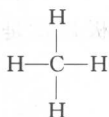


在有机反应中, 异裂产生的碳正离子或碳负离子也是很活泼的活性中间体, 它们进一步反应生成产物。按这种方式进行的反应, 称为离子型反应。

1.3 有机化合物的分子式、构造式、构型式和构象式

分子式表示分子的组成及相对分子质量, 如 CH_4 表示甲烷分子是由一个 C、四个 H 组成, 相对分子质量为 16。

构造式除了表示分子式的意义外, 还描述了分子中各原子之间的连接次序。如甲烷的构造式为:



构型式除了表示分子式、构造式的意义外, 还描述了分子中各原子在空间的连接次序。如顺-2-丁烯, 分子式为 C_4H_8 , 构造式为 $CH_3CH=CHCH_3$, 构型式为:

