



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)

(第四版)

主编 陈洪超 罗美明 李映苓

Organic Chemistry



高等教育出版社



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

有机化学

Youji Huaxue

(供生命科学及相关专业用)

(第四版)

主编 陈洪超 罗美明 李映苓

Organic Chemistry

高等教育出版社·北京

内容提要

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材,是在第三版教材的基础上修订而成,对部分章节内容进行了适当的调整和补充。全书共18章,以官能团为主线,前11章主要讲述有机化学的基本概念、基础知识和基本理论,后7章着重介绍与生物体息息相关的化合物——脂类、糖类、蛋白质和核酸。为了强调有机化学在生命科学领域中的重要性,本书加强了对生物体内的化学反应、生物材料的特性,以及应用实例的介绍。每章都编入了有机化学与生命科学领域的新进展和科普知识,以激发学生学习有机化学的兴趣。章中配有思考题,章末附有习题。

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)本科学生使用,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, 罗美明, 李映苓主编. -- 4版.
— 北京: 高等教育出版社, 2014.6
供生命科学及相关专业用
ISBN 978-7-04-033960-4

I. ①有… II. ①陈… ②罗… ③李… III. ①有机化学—高等学校—教材 IV. ①062

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第039855号

策划编辑	周岳峰	责任编辑	沈晚晴	封面设计	张 志	版式设计	马敬茹
插图绘制	尹 莉	责任校对	刁丽丽	责任印制	刘思涵		

出版发行	高等教育出版社	网 址	http://www.hep.edu.cn
社 址	北京市西城区德外大街4号		http://www.hep.com.cn
邮政编码	100120	网上订购	http://www.landraco.com
印 刷	北京明月印务有限责任公司		http://www.landraco.com.cn
开 本	787mm × 1092mm 1/16	版 次	2001年12月第1版
印 张	22.5		2014年6月第4版
字 数	550千字	印 次	2014年6月第1次印刷
购书热线	010-58581118	定 价	30.60元
咨询电话	400-810-0598		

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 33960-00

有机化学编写人员

主 编 陈洪超 罗美明 李映苓

编 者 (以章节顺序为序)

陈洪超	苏 宇	李映苓
王 宁	赵华文	刘静姿
卢志云	徐 科	罗素琴
江 波	王 驰	黄 燕
郭蕴苹	徐 红	李发胜
罗美明	朱松磊	罗 娟

第四版前言

根据教育部国家级规划教材编写精神和原则——锤炼精品教材,确保高质量教材进课堂的要求,《有机化学》(第四版)是在充分听取前三版教材的使用意见,并认真总结前三版教材编写的成功经验和不足之处的基础之上编写而成。编写本教材的指导思想仍然是强调“三基”,增强“五性”,提升教材质量,更好地为教学服务,为培养富于创新、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。

《有机化学》(第四版)仍以有机化合物官能团为主线,精选内容,合理安排,注重内容的系统性,将有机化学基本概念、基础知识和基本理论合理地分布在前11章中;适当介绍有机化学与交叉学科的重要进展,每一章都编写了有机化学、生命科学领域的亮点或新进展的科普知识,以激发学生学习有机化学的兴趣,拓宽知识面,活跃他们的思维;提升教材的文字表达水平,提高教材的可读性。

编者对《有机化学》(第四版)的部分章节内容进行了适当的调整补充。第1章增加了一节“生命科学中的有机化学”。将原第4章中环烷烃的内容调整至第2章饱和烃中。第6章增加了氟代烃。将羧酸衍生物调整至第9章,为羧酸及其衍生物。将氨基酸的内容并入第11章的取代羧酸中。肽、蛋白质和核酸合并至第15章。

参加本书编写的学校有:四川大学、昆明医科大学、重庆医科大学、遵义医学院、川北医学院、贵阳医学院、徐州医学院、第三军医大学、大连医科大学、济宁医学院和内蒙古医科大学。

本书编写过程中得到高等教育出版社和参编单位各级领导的关心和厚爱,尤其是第三军医大学和大连医科大学的热情支持;四川大学孙振贤教授不惧高龄,仍无私奉献,耐心细致地指导编写工作,她高度的责任感,激励着每一个参编者。在此一并向他们表示崇高的敬意和衷心的感谢。

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

2013年9月于成都

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。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

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任；构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人进行严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话 (010) 58581897 58582371 58581879

反盗版举报传真 (010) 82086060

反盗版举报邮箱 dd@hep.com.cn

通信地址 北京市西城区德外大街4号 高等教育出版社法务部

邮政编码 100120

目 录

第 1 章 绪论	1	2.2.4 环烷烃的构象	32
1.1 有机化合物和有机化学	1	[阅读材料] 生物能源	37
1.2 有机化合物分子中的化学键		习题	37
——共价键	2	第 3 章 不饱和烃	39
1.2.1 共价键的类型	2	3.1 烯烃和炔烃	39
1.2.2 共价键理论	3	3.1.1 烯烃和炔烃的结构	39
1.2.3 碳原子的杂化轨道	3	3.1.2 烯烃和炔烃的命名	42
1.2.4 分子轨道理论	4	3.1.3 烯烃和炔烃的物理性质	44
1.2.5 共振论	5	3.1.4 烯烃和炔烃的化学性质	45
1.2.6 共价键的性质	6	3.2 二烯烃	52
1.3 有机化学反应的基本类型	9	3.2.1 二烯烃的分类和命名	53
1.3.1 自由基(游离基)反应	9	3.2.2 共轭二烯烃	54
1.3.2 离子型反应	9	[阅读材料] 番茄红素	58
1.3.3 协同反应	10	习题	58
1.4 有机化学中的酸碱概念	10	第 4 章 芳香烃	61
1.4.1 质子理论	10	4.1 芳香烃的分类和命名	61
1.4.2 电子理论	11	4.1.1 芳香烃的分类	61
1.5 有机化合物的分类	11	4.1.2 芳香烃的命名	62
1.5.1 按基本骨架分类	11	4.2 单环芳烃	63
1.5.2 按官能团分类	12	4.2.1 苯的结构	63
1.6 生命科学中的有机化学	13	4.2.2 苯及其同系物的物理性质	65
[阅读材料] 绿色化学	14	4.2.3 苯及其同系物的化学性质	65
习题	14	4.2.4 取代苯亲电取代反应的定位效应	70
第 2 章 饱和烃	16	4.3 稠环芳香烃	72
2.1 烷烃	16	4.3.1 萘	72
2.1.1 烷烃的结构和异构现象	16	4.3.2 蒽和菲	74
2.1.2 烷烃的命名	20	4.3.3 致癌芳香烃	75
2.1.3 烷烃的性质	23	4.4 非苯型芳香烃	75
2.2 环烷烃	28	4.4.1 Hückel 规则	75
2.2.1 环烷烃的分类和命名	28	4.4.2 环多烯正(负)离子	76
2.2.2 环烷烃的性质	29	4.4.3 薁	76
2.2.3 环烷烃的稳定性	30		

4.4.4 烯烃	77	习题	114
[阅读材料] 石墨烯	77	第7章 醇 酚 醚	116
习题	78	7.1 醇	116
第5章 对映异构	80	7.1.1 醇的分类和命名	116
5.1 对映异构现象	80	7.1.2 醇的结构	118
5.1.1 对映异构现象和手性	80	7.1.3 醇的物理性质	118
5.1.2 分子的手性和对称性	82	7.1.4 醇的化学性质	119
5.2 对映异构体的旋光性	83	7.2 酚	123
5.2.1 平面偏振光	83	7.2.1 酚的分类和命名	123
5.2.2 旋光性和旋光度	84	7.2.2 酚的结构	124
5.2.3 旋光仪和比旋光度	84	7.2.3 酚的物理性质	124
5.3 对映异构体的标记	86	7.2.4 酚的化学性质	125
5.3.1 对映异构体的表示方法	86	7.3 醚	127
5.3.2 对映异构体构型的标记	87	7.3.1 醚的分类和命名	127
5.4 手性碳原子与对映异构体	90	7.3.2 醚的结构	128
5.4.1 含一个手性碳原子的化合物	90	7.3.3 醚的物理性质	128
5.4.2 含两个手性碳原子的化合物	90	7.3.4 醚的化学性质	129
5.4.3 不含手性碳原子的化合物	92	7.3.5 冠醚	131
5.5 外消旋体及外消旋体的拆分	93	7.4 硫醇、硫酚和硫醚	131
5.5.1 外消旋体	93	7.4.1 硫醇、硫酚和硫醚的命名	131
5.5.2 外消旋体的拆分	94	7.4.2 硫醇、硫酚和硫醚的结构	132
5.5.3 不对称合成	95	7.4.3 硫醇、硫酚和硫醚的物理性质	132
5.6 对映异构体的生物学意义	96	7.4.4 硫醇、硫酚和硫醚的化学性质	132
[阅读材料] 手性药物	97	[阅读材料] 冠醚的发现与超分子化学	133
习题	98	习题	134
第6章 卤代烃	100	第8章 醛 酮 醌	137
6.1 卤代烃的分类和命名	100	8.1 醛 酮	137
6.1.1 卤代烃的分类	100	8.1.1 醛、酮的分类和命名	137
6.1.2 卤代烃的命名	101	8.1.2 醛、酮的结构	139
6.2 卤代烃的性质	102	8.1.3 醛、酮的物理性质	139
6.2.1 卤代烃的物理性质	102	8.1.4 醛、酮的化学性质	140
6.2.2 卤代烃的化学性质	103	8.2 醌	147
6.3 不饱和卤代烃的结构和性质	111	8.2.1 醌的分类和命名	147
6.3.1 乙烯型卤代烃和卤苯	111	8.2.2 醌的化学性质	148
6.3.2 烯丙基型卤代烃与苄基卤	111	[阅读材料] 视黄醛	149
6.3.3 孤立型卤代烃	112		
6.4 氟代烃	112		
[阅读材料] 含氟药物	113		

习题	149	11.2 酮酸	196
第 9 章 羧酸及其衍生物	152	11.2.1 酮酸的命名	196
9.1 羧酸	152	11.2.2 酮酸的化学性质	197
9.1.1 羧酸的分类和命名	152	11.2.3 酶催化下酮酸和醇酸的相互 转化	199
9.1.2 羧酸的物理性质	153	11.3 氨基酸	200
9.1.3 羧酸的结构和化学性质	155	11.3.1 氨基酸的结构、分类和命名	200
[阅读材料] 脂肪酸的生物学 意义	160	11.3.2 氨基酸的性质	203
9.2 羧酸衍生物	161	[阅读材料] 前列腺素	205
9.2.1 羧酸衍生物的命名	161	习题	206
9.2.2 羧酸衍生物的物理性质	164	第 12 章 杂环化合物	208
9.2.3 羧酸衍生物的化学性质	164	12.1 杂环化合物的分类和命名	208
9.2.4 重要的碳酸衍生物	171	12.1.1 杂环化合物的分类	208
习题	173	12.1.2 杂环化合物的命名	209
第 10 章 含氮和含磷有机化合物	176	12.2 含氮六元杂环	210
10.1 胺	176	12.2.1 吡啶	210
10.1.1 胺的分类	176	12.2.2 嘧啶及其衍生物	214
10.1.2 胺的命名	177	12.2.3 含氧六元杂环化合物 ——黄酮类化合物	215
10.1.3 胺的结构	178	12.3 含氮五元杂环	217
10.1.4 胺的物理性质	179	12.3.1 吡咯	217
10.1.5 胺的化学性质	180	12.3.2 咪唑、噻唑及其衍生物	219
10.1.6 与医药有关的胺类化合物	184	12.4 稠杂环	221
10.2 重氮化合物和偶氮化合物	185	12.4.1 喹啉及其衍生物	221
10.2.1 重氮化合物和偶氮化合物的 结构	185	12.4.2 嘌呤及其衍生物	222
10.2.2 重氮盐的性质	186	12.5 生物碱	223
10.3 有机磷化合物	187	12.5.1 生物碱的基本概念及分类	223
10.3.1 磷	188	12.5.2 生物碱的一般性质	223
10.3.2 磷的衍生物	188	12.5.3 重要的生物碱	224
10.3.3 常见的有机磷杀虫剂	188	[阅读材料] 天然杂环药物——青霉 素和头孢菌素	225
[阅读材料] 苯丙胺类化合物	189	习题	226
习题	190	第 13 章 脂类和萜类化合物	228
第 11 章 取代羧酸	191	13.1 脂类	228
11.1 羟基酸	191	13.1.1 油脂	228
11.1.1 羟基酸的命名	191	13.1.2 磷脂和糖脂	232
11.1.2 羟基酸的物理性质	192	13.2 甾族化合物	236
11.1.3 羟基酸的化学性质	192	13.2.1 甾族化合物的基本骨架和	
11.1.4 重要的羟基酸	194		

命名	236	15.2.2 蛋白质的结构	277
13.2.2 甾族化合物的构型和构象	237	15.2.3 蛋白质的理化性质	279
13.2.3 生物体内重要的甾族化 合物	238	15.3 核酸	282
13.2.4 合成甾族药物	241	15.3.1 核酸的分类和化学组成	282
13.3 萜类化合物	242	15.3.2 核苷	284
13.3.1 萜类化合物的结构	242	15.3.3 核苷酸	285
13.3.2 萜类化合物的分类和命名	242	15.3.4 核酸的结构	286
13.3.3 单萜	243	15.3.5 核酸的性质	289
13.3.4 重要的萜类化合物	245	[阅读材料] 多肽及蛋白质类 药物	290
[阅读材料] 海洋甾体化合物	247	习题	290
习题	248	第 16 章 波谱学基础	293
第 14 章 糖类	250	16.1 紫外光谱	293
14.1 单糖	250	16.1.1 电磁波谱的基本概念	293
14.1.1 单糖的开链结构和构型	250	16.1.2 紫外光谱	294
14.1.2 单糖的环状结构	252	16.2 红外光谱	295
14.1.3 单糖的物理性质	255	16.2.1 红外光谱的基本原理	295
14.1.4 单糖的化学性质	255	16.2.2 红外光谱的表示方法	296
14.1.5 重要的单糖及其衍生物	258	16.2.3 基团的特征吸收频率与 指纹区	297
14.2 低聚糖	261	16.2.4 红外光谱解析实例	299
14.2.1 重要的二糖	261	16.3 核磁共振谱	301
14.2.2 血型物质	264	16.3.1 核磁共振谱的基本原理	301
14.3 多糖	264	16.3.2 化学位移	302
14.3.1 淀粉	265	16.3.3 积分曲线与氢原子数目	303
14.3.2 糖原	267	16.3.4 自旋偶合和自旋裂分	304
14.3.3 纤维素	267	16.3.5 ^1H NMR 谱的解析	306
14.3.4 右旋糖酐	267	16.3.6 ^{13}C 核磁共振谱简介	307
14.3.5 蛋白多糖	268	16.4 质谱	308
[阅读材料] 糖生物工程	269	[阅读材料] 磁共振成像	310
习题	269	习题	310
第 15 章 蛋白质和核酸	272	第 17 章 生物体内的化学变化(简介)	312
15.1 肽	272	17.1 酶化学基础	312
15.1.1 肽的结构和命名	272	17.1.1 酶的概念	312
15.1.2 肽键平面	273	17.1.2 酶催化作用的特点	312
15.1.3 肽链结构测定	274	17.1.3 酶的化学组成	313
15.1.4 生物活性肽	275	17.1.4 酶的活性中心	314
15.2 蛋白质	277	17.1.5 酶的分类和命名	314
15.2.1 蛋白质的元素组成和分类	277		

17.1.6 酶促反应的应用	315	18.2 生物医用材料的生物学 评价	327
[阅读材料] Flymin 的感冒与溶 菌酶的发现	317	18.2.1 生物相容性的概念和原理	327
17.2 生物自由基化学	317	18.2.2 生物相容性的分类	328
17.2.1 自由基和活性氧	317	18.2.3 生物学评价与新材料研究	329
17.2.2 体内自由基的产生	318	18.3 高分子化合物在医药学上的 应用	329
17.2.3 体内自由基引发的一些 反应	319	18.3.1 高分子化合物在医学上的 应用	329
17.2.4 生物体内防御自由基损害的 物质	321	18.3.2 高分子材料在药学上的 应用	333
习题	323	18.3.3 生物医用材料的发展趋势	337
第 18 章 生物材料简介	324	[阅读材料] 生物降解材料	337
18.1 高分子化合物概述	324	习题	338
18.1.1 高分子化合物的基本概念	324	主题词(英中文词汇对照表)	339
18.1.2 高分子化合物的分类和 命名	324	参考文献	345
18.1.3 高分子化合物的基本特征	326		

第 1 章 绪 论

有机化学是一门非常重要的学科,它与人类的生产、生活、生命、国防息息相关。它研究的对象是以碳元素为主体的化合物。由于碳元素在周期表中,处于Ⅳ主族的特殊位置,它可以与其他元素、更多的是与碳原子通过共价键相互结合形成种类繁多、结构复杂、异构现象频繁、数量巨大的有机化合物。它们都显示出特有的性能和广泛的用途。因此,学习有机化学有其独特的学习、思维方法。

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、有机化学与生活 and 生命科学的关系等,初步了解有机化学涵盖的基本内容。

1.1 有机化合物和有机化学

瑞典化学家 Berzelius 为了与矿物质、水、空气等统称无机物的物质加以区别,1806 年首先提出有机化合物的概念,即“生命力”学说,该理论界定的有机化合物是“生物体中的物质”,即生物体和通过生物体产生的物质。然而,1828 年 28 岁的德国化学家 F. Wöhler 在实验室用无机化合物氰酸铵加热得到哺乳动物的代谢产物尿素;1845 年德国化学家 H. Kölber 合成了醋酸;1854 年法国化学家 M. Berthelot 合成出了脂肪等。这些实验结果彻底否定了“生命力”学说,开辟了人工合成有机化合物的新时代。

自 1850 年开始,以从石油和煤焦油中得到的化合物为原料,数以万计的药物、染料、生活用品被合成出来,使人们清楚地知道无机化合物和有机化合物之间没有明确的界线,但其组成和性质却存在明显的差异。有机化合物分子组成和结构复杂,容易燃烧,熔点低,难溶于水,化学反应速率较慢和副反应较多。但从组成上看,有机化合物(organic compound)都含有碳元素,除含碳元素外,多数含有氢,其次是氧、氮、卤素、磷等元素。因此,1848 年 L. Gmelin 定义有机化合物就是含碳化合物及其衍生物(compound of carbon and its derivatives)。有机化学(organic chemistry)是研究含碳化合物的化学。更确切地说是研究有机化合物的来源、结构、性质、制备、应用、功能、反应机理,以及结构与性质间相互关系的科学。

1858 年德国化学家 A. Kekulé 和英国化学家 A. S. Couper 提出有机化合物分子中碳原子的四价和碳原子之间相互结合成碳链的理论,成为研究有机化合物结构最原始和最基础的理论。

1926 年量子力学的出现,随后以它的原理和方法为基础创建的量子化学,使人们认识了化学键的本质,化学键理论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 60 年代,光谱法被引入到有机化合物的结构测定中。红外光谱法可确定分子中的特殊官能团或功能基,质谱法可以确定化合物的相对分子质量及其结构和连接顺序,核磁共振谱

法可确定分子的三维空间、化学反应性能及超分子集合体的空间结构。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的三维结构,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。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。

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日国际人类基因组计划联合研究小组宣布:第一幅人类基因组工作草图绘制已完成。这使我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,科学家们将研究重心从揭示 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,随着学科间的相互渗透融合更趋紧密,新型交叉学科将不断诞生,如化学生物学、细胞分子生物学、药物基因组学、蛋白质组学,等等。

1.2 有机化合物分子中的化学键——共价键

1.2.1 共价键的类型

有机化合物分子中的化学键主要是共价键(covalent bond),共价键包括两类—— σ 键和 π 键。

σ 键:两个成键原子沿原子轨道对称轴方向互相重叠形成的化学键叫 σ 键(σ bond)。此种键的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:两个成键原子的 p 轨道相互平行,且侧面重叠形成的化学键称为 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。此种键的轨道重叠程度小。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,易受外界影响而被极化,故 π 键反应活性比 σ 键高。原子之间的 π 键是依赖 σ 键而存在。

1.2.2 共价键理论

1. 电子配对法

最早的共价键理论是电子配对法,即形成共价键的原子的单电子通过相互配对形成稳定的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。

2. 现代共价键理论

现代共价键理论认为:具有自旋方向相反的单电子的两个原子彼此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,使体系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,即共价键具有饱和性;两个原子必须按一定方向成键,以满足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。有机化合物的分子结构决定其理化性质和生物活性。

1.2.3 碳原子的杂化轨道

按照单电子配对理论,碳原子应是2价,但大量事实证明有机化合物中碳原子都表现为4价,而且饱和化合物中碳的4个键是等同的。为此1931年Pauling提出原子杂化轨道理论,此理论认为: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能量相同的新的轨道,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,杂化轨道的方向性强,更利于形成共价键。碳原子的杂化方式有以下三种。

1. sp^3 杂化

碳原子基态的电子构型是 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ 。成键时,碳原子 $2s^2$ 上的1个电子激发到 $2p_z$ 空轨道上,形成 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 的激发态,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(原子轨道位相相同)、一头小(原子轨道位相相反),见图1.1(a)。价电子理论认为:4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,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,体系能量最低,最稳定。这种杂化过程称为 sp^3 杂化。

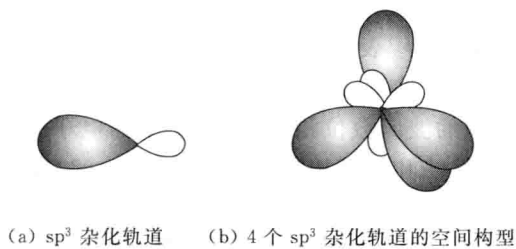


图 1.1 碳原子的 sp^3 杂化轨道

2. sp^2 杂化

碳原子激发态中的 $2s$ 轨道与2个 $2p$ 轨道重新组合,形成3个能量相同的 sp^2 杂化轨道。这3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° ,构成了平面三角形构型,见图1.2(a)。碳原子上余下1个未参与杂化的 $2p$ 轨道,它的对称轴垂直于3个 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。

3. sp 杂化