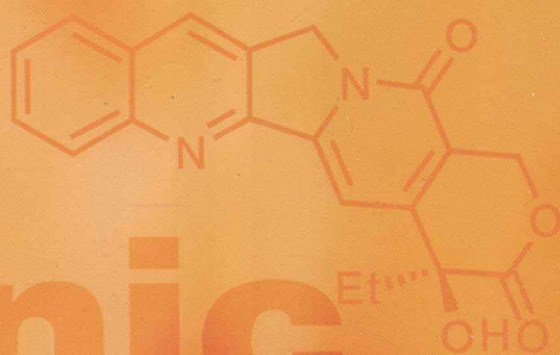
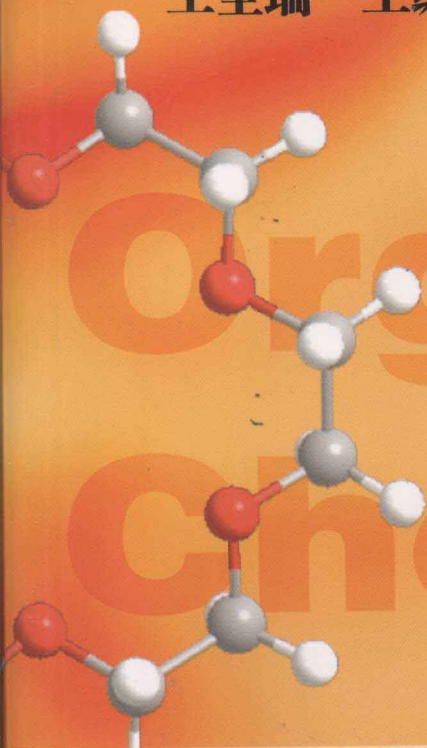


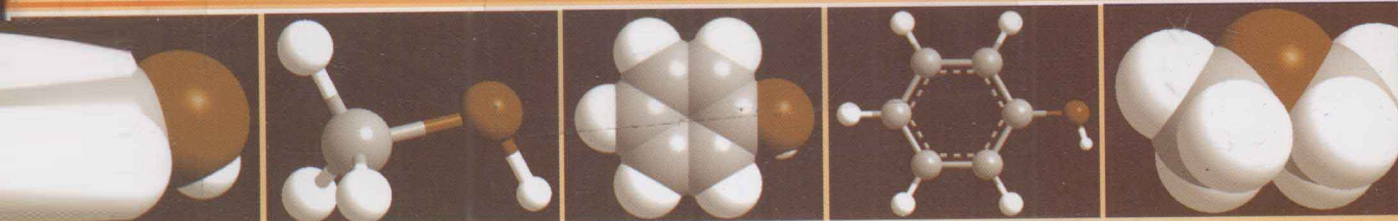
高等 学校 教材

有机化学

王全瑞 主编



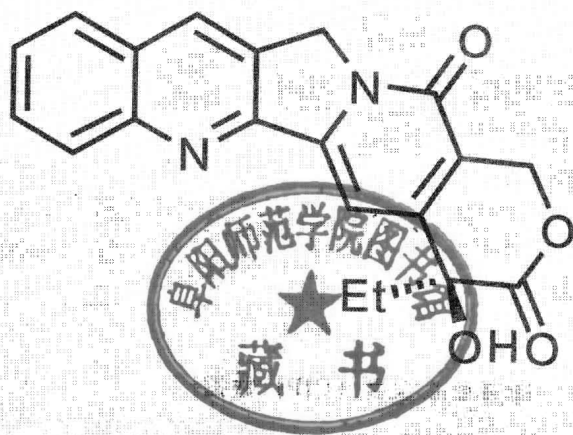
Organic
Chemistry



高 等 学 校 教 材

有机化学

王全瑞 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书按照有机化合物官能团进行分类,采用芳香族和脂肪族合并编写的体系,介绍了各类有机化合物的结构、物理和化学性质、主要用途、重要的反应机理以及测定有机化合物的质子核磁共振、红外光谱、紫外与可见光谱的基本原理,还包括与生命和医学相关的天然产物的结构、性质以及重要的生物功能。

本书注重基本概念、理论和方法相结合,实用性和新颖性相结合,深度上较现行的同类教材略有提高。各章均有一定数量的思考题和习题,并提供了一些知识介绍。书末附有推荐的有机化学网站资源,红外和质子核磁共振特征数据,可供学生学习时参考。

本书可作为高等院校医学、药学、生命科学各专业的有机化学教科书,也可供其他专业选择使用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/王全瑞主编. —北京:化学工业出版社,
2011.6

高等学校教材

ISBN 978-7-122-11418-1

I. 有… II. 王… III. 有机化学-高等学校-教材
IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 100541 号

责任编辑:杜进祥 向东
责任校对:顾淑云

装帧设计:韩 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张29¼ 字数780千字 2012年2月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:58.00 元

版权所有 违者必究

前言

有机化学与生物、医学有着密切的联系。有机化学课程主要学习各类有机化合物的命名、结构、应用、性质及制备方法，有机化合物的立体概念，主要的有机反应机理，以及波谱知识和有机物的结构解析，还包括油脂、糖、核酸、蛋白质的结构与性质。自 1988 年以来，复旦大学化学系先后为原上海第二医科大学、原上海中医药大学、原上海医科大学和第二军医大学等上海地区四所医科大学医学专业开设了有机化学课程。在教学过程中，着重从有机物结构和反应机理出发引出性质和反应，并注重考虑如何从有机物分子的结构、性质为基础拓展到生物大分子结构和性质的关系。

2003 年以来，复旦大学对本科教学进行了大幅度的改革。目前本科教学培养方案的课程结构由通识教育课程、文理基础课程和专业教育课程三个板块构成，有机化学是医学类所有专业（临床医学、基础医学、法医学、预防医学等）的基础课，生物技术及生物科学专业的一门专业必修课程。我们对我校医学、生物等专业的人才培养要求进行了研究，结合学校给予学生严格的学科基础训练，侧重知识的交叉融合、强调专业前沿和复旦科学研究特色的传播等理念，研究了有机化学课程的地位与作用，制定了新的培养计划，从教学方法、手段、内容上对有机化学课程进行全面改革。本课程主要讲授常见有机物的结构、性质以及反应机理、结构鉴定等基础知识，要求学生掌握常见的有机反应、有机化合物的合成、分离和表征的方法，具备分析和解决实际问题中遇到问题的思维能力。经过多年的建设，有机化学作为一门量大面广的专业基础课，在 2005 年被评为复旦大学精品课程。

本书按照有机化合物官能团进行分类采用芳香族和脂肪族合并编写的体系，介绍了各类有机化合物的结构、物理和化学性质、主要用途、重要的反应机理以及测定有机化合物的质子核磁共振、红外光谱、紫外与可见光谱的基本原理，还包括与生命和医学相关的天然产物的结构、性质以及重要的生物功能。全书共分十九章。

本书在编写中注重基本概念、理论和方法的同时，内容选择上注重实用性和新颖性，在有关章节对重要的反应机理进行阐述，深度和广度上较现行的同类教材略有提高，以利于学生对有机化学的深入理解和掌握，为后续相关课程奠定必要的理论基础。各章均有一定数量的思考题和习题，并根据各章内容，结合一些重要的学科前沿、社会热点、有机化学的应用等，提供了一些知识介绍。书末附有推荐的有机化学网站资源，红外和质子核磁共振特征数据，可供学生学习时参考。

本书可作为高等院校医学、药学、生命科学各专业的有机化学教科书，也可供其他专业选择使用。

本书由王全瑞主编，王全瑞、王辉、匡云燕、孙兴文、李志铭、张丹维、张鲁雁、周春儿、贾瑜（以姓氏笔画为序）等参加编写工作。在本书编写过程中得到了复旦大学教务处教学团队经费的支持。有机化学课程教学团队其他老师对本教材的初稿进行了认真的讨论，复旦大学化学系本科教学指导小组提出了许多宝贵的建议。另外，化学工业出版社对于本教材的出版给予了大量帮助和支持。在此一并表示衷心感谢！

由于编者水平所限，书中可能存在很多不足，敬请读者批评指正！

王全瑞

(qrwang@fudan.edu.cn)

2011 年 4 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 有机化合物和有机化学	1
1.1.1 有机化合物	1
1.1.2 有机化学发展概说	1
1.1.3 有机化合物的主要特征	3
1.1.4 有机化学的研究内容	4
1.2 有机结构理论初步	5
1.2.1 化学键的主要类型	5
1.2.2 化学键的近似处理	6
1.3 共价键的属性	13
1.3.1 键长	14
1.3.2 键角	14
1.3.3 键能	15
1.3.4 键的极性	16
1.3.5 共价键的极化	17
1.4 共价键的断裂及有机反应分类	17
1.4.1 离子型反应——键的异裂	17
1.4.2 自由基反应——键的均裂	18
1.4.3 协同反应	18
1.5 有机化学中的酸碱概念	18
1.5.1 Brønsted 酸碱理论	18
1.5.2 Lewis 酸碱理论	19
1.6 分子间力	20
1.6.1 偶极-偶极作用力(静电力)	20
1.6.2 诱导力	21
1.6.3 色散力	21
1.6.4 氢键	21
1.7 有机化学的一般研究方法	22
1.7.1 分离及提纯	22
1.7.2 有机物纯度的检验	22
1.7.3 元素定性定量分析	22
1.7.4 经验式及分子式的确定	22
1.7.5 结构式的确定	23
1.8 有机化合物的分类	23
1.8.1 根据碳架的分类	23
1.8.2 按官能团分类	24
习题	25
第 2 章 烷烃	26
2.1 烷烃的结构、分子通式及同系列	26

2.2 烷烃的同分异构现象	27
2.2.1 碳链异构	27
2.2.2 饱和碳原子的四种类型	28
2.3 烷烃的命名	29
2.3.1 普通命名法	29
2.3.2 烷基	30
2.3.3 系统命名法	31
2.4 烷烃的物理性质	32
2.4.1 物态	32
2.4.2 沸点	33
2.4.3 熔点	33
2.4.4 密度	34
2.4.5 溶解度	34
2.5 烷烃的构象	34
2.5.1 乙烷的构象	34
2.5.2 正丁烷的构象	36
2.5.3 其它直链烷烃的构象	36
2.6 烷烃的化学性质	37
2.6.1 氧化和燃烧反应	37
2.6.2 热裂反应	38
2.6.3 卤代反应	38
2.6.4 卤代反应历程	39
2.6.5 卤素对甲烷的相对反应活性	40
2.6.6 烷烃卤代反应的选择性	42
2.7 烷烃的天然来源和代表性烷烃	44
2.7.1 烷烃的来源	44
2.7.2 代表性烷烃及烷烃混合物介绍	45
知识介绍 生物体系、医学中的自由基	46
习题	47

第3章 环烷烃	49
3.1 环烷烃的分类及命名	49
3.1.1 分类	49
3.1.2 命名	49
3.2 单环脂环烃的性质	50
3.2.1 物理性质	50
3.2.2 化学性质	51
3.3 环烷烃的结构与稳定性	52
3.3.1 Baeyer 张力学说	52
3.3.2 燃烧热与稳定性	52
3.3.3 环丙烷的结构	53
3.4 脂环烃的构象	53
3.4.1 影响脂环烃稳定性的因素	53
3.4.2 环丁烷和环戊烷的构象	54
3.4.3 环己烷的构象	55

3.4.4 一取代环己烷的构象	56
3.4.5 二取代环己烷的构象	57
3.4.6 多取代环己烷的构象	58
3.4.7 十氢化萘的构象	59
知识介绍 含有张力的多环烃 (strained polycyclic hydrocarbons)	60
习题	61

第4章 烯烃、炔烃和二烯烃

4.1 烯烃	63
4.1.1 烯烃的结构	63
4.1.2 烯烃的同分异构现象和命名	64
4.1.3 物理性质	66
4.1.4 化学性质	67
4.2 炔烃	73
4.2.1 炔烃的结构	73
4.2.2 炔烃的异构和命名	74
4.2.3 物理性质	74
4.2.4 化学性质	75
4.3 二烯烃	77
4.3.1 二烯烃的分类和命名	77
4.3.2 共轭二烯烃的结构	77
4.3.3 共轭体系和共轭效应	78
4.3.4 共轭二烯的特殊化学性质	79
知识介绍 橡胶知识	81
习题	82

第5章 芳香烃

5.1 苯的结构	85
5.1.1 苯的凯库勒 (Kekulé) 结构式	85
5.1.2 苯的分子轨道和结构的近代概念	86
5.1.3 苯的特殊稳定性——芳香性	88
5.2 苯同分异构现象和命名	89
5.2.1 苯的同分异构体	89
5.2.2 命名	89
5.3 单环芳烃的物理性质	90
5.4 苯及单环芳烃的化学性质	92
5.4.1 亲电取代反应	92
5.4.2 氧化反应	97
5.4.3 加成反应	97
5.4.4 苯环侧链上的反应	98
5.4.5 Birch 还原	98
5.5 苯环亲电取代反应的定位规则	99
5.5.1 取代基的分类	100
5.5.2 定位规则的理论解释	101
5.5.3 二取代苯的定位规律	103

5.5.4 定位规则的应用	103
5.6 稠环芳烃和多环芳烃	104
5.6.1 稠环芳烃	104
5.6.2 联苯及其衍生物	108
5.7 非苯芳烃及 Hückel 规则	108
5.7.1 Hückel 规则	108
5.7.2 非苯芳烃	109
5.7.3 轮烯	109
5.7.4 芳香离子	110
5.8 芳烃的工业来源	111
知识介绍 以富勒烯为代表的全碳原子簇	111
习题	112

第 6 章 对映异构

6.1 手(征)性	115
6.2 有机分子对映异构现象	116
6.2.1 对映异构和手性碳原子	116
6.2.2 平面偏振光及旋光活性	117
6.2.3 分子的对称性和手性	119
6.3 含一个手性碳原子化合物的对映异构	121
6.3.1 对映体和外消旋体	121
6.3.2 手性分子的 Fischer 投影式表示法	121
6.3.3 对映体的构型命名 (Cahn-Ingold-Prelog 次序规则及 R/S 命名体系)	123
6.4 含两个及多个手性碳原子化合物的对映异构	126
6.4.1 含有两个不同手性碳原子的化合物	126
6.4.2 含有两个相同手性碳原子的化合物	126
6.5 环状化合物的立体异构	128
6.6 外消旋体的拆分	130
6.6.1 化学拆分法	130
6.6.2 生物拆分法	132
6.6.3 柱色谱拆分法	132
6.7 不含手性碳原子化合物的旋光异构	133
6.7.1 具有丙二烯结构的分子	133
6.7.2 联苯型衍生物	134
6.7.3 面手性化合物	134
6.8 手性化合物的产生	135
知识介绍 生物世界的手性现象、手性药物简介	137
习题	139

第 7 章 卤代烃

7.1 卤代烃的分类和命名	141
7.1.1 卤代烃的分类	141
7.1.2 卤代烃的命名	142
7.2 物理性质	142
7.3 化学性质	143

7.3.1 饱和卤代烃的亲核取代反应	144
7.3.2 饱和卤代烃的消除反应	145
7.3.3 与金属作用	146
7.3.4 苯炔的形成和反应	147
7.4 饱和卤代烃亲核取代反应的两种历程	148
7.4.1 单分子亲核取代反应 (S_N1) 历程	148
7.4.2 双分子亲核取代反应 (S_N2) 历程	149
7.4.3 影响亲核取代反应速率的因素	150
7.5 卤代烃消除反应的历程	152
7.5.1 单分子消除历程 ($E1$)	152
7.5.2 双分子消除历程 ($E2$)	152
7.5.3 影响消除反应历程及活性的因素	152
7.6 消除反应与取代反应的竞争	153
7.6.1 卤代烃结构的影响	153
7.6.2 试剂的影响	154
7.6.3 溶剂的影响	154
7.6.4 反应温度的影响	155
7.7 卤素位置对反应活性的影响	155
7.7.1 卤代乙烯型和卤代芳烃化合物	155
7.7.2 烯丙基型卤代烃和苄基卤代烃	156
7.7.3 孤立型不饱和卤代烃	157
7.8 多卤代烃及氟代烃	157
7.8.1 多卤代烃	157
7.8.2 氟代烃	158
知识介绍 天然有机卤代物、杀虫剂	159
习题	160

第8章 醇和酚	163
8.1 醇的结构、分类和命名	163
8.1.1 结构和分类	163
8.1.2 命名	165
8.2 醇的物理性质	166
8.3 醇的化学性质	167
8.3.1 弱酸性	168
8.3.2 氧化和脱氢	169
8.3.3 取代反应	172
8.3.4 醇的脱水反应——消除反应	175
8.3.5 邻二醇的特殊反应	177
8.3.6 与无机含氧酸的作用——无机酸酯的形成	179
8.4 酚	179
8.4.1 酚的结构、命名及主要来源	179
8.4.2 酚的物理性质	181
8.4.3 酚的化学性质	181
8.5 硫醇和苯硫酚	187
8.5.1 命名	187

8.5.2 物理性质	187
8.5.3 化学反应	188
8.6 重要的醇、酚	189
知识介绍 (一) 醇在生物体内的氧化过程	190
(二) 苯酚与甲醛、丙酮的缩合反应	191
(三) 血液中醇含量的测定	192
习题	192
第9章 醚、硫醚和环氧化合物	195
9.1 醚	195
9.1.1 醚的分类、结构与命名	195
9.1.2 醚的物理性质	196
9.1.3 醚的化学性质	197
9.2 硫醚	201
9.3 环氧化合物和冠醚	201
9.3.1 环氧化合物	202
9.3.2 冠醚、穴醚与相转移催化	204
9.4 醚的应用	205
知识介绍 环氧树脂 (epoxy resin)	206
习题	207
第10章 醛、酮和醌	209
10.1 醛、酮的分类、命名	210
10.1.1 醛、酮的分类	210
10.1.2 醛、酮的命名	210
10.2 醛、酮的物理性质	211
10.3 醛、酮的结构和化学性质	212
10.3.1 羰基的结构特征	212
10.3.2 醛、酮的亲核加成反应	213
10.3.3 醛的 Baylis-Hillman 反应	222
10.3.4 醛、酮羰基 α -碳及其 α -氢的反应	223
10.3.5 醛、酮的氧化还原反应	226
10.4 α, β -不饱和醛、酮	230
10.4.1 α, β -不饱和醛、酮的亲电加成反应	230
10.4.2 α, β -不饱和醛、酮的亲核加成反应	230
10.4.3 α, β -不饱和醛、酮的 Diels-Alder 反应	231
10.5 醌	232
10.5.1 醌的命名和物理性质	232
10.5.2 醌的结构和化学性质	232
10.6 重要的醛和酮	233
10.6.1 视黄醛	233
10.6.2 黄体酮	233
10.6.3 乌洛托品	234
10.6.4 方酸 (squaric acid)	234
10.6.5 萘醌类维生素	234

知识介绍 一些生物体内的亲核加成(取代)反应——氨基酸代谢、柠檬酸循环	235
习题	236

第 11 章 测定有机化合物结构的谱学方法

11.1 吸收光谱的基本概念	238
11.2 紫外-可见光谱	239
11.2.1 紫外光谱的基本原理	239
11.2.2 电子的跃迁	240
11.2.3 紫外光谱的常用术语	242
11.2.4 吸收谱带	242
11.2.5 紫外-可见光谱的应用	244
11.3 红外光谱	246
11.3.1 红外光谱的表示方法	246
11.3.2 分子的振动类型	246
11.3.3 振动能级和产生红外光谱的条件	247
11.3.4 峰数和峰强	248
11.3.5 影响振动吸收频率的因素	249
11.3.6 官能团区和指纹区	251
11.3.7 各类化合物的红外光谱举例	252
11.3.8 红外光谱的解析	257
11.4 氢核磁共振光谱	258
11.4.1 NMR 基本原理	258
11.4.2 核磁共振仪	259
11.4.3 化学位移	261
11.4.4 影响化学位移的因素	263
11.4.5 积分曲线和峰的面积	266
11.4.6 自旋偶合、自旋分裂	266
11.4.7 图谱解析与应用	273
知识介绍 核磁共振成像	274
习题	274

第 12 章 羧酸及取代羧酸

12.1 羧酸的分类和命名	278
12.2 羧酸的物理性质	279
12.3 羧酸的结构和化学性质	280
12.3.1 羧酸的酸性及成盐	280
12.3.2 羧酸的亲核取代反应	283
12.3.3 羧酸的还原反应	285
12.3.4 羧酸的脱羧反应	286
12.3.5 α -H 的卤代反应 (Hell-Volhard-Zelinsky 反应)	287
12.4 羟基酸	287
12.4.1 羟基酸的分类和命名	288
12.4.2 羟基酸的性质	288
12.4.3 重要的羟基酸	291
12.5 羧基酸	292

12.5.1 羧基酸的分类和命名	292
12.5.2 羧基酸的化学性质	293
12.5.3 重要的羧基酸	294
知识介绍 前列腺素	294
习题	295

第 13 章 羧酸衍生物

13.1 羧酸衍生物的命名	298
13.2 羧酸衍生物的物理性质	299
13.3 羧酸衍生物的化学性质	300
13.3.1 羧酸衍生物的亲核取代反应	300
13.3.2 与 Grignard 试剂的作用	303
13.3.3 金属氢化物还原反应	304
13.4 各类羧酸衍生物的特性反应	304
13.4.1 酯的缩合反应	304
13.4.2 酰氯的 Rosenmund 还原反应	306
13.4.3 酰胺的 Hofmann 降级反应	306
13.4.4 酚酯的 Fries 重排	306
13.5 1,3-二羰基化合物的反应及其在有机合成中的应用	307
13.5.1 1,3-二羰基化合物 α -氢的酸性和烯醇负离子的稳定性	307
13.5.2 Michael 加成和 Robinson 环化	308
13.5.3 1,3-二羰基化合物碳负离子的反应	309
13.6 互变异构现象	311
13.7 碳酸衍生物	312
13.7.1 碳酰氯	312
13.7.2 碳酰胺	313
知识介绍 阿司匹林及抗炎药物	315
习题	315

第 14 章 含氮化合物

14.1 胺的分类, 结构和命名	319
14.1.1 胺的分类	320
14.1.2 胺的结构	320
14.1.3 胺的命名	321
14.2 胺的物理性质	322
14.3 胺的化学性质	323
14.3.1 碱性	323
14.3.2 烷基化反应	325
14.3.3 酰基化反应	325
14.3.4 磺酰化反应	327
14.3.5 与亚硝酸反应	327
14.3.6 胺甲基化反应 (Mannich 反应)	329
14.3.7 胺的氧化和 Cope 消除	330
14.3.8 苯胺的特征反应	330
14.4 季铵盐和季铵碱	331

14.4.1	Hofmann 消除和彻底甲基化	331
14.4.2	相转移催化作用	332
14.5	重氮化合物	333
14.5.1	重氮化合物的制备——重氮化反应	333
14.5.2	重氮盐的反应及其在合成上的应用	333
14.6	重氮甲烷的性质	337
14.6.1	与含活泼 H 的化合物反应	338
14.6.2	与醛、酮的反应	338
14.6.3	卡宾的产生	338
14.7	脒和异脒	338
14.7.1	脒与异脒制法	338
14.7.2	脒与异脒的性质	339
知识介绍	偶氮染料	340
习题		342

第 15 章 杂环化合物

15.1	杂环化合物的分类和命名	345
15.1.1	五元杂环	345
15.1.2	六元杂环	346
15.1.3	稠杂环	346
15.1.4	标氢	347
15.2	五元杂环化合物	347
15.2.1	吡咯、呋喃、噻吩	347
15.2.2	含两个及多个杂原子的五元杂环	353
15.3	六元杂环化合物	355
15.3.1	吡啶	355
15.3.2	嘧啶、吡嗪和哒嗪	359
15.4	稠杂环化合物	360
15.4.1	喹啉和异喹啉	360
15.4.2	吲哚	362
15.4.3	嘌呤	362
15.5	生物碱	364
15.5.1	生物碱的一般性质	364
15.5.2	生物碱的提取方法	365
15.5.3	重要的生物碱	365
知识介绍	精神依赖性药物与毒品	366
习题		368

第 16 章 脂类化合物

16.1	油脂	370
16.1.1	油脂的组成、结构和命名	370
16.1.2	油脂中的脂肪酸	371
16.1.3	物理性质	372
16.1.4	化学性质	373
16.1.5	肥皂和表面活性剂	374

16.2 蜡	376
16.3 磷脂	377
16.3.1 甘油磷脂	377
16.3.2 鞘磷脂	378
16.4 萜类化合物	379
16.4.1 单萜	380
16.4.2 倍半萜	381
16.4.3 二萜	381
16.4.4 三萜	382
16.4.5 四萜	382
16.5 甾类化合物	383
16.5.1 甾族化合物的基本结构	383
16.5.2 甾族化合物的立体异构	383
16.5.3 甾醇	384
16.5.4 甾体激素	386
知识介绍 脂肪及其生理功能	387
习题	389

第 17 章 碳水化合物

17.1 单糖	391
17.1.1 单糖的分类	391
17.1.2 单糖的构型和命名	392
17.1.3 单糖的环状结构	393
17.1.4 单糖的化学性质	396
17.1.5 若干重要的单糖	400
17.1.6 单糖的衍生物	400
17.2 二糖	402
17.2.1 还原性二糖	402
17.2.2 非还原性二糖	403
17.3 多糖	404
17.3.1 淀粉	404
17.3.2 糖原	405
17.3.3 环糊精	407
17.3.4 纤维素	408
17.3.5 甲壳素和壳聚糖	408
17.3.6 海藻多糖	409
17.3.7 黏多糖	409
17.3.8 果胶质	410
知识介绍 糖类物质与血型	411
习题	412

第 18 章 氨基酸、多肽和蛋白质

18.1 氨基酸	414
18.1.1 α -氨基酸的结构、分类和命名	414
18.1.2 物理和光谱性质	418

18.1.3 α -氨基酸的酸碱性和等电点	419
18.1.4 氨基酸的化学性质	420
18.2 肽	422
18.2.1 肽的结构和命名	422
18.2.2 肽键平面	423
18.2.3 多肽的结构测定	424
18.2.4 生物活性肽及自然界中多肽化合物	425
18.3 蛋白质	426
18.3.1 元素组成和分类	426
18.3.2 蛋白质的分子结构	428
18.3.3 蛋白质的性质	431
知识介绍 (一) 氨基酸和疾病	433
(二) 分子病	433
习题	434

第 19 章 核酸

19.1 核酸的分类	435
19.2 核酸的化学组成	436
19.2.1 核酸的元素组成	436
19.2.2 核酸的基本化学组成	436
19.3 核酸的一级结构	439
19.4 核酸的二级结构	440
19.4.1 DNA 的双螺旋结构	440
19.4.2 RNA 的结构	441
19.5 核酸的三级结构	442
19.6 核酸的理化性质	443
19.6.1 一般物理性质	443
19.6.2 酸碱性	443
19.6.3 核酸的水解	443
19.6.4 变性、复性和杂交	444
19.7 核酸的功能	444
19.7.1 DNA 的复制	445
19.7.2 RNA 的转录和蛋白质的生物合成	445
19.7.3 基因的遗传和生物变异	446
知识介绍 人类基因组计划	446
习题	447

附录 1 有机化学网络资源

附录 2 红外特征吸收数据表

附录 3 典型有机化合物的¹H NMR 化学位移数值

参考文献

1.1 有机化合物和有机化学

1.1.1 有机化合物

有机化合物 (organic compounds) 就是含碳的化合物。有机化学就是研究有机化合物的来源、制备、结构、性质、应用以及有关理论的科学。可以毫不夸张地说, 在我们所生存的这个地球上, 但凡有生命的东西, 无论属于动物还是植物, 都是由含碳的化合物作为基本“材料”构筑而成的。

但是, 碳元素本身和碳的简单化合物, 例如一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐、二硫化碳、碳化钙、金属碳化物, 以及氢氰酸、氰酸、硫氰酸、异氰酸、异硫氰酸及相应的盐等, 虽然含有碳元素, 仍被看作典型的无机化合物。

除碳以外, 有机化合物常包含的元素有氢、氧、氮、磷、硫、卤素等。许多有机化合物还含有钙、铁、镁、钴等金属。另外, 一些化合物, 如四氟乙烯、硼烷等, 不含碳或氢, 甚至既不含碳也不含氢 (如氮化硼 B_3N_3), 但具有典型有机化合物性质, 也属有机化合物。原则上, 除了稀有气体以外, 元素周期表中几乎所有的元素, 都能参与有机化合物的形成。

由于碳在周期表中的特殊位置, 其外层有四个价电子 ($2s^2 2p^2$), 既难失去四个电子形成 C^{4+} , 也难以得到四个电子形成 C^{4-} , 而容易形成较为稳定的共价键, 且分子骨架可以连成直链、支链以及各种大小的环, 同分异构现象十分普遍, 所以有机化合物所含元素的种类虽然不多, 形成的数量却十分惊人。据美国《化学文摘》(CA) 统计, 迄今化学家已经拥有逾三千万种化合物, 其中至少 90% 为有机化合物。

20 世纪 90 年代以来, 每年新增的化合物逾百万个, 每天新增约四千个左右新物质, 其中绝大部分为有机化合物。而周期表中所有其它元素所形成的无机化合物, 全世界已知的却不过百万左右。

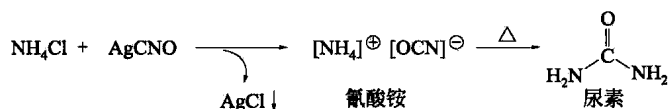
1.1.2 有机化学发展概说

有机化学作为一门科学, 产生于 19 世纪初。1777 年, 瑞典化学家 T. O. Bergman (1725—1784) 将从动植物体内得到的物质称为有机物, 以区别于来自矿物质的无机物。1808 年, 瑞典化学家 J. Berzelius (1779—1848) 首先使用了“有机化学”这一名称。虽然不过仅跨越了两百多年的路程, 然而人类对于有机物的认识、应用已有数千年的历史。三千多年前, 世界文明古国中国、埃及、印度, 就知道使用香料参与当时的人类社会活动。公元前 2500 年, 埃及人已经利用石蕊、茜素蓝作为天然染料。据记载, 我国早在夏禹时已开始酿酒、制醋。我国古代曾制取到一些较纯的有机物质, 例如没食子酸 (982—992)、乌头碱 (1522 年以前)、甘露醇 (1037—1101) 等。16 世纪后期, 西欧制得了乙醚、氯乙烷等。到

了18世纪中期,以瑞典化学家 Carl Wilhelm Scheele (1742—1786) 为代表的化学家,先后从动、植物中分离分析了草酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸、乳酸、尿酸、吗啡等许多重要的有机物。

大量有机物的发现,促使人们对物质进行分类,以便于研究。由于从有生命的动植物体内获得的物质具有许多共性,与当时从无机物中得到的物质有明显的区别。因此,根据自然来源和性质的不同,而将其区分为无机物和有机物。以有机物为研究的对象,形成了有机化学这一化学学科的分支。由于时代的局限性, Berzelius 曾错误地提出,有机物只能借助一种特殊的“生命力”(vital force)作用才能生成,有机物只能从动植物有机体中得到,而人工是无法合成的,无形中在无机物和有机物之间划了一条不可逾越的鸿沟,这一错误思想严重束缚了有机化学的发展。

1824年,年仅23岁的德国化学家 Friedrich Wöhler (1800—1882) 将氯化铵和氰酸银的溶液混合,试图制备氰酸铵。但滤去 AgCl 沉淀后,蒸发生成的氰酸铵溶液,得到了一种白色晶体。经过四年的反复验证,确认这种白色晶体是尿素。



1828年, Wöhler 发表了《论尿素的人工合成》的论文。尿素是 Rouelle 1773 年从人尿中分离得到的一种重要的代谢物,属于典型的有机物。氰酸铵能够转变为尿素,说明有机物能够由无机物在实验室中合成,从而极大地颠覆了长期统治人们思想的“生命力”学说。

面对 Wöhler 的成就,仍有一些学者通过将尿素作为生命分子的资格剥夺,顽固地坚持“生命力”学说。然而此后数十年间,许多有机化学家和生物化学家以大量雄辩的事实,将有机物与无机物之间的天堑填平,彻底将“生命力”学说摒弃。其中法国化学家 Marellin Berthelot (1827—1907) 就是其中的佼佼者。Berthelot 相信无需活细胞的参加,能在试管中合成有机物。1853年, Berthelot 将脂肪酸和甘油放在厚壁玻璃管中加热,生成脂肪和水。1854年,他的体外合成脂肪的论文发表以后,成为轰动学术界的特大新闻,报刊以醒目标题报道了这位年轻科学家的巨大成就,如“在密封管中合成了脂肪!”、“自然界被征服了!”、“人类能按自己愿望生产迄今是细胞组织的物质!”。1855年他又以一氧化碳和热碱合成了甲酸;1856年,用硫化氢及二硫化碳蒸气的混合物制得甲烷和乙烯;1859年,他将松节油在氧化剂参与下,加热到达 250℃ 时,生成樟脑,又从樟脑制得冰片。Berthelot 一生共写了 2773 篇科学论文及著作。

“生命力”学说被彻底否定之后,有机化学进入了一个迅速发展的时期,并逐步建立了经典的有机结构理论。

1865年,德国化学家 F. A. Kekulé (1829—1896) 确立了碳的四价理论。

1874年,荷兰化学家 J. H. Van't Hoff 和法国化学家 J. A. Le Bel 分别发表了碳原子的正四面体结构理论,将旋光异构体问题与有机分子中碳的空间结构相联系,从而奠定了立体化学的基础。

根据所确立的有机结构理论,化学家在19世纪后期,合成了一系列重要的有机化合物。比较有代表性的有:1856年在英国任教的德国人 William Henry Perkin (1838—1907) 在试图通过氧化反应将甲苯胺转化为具有抗疟作用的喹啉时,意外地得到了一种污浊的黑色沉淀物质,后来证实其可用作染料,这就是第一种人工合成染料苯胺紫(mauvein)。Perkin 后来开办了世界上第一家合成染料工厂,促进了有机化学理论研究和工业应用的联系。1868年 Perkin 用水杨酸合成香豆素获得成功,这是第一个人工合成的天然香料;德国化学家 E.