

高等学校应用型本科教材

有机化学

吴范宏 任玉杰 主编

高等教育出版社

高等学校应用型本科教材

有机化学

YOUJI HUAXUE

吴范宏 任玉杰 主编

高等教育出版社·北京

内容提要

本教材以有机化学基础知识和基本理论为主,同时兼顾最新的有机化学进展,介绍有机化学的应用领域,全书共分14章。教材中增加了阅读材料,以小号字排印部分,方便学生自学和拓展知识面。为了便于学生及时自我检查所学知识,在正文中结合有关知识点增加了思考题目,在编写时力求紧扣每章知识点。

本书可作为应用型本科院校化学、化工、制药、生物医药、生物工程、食品和高分子材料等专业的有机化学课程教材,也可供相关专业对有机化学有兴趣的读者学习使用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学 / 吴范宏, 任玉杰主编. -- 北京: 高等教育出版社, 2014.8

ISBN 978-7-04-040410-4

I. ①有… II. ①吴… ②任… III. ①有机化学—高等学校—教材 IV. ①O62

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第160924号

策划编辑 李 颖
插图绘制 杜晓丹

责任编辑 顾姚星
责任校对 刁丽丽

封面设计 张 志
责任印制 张泽业

版式设计 范晓红

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印 刷 三河市华骏印务包装有限公司
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 27.5
字 数 660千字
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landracom.com>
<http://www.landracom.com.cn>
版 次 2014年8月第1版
印 次 2014年8月第1次印刷
定 价 39.80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 40410-00

序

随着中国高等教育的大众化进程,应用型本科教育得到了快速发展,应用型本科教育重在“应用”。目前,有机化学教材的种类繁多,但针对应用型本科教育的并不多见。

在多年教学实践的基础上,主要由上海应用技术学院有机化学教学团队编写的这本《有机化学》教材体现了“应用”的特点。教材体系设计以官能团为主线,内容选择以应用为标准,如烷烃与环烷烃合为一章并编入烷烃和环烷烃来源、重要烷烃和环烷烃二节,将二烯烃独立成章并编入萜类化合物一节,在羧酸及其衍生物一章中引进 β -二羰基化合物简介、缩合反应二节,将糖类、类脂、氨基酸、蛋白质、核酸等合并为生命有机化合物一章,波谱分析一章介绍四大谱分析方法,立体化学独立一章,全书共十四章。体系简捷,内容适度,符合应用型本科的教学要求。将有机化学基本理论、教学重点难点分散在有关章节中,循序渐进地展开教学内容,充分体现应用型本科院校的教学特点。

该教材注重与生产实际结合阐述知识点,特别是每章的“阅读材料”,涉及化工、材料、香料、制药、能源、农药、绿色化学等诸多领域,拓宽了教材的知识面和适用范围。每章末还设有“习题”并且在书后配有“参考答案”,方便教学。

其他应用型本科院校加入编写团队,对于提高教材质量和扩大教材的受益面都是有益的。经过他们的共同努力,不断完善,祝愿这本《有机化学》教材早日成为应用型本科教学的精品教材。

高占先

2014年3月

前 言

本书在编写过程中力求按照应用型本科人才培养目标,以有机化学基础知识和基本理论为主,同时融合有机化学的最新进展,科学合理地选择和组织教材内容。本教材在编写中体现与有机化学相关的绿色、环保、经济和健康的理念,增加适应行业、企业和社会发展的需要的新规范、新工艺和新技术等内容,以适合应用型本科院校相关专业的学生学习,并能够满足在职从业人员业余学习的需要。

本书编写以有机化学基础知识和基本理论为主,同时兼顾现代有机化学的新进展,全书共分14章。教材中阅读材料以小体字排印部分,方便学生自学和拓展知识面。本书编写中为了便于学生及时自我检查所学知识的掌握情况,在正文中结合有关知识点增加了思考题目。每章后的习题,在编写时力求紧扣每章知识点。这些题目是作者通过查阅文献和有关教材组织编写的,在此对所选用的文献和教材的作者表示衷心的感谢。在本书的编写过程中还参考了大量的中外文文献和教材,以及网络上的教学资源,如果在我们的参考文献目录中有所疏漏,敬请有关作者谅解并请及时与我们联系,以便有机会再版时更改。

上海应用技术学院、沈阳工业大学(辽阳校区)、西安文理学院和山东泰山医学院四所院校的有关教师参与了该教材的编写工作,以下是各章题目和作者。

- | | |
|-------------------------------|--------------|
| 第一章:绪论 | (吴范宏、庞婉、陈梓湛) |
| 第二章:烷烃与环烷烃 | (孙小玲) |
| 第三章:烯烃和炔烃 | (黄新炜) |
| 第四章:二烯烃 | (肖繁花) |
| 第五章:芳香烃化合物 | (任玉杰) |
| 第六章:立体化学 | (吴范宏、刘振江、殷燕) |
| 第七章:卤代烃 | (杨晓慧) |
| 第八章:波谱分析 | (邱潇) |
| 第九章:醇、酚、醚 | (侯玲) |
| 第十章:醛、酮 | (邱潇) |
| 第十一章:羧酸及其衍生物, β -二羰基化合物 | (肖繁花) |
| 第十二章:有机含氮化合物 | (王红) |
| 第十三章:杂环化合物 | (任玉杰) |
| 第十四章:生命有机化学 | (林晓辉) |

本书的统稿由吴范宏和任玉杰教授完成,高等教育出版社在书稿形成后安排了国内同行专家对本书进行了审阅,并提出了很多宝贵的修改建议,在此,向高等教育出版社及审阅书稿的专家致以最诚挚的谢意,向参与本书编写和修改本书的所有同仁表示衷心的感谢,感谢上海应用技术学院有机化学教研组全体教师在本书编写过程中给予的支持。

本书由编者提供配套的电子教案,以供选用者参考,有需求者可联系 liying2@hep.com.cn。

尽管参与本书编写的老师在本书编写过程中都作出了很大的努力,但书中的疏漏和错误在所难免,真诚感谢读者对本书编写中存在的不足或疏漏给予批评指正,并不吝赐教。

编者

2014 年 2 月于上海

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

第一章 绪论	1	2.2.3 烷烃的命名	26
第1节 有机化合物和有机化学	1	2.2.4 环烷烃的命名	28
1.1.1 有机化合物	1	第3节 烷烃的物理性质	30
1.1.2 有机化学	1	2.3.1 烷烃的物理性质	30
1.1.3 有机化学的研究内容	3	2.3.2 环烷烃的物理性质	33
1.1.4 有机化学的研究方法	4	第4节 烷烃与环烷烃的化学性质	33
第2节 有机化合物中的价键理论	5	2.4.1 取代反应	34
1.2.1 有机化合物中的化学键	5	2.4.2 氧化反应	36
1.2.2 用于描述共价键形成的理论	5	2.4.3 异构化反应	36
1.2.3 共价键的属性	9	2.4.4 裂化反应	37
第3节 有机化合物的分类	11	2.4.5 小环环烷烃的化学性质	37
1.3.1 按照碳架分类	11	第5节 烷烃的主要来源和制法	38
1.3.2 按照官能团分类	11	2.5.1 烷烃和环烷烃的主要来源	38
第4节 有机化合物的一般特点	12	2.5.2 烷烃和环烷烃的主要制法	39
1.4.1 有机化合物的物理性质特点	12	第6节 重要的烷烃	40
1.4.2 有机化合物化学反应的一般特点	12	2.6.1 甲烷	40
1.4.3 有机化学反应的类型	13	2.6.2 石油醚	41
第5节 有机化学中的酸碱理论	13	2.6.3 环己烷	41
1.5.1 布朗斯特酸碱质子理论	13	【阅读材料】 石油及燃料油	42
1.5.2 路易斯酸碱电子理论	14	习题	42
【阅读材料】 海洋与有机化学	15	第三章 烯烃和炔烃	45
习题	15	第1节 烯烃的结构及分类	45
第二章 烷烃与环烷烃	17	3.1.1 碳原子的 sp^2 杂化	45
第1节 烷烃与环烷烃的结构及分类	17	3.1.2 碳碳双键的组成	45
2.1.1 烷烃与环烷烃简介	17	3.1.3 π 键的特性	46
2.1.2 碳原子的 sp^3 杂化	18	3.1.4 烯烃的分类	46
2.1.3 烷烃的构造异构	19	3.1.5 烯烃的异构现象	46
2.1.4 环烷烃的结构及环的稳定性	20	第2节 烯烃的命名	47
2.1.5 烷烃和环烷烃的构象	21	3.2.1 烯基的命名	47
第2节 烷烃的命名	25	3.2.2 烯烃的命名	47
2.2.1 碳原子的类型	25	3.2.3 烯烃顺反异构体的命名	47
2.2.2 烷基和环烷基的定义及命名	25	第3节 烯烃的物理性质	48
		第4节 烯烃的化学性质	49

3.4.1 烯烃的催化氢化反应	49	4.4.2 共振式的书写原则	79
3.4.2 烯烃的亲电加成	50	4.4.3 共振论的应用	80
3.4.3 烯烃的自由基加成——过氧化物效应	55	第5节 共轭二烯烃的化学性质	81
3.4.4 烯烃的氧化反应	56	4.5.1 1,4-加成反应	82
3.4.5 烯烃的聚合反应	58	4.5.2 聚合反应	83
3.4.6 烯烃的 α -氢的反应	58	4.5.3 双烯合成	84
第5节 炔烃的结构及分类	59	第6节 萜类化合物	87
3.5.1 碳原子的sp杂化	59	4.6.1 单萜	87
3.5.2 炔烃的分类	60	4.6.2 倍半萜	89
第6节 炔烃的命名	60	4.6.3 二萜	89
3.6.1 炔基的命名	60	4.6.4 三萜	89
3.6.2 炔烃的命名	60	4.6.5 四萜	90
3.6.3 烯炔的命名	60	【阅读材料】天然橡胶与合成橡胶	90
第7节 炔烃的物理性质	61	习题	91
第8节 炔烃的化学性质	61	第五章 芳香烃	94
3.8.1 三键碳上氢原子的活泼性	61	第1节 芳香烃的结构及分类	94
3.8.2 炔烃的亲电加成	62	5.1.1 芳香烃的分类	94
3.8.3 炔烃的亲核加成	63	5.1.2 苯的结构	94
3.8.4 炔烃的氧化反应	64	第2节 单环芳烃的性质	96
3.8.5 炔烃的还原反应	64	5.2.1 单环芳烃的物理性质	96
3.8.6 炔烃的聚合反应	65	5.2.2 单环芳烃的化学性质	96
第9节 烯烃和炔烃的主要来源和制备	65	第3节 苯环上亲电取代反应的定位规律	102
3.9.1 烯烃的制备	65	5.3.1 定位基的概念	102
3.9.2 炔烃的制备	67	5.3.2 两类定位基	102
【阅读材料】重要的烯烃和炔烃	67	5.3.3 定位基的解释	102
习题	68	第4节 二取代苯的定位规律	104
第四章 二烯烃	71	第5节 定位规律在有机合成上的应用	105
第1节 二烯烃的结构和分类	71	第6节 多环芳烃	106
4.1.1 二烯烃的分类	71	5.6.1 萘	106
4.1.2 二烯烃的结构	71	5.6.2 联苯	108
4.1.3 异戊二烯规则	73	5.6.3 蒽	109
第2节 二烯烃的命名	74	5.6.4 菲	109
第3节 共轭效应和超共轭效应	74	5.6.5 其他稠环芳烃	109
4.3.1 共轭效应	74	第7节 芳香性规则	109
4.3.2 超共轭效应	77	5.7.1 休克尔规则	109
第4节 共振论	79	5.7.2 芳香性的判断	110
4.4.1 共振论简介	79		

【阅读材料】 碳质材料	111	6.9.2 辅基控制法	125
习题	112	6.9.3 试剂控制法	125
第六章 立体化学	114	6.9.4 催化剂控制法	126
第1节 立体异构	114	【阅读材料】 手性药物	126
第2节 分子的手性和对映体	114	习题	126
6.2.1 对映异构现象的发现	114	第七章 卤代烃	128
6.2.2 分子的手性	115	第1节 卤代烃的结构及分类	128
第3节 旋光性和比旋光度	116	7.1.1 卤代烃的结构	128
6.3.1 平面偏振光	116	7.1.2 卤代烃的分类	128
6.3.2 旋光性	116	第2节 卤代烃的命名	129
6.3.3 旋光仪	116	7.2.1 卤代烃的习惯命名法	129
6.3.4 比旋光度	117	7.2.2 卤代烃的系统命名法	130
第4节 构型的表示方法和构型的 标记	118	第3节 卤代烃的物理性质	130
6.4.1 构型的表示方法	118	第4节 卤代烃的化学性质	132
6.4.2 构型的标记	119	7.4.1 取代反应	132
第5节 含一个手性碳原子化合物 的对映异构	121	7.4.2 消除反应(扎依切夫规则)	133
6.5.1 对映体	121	7.4.3 与金属的反应	135
6.5.2 外消旋体	121	7.4.4 还原反应	136
第6节 含多个手性碳原子化合物 的对映异构	121	第5节 卤代烃的亲核取代反应 机理	137
6.6.1 含两个不同手性碳原子的 化合物	121	7.5.1 反应机理	137
6.6.2 含有两个相同手性碳原子的 化合物	122	7.5.2 亲核取代反应的立体化学	139
第7节 不含手性碳原子化合物的 对映异构	123	7.5.3 影响亲核取代反应速率的 因素	141
6.7.1 非碳原子为手性中心的光学 活性化合物	123	7.5.4 卤代烯烃和卤代芳烃中卤原子 的活泼性	144
6.7.2 含手性轴的化合物	123	第6节 卤代烃的消除反应机理	147
第8节 外消旋体的拆分	124	7.6.1 消除反应机理	147
6.8.1 机械拆分法	124	7.6.2 消除反应的取向	149
6.8.2 酶拆分法	124	7.6.3 消除反应与亲核取代反应的 竞争	151
6.8.3 诱导结晶法	124	第7节 卤代烃的制法	152
6.8.4 色谱拆分法	125	7.7.1 由烃制备	152
6.8.5 化学拆分法	125	7.7.2 由醇制备	153
第9节 不对称合成	125	7.7.3 卤代物的互换	154
6.9.1 底物控制法	125	第8节 氟代烃	155
		7.8.1 二氟二氯甲烷	155
		7.8.2 四氟乙烯	156
		【阅读材料】 含氟药物	156

习题	157	9.5.2 酚类化合物的分类	192
第八章 波谱分析	162	9.5.3 酚类化合物的命名	192
第1节 分子吸收光谱简介	162	第6节 酚类化合物的物理性质 ...	193
第2节 红外吸收光谱	162	第7节 酚类化合物的化学性质 ...	193
8.2.1 红外光谱的基本原理	163	9.7.1 弱酸性	193
8.2.2 红外光谱仪	164	9.7.2 与 FeCl_3 溶液的显色反应	194
8.2.3 红外光谱的解析举例	165	9.7.3 酚醚、酚酯的生成	194
第3节 核磁共振谱	169	9.7.4 氧化反应	195
8.3.1 核磁共振谱的基本原理	169	9.7.5 芳环上的亲电取代反应	195
8.3.2 核磁共振仪	173	第8节 苯酚的制备方法	197
8.3.3 核磁共振图谱的解析举例	174	9.8.1 磺酸盐碱熔法	197
第4节 质谱	175	9.8.2 卤苯水解法	197
8.4.1 质谱的基本原理	175	9.8.3 异丙苯氧化法	197
8.4.2 质谱仪	175	9.8.4 重氮盐水解法	198
8.4.3 质谱图的解析	176	第9节 醚类化合物的结构、分类和命名	198
【阅读材料】 电子顺磁共振技术 ...	177	9.9.1 醚类化合物的结构	198
习题	179	9.9.2 醚的分类	198
第九章 醇、酚、醚	180	9.9.3 醚的命名	198
第1节 醇的结构、分类和命名	180	第10节 醚的物理性质	199
9.1.1 醇的结构	180	第11节 醚的化学性质	200
9.1.2 醇的分类	180	9.11.1 铍盐的形成	200
9.1.3 醇的命名	181	9.11.2 醚分解反应	200
第2节 醇的物理性质	182	9.11.3 氧化反应	201
9.2.1 醇的物理性质	182	9.11.4 克莱森重排反应	201
9.2.2 结晶醇	183	第12节 醚类化合物的制法	201
第3节 醇的化学性质	183	9.12.1 威廉姆逊合成法	201
9.3.1 醇的酸性	183	9.12.2 醇脱水	202
9.3.2 取代反应	184	【阅读材料】 重要的醇、酚、醚简介	202
9.3.3 酯化反应	185	习题	204
9.3.4 脱水反应	186	第十章 醛和酮	206
9.3.5 氧化反应	187	第1节 醛和酮的结构、分类和命名	206
9.3.6 频哪醇重排	189	10.1.1 醛和酮的结构	206
第4节 醇的制备方法	190	10.1.2 醛和酮的命名	206
9.4.1 烯烃为原料	190	第2节 醛和酮的物理性质	207
9.4.2 卤代烃为原料	191	10.2.1 醛和酮的物理性质	207
9.4.3 羰基化合物为原料	191	10.2.2 醛和酮的波谱特征	208
第5节 酚类化合物的结构、分类和命名	192		
9.5.1 苯酚的结构	192		

第 3 节 醛和酮的化学性质	210	11.8.2 β -二羰基化合物的酸性和烯醇负离子的稳定性	262
10.3.1 醛和酮的亲核加成反应	210	第 9 节 缩合反应	264
10.3.2 α -氢原子的反应	215	11.9.1 克莱森酯缩合反应	264
10.3.3 醛和酮的氧化	220	11.9.2 交叉酯缩合反应	265
10.3.4 醛和酮的还原	221	11.9.3 迪克曼缩合反应	266
第 4 节 醛和酮的制法	224	11.9.4 酮酯缩合反应	267
10.4.1 醇的氧化	224	11.9.5 其他缩合反应	268
10.4.2 醇的脱氢	225	第 10 节 乙酰乙酸乙酯的合成及在有机合成中的应用	269
10.4.3 芳环的酰基化	225	11.10.1 乙酰乙酸乙酯的性质	269
10.4.4 芳烃侧链的氧化	226	11.10.2 乙酰乙酸乙酯的合成	270
10.4.5 羰基合成	226	11.10.3 乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用	270
【阅读材料】 甲醛和乙醛介绍	226	第 11 节 丙二酸二乙酯的合成及在有机合成中的应用	272
习题	227	11.11.1 丙二酸二乙酯的性质	272
第十一章 羧酸及其衍生物, β -二羰基化合物	230	11.11.2 丙二酸二乙酯的合成	272
第 1 节 羧酸的结构、分类和命名	230	11.11.3 丙二酸二乙酯的合成及在有机合成中的应用	272
第 2 节 羧酸的物理性质	231	【阅读材料】 油脂和类脂	273
第 3 节 羧酸的化学性质	234	习题	274
11.3.1 羧酸的酸性和极化效应	234	第十二章 含氮有机化合物	279
11.3.2 羧酸衍生物的生成	237	第 1 节 硝基化合物	279
11.3.3 羧酸的还原	241	12.1.1 分类、结构与命名	279
11.3.4 脱羧反应	242	12.1.2 物理性质	280
11.3.5 二元酸的受热反应	242	12.1.3 化学性质	281
11.3.6 羧酸 α -氢原子的反应	243	第 2 节 胺	283
第 4 节 羟基酸及其性质	245	12.2.1 胺的分类、结构与命名	283
11.4.1 羟基酸的酸性	245	12.2.2 胺的物理性质	286
11.4.2 羟基酸的脱水反应	246	12.2.3 胺的化学性质	289
11.4.3 羟基酸的分解	247	12.2.4 胺的制法	299
第 5 节 羧酸衍生物的命名	248	第 3 节 重氮及偶氮化合物	301
第 6 节 羧酸衍生物的物理性质	249	【阅读材料】 重氮甲烷	309
第 7 节 羧酸衍生物的化学性质	250	习题	311
11.7.1 酰基碳上的亲核取代反应	250	第十三章 杂环化合物	314
11.7.2 羧酸衍生物的还原反应	255	第 1 节 杂环化合物的结构与芳香性	315
11.7.3 羧酸衍生物与金属有机试剂的反应	256	13.1.1 五元单杂环	315
11.7.4 酰胺氮原子上的反应	257		
第 8 节 β -二羰基化合物	259		
11.8.1 烯醇式和酮式的互变异构	260		

13.1.2 六元单杂环·····	316	14.3.6 纤维素·····	345
第2节 杂环化合物的化学性质···	317	第4节 脂类·····	347
13.2.1 三元、四元杂环化合物·····	317	14.4.1 脂类化合物简介·····	347
13.2.2 五元杂环化合物·····	317	14.4.2 油脂·····	347
13.2.3 六元杂环化合物·····	322	14.4.3 油脂的结构、分类、命名·····	347
第3节 呋喃、吡啶的制备方法·····	326	14.4.4 油脂的物理性质·····	349
13.3.1 呋喃的工业制备方法·····	326	14.4.5 油脂的化学性质·····	349
13.3.2 吡啶的合成方法·····	326	14.4.6 肥皂和合成洗涤剂·····	350
第4节 稠合杂环化合物·····	327	第5节 氨基酸、多肽和蛋白质·····	352
【阅读材料】 杂环类农药·····	329	14.5.1 氨基酸·····	352
习题·····	331	14.5.2 氨基酸的结构、分类、命名···	353
第十四章 生命有机化学·····	332	14.5.3 氨基酸的化学性质·····	354
第1节 糖类·····	332	14.5.4 氨基酸一般合成方法·····	356
14.1.1 糖类化合物简介·····	332	14.5.5 多肽·····	357
14.1.2 结构、分类、命名·····	332	14.5.6 多肽的结构·····	357
第2节 单糖·····	333	14.5.7 多肽的合成·····	358
14.2.1 单糖开链结构·····	333	14.5.8 蛋白质·····	360
14.2.2 单糖的变旋光现象及环状 结构·····	335	14.5.9 蛋白质的结构·····	361
14.2.3 单糖的物理性质·····	338	14.5.10 蛋白质的性质·····	362
14.2.4 单糖的化学性质·····	339	第6节 生命遗传物质·····	363
第3节 二糖和多糖·····	341	14.6.1 核酸的化学组成·····	363
14.3.1 二糖·····	341	14.6.2 DNA、RNA 的结构·····	365
14.3.2 蔗糖·····	342	【阅读材料】 生命的起源·····	366
14.3.3 麦芽糖·····	343	习题·····	368
14.3.4 多糖·····	343	参考答案·····	371
14.3.5 淀粉·····	343	主要参考文献·····	425

第一章 绪论

第 1 节 有机化合物和有机化学

1.1.1 有机化合物

现实生活中我们常常会听到“有机物”这个名词。什么是有机物？现实生活中哪些东西可以称之为有机物？有机物即有机化合物。地球上所有的生命形式，主要是由有机物组成。它与我们生活息息相关，如：粮、油、棉、麻、毛、丝、木材、糖、蛋白质、农药、塑料、染料、香料、医药、石油等主要是由有机化合物组成。有机化合物对人类具有重要意义，是生命产生的物质基础，人类社会离不开有机化合物。

“有机”这一历史名词，可追溯至 19 世纪，当时生机论者基于有机物与“无机物”的基本差别，认为有机化合物只能由生物合成，不能由无生命力的物质合成而来。后来，该理论被一系列的科学研究成果否定。1828 年，德国化学家维勒(F. Wöhler)首次用无机物氰酸铵合成了有机物——尿素。但这个重要发现并没有立即得到其他化学家的承认，因为氰酸铵尚未用无机物制备出来。直到大量的有机物用人工的方法合成出来，如柯尔柏(H. Kolbe)在 1844 年合成了醋酸，柏赛罗(M. Berthelot)在 1854 年合成了油脂等，有机化学才真正进入了合成时代。

人工合成有机物的发展，使人们清楚地认识到：有机物与无机物之间并没有一个明确的界限。但在它们的组成和性质方面确实存在着一些不同之处，如从组成上看，所有的有机物中都含有碳原子，多数含氢原子，其次还含有氧、氮、硫、磷和卤素等原子。因此，化学家们将有机化合物定义为含碳的化合物。

1.1.2 有机化学

“有机化学”，作为“无机化学”的对立概念，首次由贝采利乌斯(J. J. Berzelius)于 1806 年提出。19 世纪初，许多化学家相信：在生物体内由于存在所谓“生命力”，只有生物体才能产生有机物，有机化合物是不能由无机化合物合成得到的。

1824 年，德国化学家维勒(如图 1-1 所示)用氰根离子，经水解制得草酸；1828 年，他加热氰酸铵时，发现无机原料转化成了尿素。氰根离子和氰酸铵都是无机化合物，而草酸和尿素都是有机化合物。维勒的实验结果给予“生命力”学说有力的冲击。

由于合成方法的改进和发展，越来越多的有机化合物不断地在实验室中合成出来。其中，绝大部分是在与生物体内迥然不同的条件下合成出来的。“生命力”学说渐渐被抛弃了，而“有机化学”这一名词却沿用至今。

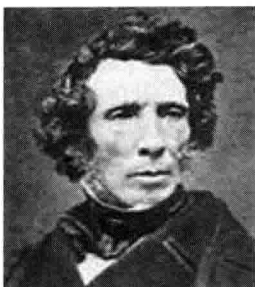


图 1-1 德国化学家维勒
(F. Wöhler, 1800—1882)



图 1-2 法国化学家拉瓦锡
(A. L. Lavoisier, 1743—1794)

法国化学家拉瓦锡(A. L. Lavoisier)(如图 1-2 所示)发现,有机化合物燃烧后,产生二氧化碳和水。他的研究作为有机化合物元素定量分析奠定了基础。1830 年,德国化学家李比希(J. V. Liebig)发展了碳、氢分析法;1833 年,法国化学家杜马(J. A. Dumas)建立了氮的分析法。这些有机定量分析法的建立使化学家能够求得一个化合物的实验式。

19 世纪初到 19 世纪中叶是有机化学的萌芽阶段。在这个时期,已经分离出许多有机化合物,制备了一些有机化合物,并对它们作了一些定性描述。

当时在解决有机化合物分子中各原子是如何排列和结合的问题上,遇到了很大的困难。最初,有机化学用二元说来解决有机化合物的结构问题。二元说认为一个化合物的分子可分为带正电荷的部分和带负电荷的部分,二者靠静电力结合在一起。早期的化学家根据某些化学反应认为,有机化合物分子由在反应中保持不变的基团和在反应中起变化的基团按异性电荷的静电力结合。但这个学说本身就有很大矛盾。

类型说由法国化学家热拉尔(C. F. Gerhardt)和洛朗(A. A. Laurent)建立。此学说否认有机化合物是由带正电荷和带负电荷的基团组成,而认为有机化合物是由一些可以发生取代的母体化合物衍生的,因而可以按这些母体化合物来分类。类型说把有机化合物按不同类型分类,可以解释化合物的一些性质,而且能够预言一些新化合物。但类型说未能回答有机化合物的结构问题。

1848 年,巴斯德(L. Pasteur)分离得到两种酒石酸结晶,一种半面晶向左,一种半面晶向右。前者能使平面偏振光向左旋转,后者则使之向右旋转,角度相同。在对乳酸的研究中也遇到类似现象。

从 1858 年价键学说建立,到 1916 年价键的电子理论引入,是经典有机化学时期。

1858 年,德国化学家凯库勒(F. A. Kekulé)和英国化学家库珀(A. S. Couper)等提出价键的概念,并第一次用短线“—”表示“键”。他们认为有机化合物分子是由其组成的原子通过键结合而成的。由于在所有已知的化合物中,一个氢原子只能与一个别的元素的原子结合,氢就选作价的单位。一种元素的价数就是这种元素的一个原子连接的氢原子的个数。凯库勒还提出:在一个分子中碳原子之间可以互相结合这一重要的概念。

1874 年,法国化学家勒贝尔(J. A. le Bel)和荷兰化学家范特霍夫(J. H. van't Hoff)分别提出一个新的概念——旋光异构体,圆满地解释了巴斯德发现的异构现象。他们认为:分子是个三维实体,碳原子的四个价键在空间是对称的,分别指向一个正四面体的四个顶点,

碳原子则位于正四面体的中心。当碳原子与四个不同的原子或基团连接时,就产生一对异构体。它们互为镜像,像左手和右手一样的手性关系,这一对化合物互为旋光异构体。勒贝尔和范特霍夫的学说,是有机化学中立体化学的基础。

1900年,第一个自由基即三苯甲基自由基被发现,而且实验结果表明这是个长寿命的自由基。1929年,不稳定自由基的存在得到了证实。

在经典有机化学时期,有机化合物在结构测定、反应和分类方面都取得很大进展。但价键只是化学家从实践经验中得出的一种概念,价键的本质尚未解决。

物理学家发现了电子并阐明原子结构,在此基础上,美国物理化学家路易斯(G. N. Lewis)(如图1-3所示)等人于1916年提出价键的电子理论。这标志着现代有机化学时期的开始。

他们认为:各原子外层电子的相互作用是使各原子结合在一起的原因。相互作用的外层电子若从一个原子转移到另一个原子,则形成离子键;两个原子如果共用外层电子,则形成共价键。通过电子的转移或共用,使相互作用的原子外层电子都获得惰性气体的电子构型。这样,价键的图像表示法中用来表示价键的短线“—”,实际上是两个原子共用的一对电子。

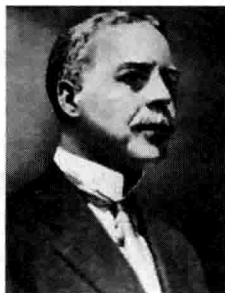


图1-3 美国物理化学家路易斯
(G. N. Lewis, 1875—1946)

1927年,海特勒(W. H. Heitler)和伦敦(F. London)等用量子力学处理分子结构问题,建立了价键理论,为化学键提出了一个数学模型。后来,马利肯(R. S. Mulliken)用分子轨道理论处理分子结构,其结果与价键的电子理论所得的大体一致。由于计算简便,解决了许多当时不能回答的问题。

伴随着各个学科的进步,在现代有机化学时期,人们对于有机化合物的认识有了大幅的提升。为了更好地服务于社会,学好有机化学,认识有机化合物是相关专业大学生的重要任务。

1.1.3 有机化学的研究内容

在有机化学发展的初期,有机化学工业的主要原料是动、植物体,有机化学主要研究从动、植物体中分离有机化合物。

19世纪中到20世纪初,有机化学工业逐渐变为以煤焦油为主要原料。合成染料的发现,使染料、制药工业蓬勃发展,推动了对芳香族化合物和杂环化合物的研究。20世纪30年代以后,以乙炔为原料的有机合成兴起。40年代前后,有机化学工业的原料又逐渐转变为以石油和天然气为主,发展了合成橡胶、塑料和合成纤维工业。由于石油资源将日趋枯竭,以煤为原料的有机化学工业必将重新发展。当然,天然的动、植物和微生物仍是重要的研究对象。

就研究内容而言可分为天然有机化学、有机合成化学、物理有机化学、有机分析化学。

天然有机化学主要研究天然有机化合物的组成、合成、结构和性能。20世纪初至50年代,先后确定了单糖、氨基酸、核苷酸、牛胆酸、胆固醇和某些萜类的结构,肽和蛋白质的组成;30~50年代,确定了一些维生素、甾族激素、多聚糖的结构,完成了一些甾族激素和维生素的结构和合成的研究;40~50年代,发现青霉素等一些抗生素,完成了结构测定和合成;

50年代完成了某些甾族化合物和吗啡等生物碱的全合成,催产素等生物活性小肽的合成,确定了胰岛素的化学结构,发现了蛋白质的螺旋结构,DNA的双螺旋结构;60年代完成了胰岛素的全合成和低聚核苷酸的合成;70~80年代初,进行了前列腺素、维生素B₁₂和昆虫信息素激素的全合成,确定了核酸和美登木素的结构并完成了它们的全合成等。

有机合成化学主要研究从较简单的化合物或元素经化学反应合成有机化合物。19世纪30年代合成了尿素;40年代合成了乙酸。随后陆续合成了葡萄糖酸、柠檬酸、琥珀酸、苹果酸等一系列有机酸;19世纪后半叶合成了多种染料;20世纪30~40年代,合成了一千多种磺胺类化合物,其中有些可用作药物;20世纪40年代合成了滴滴涕和有机磷杀虫剂、有机硫杀菌剂、除草剂等农药。

物理有机化学定量地研究有机化合物结构、反应性和反应机理。它是在价键的电子学说基础上,引用了现代物理学、物理化学的新进展和量子力学理论而发展起来的。20世纪20~30年代,通过反应机理的研究,建立了有机化学的新体系;50年代的构象分析和哈密特方程(Hammett equation)开始半定量估算反应性与结构的关系;60年代建立了分子轨道对称守恒原理和前线轨道理论。

有机分析化学即有机化合物的定性和定量分析。19世纪30年代建立了碳、氢定量分析法;90年代建立了氮的定量分析法;有机化合物中各种元素的常量分析法在19世纪末基本上已经齐全;20世纪20年代建立了有机微量定量分析法;70年代出现了自动化分析仪器。

由于科学技术的发展,有机化学与各个学科互相渗透,形成了许多分支边缘学科。比如:元素有机化学、金属有机化学等。

元素有机化学是研究元素有机化合物的分支学科,元素有机化合物是指含有非金属元素的有机化合物,这里的非金属元素主要指:硼、硅、磷、硫和氟等元素。元素有机化合物在有机合成、医药、农药、国防和生命科学等领域具有重要意义,发展十分迅速。有机氟化学是元素有机化学里的重要分支。由于含氟化合物独特的物理及化学性质,在人类日常生活、工农业生产等方面获得了广泛的应用。近年来,有机氟化学的研究十分活跃,基础理论工作取得了进展,同时,新型含氟医、农药以及高分子材料相继问世,这显示了有机氟化学研究和发展的具有光明的前景。

金属有机化学是研究金属有机化合物的合成、结构、反应及应用的一门科学。研究金属-碳键的形成及反应是金属有机化学中一个十分活跃的领域。由于金属-碳键的独特反应性能,使得金属有机化合物的反应具有高选择性、反应条件温和等优点,是实现高效合成的重要手段,成为绿色合成及新材料合成的重要方法之一。

1.1.4 有机化学的研究方法

有机化学研究手段的发展经历了从手工操作到自动化、计算机化,从常量到超微量的过程。

20世纪40年代前,用传统的蒸馏、结晶和升华等方法来纯化产品,用化学降解和衍生物制备的方法测定结构。电子计算机的引入,使有机化合物的分离、分析方法向自动化、超微量化方向又前进了一大步。各种色谱法、电泳技术的应用,特别是高压液相色谱的应用改变了分离技术的面貌。傅里叶变换技术的核磁共振谱和红外光谱又为反应动力学、反应