

高等学校教材

有机化学

(第三版)

汪小兰

高等教育出版社

(京) 112 号

内 容 提 要

本书是为理科高等学校生物系非生化专业编写的有机化学教科书,在原二版书的基础上结合有机化学的发展和生物学科的需要而修订。与二版书相比,简化了与无机化学重复的和已过时的内容,对某些理论问题、反应机理等做了修改或加深,同时以较少篇幅反映了有机化学对人类生活的重要性及有机化学与生命科学中的某些新成就。本版每章后增加了相当数量的习题,书后附有索引。

本书也可作为有机化学少学时教材。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/汪小兰编. — 3 版. — 北京:高等教育出版社,
1997

ISBN 7-04-005933-9

I. 有… II. 汪… III. 有机化学-高等学校-教材 IV. O
62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 21714 号

*

高等教育出版社出版

北京沙滩后街 55 号

邮政编码:100009 传真:64014048 电话:64054588

新华书店总店北京发行所发行

北京华文印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 23 字数 560 000

1979 年 6 月第 1 版

1997 年 7 月第 3 版 1997 年 7 月第 1 次印刷

印数 0001—20 142

定价 18.40 元

凡购买高等教育出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页等
质量问题者,请与当地图书销售部门联系调换

版权所有,不得翻印

第三版 前言

本书第一版是为生物系非生化专业编写的少学时的有机化学教科书,但多年来,第一版及第二版除生物系外,还被许多院校的非生物专业采用,许多院校的老师曾对本书提出过不少很好的建议与意见。

近年来有机化学的发展是惊人的,但作为非化学专业的基础课,只需要掌握有机化学的最基本知识点。此次修订,虽对第二版的内容未做过多的变动,但更新一些知识是必要的。为了基本保持原来的篇幅,根据学科的发展及当前教育教学改革的形势,删去了一些与无机化学重复的内容,或不属于有机化学的基本知识点的内容,或现今已显得有些过时的内容。而对某些理论问题、反应机理等有所修改或加深;用较少的篇幅增加了一些对拓宽知识面可能是有益的内容;对文字叙述进行了全面、仔细的修订;某些化合物的物理性质等,按 The Merck Index 10 th Ed 进行了校正。

由于从生化角度考虑,将第二版中的第十五章及第十六章合并为类脂化合物,基本内容未做变动。

每章之后附有相当数量的习题,难易程度不同,以便根据需要选择。在学习上潜力较大的学生,如希望做更多的习题,可以选用王长风、曹玉蓉编写的《有机化学例题与习题》。

本修订稿经唐士雄教授审阅、习题经曹玉蓉副教授审阅,提出了很多宝贵意见。在此对他们以及过去对本书提出过意见与建议的老师们表示由衷的谢意。

错误及不妥之处,恳切希望读者批评指正。

汪小兰

1996.7.

第一版 《序》

本书是根据 1977 年 10 月在武昌召开的全国高等学校理科化学类教材编写会议上制订的生物系各专业用的有机化学教材编写大纲编写的。

由于近年来有机化学及分子生物学的迅速发展,1965 年所编的生物系用《有机化学简明教程》已不能满足当前的需要,也不是在原基础上稍加修改就能适用的,因而,此次编写作了较大的变动。

书中突出了结构与性质的关系,由结构的角度阐述各类化合物的物理化学性质。对于一些成熟的电子理论、反应机理如共轭效应、诱导效应、亲电加成、亲核加成、亲电取代、亲核取代等都作了一定的介绍;增加了瓦尔登转化、外消旋化、构象等立体化学的内容并且尽量联系到有机物或有机反应与生物体间的关系。关于有机物的合成方法,除在讲述某些反应时适当提及外,没有单独讨论。

考虑到教材除应适应教学计划的需要外,还应对学生有一定参考价值,因此书中所编内容较目前教学学时为多,各校可根据需要自行取舍。

本书在编写过程中得到北京大学张滂教授,南开大学高振衡教授、王积涛教授,南开大学有机化学教研室周秀中、唐士雄、薛价猷、苏正元、蒿怀桐、王长凤以及生物系的许多老师的指导与帮助。由复旦大学丁新腾、孙猛,中山大学郑懿雅、胡蕪慧,四川大学陈翌清、陈希颖,武汉大学张静卿,南京大学区兆华等老师组成的审稿小组对本书初稿进行了仔细的审阅。此外,山东大学、山西大学、新疆大学、内蒙古大学、厦门大学、辽宁大学、暨南大学、天津师范学院、河北师范大学、无锡轻工业学院以及厦门水产学院的许多老师也参加了审稿会,并提出了许多宝贵的修改意见,谨在这里向他们表示衷心的感谢。

限于水平,加之时间紧迫,书中难免存在错误及不足之处,望读者提出批评指正。

汪小兰

1978.12 天津

近年来有机理论方面的发展极为迅速。有机理论已不再只是用来解释已知的实验事实,而是可以用来指导实践,探索新的合成途径,设计新的分子,因此有机理论在有机化学中应该占有相当的地位。再者,生物学科的发展对有机化学的要求也愈来愈深,仅仅掌握各类官能团的性质,显然已不能适应发展的需要,而必须对反应机理、立体化学等方面的内容有较为深入的了解,才能更好地理解与研究生物体内的化学变化。因此,这次修改的一个方面是,增加或加深了与生化过程有关的某些反应机理的论述。但这本教材是为非生化专业编写的,而且由于学时所限,这部分内容不可能过多,过深。

分子轨道理论问题在有机化学理论中日趋重要,学习一些简单的概念,看来是有必要的。因此增加了“分子轨道理论简介”一章。考虑到目前的实际需要及学时,该章的内容是基于在无机及分析化学中已学过一些有关价键理论的基本知识的基础上,仅对乙烯、1,3-丁二烯及苯的结构作一些定性的介绍。

应用近代物理方法研究有机分子的结构,已是有机化学中极为重要的一个方面。此次修订,增加了“光谱法在有机化学中的应用”一章,简单地介绍了紫外、红外及核磁共振谱。

为了使不同学校便于根据自己的具体情况灵活处理,所以将分子轨道理论及光谱法作为单独的两章,而没有分散在有关章节中。同时在第十一章的偶氮化合物及染料一节中仍保留了与光谱法一章有些重复的内容。

各类有机化合物的制备是有机化学中极为重要的一个方面,但鉴于某一类化合物的性质,往往就是另一类化合物的制备方法,又由于考虑到生物系的实际需要及篇幅,所以第一版以至此次修订,都没有将制备列入。但在习题中将尽可能地反映这方面的内容,并且也为此增加了一些有机合成中极为重要的反应。

书中所编内容,较目前教学学时为多,可根据情况自行取舍,或做学生自学内容。

为有助于加深理解并牢固掌握所学内容,多做习题是极为必要的。由于本书修订后习题增加量较多,故不再附于本书末。已由王长凤及曹玉蓉编写了与本书配合的《有机化学例题与习题》,另行出版。

书中所列出的物理常数,绝大部分摘自 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63 rd Ed., 1982~1983, CRC Press, Inc. 其它一些摘自顾庆超等编. 化学用表. 江苏科学技术出版社, 1979; Heilbron 等. Dictionary of Organic Compounds, 4th Ed.; The Merck Index, 9th Ed. 以及 [英]斯塔克 J G, 华莱士 H G 著. 化学数据手册. 杨厚昌译. 石油工业出版社, 1980 年版。

本书在编写过程中,得到我校王积涛、唐士雄、刘靖疆、王长凤、曹玉蓉等老师的指导与帮助。由北京大学等十六所院校组成的审稿小组对修改稿提出了许多宝贵意见,在此一并表示衷心的感谢。

限于编者水平,错误之处,恳切希望读者批评指正。

汪小兰

1985.

责任编辑	岳延陆
封面设计	王 睢
责任绘图	李维平
版式设计	杨凤玲
责任校对	白淑琴
责任印制	陈伟光

第一章 绪论	(1)	(1) 与高锰酸钾的反应	(36)
有机化学的研究对象与任务	(1)	(2) 臭氧化	(37)
化学键与分子结构	(2)	(3) 环氧乙烷的生成	(37)
共价键的键参数	(2)	3. 聚合	(37)
分子间的力	(4)	4. α -氢的卤代	(37)
有机化合物的一般特点	(6)	自然界的烯烃	(38)
有机反应的基本类型	(7)	II. 炔烃	(38)
研究有机化学的方法	(8)	乙炔的结构	(38)
有机化合物的分类	(8)	命名和异构	(39)
习题	(10)	物理性质	(39)
第二章 饱和脂肪烃(烷烃)	(11)	化学性质	(40)
同系列和同分异构	(11)	1. 加成反应	(40)
命名	(12)	(1) 催化氢化	(40)
烷烃的结构	(15)	(2) 与卤化氢加成	(40)
乙烷和丁烷的构象	(17)	(3) 与水加成	(40)
物理性质	(19)	(4) 与氢氰酸加成	(41)
化学性质	(21)	2. 金属炔化物的生成	(41)
1. 氯代	(21)	III. 双烯烃	(41)
2. 氧化和燃烧	(24)	1,3-丁二烯的结构	(42)
自然界的烷烃	(25)	1,3-丁二烯的化学性质	(43)
习题	(26)	1. 1,4-加成作用	(43)
第三章 不饱和脂肪烃	(28)	2. 双烯合成反应	(43)
I. 烯烃	(28)	异戊二烯和橡胶	(44)
乙烯的结构	(28)	习题	(45)
命名和异构	(29)	第四章 环烃	(47)
物理性质	(31)	I. 脂环烃	(47)
化学性质	(32)	环烷的结构	(48)
1. 加成反应	(32)	环己烷及其衍生物的构象	(49)
(1) 加氢	(32)	脂环烃的性质	(51)
(2) 与卤素加成	(32)	1. 催化氢化	(51)
(3) 与卤化氢加成	(33)	2. 与溴的作用	(51)
(4) 与水加成	(34)	金刚烷	(52)
(5) 与硫酸加成	(34)	II. 芳香烃	(53)
(6) 与次卤酸加成	(35)	芳香烃的分类及命名	(53)
(7) 与烯烃加成	(35)	一、单环芳烃	(55)
(8) 硼氢化反应	(36)	苯的结构	(55)
2. 氧化	(36)	物理性质	(57)

化学性质	(57)	反应	(83)
1. 取代反应	(57)	外消旋体的拆分	(86)
(1) 卤代	(57)	习题	(87)
(2) 硝化	(58)	第六章 卤代烃	(90)
(3) 磺化	(58)	命名	(90)
(4) 傅氏反应	(58)	物理性质	(91)
2. 加成反应	(59)	化学性质	(91)
3. 氧化	(59)	1. 亲核取代反应	(92)
4. 烷基侧链的卤代	(60)	(1) 被羟基取代	(92)
亲电取代反应的历程	(60)	(2) 被烷氧基取代	(92)
1. 卤代	(61)	(3) 被氨基取代	(92)
2. 硝化	(61)	(4) 被氰基取代	(92)
3. 磺化	(61)	2. 消除反应	(93)
4. 傅氏反应	(62)	3. 与金属的反应	(93)
苯环上取代基的定位规律(定位效应)	(62)	脂胺族亲核取代反应的历程	(94)
定位规律与电子效应	(64)	1. 单分子历程	(94)
1. 诱导效应	(64)	2. 双分子历程	(94)
2. 共轭效应	(65)	不同卤代烃对亲核取代反应的活性比较	(95)
二、稠环芳烃	(66)	亲核取代反应的立体化学	(96)
萘	(67)	亲核取代与消除反应的关系	(96)
1. 萘的取代反应举例	(67)	多卤代烃的性质	(97)
2. 加氢	(68)	卤代烃的生理活性	(98)
3. 氧化	(68)	重要代表物	(99)
蒽和菲	(69)	1. 三氯甲烷	(99)
致癌烃	(69)	2. 四氯化碳	(99)
石墨与 C ₆₀	(69)	3. 氯乙烯及聚氯乙烯	(99)
III. 煤焦油和石油	(70)	4. 几种重要的含氟化合物	(99)
习题	(71)	习题	(100)
第五章 旋光异构	(74)	第七章 醇、酚、醚	(102)
偏振光和旋光活性	(74)	I. 醇	(102)
旋光度和比旋光度	(75)	命名	(102)
分子的对称性、手性与旋光活性	(76)	物理性质	(103)
含一个手性碳原子的化合物	(77)	化学性质	(104)
构型的表示方法	(78)	1. 似水性	(104)
含两个不相同手性碳原子的化合物	(79)	2. 与无机酸的作用	(105)
含两个相同手性碳原子的化合物	(80)	3. 脱水反应	(107)
不含手性碳原子的化合物的旋光异构现象	(81)	(1) 分子内脱水	(107)
环状化合物的立体异构	(82)	(2) 分子间脱水	(108)
旋光异构体的性质	(82)	4. 氧化或脱氢	(108)
不对称合成, 立体选择反应与立体专一		5. 邻二醇与高碘酸的作用	(109)

重要代表物	(110)	1. 羰基上的加成反应	(129)
1. 甲醇	(110)	(1) 与氢氰酸的加成	(129)
2. 乙醇	(110)	(2) 与格氏试剂的加成	(130)
3. 正丁醇	(110)	(3) 与亚硫酸氢钠的加成	(130)
4. 乙二醇	(111)	(4) 与氨的衍生物的加成缩合	(131)
5. 丙三醇	(111)	(5) 与醇的加成	(131)
6. 环己六醇	(111)	2. 还原	(133)
7. 苯甲醇	(112)	3. 氧化	(133)
II. 酚	(112)	4. 烃基上的反应	(134)
命名	(112)	(1) α -氢的活性	(134)
物理性质	(113)	(a) 卤代及卤仿反应	(135)
化学性质	(113)	(b) 羟醛缩合作用	(136)
1. 酸性	(113)	(2) 芳香环的取代反应	(137)
2. 酚醚的生成	(114)	5. 歧化作用	(137)
3. 与三氯化铁的显色反应	(115)	α, β -不饱和羰基化合物的亲核加成	(138)
4. 氧化	(115)	重要代表物	(138)
5. 芳环上的取代反应	(115)	1. 甲醛	(139)
(1) 卤代	(116)	2. 乙醛及三氯乙醛	(140)
(2) 硝化	(116)	3. 丙酮	(141)
重要代表物	(117)	4. 苯甲醛	(141)
1. 苯酚	(117)	II. 醌	(141)
2. 甲苯酚	(117)	命名与结构	(141)
3. 苯二酚	(117)	对苯醌的化学性质	(142)
4. 萘酚	(118)	1. 羰基的加成	(142)
III. 醚	(118)	2. 烯键的加成	(143)
命名	(118)	3. 1,4-加成作用	(143)
物理性质	(119)	4. 还原	(143)
化学性质	(120)	自然界的醌	(143)
1. 醚键的断裂	(120)	习题	(144)
2. 形成锌盐与络合物	(121)	第九章 羧酸及其衍生物	(147)
3. 形成过氧化物	(121)	I. 羧酸	(147)
环醚	(121)	命名	(147)
1. 环氧乙烷	(121)	物理性质	(148)
2. 1,4-二氧六环与四氢呋喃	(122)	化学性质	(149)
3. 冠醚	(122)	1. 酸性	(149)
习题	(123)	2. 羧基中羟基的取代反应	(150)
第八章 醛、酮、醌	(126)	(1) 酸酐的生成	(150)
I. 醛和酮	(126)	(2) 酰卤的生成	(151)
命名	(126)	(3) 酯的生成	(151)
物理性质	(128)	(4) 酰胺的生成	(152)
化学性质	(129)	3. 还原	(152)

4. 烃基上的反应	(152)	4. 柠檬酸	(172)
(1) α -卤代作用	(152)	二、酚酸	(173)
(2) 芳香环的取代反应	(153)	1. 水杨酸	(173)
5. 二元羧酸的受热反应	(153)	2. 五倍子酸和五倍子丹宁	(173)
羧酸的结构对酸性的影响	(154)	II. 羧基酸	(174)
重要代表物	(155)	1. 乙醛酸	(174)
1. 甲酸	(156)	2. 丙酮酸	(174)
2. 乙酸	(156)	3. 乙酰乙酸及其酯	(175)
3. 苯甲酸	(156)	(1) 乙酰乙酸乙酯的分解反应	(176)
4. 乙二酸	(156)	(a) 成酐分解	(176)
5. 丁二酸	(157)	(b) 成酸分解	(176)
6. 邻苯二甲酸及对苯二甲酸	(157)	(2) 互变异构现象	(176)
7. 丁烯二酸	(158)	(3) 乙酰乙酸乙酯及丙二酸二乙酯	
II. 羧酸的衍生物	(159)	在有机合成中的应用	(178)
命名	(159)	习题	(179)
物理性质	(159)	第十一章 含氮化合物	(182)
化学性质	(160)	I. 硝基化合物	(182)
1. 水解	(160)	物理性质	(183)
2. 醇解	(160)	化学性质	(183)
3. 氨解	(161)	1. 还原	(183)
4. 酯缩合反应	(162)	2. 脂肪族硝基化合物的酸性	(183)
5. 酰胺的酸碱性	(162)	3. 硝基对芳环上邻、对位基团的影响	(184)
自然界的羧酸衍生物	(163)	(1) 对于邻、对位上卤原子的影响	(184)
III. 碳酸的衍生物	(164)	(2) 对酚的酸性的影响	(184)
1. 光气	(164)	II. 胺	(184)
2. 尿素	(165)	结构与命名	(184)
3. 胍	(166)	物理性质	(186)
习题	(166)	化学性质	(186)
第十章 取代酸	(169)	1. 碱性	(187)
I. 羟基酸	(169)	2. 氧化	(188)
一、醇酸	(169)	3. 烷基化	(188)
物理性质	(169)	4. 酰基化	(189)
化学性质	(169)	5. 磺酰化	(190)
1. 酸性	(170)	6. 与亚硝酸作用	(190)
2. α -羟基酸的氧化	(170)	7. 芳香胺的取代反应	(191)
3. α -羟基酸的分解反应	(170)	重要代表物	(192)
4. 失水反应	(170)	1. 甲胺、二甲胺、三甲胺	(192)
自然界的醇酸	(171)	2. 己二胺	(193)
1. 乳酸	(171)	3. 胆碱	(193)
2. 苹果酸	(172)	4. 苯胺	(193)
3. 酒石酸	(172)	III. 偶氮化合物及染料	(193)

物质的颜色与结构的关系	(194)	物理性质	(222)
染料和指示剂举例	(196)	化学性质	(222)
1. 甲基橙	(196)	1. 氧化	(223)
2. 刚果红	(196)	2. 还原	(224)
3. 酚酞	(197)	3. 成脎反应	(224)
4. 结晶紫和甲基紫	(197)	4. 差向异构化	(225)
5. 孔雀绿	(198)	5. 莫利施反应	(226)
6. 曙红及红汞	(198)	6. 形成缩醛	(226)
7. 亚甲基蓝	(198)	7. 甲基化	(226)
习题	(198)	重要的单糖及其衍生物	(227)
第十二章 含硫和含磷有机化合物	(202)	1. D-核糖及D-2-脱氧核糖	(227)
I. 含硫有机化合物	(202)	2. D-葡萄糖	(227)
一、硫醇、硫酚、硫醚及二硫化物	(203)	3. D-果糖	(228)
物理性质	(203)	4. D-半乳糖	(228)
化学性质	(203)	5. D-甘露糖	(228)
1. 硫醇、硫酚的酸性	(204)	6. 维生素C	(228)
2. 氧化	(204)	7. 氨基己糖	(229)
自然界的含硫化合物	(205)	II. 糖苷	(230)
二、磺酸	(205)	III. 双糖	(231)
物理性质	(205)	还原性双糖	(231)
化学性质	(205)	1. 麦芽糖和纤维二糖	(231)
1. 磺酸基中羟基的取代反应	(205)	2. 乳糖	(232)
2. 磺酸基的取代反应	(206)	非还原性双糖	(233)
对氨基苯磺酰胺及磺胺类药物	(206)	IV. 多糖	(233)
离子交换树脂	(207)	1. 淀粉	(234)
II. 含磷有机化合物	(208)	2. 糖原	(237)
有机磷农药简介	(209)	3. 纤维素	(237)
1. 敌百虫	(210)	4. 半纤维素	(238)
2. 敌敌畏	(210)	习题	(239)
3. 对硫磷	(210)	第十四章 氨基酸、多肽与蛋白质	(242)
4. 久效磷	(211)	I. 氨基酸	(242)
5. 乐果	(211)	氨基酸的构型	(242)
6. 马拉硫磷	(211)	物理性质	(243)
7. 草甘膦	(211)	化学性质	(243)
8. 异稻瘟净	(211)	1. 两性	(243)
习题	(212)	2. 与亚硝酸的作用	(245)
第十三章 碳水化合物	(213)	3. 与甲醛作用	(245)
相对构型与绝对构型	(214)	4. 络合性能	(245)
I. 单糖	(215)	5. 氨基酸的受热反应	(246)
单糖的构型	(215)	6. 茚三酮反应	(246)
单糖的环形结构	(218)	7. 失羧作用	(247)

8. 失羧和失氨作用	(247)	VI. 甾体化合物	(272)
个别 α -氨基酸举例	(247)	1. 胆固醇	(273)
1. 甘氨酸	(247)	2. 7-脱氢胆固醇、麦角固醇和维生素 D	(274)
2. 半胱氨酸和胱氨酸	(248)	3. 胆酸	(274)
3. 色氨酸	(248)	4. 甾体激素	(275)
4. 谷氨酸	(248)	(1) 肾上腺皮质激素	(275)
5. 蛋氨酸	(248)	(2) 性激素	(276)
II. 多肽	(248)	5. 强心苷、蟾毒与皂角苷	(276)
多肽结构的测定	(250)	VII. 萜类与甾体化合物的生物合成	(277)
1. 2,4-二硝基氟苯法	(250)	习题	(279)
2. 异硫氰酸酯法	(251)	第十六章 杂环化合物	(282)
多肽的合成	(251)	分类和命名	(282)
III. 蛋白质	(253)	几种重要环系的结构与性质	(284)
习题	(255)	1. 呋喃、噻吩、吡咯、吡啶的结构	(284)
第十五章 类脂化合物	(257)	2. 呋喃、噻吩、吡咯、吡啶的性质	(285)
I. 油脂	(257)	(1) 亲电取代反应	(285)
物理性质	(259)	(2) 氧化	(286)
化学性质	(259)	(3) 还原	(286)
1. 皂化	(259)	(4) 吡咯及吡啶的碱性	(286)
2. 加成	(259)	与生物有关的杂环及其衍生物举例	(287)
(1) 氢化	(260)	1. 呋喃及 α -呋喃甲醛	(287)
(2) 加碘	(260)	2. 吡咯、叶绿素、血红素及维生素 B ₁₂	(287)
3. 干性	(260)	3. 吡啶、维生素 PP、维生素 B ₆ 及雷米封	(289)
4. 酸败	(260)	4. 维生素 B ₁	(291)
II. 肥皂及合成表面活性剂	(260)	5. 吡啶及 β -吡啶乙酸	(291)
肥皂的组成及乳化作用	(260)	6. 花色素	(291)
合成表面活性剂举例	(261)	7. 嘌呤及核酸	(292)
1. 阴离子型表面活性剂	(261)	8. 维生素 B ₂ 及叶酸	(295)
2. 阳离子型表面活性剂	(262)	生物碱	(296)
3. 非离子型表面活性剂	(262)	1. 烟碱	(296)
III. 蜡	(262)	2. 颠茄碱	(297)
IV. 磷脂	(263)	3. 麻黄碱	(297)
V. 萜类化合物	(264)	4. 金鸡纳碱	(297)
单萜	(265)	5. 喜树碱	(298)
1. 开链萜	(265)	6. 吗啡碱	(298)
2. 单环萜	(266)	7. 小檗碱	(299)
3. 二环萜	(267)	8. 咖啡碱	(299)
倍半萜	(268)	习题	(299)
二萜	(269)		
三萜	(270)		
四萜	(270)		

第十七章 分子轨道理论简介	(302)	第十八章 光谱法在有机化学中的应用	
量子力学与原子轨道	(302)	(310)
共价键的理论	(303)	I. 红外光谱	(310)
1. 价键法	(303)	II. 紫外光谱	(316)
2. 分子轨道法	(303)	III. 核磁共振谱	(317)
(1) 乙烯	(305)	化学位移	(318)
(2) 1,3-丁二烯	(306)	自旋偶合,裂分	(320)
(3) 苯	(306)	习题	(326)
分子轨道对称性与协同反应的关系	(306)	索引	(335)

有机化学的研究对象与任务

有机化学是碳化合物的化学,同时又是与生命有关的化学。

有机化合物大量存在于自然界,如粮食、油脂、丝、毛、棉、麻、糖、药材等。两千多年以前,人们就知道利用和加工这些由自然界取得的有机物,例如,我国古代就有关于酿酒、制醋、制糖及造纸术等的记载。19世纪初期,当化学刚刚成为一门科学的时候,由于那时的有机物都是从动植物——有生命的物体——中取得的,而它们与由矿物界得到的矿石、金属、盐类等物质在组成及性质上又有较大的区别,因此便将化学物质根据来源分成无机物与有机物两大类。“有机”(Organic)一词来源于“有机体”(Organism),即有生命的物质。这是由于当时人们对生命现象的本质缺乏认识而赋予有机化合物的神秘色彩,认为它们是不能用人工方法合成的,而是“生命力”所创造的。随着科学的发展,越来越多的原来由生物体中取得的有机物,可以用人工的方法来合成,而无需借助于“生命力”。但“有机”这个名称却被保留下来。由于有机化合物数目繁多,而且在结构和性质上又有许多共同的特点,所以有机化学便逐渐发展成为一门独立的学科。

通过对众多有机物结构的研究发现,有机化合物的共同特点是,它们都含有碳原子,所以现代有机化学的定义是“碳化合物的化学”。但一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐以及金属氰化物等含碳的化合物仍属无机化学研究的范畴。至今已知的含碳化合物的数目有1 000万种以上,远远超过周期表中其它100多种元素形成的化合物。例如,已知的由氧与氢两种元素组成的化合物至今只有两种,即 H_2O 及 H_2O_2 ,而由碳和氢两种元素组成的有机物,已知的就至少有3 000种。有机物分子中除含有碳外,绝大多数还含有氢,而且许多有机物分子中还常含有氧、氮、硫、卤素等其它元素,所以也常把有机化学叫做“碳氢化合物及其衍生物的化学”。

有机化学的研究任务之一是分离、提取自然界存在的各种有机物,测定它们的结构和性质,以便加以利用。例如从中草药中提取其有效成分,从昆虫中提取昆虫信息素等等。从复杂的生物体中分离并提纯所需的某一个化合物是相当艰巨的工作,例如由75 000只某种雌蟑螂中分离出不到1mg的该蟑螂信息素,并花费了30多年时间才确定其结构。由于近代分离技术及实验物理学的发展,为分离、提纯及结构测定提供了许多快速、有效而准确的方法。

物理有机化学的研究是有机化学研究中的另一项重要任务,也就是研究有机物结构与性质间的关系、反应经历的途径、影响反应的因素等,以便控制反应向我们需要的方向发展。

第三项任务便是,在确定了分子结构并对许多有机化合物的反应有相当了解的基础上,以由石油或煤焦油中取得的许多简单有机物为原料,通过各种反应,合成我们所需要的自然界存在的,或自然界不存在的全新的有机物,如维生素、药物、香料、染料、农药、塑料、合成纤维、合成橡胶等各种工农业生产和人民生活的必需品。

组成生物体的物质除了水和种类不多的无机盐以外绝大部分是有机物,它们在生物体中有着各种不同的功能。例如,构成动植物结构组织的蛋白质与纤维素;植物及动物体中贮藏的养分——淀粉、肝糖、油脂;花、叶以及昆虫翅膀上各种鲜艳的颜色;花或水果的香气;黄鼠狼放出的臭

气;葱、蒜的特殊气味;昆虫之间传递信息的物质等等。

生物的生长过程实际上是无数的有机分子的合成与分解的过程,正是这些连续不断并互相依赖的化学变化构成了生命现象。生物体中进行的许许多多化学变化与实验室中进行的有机反应在一定程度上有其相似性。所以有机化学的理论与方法,是研究生物学的必要基础。只有对组成机体的物质分子的结构和化学变化有所了解,才能弄清生物过程的机理,也就是说,对生物学的研究已经进入分子水平。分子生物学就是在生物化学的基础上发展起来的边缘科学之一,是应用化学、物理及生物的方法研究构成生物体的分子的结构及功能,以阐明生物学中的问题。例如,作为生命现象的物质基础的蛋白质,是结构极为复杂的有机高分子化合物,随着物理、化学等多种学科的发展成就,对核酸、蛋白质等复杂分子结构的研究已取得很大进展。人们已经了解到核酸及蛋白质在控制遗传信息的传递、高等动物的记忆活动等许多方面的特殊作用,都与它们的结构密切相关。彻底揭开蛋白质结构的奥秘,将对生物学的研究有着极为重要的意义。因此,研究有机化学的深远意义之一是在于研究生物体及生命现象。

化学键与分子结构

讨论分子结构就是讨论原子如何结合成分子,原子的连接顺序,分子的大小及立体形状以及电子在分子中的分布等问题。首先涉及到的就是将原子结合在一起的电子的作用,即化学键。

化学键的两种基本类型,就是离子键与共价键,离子键是由原子间电子的转移形成的,共价键则是原子间共用电子形成的。

无机物大部分是以离子键形成的化合物。如氯化钠是典型的离子化合物,在氯化钠晶体中,每一个钠离子被六个氯离子包围,同样,每一个氯离子又被六个钠离子包围着。“NaCl”这个式子,只代表在晶体中有等量的正离子(Na^+)及负离子(Cl^-),即只代表其组成而不是氯化钠的分子式。

有机分子中的原子主要是以共价键相结合的。一般说来,原子核外未成对的电子数,也就是该原子可能形成的共价键的数目。例如,氢原子外层只有一个未成对的电子,所以它只能与另一个氢原子或其它一价的原子结合形成双原子分子,而不可能再与第二个原子结合,这就是共价键有饱和性。

量子力学的价键理论认为,共价键是由参与成键原子的电子云重叠形成的,电子云重叠越多,则形成的共价键越稳定,因此电子云必须在各自密度最大的方向上重叠,这就决定了共价键有方向性。

共价键的饱和性和方向性决定了每一个有机分子都是由一定数目的某几种元素的原子按特定的方式结合形成的,所以它们不同于氯化钠晶体,每一个有机分子都有其特定的大小及立体形状。分子的立体形状与分子的物理、化学以至生理活性都有很密切的关系。有机化合物中的立体化学是近代有机化学的重要研究课题之一。

相同元素的原子间形成的共价键没有极性。不同元素的原子间形成的共价键,由于共用电子对偏向于电负性较强的元素的原子而具有极性。

共价键的键参数

在描述以共价键形成的分子时,常要用到键长、键角、键能、键的极性等表征共价键性质的物理量,叫做共价键的键参数。

(1) 键长 两个原子形成共价键,是由于两个原子借助于原子核对共用电子对的吸引而联

系在一起的,但两个原子核之间还有很强的斥力,使两原子核不能无限靠近,而保持一定的距离。实际上成键的吸引力与核间的斥力是相互竞争的,这就使得两核之间的距离有时较远,有时较近,这种变化叫做键的伸展振动。键长是两核之间最远与最近距离的平均值,或者说是两核之间的平衡距离。同一种键,在不同化合物中,其键长的差别是很小的。例如 C—C 键在丙烷中为 0.154 nm,在环己烷中为 0.153 nm。

(2) 键角 分子中某一原子与另外两个原子形成的两个共价键在空间形成的夹角叫做键角。键长与键角决定着分子的立体形状。由图 1-1 可看出,在不同化合物中由同样原子形成的键角不一定完全相同,这是由于分子中各原子或基团相互影响所致。

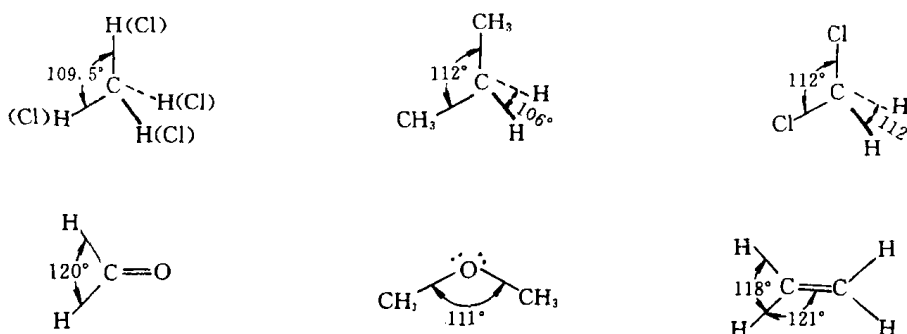
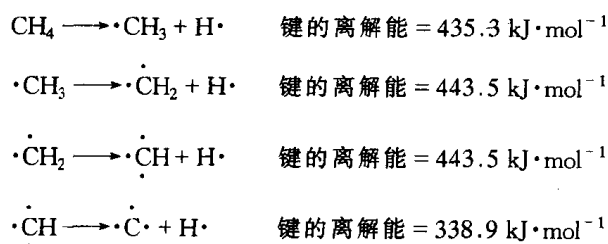


图 1-1 某些分子中的键角

(3) 键能 原子结合成分子时要放出能量,相反地,如果将分子拆开成原子,则必须给以相同的能量。以双原子分子 AB 为例,将 1 mol 气态的 AB 拆开成气态的 A·及 B·所需的能量,叫做 A—B 键的离解能,通常就叫做键能。但对于多原子分子来说,键能与键的离解能是不同的。例如将 1 mol 甲烷分解为 4 个氢原子及 1 个碳原子,亦即打开 4 个 C—H 键,需要吸收 1661 kJ 热,常简单地认为打开一个 C—H 键所需的热量为 $\frac{1661 \text{ kJ}}{4} = 415.2 \text{ kJ}$ 。实际每打开一个 C—H 键所需的热量不是完全相同的:



因此 415.2 这个数值是一个平均值,通常叫做 C—H 键的键能。

键能是化学键强度的主要标志之一,它在一定程度上反映了键的稳定性,相同类型的键中,键能越大,键越稳定。

(4) 键的极性 由电负性差别较大的原子形成的共价键由于成键的电子对在电负性较强的原子周围出现的几率较大,而使得这样形成的键有极性,键的极性以偶极矩表示,其单位为德拜

(D;Debye)^①。偶极矩 μ 是一个向量,通常用 \rightarrow 表示其方向,箭头指向的是负电中心。有

表 1-1 常见的共价键的键长与键能

键	键长/nm	键能/kJ·mol ⁻¹	键	键长/nm	键能/kJ·mol ⁻¹
C—H	0.1056~0.1115	413	C=C	0.1337±0.0006	610
C—N	0.1472±0.0005	304.6	C≡C	0.1204±0.0002	835
C—O	0.143±0.001	357.7	C=O	0.123±0.001	736.4
C—S	0.181(5)±0.001	272	C=N	0.127	748.9
C—F	0.1831±0.0005	485.3	C≡N	0.1158±0.0002	880.2
C—Cl	0.1767±0.0002	338.6	O—H	0.0960±0.0005	462.8
C—Br	0.1937±0.0003	284.5	N—H	0.1038	390.8
C—I	0.213±0.001	217.6	S—H	0.135	347.3
C—C	0.1541±0.0003	345.6			

有机物中一些常见的共价键的偶极矩在 0.4~3.5 D 之间,偶极矩越大,键的极性越强。对于双原子分子来说,键的偶极矩就是分子的偶极矩,但对于多原子分子来说,则分子的偶极矩是各键的偶极矩的向量和,也就是说多原子分子的极性不只决定于键的极性,也决定于各键在空间分布的方向,亦即决定于分子的形状。例如四氯化碳分子中 C—Cl 键是极性键,偶极矩为 1.46 D,但由于分子呈四面体型,4 个氯原子对称地分布于碳原子的周围(图 1-2),各键的极性相互抵消,所以四氯化碳分子没有极性。对于水分子来说,其极性一方面是由于 H—O—H 不在一条直线上,所以 H—O 键的偶极矩不能相互抵消,再者,带有未共用电子对的分子,其未共用电子对也影响分子的偶极矩,所以水分子的偶极矩为两个 H—O 键的偶极矩与由两对未共用电子对产生的偶极矩的向量和(图 1-2)。

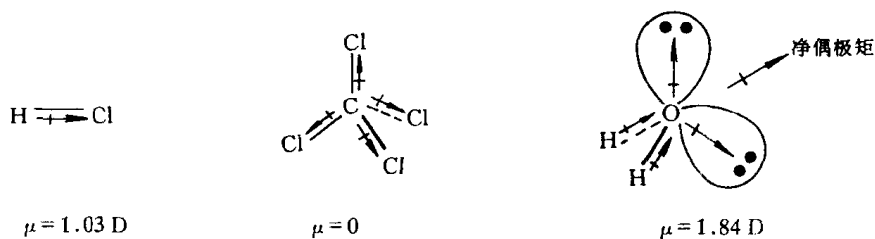


图 1-2 某些分子的偶极矩

键的极性是决定分子的物理及化学性质的重要因素之一。

分子间的力

化学键是分子内部原子与原子间的作用力,这是一种相当强的作用力,一般的键能每摩尔至少有一百多千焦。化学键是决定分子化学性质的重要因素。

① $1 \text{ D} = 3.334 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ 。