

高等学校教材

# 有机化学

(第三版)

华东理工大学有机化学教研组 编



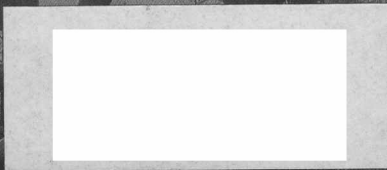
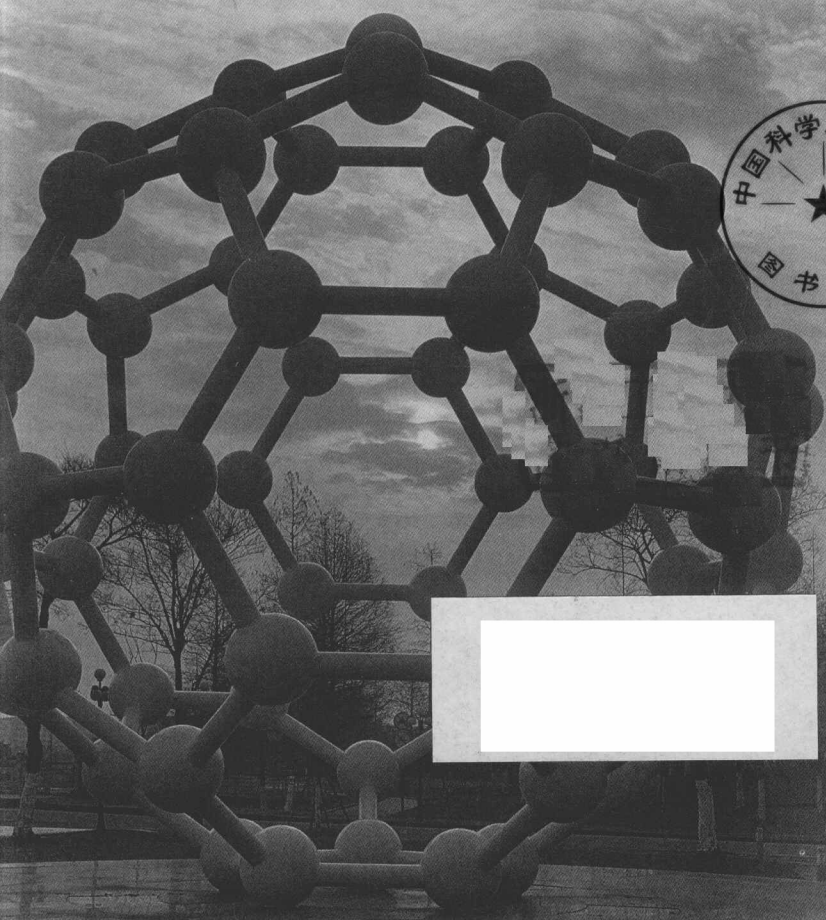
高等教育出版社

高等学校教材

# 有机化学

(第三版)

华东理工大学有机化学教研组 编



高等教育出版社·北京

## 内容提要

全书共 16 章,主要论述了饱和烃,烯烃,炔烃和二烯烃,芳烃,卤代烃,醇、酚和醚,醛和酮,羧酸及其衍生物,含氮有机化合物,糖类,氨基酸、多肽和蛋白质,核酸等的结构、命名(依据 2017 年版《有机化合物命名规则》)、物理和化学性质、重要的化学反应和反应机理,以及制备方法和波谱解析等。此外,对有机合成做了简单介绍。

各章均配有思考题及习题,并以二维码的形式给出了有机化合物性质实验视频、各章思考题答案、各章小结,以及拓展阅读材料等。

本书可作为高等学校化学、化工、制药等专业有机化学基础课程教材,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 / 华东理工大学有机化学教研组编. -- 3 版. -- 北京:高等教育出版社, 2019.9

ISBN 978-7-04-052356-0

I. ①有… II. ①华… 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(2019)第 161490 号

## YOUJI HUAXUE

策划编辑 翟怡  
插图绘制 于博

责任编辑 翟怡  
责任校对 张薇

封面设计 杨立新  
责任印制 尤静

版式设计 王艳红

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 涿州市京南印刷厂  
开本 787mm×1092mm 1/16  
印张 32.25  
字数 710 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.hepmall.com.cn>  
<http://www.hepmall.com>  
<http://www.hepmall.cn>  
版 次 2006 年 5 月第 1 版  
2019 年 9 月第 3 版  
印 次 2019 年 9 月第 1 次印刷  
定 价 59.00 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 52356-00

# 第三版前言

时隔六年,本书再次修订,首先感谢高等教育出版社的领导和编辑所做出的努力;感谢华东理工大学教务处的支持;同时感谢本书第一版和第二版编写老师的辛勤和卓有成效的工作。本书由华东理工大学有机化学教研组的教师们在前两版教材基础上进一步修改、整理而成。

本书秉承了前两版教材的宝贵经验和完整、系统的知识框架,并结合近年来化学学科发展的新特点和使用中的教学实践,进行了较大幅度的修订和改编,力争使其成为具有时代特征、严谨、科学、可持续发展和可使学生终身受益的高等学校工科有机化学教材。本次修订主要做了以下几方面工作:

1. 更正了原书中的部分疏漏和错误,增补了一些细节,保持内容的简洁和结构的完整。

2. 结合学科发展,引入2017年版《有机化合物命名规则》,为了承上启下,同时保留了原来的命名规则。

3. 契合时代发展,本书增添了二维码形式的拓展内容,包括各章思考题答案、各章小结,以及拓展阅读材料等。

4. 为增加教材的可视性,加深学生对知识点的理解,本书还以二维码形式增加了一些有机化合物性质实验的视频,如烯烃使溴水褪色、酚的 $\text{FeCl}_3$ 显色反应、碘仿反应等。

本书共16章,参加编写工作的有许胜(第1、3章)、伍新燕(第2章)、李登远(第4章)、徐琴(第5章)、罗千福(第6章)、沙风(第7章)、张春梅(第8章)、窦清玉(第9章)、方向(第10章)、俞善辉(第11章)、李琼(第12章)、王朝霞(第13章)、俞晔(第14~16章)。有机化合物性质实验视频由蔡良珍拍摄,伍新燕解说,有机化学专业硕士研究生范颖操作演示,严弘昊、罗玲珊参与实验准备。烷烃的构象翻转势能变化动态图、环己烷的椅型构象翻转动画,由许胜提供。全书由蔡良珍负责统稿和定稿。尽管改编者们做了艰苦的努力,但限于水平和时间,难免有疏漏和不当之处,恳请广大读者批评指正。

蔡良珍于华东理工大学

2019年5月

# 目 录

第 1 章 绪论 .....	1	及发展趋势 .....	30
1.1 有机化合物 .....	1	1.12 怎样学习有机化学 .....	30
1.1.1 有机化合物的特点 .....	1	习题 .....	31
1.1.2 有机化合物的分类和 官能团 .....	3	第 2 章 烷烃和环烷烃 .....	33
1.2 有机化合物的结构理论 .....	5	2.1 烷烃的结构和同分异构 .....	33
1.2.1 原子轨道和八隅体 .....	5	2.1.1 甲烷的结构和碳原子 轨道的 $sp^3$ 杂化 .....	33
1.2.2 共价键理论和杂化轨道 .....	6	2.1.2 其他烷烃的结构 .....	34
1.2.3 分子轨道理论 .....	8	2.1.3 同分异构 .....	35
1.2.4 键长、键角和键能 .....	10	2.2 烷烃的命名 .....	36
1.2.5 键的极性 .....	12	2.2.1 烷基的概念 .....	36
1.2.6 孤对电子和形式电荷 .....	14	2.2.2 烷烃的命名 .....	38
1.3 有机化合物构造式的表示 方式 .....	14	2.3 烷烃的构象 .....	40
1.4 共振论简介 .....	15	2.3.1 乙烷的构象 .....	41
1.5 有机化合物中非键作用力 ..	18	2.3.2 正丁烷的构象 .....	42
1.5.1 范德华力 .....	18	2.4 烷烃的物理性质 .....	43
1.5.2 氢键 .....	18	2.5 烷烃的化学性质 .....	46
1.6 有机分子内的张力 .....	19	2.5.1 氧化反应 .....	46
1.7 有机化学中的酸和碱 .....	19	2.5.2 异构化反应 .....	47
1.7.1 质子理论 .....	20	2.5.3 裂化反应 .....	47
1.7.2 电子对理论 .....	20	2.5.4 取代反应 .....	48
1.8 电子效应、立体效应 和主客效应 .....	24	2.5.5 甲烷卤化反应机理 ——自由基链式取代 反应 .....	49
1.8.1 电子效应 .....	24	2.5.6 甲烷氯化反应过程中的 能量变化——反应热、 活化能和过渡态 .....	50
1.8.2 立体效应 .....	26	2.5.7 烷烃的卤化反应——卤化 反应的取向、自由基的 稳定性、活性与选择性 .....	52
1.8.3 主客效应 .....	26	2.6 烷烃的主要来源和制备 .....	54
1.9 有机化合物的反应 .....	28		
1.10 有机反应的表示方式 和符号应用 .....	29		
1.11 有机化学的重要性 .....			

2.6.1 烷烃的主要来源 ——石油和天然气·····	54	第4章 烯炔·····	90
2.6.2 烷烃的制备·····	55	4.1 烯炔的命名和结构·····	90
2.7 环烷烃·····	56	4.1.1 烯炔的命名·····	90
2.7.1 环烷烃的分类、构造异构 和顺反异构·····	56	4.1.2 乙烯的结构·····	92
2.7.2 环烷烃的命名·····	57	4.1.3 烯炔的异构和 Z/E 标记法·····	93
2.7.3 小环环烷烃的张力·····	58	4.2 烯炔的物理性质·····	95
2.7.4 环丙烷、环丁烷和环戊烷的 构象·····	59	4.3 烯炔的化学性质·····	97
2.7.5 环己烷的构象·····	60	4.3.1 亲电加成反应·····	98
2.7.6 取代环己烷的构象·····	62	4.3.2 自由基加成反应·····	105
2.7.7 环烷烃的物理性质和化学 性质·····	63	4.3.3 硼氢化反应·····	107
2.7.8 环烷烃的来源与制备·····	65	4.3.4 与卡宾的反应·····	108
习题·····	65	4.3.5 $\alpha$ -H 的反应·····	108
第3章 立体化学·····	68	4.3.6 氧化反应·····	110
3.1 对映异构和四面体碳·····	69	4.3.7 还原反应(催化加氢)·····	113
3.2 偏振光和分子的旋光性·····	69	4.3.8 复分解反应·····	114
3.3 对称元素和手性·····	70	4.3.9 聚合反应·····	114
3.4 手性原子和手性分子·····	72	4.4 烯炔的制备·····	116
3.5 比旋光度·····	74	4.4.1 烯炔的工业制备·····	116
3.6 含一个手性碳原子的 化合物·····	74	4.4.2 烯炔的实验室制备·····	116
3.6.1 手性分子的表示方法·····	74	习题·····	117
3.6.2 Fischer 投影式·····	75	第5章 炔炔 二烯炔·····	121
3.6.3 Cahn-Ingold-Prelog 次序规则和 R/S 标记法·····	76	5.1 炔炔的异构和命名·····	121
3.6.4 外消旋体和外消旋化·····	80	5.2 炔炔的结构·····	122
3.7 相对构型和绝对构型·····	81	5.3 炔炔的物理性质·····	123
3.8 含多个手性碳原子 化合物的立体异构·····	83	5.4 炔炔的化学性质·····	123
3.8.1 非对映异构体·····	83	5.4.1 三键碳原子上氢原子的 弱酸性·····	123
3.8.2 内消旋体·····	84	5.4.2 加成反应·····	125
3.9 对映异构体的手性性质·····	85	5.4.3 氧化反应·····	129
3.10 外消旋体的拆分·····	86	5.4.4 聚合反应·····	129
习题·····	87	5.5 炔炔的制备·····	130
		5.5.1 乙炔的生产·····	130
		5.5.2 由二元卤代烷制备炔炔·····	131
		5.5.3 由金属炔化物制备炔炔·····	132
		5.6 二烯炔的分类和命名·····	132
		5.7 共轭二烯炔的结构及 特性·····	133

5.8 共轭二烯烃的性质 .....	136	第7章 芳烃及非苯芳烃 .....	176
5.8.1 1,2-加成和1,4-加成 .....	137	7.1 苯的结构和芳香性 .....	176
5.8.2 双烯合成(Diels-Alder 反应)与电环化反应 .....	139	7.1.1 凯库勒结构式 .....	176
5.8.3 二烯烃的聚合——合成 橡胶 .....	141	7.1.2 苯分子结构的近代概念 .....	178
5.9 周环反应 .....	143	7.1.3 休克尔规则 .....	180
5.9.1 分子轨道对称守恒原理 .....	143	7.1.4 芳香性的判断 .....	180
5.9.2 电环化反应 .....	143	7.2 单环芳烃的构造异构和 命名 .....	183
5.9.3 环加成反应 .....	144	7.3 单环芳烃的来源和制备 .....	185
习题 .....	144	7.3.1 煤的干馏 .....	185
第6章 有机化合物的结构 鉴定 .....	146	7.3.2 石油的芳构化 .....	185
6.1 质谱 .....	146	7.4 单环芳烃的物理性质 .....	186
6.1.1 基本原理 .....	146	7.5 苯的化学性质 .....	187
6.1.2 分子离子峰 .....	147	7.5.1 亲电取代反应 .....	187
6.1.3 分子离子的碎裂 .....	150	7.5.2 加成反应 .....	194
6.1.4 质谱在结构测定中的 应用 .....	153	7.5.3 芳烃侧链反应 .....	195
6.2 紫外光谱 .....	154	7.6 苯环上亲电取代反应的 定位规则 .....	196
6.2.1 基本原理 .....	154	7.6.1 定位规则 .....	197
6.2.2 紫外光谱与分子结构的 关系 .....	155	7.6.2 二取代苯的定位规则 .....	199
6.3 红外光谱 .....	158	7.6.3 定位规则的应用 .....	200
6.3.1 基本原理 .....	158	7.7 联苯及其衍生物 .....	201
6.3.2 红外光谱与分子结构的 关系 .....	160	7.8 稠环芳烃 .....	202
6.3.3 影响官能团红外特征吸收 频率的因素 .....	163	7.8.1 萘的结构和性质 .....	202
6.4 核磁共振谱 .....	163	7.8.2 其他稠环芳烃 .....	206
6.4.1 $^1\text{H}$ NMR 基本原理 .....	164	7.9 非苯芳烃 .....	209
6.4.2 化学位移 .....	165	7.9.1 萘 .....	209
6.4.3 $^1\text{H}$ NMR 积分曲线和 峰面积 .....	168	7.9.2 轮烯 .....	209
6.4.4 $^1\text{H}$ NMR 自旋耦合 和自旋裂分 .....	168	7.10 杂环化合物 .....	210
6.4.5 $^1\text{H}$ NMR 谱图的解析 .....	170	7.10.1 杂环化合物的分类 和命名 .....	211
6.4.6 $^{13}\text{C}$ NMR .....	171	7.10.2 杂环化合物的结构 与芳香性 .....	213
习题 .....	172	7.10.3 杂环化合物的化学 性质 .....	214
		7.10.4 五元杂环化合物 .....	216
		7.10.5 六元杂环化合物 .....	218
		习题 .....	221

第 8 章 卤代烃 .....	224	8.11 有机硅化合物 .....	246
8.1 卤代烃的分类和命名 .....	224	习题 .....	247
8.2 卤代烃的物理性质 .....	226	第 9 章 醇、酚和醚 .....	250
8.3 卤代烃的化学性质 .....	227	9.1 醇的结构、分类和命名 .....	250
8.3.1 亲核取代反应 .....	227	9.1.1 醇的结构 .....	250
8.3.2 消除反应 .....	228	9.1.2 醇的分类 .....	251
8.3.3 与金属反应 .....	229	9.1.3 醇的命名 .....	251
8.4 亲核取代反应机理 .....	230	9.2 醇的物理性质 .....	252
8.4.1 单分子亲核取代反应 .....	230	9.3 醇的化学性质 .....	255
8.4.2 双分子亲核取代反应 .....	232	9.3.1 醇的酸性 .....	255
8.4.3 影响亲核取代反应历程的 因素 .....	234	9.3.2 生成卤代烃 .....	256
8.5 消除反应机理 .....	237	9.3.3 生成酯 .....	258
8.5.1 单分子消除反应 .....	237	9.3.4 脱水反应 .....	259
8.5.2 双分子消除反应 .....	238	9.3.5 氧化和脱氢 .....	260
8.5.3 影响消除反应机理的 因素 .....	239	9.4 多元醇的反应 .....	261
8.5.4 消除反应的取向 .....	239	9.4.1 螯合物的生成 .....	261
8.5.5 消除反应与取代反应的 竞争 .....	240	9.4.2 氧化反应 .....	262
8.6 卤代烃的制备 .....	242	9.4.3 频哪醇重排 .....	262
8.6.1 烃类的卤化反应 .....	242	9.5 醇的制备 .....	263
8.6.2 由醇制备 .....	242	9.5.1 由烯烃制备 .....	263
8.6.3 不饱和烃与卤化氢 或卤素的加成 .....	243	9.5.2 由格氏试剂制备 .....	264
8.6.4 卤素的置换 .....	243	9.5.3 由卤代烃制备 .....	265
8.7 重要的卤代烃 .....	243	9.5.4 由羰基化合物还原制备 .....	265
8.7.1 三氯甲烷 .....	243	9.6 重要的醇 .....	266
8.7.2 四氯化碳 .....	243	9.6.1 甲醇 .....	266
8.7.3 氯乙烯 .....	244	9.6.2 乙醇 .....	267
8.7.4 氯苯 .....	244	9.6.3 丙醇 .....	267
8.7.5 氯化苧 .....	244	9.6.4 乙二醇 .....	268
8.8 有机氟化物 .....	245	9.6.5 丙三醇 .....	268
8.9 金属有机化合物 .....	245	9.6.6 苯甲醇 .....	269
8.9.1 有机锂化合物 .....	245	9.7 硫醇 .....	269
8.9.2 二茂铁 .....	246	9.7.1 硫醇的性质 .....	270
8.9.3 有机铝化合物 .....	246	9.7.2 硫醇的制备 .....	270
8.10 有机磷化合物 .....	246	9.8 酚的结构、分类和命名 .....	270
		9.9 酚的物理性质 .....	270
		9.10 酚的化学性质 .....	272
		9.10.1 酸性 .....	272
		9.10.2 酯化反应和 Fries 重排 .....	273

9.10.3 亲电取代反应	274	10.4 醛和酮的化学性质	296
9.10.4 显色反应	277	10.4.1 羰基的亲核加成反应	296
9.11 酚的制备	278	10.4.2 $\alpha$ -氢原子的活泼性	304
9.12 重要的酚	279	10.4.3 氧化和还原	309
9.12.1 苯酚	279	10.5 羰基的保护和去保护	312
9.12.2 甲(苯)酚	279	10.6 不饱和醛、酮	313
9.12.3 对苯二酚	279	10.7 醛和酮的制备	313
9.12.4 萘酚	279	10.7.1 炔烃的水合	313
9.12.5 环氧树脂	280	10.7.2 羰基合成	313
9.12.6 离子交换树脂	280	10.7.3 傅-克酰基化反应	314
9.13 醚的结构、分类和命名	280	10.7.4 Gattermann-Koch 反应	314
9.14 醚的物理性质	280	10.7.5 芳烃侧链的氧化	314
9.15 醚的化学性质	281	10.7.6 同碳二卤代物的水解	315
9.15.1 醚的自动氧化	282	10.7.7 醇的氧化与脱氢	315
9.15.2 锌盐的形成	282	10.7.8 羧酸衍生物的还原	316
9.15.3 醚键的断裂	282	10.8 重要的醛和酮	316
9.15.4 1,2-环氧化合物的开环 反应	283	10.8.1 甲醛	316
9.16 醚的制备	284	10.8.2 乙醛	317
9.16.1 Williamson 醚合成	284	10.8.3 丙酮	317
9.16.2 醇分子间失水	285	习题	317
9.16.3 酚醚的生成和 Claisen 重排	285	第 11 章 羧酸及其衍生物	321
9.17 环醚	286	11.1 羧酸的命名及结构	321
9.17.1 环氧乙烷	286	11.2 羧酸的物理性质	323
9.17.2 环氧丙烷	286	11.3 羧酸的化学性质	325
9.17.3 环氧氯丙烷	287	11.3.1 羧酸的酸性	325
9.17.4 1,4-二氧六环	287	11.3.2 $\alpha$ -H 卤代	328
9.17.5 冠醚	287	11.3.3 脱羧反应	329
9.18 硫醚	288	11.3.4 羧基的还原	330
9.18.1 硫醚的性质	288	11.3.5 羧酸衍生物的生成	330
9.18.2 硫醚的制备	288	11.4 羧酸的制备方法	332
习题	288	11.4.1 氧化	333
第 10 章 醛和酮	291	11.4.2 腈水解	333
10.1 羰基的结构	291	11.4.3 金属有机试剂与 $\text{CO}_2$ 作用	334
10.2 醛和酮的命名	292	11.5 羟基酸	334
10.3 醛和酮的物理性质 和谱学解析	293	11.5.1 羟基酸的性质	335
		11.5.2 羟基酸的制备	337

11.6 羧酸衍生物的命名与 结构 .....	338	12.2 胺 .....	372
11.7 羧酸衍生物的物理 性质 .....	339	12.2.1 胺的分类、命名和结构 .....	373
11.8 羧酸衍生物的化学 性质 .....	340	12.2.2 胺的物理性质 .....	376
11.8.1 羧酸衍生物的亲核 加成-消除反应 .....	340	12.2.3 胺的化学性质 .....	378
11.8.2 水解、醇解、氨解反应 .....	341	12.2.4 胺的制备方法 .....	385
11.8.3 羧酸衍生物与金属 有机试剂的反应 .....	345	12.3 重氮盐的性质及其在 合成上的应用 .....	387
11.8.4 酯缩合反应 .....	346	12.3.1 取代反应 .....	388
11.8.5 还原反应 .....	348	12.3.2 偶联反应 .....	391
11.9 羧酸衍生物的制备 .....	349	12.4 偶氮化合物和偶氮 染料 .....	392
11.10 碳酸衍生物 .....	350	12.5 重氮甲烷和卡宾 .....	392
11.10.1 碳酰氯 .....	350	12.6 叠氮化合物和胍 .....	392
11.10.2 碳酰胺 .....	350	12.7 腈、异腈和它们的 衍生物 .....	392
11.10.3 氨基甲酸酯 .....	351	12.7.1 腈 .....	392
11.10.4 原甲酸酯 .....	352	12.7.2 异腈 .....	393
11.11 油脂及蜡 .....	352	12.7.3 异氰酸酯 .....	394
11.12 $\beta$ -二羰基化合物 .....	352	12.8 表面活性剂和离子 交换树脂 .....	395
11.12.1 $\beta$ -二羰基化合物烯醇 负离子的稳定性 .....	352	习题 .....	396
11.12.2 乙酰乙酸乙酯 在合成中的应用 .....	354	第13章 糖类 .....	400
11.12.3 丙二酸二乙酯 在合成中的应用 .....	356	13.1 单糖 .....	400
11.12.4 其他活性亚甲基 化合物的反应 .....	358	13.1.1 单糖的构造 .....	401
11.12.5 Knoevenagel 反应 .....	359	13.1.2 单糖的构型 .....	403
11.12.6 Michael 加成反应 .....	359	13.1.3 单糖的构象 .....	404
习题 .....	361	13.1.4 单糖的物理性质 .....	405
第12章 含氮有机化合物 .....	366	13.1.5 单糖的化学性质 .....	406
12.1 硝基化合物 .....	367	13.1.6 几种重要的单糖 .....	412
12.1.1 硝基化合物的分类、 命名和结构 .....	367	13.2 单糖衍生物 .....	414
12.1.2 脂肪族硝基化合物 .....	367	13.2.1 糖醇 .....	414
12.1.3 芳香族硝基化合物 .....	369	13.2.2 糖酸 .....	414
		13.2.3 氨基糖 .....	415
		13.2.4 糖苷 .....	415
		13.3 寡糖 .....	416
		13.3.1 常见寡糖的结构 .....	416
		13.3.2 常见的寡糖 .....	418
		13.4 多糖 .....	421

13.4.1 多糖的性质 .....	421	15.2.1 核酸的一级结构 .....	455
13.4.2 常见的多糖 .....	421	15.2.2 DNA 的分子结构 .....	456
13.5 糖缀合物 .....	425	15.2.3 RNA 的种类和分子 结构 .....	456
习题 .....	425	15.3 核酸的理化性质 .....	456
<b>第 14 章 氨基酸、多肽和 蛋白质</b> .....	427	15.3.1 核酸的一般理化性质 .....	456
14.1 氨基酸 .....	427	15.3.2 核酸的水解 .....	457
14.1.1 氨基酸的结构和命名 .....	427	15.3.3 核酸的变性、复性和分子 杂交 .....	457
14.1.2 氨基酸的分类 .....	430	15.3.4 核酸的分析 .....	458
14.2 氨基酸的理化性质 .....	431	15.4 核酸的生理功能 .....	459
14.2.1 氨基酸的物理性质 .....	431	15.4.1 核酸是遗传的物质 基础 .....	459
14.2.2 氨基酸的化学性质 .....	431	15.4.2 蛋白质的合成离不开 核酸 .....	459
14.3 氨基酸的制备 .....	436	15.4.3 核酸是人体的重要组成 成分 .....	459
14.3.1 氨基酸的化学合成 方法 .....	436	15.5 人类基因组计划 .....	460
14.3.2 氨基酸的生物合成 方法 .....	438	15.6 基因工程 .....	460
14.3.3 氨基酸的其他制备 方法 .....	440	15.6.1 基因工程的定义 .....	460
14.4 多肽 .....	440	15.6.2 基因工程的应用 .....	461
14.4.1 多肽的结构和命名 .....	440	习题 .....	461
14.4.2 多肽的理化性质 .....	441	<b>第 16 章 有机合成</b> .....	463
14.4.3 多肽的结构测定 .....	442	16.1 有机合成设计思路 .....	463
14.4.4 多肽的合成 .....	443	16.1.1 基本碳骨架的构成 .....	464
14.5 蛋白质 .....	445	16.1.2 在碳骨架合适的位置上 引入所需的官能团 .....	467
14.5.1 蛋白质的元素组成及 分类 .....	445	16.1.3 利用反应的选择性、 保护基与导向基 .....	468
14.5.2 蛋白质的结构 .....	446	16.1.4 立体化学控制 .....	472
14.5.3 蛋白质的理化性质 .....	448	16.2 反合成分析 .....	473
14.5.4 蛋白质的生理功能 .....	450	16.2.1 反合成分析法 .....	473
14.5.5 蛋白质研究的进展 .....	451	16.2.2 目标分子的切断策略 与技巧 .....	476
习题 .....	451	16.2.3 合成路线考察与选择 .....	477
<b>第 15 章 核酸</b> .....	453	16.2.4 反合成分析法举例 .....	478
15.1 核酸的组成 .....	453	16.3 有机合成实例 .....	480
15.1.1 戊糖 .....	453	16.4 有机合成的发展 .....	483
15.1.2 碱基 .....	454	16.4.1 不对称合成 .....	483
15.1.3 核苷及核苷酸 .....	454		
15.2 核酸的结构 .....	455		

16.4.2	组合化学 .....	485	16.4.7	有机辐射化学合成 .....	486
16.4.3	金属有机化合物催化 高效有机合成 .....	485	16.4.8	有机固相合成 .....	486
16.4.4	分子识别和超分子 化学 .....	485	16.4.9	相转移催化合成 .....	486
16.4.5	有机光化学合成 .....	485	习题 .....	486	
16.4.6	有机电化学合成 .....	485	主题词索引 .....	488	
			有机化合物的氢、碳核磁共振 波谱峰值检索 .....	499	

# 第1章 绪论

有机化学是化学的一个分支,是研究有机化合物的制备、结构、性质及其应用的科学,一般可以将有机化学的研究内容分为有机化合物的结构与性能、有机合成化学和有机反应机理三大部分。

## 1.1 有机化合物

有机化合物(organic compound)一般是指含碳原子的化合物。早期人们认为有机化合物只能在动植物等生命体中产生,而且都与生命活动有关系,因而这些化合物与从无生命的矿物中得到的物质不同,被认为是“有机”的,以区别于“无机”物质。

1828年,德国化学家维勒(Wöhler F)在实验室里以氨和氰酸反应得到了尿素这一有机化合物,使有机化合物的含义发生了根本的变化。



大多数有机化合物都含有碳和氢两种元素,故有机化合物就是指碳氢化合物及它们的衍生物(derivative)。衍生物是指化合物中的某个原子(团)被其他原子(团)取代后衍生出来的那些化合物。但是,含碳原子的化合物并不都是有机化合物,如二氧化碳、碳酸盐、氢氰酸等一般仍归入无机化合物一类,因为这些化合物的性质与无机化合物相似。

思考题 1-1 请区别下列化合物是无机物还是有机化合物。

NaHCO<sub>3</sub>      金刚石      CaC<sub>2</sub>      淀粉      棉花

### 1.1.1 有机化合物的特点

有机化合物有如下几个特点。

(1) 数目庞大 有机化合物种类繁多,公认的最权威的数据,来自美国化学会。数据表明,目前结构明确、登记在册的化学物质超过 1.42 亿种,其中绝大多数都是有机化合物。

有机化合物之所以数目众多,与碳原子能自相结合成键密切相关。其形成的碳链可以是链状的,也可以是环状的,还能相互交联,更有支链和交叉链存在;碳原子还可以与其他原子,如氢、氧、氮、硫、卤素、磷及金属成键。有机化合物所含的碳原子数可以从最简单的甲烷(碳原子的个数为 1)到高分子化合物(含有数以万计的碳原子),即



阅读内容:  
生命力学说



阅读内容:  
有机化合物的数量



多,所以有机化合物的熔点一般都不高。有机化合物受热易分解,一般在 200~300℃ 开始分解。

(5) 不溶于水 水是一种极性很强、介电常数很大的液体,而有机化合物的极性一般较弱甚至没有极性,有机化合物和水之间只有很弱的作用,在水中不溶解或者溶解度很小。

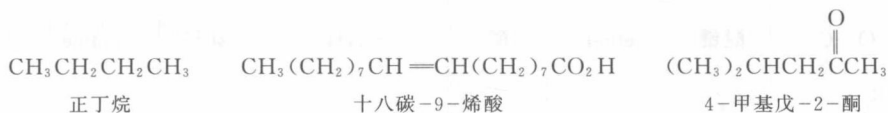
(6) 反应慢、副反应多 绝大多数有机化合物的反应速率都不快,有机反应涉及键的断裂和生成,但完全专一性的断键较难控制,使得反应后得到的产物常常是混合物。

有机化合物和有机反应的这些特点使得有机化学成为一门相对独立的学科,它既与人类生活的衣食住行密不可分,也是现代新兴产业的一个不可缺少的重要基础。

### 1.1.2 有机化合物的分类和官能团

为了研究方便,数目庞大的有机化合物需要一个完善的分类方法。有机化合物的结构和性质是密切相关的,性质是结构的反映,结构的某些微小变化总是伴随着性质的变化。有机化合物的分子结构,不仅是指分子中的原子组成、原子间的连接顺序和它们的空间位置,还包括化学键的结合情况和分子中电子的分布状态等。一般的结构式虽不能表达分子结构的全部内容,但在一定程度上总是能反映分子结构的基本特点。因此有机化合物可以按碳链结合方式不同加以分类。一个建立在结构基础上的完整分类系统,有助于阐明有机化合物的结构、性质及它们之间的相互联系,也有助于对有机化学的学习、研究和促进其发展。

(1) 开链化合物 这类化合物中的碳链两端不相连,碳碳之间的键可以是单键、双键、三键等。因为在油脂里有许多这种开链结构的化合物,所以它们亦被称为脂肪族化合物。例如:



(2) 碳环化合物 这类化合物中的碳链两端相接,形成环状,碳环化合物又可分为芳香族化合物和脂环化合物(见图 1-1)。脂环化合物的性质和开链化合物相似,而芳香族化合物有其特殊的物理和化学性质。



图 1-1 脂环化合物环己烯、环己烷,芳香族化合物萘

(3) 杂环化合物 这类化合物中含有由碳原子和其他原子(如氧、硫、氮等)组成的环状结构,环上的非碳原子又称为杂原子,故这类化合物称为杂环化合物(见图 1-2)。杂环化合物的性质与芳香族化合物有相似之处,故有时亦称杂芳香族化合物。



阅读内容:  
有机化合物的  
分类

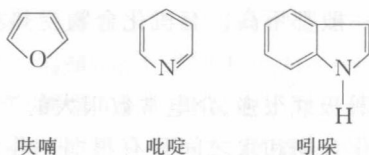


图 1-2 杂环化合物呋喃、吡啶、吲哚

碳架分类法过于笼统,不能把结构、性质不同的有机化合物加以有效区分。更为常见的分类方法是官能团分类法。决定有机化合物化学性质的原子或原子团称为特性基团或者官能团(functional group)。官能团常是分子中对反应最敏感的部分,故有机化合物的主要反应多数发生在官能团上。官能团的种类很多,有机分子中常见的重要官能团列于表1-1中。

表 1-1 有机分子中常见的重要官能团

官能团结构	名称	英文词(尾)	类别	官能团结构	名称	英文词(尾)	类别
$\begin{array}{c}   &   \\ -C & = & C- \\   &   \end{array}$	双键	-ene	烯烃	$\begin{array}{c} & & OR \\ & & / \quad \backslash \\ & C & \\ & / \quad \backslash \\ (H)R' & & OR \end{array}$	缩醛 (酮)基	acetal (ketal)*	缩醛 (酮)
$\begin{array}{c}   &   \\ -C & \equiv & C- \\   &   \end{array}$	三键	-yne	炔烃	$\begin{array}{c} O & & O \\    & &    \\ -C & -O- & C- \end{array}$	酸酐基	-ic anhydride	酸酐
$-X$	卤素		卤代物	$\begin{array}{c} O \\    \\ -C-OR \end{array}$	酯基	-oate	酯
	苯基		芳烃	$\begin{array}{c} O \\    \\ -C-NR(H)_2 \end{array}$	酰氨基	-amide	酰胺
$-OH$	羟基	-ol	醇、酚	$-NO_2$	硝基		硝基 化合物
$\begin{array}{c}   & &   \\ -C & -O- & C- \\   & &   \end{array}$	醚键	ether	醚	$-NH_2$	氨基	-amine	胺
$\begin{array}{c} R \\   \\ C=O \\ / \\ (R')H \end{array}$	羰基	-al -one	醛、酮	$-CN$	氰基	-nitrile	腈
$\begin{array}{c} O \\    \\ -C-OH \end{array}$	羧基	-oic acid	羧酸	$-C-O-O-C-$	过氧基	-peroxide	过氧 化合物
$\begin{array}{c} O \\    \\ -C-Cl \end{array}$	酰氯	-oyl chloride	酰卤	$-SO_3H$	磺酸基	-sulfonic acid	磺酸 化合物

\* ketal 原专指缩酮,现已舍弃不用,缩醛或缩酮都用 acetal 表示。

表 1-1 中的 R 代表化合物的某个部分,但常见的是指烷烃去掉一个氢原子后余下的结构。不必追究 R 的具体结构,因为它们在反应前后结构没有变化或者是它们的具体结构差异对某类化合物的性能影响很小而可以忽略。R 成为一个通用符号,有类似的通性和广义,既方便书写,又易于去关注分子其他部分或反应过程中更重要的

结构点,故 R 的应用极为普遍。

**思考题 1-2** 指出下列化合物所含官能团的名称和所属类别。

- (1)  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH}_2$       (2)  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—SH}$       (3)  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH}$   
 (4)  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Cl}$       (5)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$       (6)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

## 1.2 有机化合物的结构理论

物质的性质由其结构决定,掌握有机化合物的结构特征是学好有机化学的基础,掌握结构知识对理解有机化合物反应机理非常重要。

### 1.2.1 原子轨道和八隅体

电子在原子中的运动状态叫做原子轨道(atomic orbital),用波函数  $\psi$  来表示。不同能量的电子占有不同的轨道,而轨道有不同的形状、大小和能量,它们的形状和排列与分子的结构和性质密切相关。依据不确定性原理(uncertainty principle),无法用经典力学描述电子运动,电子运动可以看成一团带负电荷的“电子云”,电子云的形状也就是轨道的形状。

1s 轨道能量最低,其电子云是以原子核为中心的球体。2s 轨道与 1s 轨道一样呈球形对称,比 1s 轨道大,能量也较 1s 轨道高。2p 有三个能量相同的  $p_x, p_y, p_z$  轨道,彼此相互垂直,分别在  $x, y, z$  轴上呈哑铃状,由两瓣组成,原子核在哑铃状轨道的中间坐标为零处。p 电子集中在原子核两边一定的区域内,通过原子核的直线为轴对称分布,每个 p 轨道有一个节面,如  $2p_z$  轨道围绕  $z$  轴呈轴对称, $xy$  平面为节面(nodal plane),节面上的电子密度为零。节面上上下两瓣用正负号或黑白体表示,反映波函数的不同符号,表示电子波的位相不同(见图 1-3)。s 轨道和 p 轨道是有机化学中最常提到和用到的原子轨道。

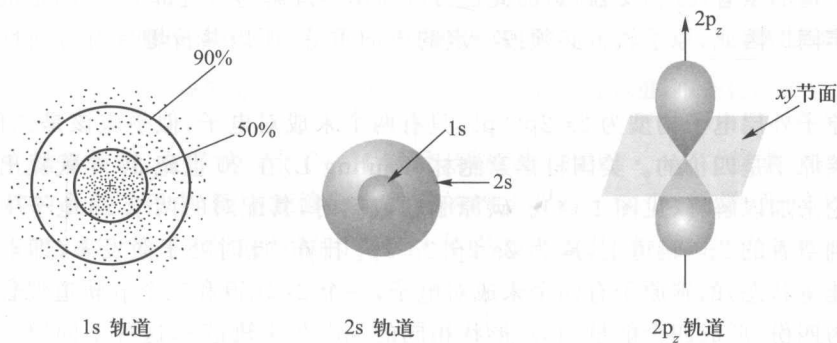


图 1-3 s 轨道与 p 轨道

各电子层轨道被电子完全充满的原子是稳定的,如惰性气体原子。1915 年, Lewis G N 提出原子键合理论,外层电子未充满的原子,通过与其他原子进行电子转移或者