

有机化学

王彦广 张殊佳 编著

化学工业出版社
化学与应用化学出版中心
·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/王彦广,张殊佳编著. —北京:化学工业出版社, 2003.11
ISBN 7-5025-4911-0

I. 有… II. ①王…②张… III. 有机化学 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 099995 号

有 机 化 学

王彦广 张殊佳 编著

责任编辑: 梁虹 成荣霞

责任校对: 顾淑云

封面设计: 潘岱予

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话:(010)64982530

[http:// www.cip.com.cn](http://www.cip.com.cn)

*

新华书店北京发行所经销

北京管庄永胜印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 22½ 字数 552 千字

2004 年 1 月第 1 版 2004 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4911-0/TQ·1859

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

20 世纪, 高速发展的有机化学不仅揭示了构成物质世界的有机化合物分子中原子键合的本质以及有机分子转化的规律, 而且创造了无数具有特定性能或生物活性的有机分子(如医药、农药、材料等), 为相关学科(如生命科学、材料科学、环境科学等)的发展提供了理论、技术和材料, 为推动科技发展和社会进步, 提高人类生活质量, 改善人类生存环境等作出了独特贡献。进入 21 世纪以后, 为适应学科的发展和人才培养的需要, 我们认为有必要编写一本内容新颖的有机化学参考书。本书是在原有讲稿、讲义的基础上, 经过精心整理、删改、充实、提高, 并吸取了国内外同类教学参考书的优点编写而成的, 它是我们多年从事有机化学教学改革成果, 也是我们多年教学实践经验的结晶。取材新颖、内容精炼、通俗易懂、风格独特是本书的主要特色。

在有机化学中, 烷烃、烯烃、炔烃、二烯烃和脂环烃的结构、命名等是初学者应掌握的重点内容, 但它们有许多共同之处。为此, 本书将这些内容放在同一章中介绍, 而将这五类化合物的反应按照“碳碳重键的加成反应”和“自由基反应”两种机理分章单独介绍。与目前的大多数有机化学教材编写体系相比, 这种编写体系不仅压缩了篇幅, 而且强调了有机化学的系统性和规律性, 有利于初学者尽快掌握有机化合物之间的内在联系和学习方法。

本书按照“推陈出新、少而精”的原则, 在编写材料取舍方面, 删减了一般性的反应, 加强了有代表性的典型反应; 摒弃了陈旧内容, 增加了一些能够反映当今有机化学发展的新内容, 如已得到广泛应用的卤代烃与有机金属化合物的交叉偶联反应, 以及醇的催化、氧化制备醛、酮的新方法等。

为增强本书的实用性和趣味性, 我们在介绍重要反应时, 大多列举了典型的实例, 重点是已经工业化的反应, 并附有产率数据, 同时强调反应的使用范围和反应条件。根据我们的教学经验, 这正是学生非常需要而在一般教科书中不易找到的知识。如果缺乏这些知识, 则在运用有机反应时极易出现各种错误。此外, 本书还以独立的知识专栏的编排形式, 介绍了一些有机精细化学品(如医药、农药、染料等), 以及与生活和环境、生命、材料和能源等交叉学科相关的化学知识(如绿色化学、致癌物质、维生素、光合作用等)。

我们在突出上述主要特色方面做了一定努力, 在有些方面可能是成功的, 但在某些方面可能还不令人满意。由于作者水平有限, 时间仓促, 书中不尽如人意之处在所难免, 恳切希望同行及读者批评、指正。

本书由浙江大学王彦广教授(第 1 章、第 10 章、第 11 章、第 12 章、第 13 章、第 14 章、第 15 章、第 16 章、第 17 章)和张殊佳副教授(第 1 章、第 2 章、第 3 章、第 4 章、第 5 章、第 6 章、第 7 章、第 8 章、第 9 章)合编, 全书由王彦广教授统稿。

已故中国科学院院士陈耀祖教授生前曾对本书的编写工作提出了不少宝贵意见和建议, 特别是他亲自参与了本书编写大纲的制定。本书在编写过程中还得到了马成、张玉红副教授的支持和帮助, 特表衷心感谢。

编 者

2003 年 10 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 有机化合物和有机化学	1
1.2 有机化学的发展	1
1.2.1 有机合成化学——创造新物质的科学	2
1.2.2 天然有机化学	3
1.2.3 物理有机化学	4
1.2.4 金属有机化学和有机催化	4
1.2.5 生物有机化学	4
1.3 有机结构理论基础	5
1.3.1 价键理论	5
1.3.2 分子轨道理论	6
1.3.3 共价键参数	7
1.3.4 共价键的极性、分子偶极矩和诱导效应	9
1.3.5 共价键的断裂和有机反应类型	10
1.4 有机化合物的分类	11
1.4.1 按碳架分类	11
1.4.2 按官能团分类	11
第 2 章 脂肪烃和脂环烃	13
2.1 脂肪烃的分类和构造异构	13
2.1.1 脂肪烃的分类和同系列	13
2.1.2 脂肪烃的构造异构	14
2.2 脂肪烃的命名	15
2.2.1 普通命名法	15
2.2.2 系统命名法	16
2.3 脂肪烃的结构和顺反异构	20
2.3.1 烷烃、烯烃和炔烃的结构	20
2.3.2 1,3-丁二烯的结构及共轭体系	22
2.3.3 烯烃的顺反异构	25
2.4 烷烃的构象	26
2.4.1 乙烷的构象	26
2.3.2 丁烷的构象	28
2.5 脂肪烃的物理性质	29
2.5.1 偶极矩	29
2.5.2 沸点	29

2.5.3	熔点	31
2.5.4	密度	32
2.5.5	溶解度	32
2.6	炔氢的酸性	33
2.6.1	炔氢的酸性	33
2.6.2	炔钠的生成	34
2.6.3	重金属炔化物的生成	34
2.7	脂环烃的命名	35
2.7.1	单环化合物的命名	35
2.7.2	螺环化合物的命名	36
2.7.3	桥环化合物的命名	36
2.8	环烷烃的构象	37
2.8.1	环的张力及稳定性	37
2.8.2	环己烷的构象	38
2.8.3	取代环己烷的构象	39
2.8.4	其他环烷烃的构象	40
2.8.5	十氢萘的构象	41
	习题	41
第3章 对映异构		45
3.1	物质的旋光性和比旋光度	45
3.1.1	物质的旋光性	45
3.1.2	比旋光度	46
3.2	分子的手性与对称性	47
3.2.1	分子的手性	47
3.2.2	对称因素	47
3.3	含有一个手性碳原子的化合物	48
3.3.1	对映体和外消旋体	48
3.3.2	构型的表示方法	49
3.3.3	构型的命名	50
3.4	含两个手性碳原子的化合物	52
3.4.1	含两个不同手性碳原子的化合物	52
3.4.2	含有两个相同手性碳原子的化合物	53
3.4.3	构象与光学活性	53
3.5	环状化合物的立体异构	54
3.6	不含手性碳原子的化合物的立体异构	55
3.6.1	丙二烯型化合物的对映异构现象	55
3.6.2	联苯型化合物的对映异构现象	55
3.7	不对称合成	56
3.7.1	外消旋体的拆分	56

3.7.2 不对称合成	57
习题	58
第4章 碳碳重键的加成	62
4.1 亲电加成反应	62
4.1.1 加卤素	62
4.1.2 加卤化氢	65
4.1.3 加硫酸、加水	69
4.1.4 加次卤酸	70
4.1.5 共轭双烯的加成反应	70
4.2 与乙硼烷的加成	72
4.3 双烯合成	73
4.4 与氢的加成反应	76
4.4.1 烯烃与氢的加成——催化氢化	76
4.4.2 炔烃与氢的加成	77
4.5 炔烃的亲核加成反应	77
4.6 氧化反应	78
4.6.1 高锰酸钾氧化	78
4.6.2 臭氧氧化	79
4.6.3 催化氧化	79
4.7 自身加成——聚合反应	80
4.7.1 烯烃的聚合反应	80
4.7.2 炔烃的聚合反应	81
4.7.3 共轭二烯烃的聚合及合成橡胶	81
4.8 小环的加成反应	83
习题	84
第5章 自由基反应	88
5.1 自由基的产生	88
5.2 自由基的结构及稳定性	89
5.2.1 自由基的结构	89
5.2.2 自由基的稳定性	89
5.3 烷烃的自由基取代反应	90
5.3.1 甲烷的氯化反应	90
5.3.2 氯代反应的机理	90
5.3.3 其他卤素的卤代反应	92
5.3.4 其他烷烃的卤代	92
5.4 不饱和烃的 α -H 卤代	93
5.5 自由基加成反应	94

5.5.1	不饱和烃的自由基加成反应	94
5.5.2	自由基加聚反应	95
5.6	烷烃的热裂	96
	习题	97
第6章 芳香烃及亲电取代反应		99
6.1	单环芳烃的同分异构和命名	99
6.2	苯的结构	101
6.2.1	价键理论	101
6.2.2	分子轨道理论	101
6.2.3	共振论及其对苯环结构的解释	102
6.3	单环芳烃的物理性质	103
6.4	苯环上的亲电取代反应	104
6.4.1	卤化反应	105
6.4.2	硝化反应	106
6.4.3	磺化反应	106
6.4.4	付-克反应	107
6.4.5	氯甲基化反应	109
6.5	亲电取代反应的定位规律	109
6.5.1	定位规律	109
6.5.2	定位规律的解释	110
6.5.3	二取代苯的定位规律	114
6.5.4	定位规则在有机合成上的应用	114
6.6	芳烃侧链的反应	115
6.6.1	α -H 的取代	115
6.6.2	氧化反应	115
6.7	多环芳烃	116
6.7.1	联苯	116
6.7.2	稠环芳烃	116
6.8	非苯芳烃	120
	习题	122
第7章 有机波谱分析基础		127
7.1	电磁波谱的概念	127
7.2	红外光谱	128
7.2.1	分子的振动形式和红外光谱	128
7.2.2	有机化合物基团的特征吸收	129
7.2.3	红外谱图解析实例	130
7.3	核磁共振谱	131
7.3.1	核磁共振现象与核磁共振谱	131

7.3.2	化学位移	133
7.3.3	自旋偶合和自旋裂分	135
7.3.4	$^1\text{H-NMR}$ 谱解析举例	139
7.3.5	碳-13 核磁共振谱 ($^{13}\text{C-NMR}$)	141
7.4	紫外吸收光谱	142
7.4.1	紫外光谱的基本概念	142
7.4.2	紫外光谱图	143
7.5	质谱	144
	习题	145
第 8 章	卤代烃及亲核取代反应	150
8.1	卤代烃的分类和命名	150
8.1.1	分类	150
8.1.2	命名	150
8.2	卤代烷的物理性质及波谱特征	151
8.3	卤代烷的制备	153
8.4	卤代烷的化学性质	153
8.4.1	亲核取代反应	153
8.4.2	消除反应	155
8.5	饱和碳原子上的亲核取代反应机理	156
8.5.1	双分子亲核取代反应 ($\text{S}_{\text{N}}2$)	156
8.5.2	单分子亲核取代反应 ($\text{S}_{\text{N}}1$)	158
8.5.3	邻近基团参与	159
8.6	影响亲核取代反应速度的因素	160
8.6.1	烃基结构	160
8.6.2	离去基团	162
8.6.3	亲核试剂的亲核性	162
8.6.4	溶剂的极性	163
8.7	卤代烯烃和卤代芳烃	163
8.7.1	卤代烯烃	163
8.7.2	卤代苯型芳烃	165
8.8	卤代烃与有机金属化合物的交叉偶联反应	167
8.8.1	卤代烃与有机镁化合物的偶联	167
8.8.2	卤代烃与有机锂化合物的偶联	168
8.8.3	卤代烃与有机铜锂化合物的偶联	168
8.8.4	卤代烃与炔基金属化合物的偶联	168
8.8.5	卤代烃与有机锌化合物的偶联	169
8.8.6	卤代烃与有机硼化合物的偶联	169
8.8.7	Ullmann 反应	169
8.8.8	Heck 反应	170

习题	170
第 9 章 醇、酚、醚及消除反应	175
9.1 醇	175
9.1.1 醇的结构、分类和命名	175
9.1.2 醇的物理性质及光谱性质	176
9.1.3 醇的制备	178
9.1.4 醇的化学性质	179
9.2 消除反应的机理	183
9.2.1 双分子消除反应 (E2)	183
9.2.2 单分子消除反应 (E1)	183
9.2.3 消除反应的取向	184
9.2.4 E2 反应的立体化学	185
9.2.5 影响消除反应和取代反应的因素	186
9.3 酚	187
9.3.1 酚的物理性质和波谱特征	187
9.3.2 酚的制备	189
9.3.3 酚的化学性质	190
9.4 醚	196
9.4.1 醚的结构和命名	196
9.4.2 醚的物理性质和光谱特征	196
9.4.3 醚的化学性质	197
9.4.4 醚的制备	199
9.4.5 环氧化合物	200
9.5 硫醇、硫酚和硫醚	202
9.5.1 硫醇和硫酚	202
9.5.2 硫醚、亚砷和砷	203
习题	204
第 10 章 醛、酮及亲核加成反应	209
10.1 醛、酮的结构和命名	209
10.1.1 羰基的结构	209
10.1.2 醛、酮的命名	209
10.2 醛、酮的物理性质和光谱性质	210
10.3 醛、酮的制备	212
10.3.1 醇的氧化	212
10.3.2 炔烃的水合和胞二卤代物的水解	212
10.3.3 烯炔的氧化	213
10.3.4 傅氏酰基化	213
10.3.5 瑞默-梯曼反应	213

10.4	醛、酮的亲核加成反应	214
10.4.1	与含碳亲核试剂的加成	214
10.4.2	与含氧亲核试剂的加成	215
10.4.3	与含硫亲核试剂的加成	216
10.4.4	与含氮亲核试剂的加成	216
10.5	羰基的还原反应	217
10.5.1	金属氢化物还原	218
10.5.2	催化氢化	218
10.5.3	麦尔外因-彭多夫还原	218
10.5.4	克莱门森还原	219
10.5.5	乌尔夫-凯惜纳-黄鸣龙还原	219
10.5.6	康尼查罗反应	219
10.6	醛酮的氧化反应	220
	习题	220

第 11 章 羧酸及其衍生物 223

11.1	羧酸及其衍生物的结构和命名	223
11.1.1	羧酸及其衍生物的结构	223
11.1.2	羧酸及其衍生物的命名	224
11.2	羧酸及其衍生物的物理性质和波谱特征	225
11.2.1	羧酸及其衍生物的物理性质	225
11.2.2	羧酸及其衍生物的光谱特征	225
11.3	羧酸的酸性	228
11.4	羧酸及其衍生物的制备	230
11.4.1	羧酸的制备	230
11.4.2	酯的制备	232
11.4.3	酰卤的制备	232
11.4.4	酸酐的制备	233
11.4.5	酰胺的制备	233
11.5	羧酸衍生物的水解、氨解和醇解	234
11.5.1	水解反应	234
11.5.2	醇解反应	235
11.5.3	氨解反应	235
11.6	羧酸及其衍生物的还原反应	235
11.6.1	催化氢化	235
11.6.2	金属氢化物还原	235
11.7	羧酸衍生物与金属有机试剂的反应	236
11.8	羧酸及其衍生物的其他反应	237
11.8.1	脱羧反应	237
11.8.2	酰胺的脱水反应	238

11.9 碳酸和原酸的衍生物	238
11.9.1 碳酸衍生物	238
11.9.2 原酸衍生物	239
习题	239
第12章 活泼亚甲基反应	243
12.1 羰基化合物的 α -卤化	244
12.1.1 醛和酮的卤化	244
12.1.2 卤仿反应	245
12.1.3 脂肪酸的卤化	246
12.2 酯缩合反应	246
12.2.1 克莱森缩合反应	246
12.2.2 迪克曼缩合反应	248
12.2.3 交叉的酯缩合反应	248
12.2.4 酮与酯的缩合	248
12.3 羟醛缩合反应	249
12.3.1 醛和酮的自身缩合	249
12.3.2 交叉羟醛缩合	250
12.4 与羟醛缩合相关的反应	250
12.4.1 瑞福马斯基反应	250
12.4.2 贝金反应	250
12.4.3 达森反应	251
12.4.4 迈克尔反应	252
12.5 烷基化反应	252
12.5.1 酮的烷基化	252
12.5.2 乙酰乙酸乙酯的烷基化	253
12.5.3 丙二酸酯的烷基化	254
12.6 磷和硫叶立德与醛、酮的缩合反应	255
12.6.1 维悌希反应	255
12.6.2 维悌希-霍纳尔反应	255
12.6.3 硫叶立德与醛、酮的缩合	256
习题	256
第13章 胺、重氮和偶氮化合物	259
13.1 胺的命名和结构	259
13.1.1 普通命名法	259
13.1.2 IUPAC命名法	259
13.1.3 胺的结构	260
13.2 胺的物理性质和波谱特征	261
13.2.1 熔点、沸点和溶解度	261

13.2.2	红外光谱	261
13.2.3	核磁共振谱	263
13.3	胺的碱性和酸性	263
13.3.1	胺的碱性	263
13.3.2	胺的酸性	265
13.4	胺的制备	265
13.4.1	氨和胺的烃化	265
13.4.2	Gabriel 法	266
13.4.3	硝基化合物的还原	267
13.4.4	其他含氮化合物的还原	267
13.4.5	Hofmann 重排和 Curtius 反应	269
13.4.6	Mannich 反应	270
13.5	胺的反应	271
13.5.1	胺的烃化	271
13.5.2	胺的酰化	271
13.5.3	胺的氧化	272
13.5.4	胺与亚硝酸的反应	273
13.5.5	芳胺的亲电取代反应	274
13.6	季铵盐和季铵碱	275
13.6.1	季铵盐与相转移催化	275
13.6.2	季铵碱	276
13.7	重氮化合物	277
13.7.1	重氮化合物的制备	277
13.7.2	重氮化合物的性质和反应	278
13.8	芳基重氮盐	279
13.8.1	重氨基被卤素和氰基取代	279
13.8.2	重氨基被硝基和亚磺酸基取代	280
13.8.3	重氮盐的还原	280
13.8.4	重氮盐的水解	280
13.8.5	重氮盐的偶联反应和偶氮化合物	280
	习题	282
第 14 章 杂环化合物		286
14.1	杂环化合物的分类与命名	286
14.2	咪喃、噻吩和吡咯	287
14.3	咪唑、噻唑和噁唑	291
14.4	吡啶和嘧啶	293
14.4.1	吡啶	293
14.4.2	嘧啶	295
14.5	稠杂环化合物	296

14.5.1	吡啶	296
14.5.2	喹啉和异喹啉	297
14.5.3	嘌呤	298
	习题	300
第 15 章 碳水化合物		302
15.1	单糖的结构和命名	302
15.1.1	单糖的开链式结构和命名	302
15.1.2	单糖的环状结构	304
15.1.3	单糖的构象	305
15.2	单糖的反应	305
15.2.1	氧化反应	305
15.2.2	还原反应	307
15.2.3	酯化和醚化反应	307
15.2.4	差向异构化	308
15.2.5	醛糖的递升和递降	308
15.2.6	形成糖脎	309
15.3	寡糖	309
15.3.1	蔗糖	309
15.3.2	麦芽糖	310
15.3.3	乳糖	311
15.3.4	绵子糖	311
15.3.5	环糊精	311
15.4	多糖	312
15.4.1	纤维素	312
15.4.2	淀粉	313
	习题	314
第 16 章 氨基酸、多肽、蛋白质及核酸		316
16.1	氨基酸	316
16.1.1	氨基酸的结构与命名	316
16.1.2	氨基酸的性质	317
16.1.3	氨基酸的合成	319
16.1.4	氨基酸的拆分	320
16.2	多肽和蛋白质的结构	321
16.2.1	一级结构	321
16.2.2	二级、三级和四级结构	322
16.3	氨基酸序列测定	324
16.3.1	氨基酸分析	324

16.3.2	N-端氨基酸的测定	324
16.3.3	C-端氨基酸的测定	325
16.3.4	肽链的部分水解	325
16.4	多肽的合成	325
16.4.1	氨基的保护	325
16.4.2	羧基的保护	326
16.4.3	肽键的生成	326
16.4.4	多肽的固相合成	327
16.5	核酸	328
16.5.1	碱基与戊糖	328
16.5.2	核苷和核苷酸	328
16.5.3	核酸的一级结构	329
16.5.4	DNA 双螺旋结构	330
	习题	332
第 17 章 周环反应		334
17.1	电环化反应	334
17.1.1	电环化反应的特征	334
17.1.2	分子轨道对称守恒原理	335
17.1.3	电环化反应的选择规律	338
17.2	环加成反应	339
17.2.1	[2+2] 环加成反应	339
17.2.2	[4+2] 环加成反应	340
17.3	σ -迁移反应	341
17.3.1	H [1, <i>j</i>] 迁移	341
17.3.2	C [1, <i>j</i>] 迁移	342
17.3.3	[3,3] 迁移	343
	习题	344
主要参考文献		346

第 1 章 绪 论

1.1 有机化合物和有机化学

有机化合物与人类的日常生活密切相关。人类生存的三大基础物质——脂肪、蛋白质和碳水化合物都是有机化合物，而这些化合物在体内通过有机化学反应转化为人体所需要的营养；煤、石油和天然气——人类赖以生存的能源是有机化合物；人们身上穿的各种样式的服装、肩上背的各种款式的背包，脸上、手指上涂抹的各种艳丽的化妆品，脚上穿的各种运动鞋、塑料鞋等，这些都是有机化合物或是由有机化合物组成的；能使病人消除各种病魔、解除痛苦的各种药物，绝大多数也都是有机化合物。而生产和制造这些有机化合物又离不开必要的有机化学反应。因此，可以说人类生存一刻也离不开有机化合物及有机化学。

从元素组成来看，有机化合物都含有碳，所以 1848 年葛美林 (L. Gmelin) 将有机化合物定义为含碳的化合物，将有机化学定义为研究碳的化学。当然，这一定义也包括了一些含碳的无机化合物如二氧化碳、碳酸盐等。后来，肖莱马 (C. Schorlemmer) 提出碳的四个价键除各自相连外，其余都与氢相连，于是有了烃的概念，而其他含碳化合物都是由别的元素取代烃中的氢衍生出来的，因此，把烃及其衍生物定义为有机化合物，有机化学则被定义为研究烃及其衍生物的化学，这一概念一直沿用至今。

组成有机化合物的元素并不多，绝大多数有机化合物是由碳、氢、氧、氮、卤素、硫、磷等少数元素组成，但有机化合物的数目非常庞大。2001 年，美国《化学文摘》收录的化合物的数目已达到 2500 多万个，其中绝大多数是有机化合物。有机化合物数目庞大的一个原因是碳原子处于第Ⅳ主族，结合力很强，碳与碳之间可以通过单键、双键、三键连接成链状或环状化合物，并且参与的碳原子数可多可少。另一个原因是有机化合物普遍存在同分异构现象，所谓同分异构现象是指具有相同的分子式而结构不同的现象。例如，乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—OH}$) 和甲醚 ($\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$) 都具有相同的分子式 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ，但两者的结构和性质却截然不同。

有机化合物与无机化合物相比，除了在元素组成和结构上有差别外，在性质上也有明显的差别。例如，大多数有机化合物都容易燃烧；有机化合物熔点低，一般在 400°C 以下；大多数有机化合物难溶于水，易溶于有机溶剂；有机化合物热稳定性差，受热易分解；有机化合物反应速率慢，通常需加热或加催化剂，且副反应多。

1.2 有机化学的发展

有机化学是研究有机化合物的结构、性质、制备、功能及应用的一门重要学科，它与人类生活以及许多其他学科有着极为密切的关系。在过去的 100 年间，有机化学从实验方法到基础理论都取得了巨大的进展，显示出蓬勃发展的强劲势头和活力。世界上每年合成的近百

万个新化合物中约 70% 以上是有机化合物，其中许多已应用于材料、能源、医疗、农业、工业、国防、食品、环境、生命科学与生物技术等领域，直接或间接地为人类提供了大量的必需品。有机化学的迅速发展，产生了许多新的三级学科和交叉学科，例如有机合成化学、天然有机化学、金属有机化学、元素有机化学、物理有机化学、有机分析化学、药物化学、高分子化学、生物有机化学、化学生物学等。

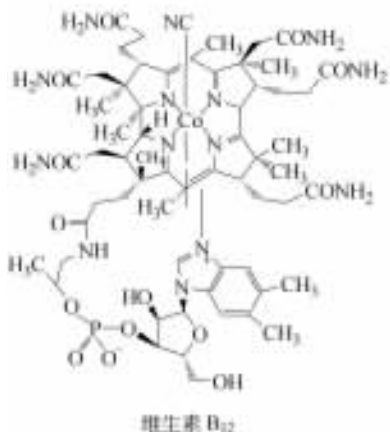
1.2.1 有机合成化学——创造新物质的科学

1828 年 F. Wohler 由无机物氰酸铵合成出尿素，1845 年 H. Kolbe 用木炭、硫磺、氯气和水作原料合成出醋酸，1854~1861 年 P. E. M. Berthelot 等合成出在生命过程中具有重要作用的油脂和糖类化合物，从此诞生了有机合成化学。在 1850~1900 年间，有机化学家以煤焦油中得到的一系列芳香族化合物为原料合成了成千上万的药品（如阿司匹林、非那西丁等）、香料、染料（如茜素、偶氮橙、次甲基蓝、孔雀绿等）和炸药（如硝化棉），不仅导致了有机合成工业的崛起，而且推动了纺织工业的发展。有机合成化学向人们展示出无比诱人的前景，成为有机化学中最活跃和最富有生命力的分支学科。19 世纪中叶以后，有机化学的繁荣昌盛首先应归功于有机合成的发展。

20 世纪初，由于对分子结构和药理作用的深入研究，药物合成迅速发展，成为有机合成的一个重要领域。1909 年 P. Ehrlich 合成出治疗梅毒的特效药物“脾凡纳明”。1933~1935 年间，G. Domagk 合成出“百浪多息”，它是磺胺类药物的前身，对传染病有惊人的疗效。此后，有机化学家先后创造出一系列磺胺药、抗生素以及目前临床上使用的大多数化学药物，为人类的健康做出了巨大贡献。

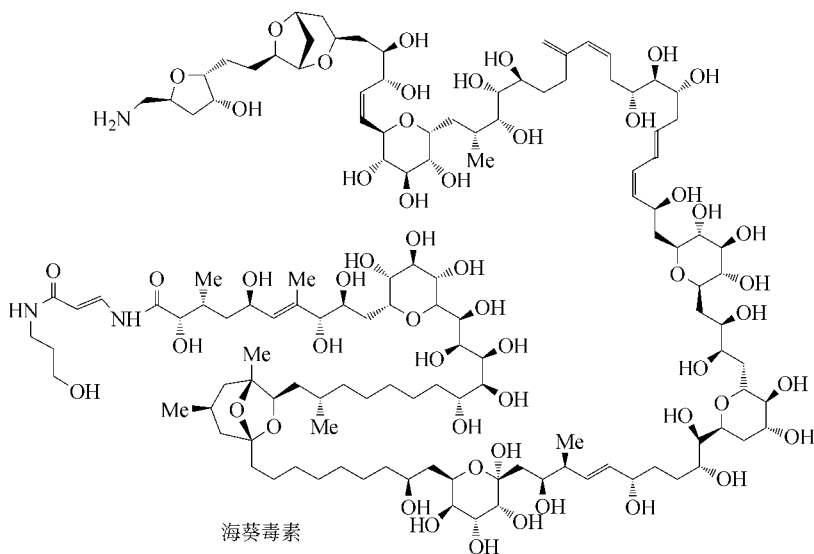
合成橡胶、合成塑料和合成纤维三大有机材料的发明是 20 世纪中期合成化学的骄傲，它为人类的衣、食、住、行及日常生活提供了必不可少的材料。这一领域后来发展成为一个新的二级学科——高分子化学。

20 世纪有机化学家发展了许多特殊的合成技术，如低温合成、高压合成、电解合成、光合成、声合成、微波合成、固相合成等，创造了无数的有机基元反应，如 Grignard 反应、Diels-Alder 反应、Michael 加成、Huffman 重排、Clasien 重排等，发明了许多高选择性的合成方法特别是立体选择性合成（又称不对称合成），还将这些基元反应巧妙地组合起来，形成了合成复杂结构有机化合物的方法学，如逆合成分析法，这在现代有机合成中成为“合成艺术”。20 世纪七八十年代，复杂分子维生素 B₁₂ 和海葵毒素（分子式为 C₁₂₉H₂₂₃N₃O₅₄，



R.B. Woodward (1917~1979) 因在有机合成方面的杰出贡献而获得了 1965 年诺贝尔化学奖，维生素 B₁₂ 是他领导的研究组在 20 世纪七八十年代合成的复杂分子

具有 64 个不对称中心，7 个非末端双键，异构体数目达 271 个) 的全合成是有机合成化学的两个标志性成果。今天，几乎绝大部分已知的天然有机化合物以及化学家感兴趣的其他有机化合物都能够通过合成的方法来获得。在有机合成领域，曾有 10 项重大研究成果获得诺贝尔化学奖。



在人类目前已拥有的 2500 多万种化合物中，大多数是有机化学家合成的。正如有机合成大师 R. B. Woodward 所说：“自从合成化学创始人 M. Berthelot 提出了合成的概念以后，有机化学在旧的自然界旁又建起了一个新的自然界，改变了人类社会物质及商品的面貌，使人类的饮食起居发生了巨大的革命”。

1.2.2 天然有机化学

大自然创造的各种有机化合物使生命能够存在于陆地、高山、海洋和冰川之中，认识和发掘自然的这一丰富资源是人类生存和社会发展的需要，是有机化学的研究任务之一。实际上，人类最初研究有机化学就是从天然有机化合物开始的。在 1769~1785 年间，人类先后从动植物中提取出许多有机酸，如从葡萄汁中提取出酒石酸，从柠檬汁中得到柠檬酸，由尿中提取到尿酸，从酸牛奶中分离出乳酸。1773 年由尿中分离到尿素，1805 年由鸦片中提取到第一个生物碱——吗啡。

对天然产物的研究导致了一大批具有生物活性的有机化合物的发现，其中许多在后来发展为用于治疗疾病的药物。例如，20 世纪 70 年代国外从植物紫杉树皮中提取的紫杉醇是一种天然抗癌药物，现已广泛用于治疗卵巢癌和乳腺癌；80 年代初我国化学家从民间抗疟疾草药黄花蒿中发现了抗疟新药青蒿素，临床应用表明该药对恶性疟疾疗效显著。

