

有机化学的发展及其在水产养殖中的应用

姓名：周璐 专业：水产养殖 学号：13060021076 序号：⑥9

摘 要 通过查阅网络及书籍资料，形成个人对有机化学的认识。本文主要阐述了有机化学的发展历史及代表事件，主要应用和未来发展趋势；另外，通过相关水产的书籍及学报论文了解有机化学在水产养殖专业方面的应用，加深对有机化学这一学科的重要性的理解，同时接触到本专业部分尖端的研究方向，更好地明确基础理论知识与科研及实践的关系。

关键词 有机化学；发展历史；应用；发展趋势；水产养殖

目录

前言.....	2
一. 有机化学发展历史.....	2
1.萌芽时期.....	2
2.经典有机化学时期.....	3
3.现代有机化学时期。.....	4
二. 有机化学应用及前沿.....	4
1.物理有机化学.....	5
2.有机合成化学.....	5
3.金属有机化学.....	6
4 化学生物学.....	6
三. 有机化学在水产养殖中应用.....	7
1.遗传育种.....	7
2.藻类.....	8
3.营养与饲料.....	8
4.病害免疫.....	9
附录 1.....	11
参考文献.....	13

前言

有机化学作为一门重要的理科基础课程,对于社会进步以及其他学科的发展贡献巨大,是一系列相关工业的基础。它揭示了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,并设计、合成具有特定性能的有机分子,极具创新性,在能源、材料、环境等许多方面有重要应用,而在水产养殖中的重要作用也不容小觑,作为水产养殖专业的一名本科生,理应充分了解与掌握有机化学的相关知识。

一. 有机化学发展历史

1. 萌芽时期

19 世纪初期,碳的化合物的化学比金属和较常见的元素(像 N, P, S)的化学远为落后。它被划分成植物化学和动物化学两部分,例如,汤姆森和贝尔塞柳斯所著的教科书中描述了植物和动物的种种成分,但没有指出它们的化学组成之间的实际关系。在植物化学中,糖、酸、胶、靛蓝、苦素、提取要素、鞣、樟脑、(印度)橡皮等需要单独叙述;同样,在动物化学中,凝胶、白朊、纤维朊、尿素、血液、唾液等大都是从医生的观点来描述的。^[1]当时已经知道,所有这些物质都含有 C 和 H,有时还含有 O, S, N, 也已经分离出了许多的有机物,制备出了一些衍生物,并对它们作了某些定性的描述。但把其中确定的物质离析出来并加以鉴定并没有什么进步,当时的主要问题是如何表示有机物分子中各原子间的关系,以及建立有机化学的体系。

18 世纪末,法国化学家拉瓦锡制定了化学命名法,开启了定量化学(及近代化学)时代。在有机化学史上,他通过燃烧实验发现有机物燃烧后生成二氧化碳和水,但当时他认为有机物与无机物的生成方式没什么两样,比较简单的化合物就是由碳和氢组成的基,按不同比例与氧结合,如糖就是含“基”的低氧化物,而草酸是含基的高氧化物,而不含氧的油,可能是自由基,也就是早期的老根基学说。1810 年,盖-吕萨克和泰纳尔利用氯酸钾,与物质混合后特殊的加热操作,

分析产生的气体,使氮也可被检测,同时也开启了氰化物的研究。后来李比希改进了有机分析的方法(与 CuO 一起燃烧),做了大量的有机化合物的准确分析工作,确定了乙基,苯甲乙基,氯仿等的分子式。1834 年,杜马和贝立果发表了关于甲基的实验,同时也得知了醇类化合物的存在。

2.经典有机化学时期

这段时间主要是价键学说的发展。德国化学家克库勒于 1858 年,在热拉尔的诸类型上面添加了沼气型,认识到碳的四价性和碳原子之间的键,并第一次用一条短线“—”。同时还提出了在一个分子中碳原子可以相互结合,且碳原子之间不仅可以单键结合,还可以双键或三键结合。此外,他还提出了苯的六角形式。

科尔贝合成醋酸(1844),制得甲磺酸(1845),研究脂肪酸盐的电解(1850),合成水杨酸(1860),研究牛磺酸(1862)、丙二酸(1864)及脂肪族硝基化合物(1872)。

弗兰克兰德发现锌等金属有机化合物(通过推广广本生关于二甲肼基的研究)(1849~1864);从烷基烃制得烃(1849),提出化合价理论且想出现代结构式(1867)。

克罗斯特兰德清楚地表示出一个元素在不同化合物中的变价现象,还研究金属氮络物,并提出重氮盐的重氮式。

武尔茨发现磷酰氯(POCl_3 , 1846),从烷基异氰制造胺(1848),从烷基卤和纳合成烃(1855),合成甘醇(1856)、环氧乙烷(1859),用纳把醛还原成醇(1862),醇醛缩合(1872)。^[1](下划线为课本中较重要内容)

在这个时期,有机物结构的测定,以及在反应和分类方面都取得了很大的进展。但价键还只是化学家在实践中得出的一种概念,有关价键的本质问题还没有得到解决。

3.现代有机化学时期。

在这个时期的主要成就有取代基效应、价键的电子理论、线性自由能关系、构象分析等等。

① 取代学说

刚好在根基学说似乎已经稳固的建立起来的时候,两位法国化学家——杜马和洛朗对有机化学中的反应提出新的看法。他们把分子当做一个整体或看成一种结构,改变其中一部分得到一系列相关的分子,后这种新学说以一元学说而知名,其基础就是取代作用的事实。

② 键的电子理论

在物理学家发现电子、并阐明了原子结构的基础上,路易斯于 1916 年,提出了价键的电子理论:各原子外层电子的相互作用是使原子结合在一起的原因。相互作用的外层电子如果从一个原子转移到另一个原子中,则形成离子键;两个原子如共用外层电子,则形成共价键。通过电子的转移或共用,使相互作用原子的外层电子都获得稀有气体的电子构型。这样,价键图像中用于表示价键的“—”,实际上就是两个原子共用的一对电子。价键的电子理论的运用,赋予经典的价键图像表示法以明确的物理意义。

二. 有机化学应用及前沿

当下有机化学的主要应用体现在工业与研究两大方面。

有机化学是一系列相关工业的基础,在能源、信息、材料、人口与健康、环境、国防计划的实施中,在为推动科技发展、社会进步,提高人类的生活质量,改善人类的生存环境的努力中,已经并将继续显示出它的高度开创性和解决重大问题的巨大能力。

在 21 世纪,有机化学面临着新的发展机遇。一方面,随着有机化学本身的发展及新的分析技术、物理方法以及生物学方法的不断涌现,人类在了解有机化

合物的性能、反应以及合成方面将有更新的认识和研究手段；另一方面，材料科学和生命科学的发展，以及人类对于环境和能源的新的要求，都给有机化学提出新的课题和挑战。有机化学将在物理有机化学，有机合成化学，天然产物化学，金属有机化学，化学生物学，有机分析和计算化学，农药化学，药物化学，有机材料化学等各个方面得到发展。^[2]

以下将选择性例举有机化学各方面发展的重要发展方向

1.物理有机化学

更广泛、深入地研究结构与活性关系，反应中间体和反应机理，把研究的对象从简单的有机分子和均相溶液中的有机化学反应扩展到包括生物大分子、材料大分子和分子聚集体中的反应，扩展到分子间弱相互作用的研究，为生命化学的酶催化机理研究、酶模拟、光合作用模拟，材料化学的分子设计、合成和构效关系，计算及理论化学分子模拟以及自由基化学、有机光化学等做出贡献。

2.有机合成化学

- (1) 新型高选择性试剂的设计与发展
- (2) 新型催化剂，包括手性催化剂的设计（如由超分子凝胶形成的有机纳米管在不对称催化中的应用研究，见图 1^[3]）与合成及在反应中的应用，特别是导向有机合成的金属有机化学

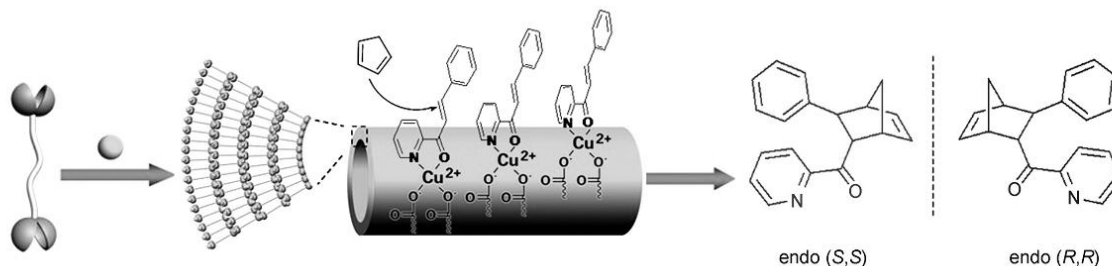


图 1 $\text{Cu}(\text{II})$ 诱导的自组装纳米管及其超分子手性催化

Fig. 18 Self-assembly of copper(II) ion-mediated nanotube and its supramolecular chiral catalytic behavior

- (3) 立体可控的自由基反应研究
- (4) 新型物理手段存在下的有机合成反应
- (5) 新型介质特别是离子液体、超临界液体、水相等中的有机合成反应

新型生物催化剂及有机溶剂中的生物催化反应

如深共融溶剂 (DNS)。与传统的有机溶剂相比, DNS 具有低蒸气压, 不易燃、稳定性好、无毒性、生物降解性、可回收性和廉价已取得等优点, 应用前景广泛。涉及到的 DNS 作为反应介质或催化剂的反应主要有: 卤代反应、Diels-Alder 反应、Knoevenagel 缩合、Henry 反应、Perkin 反应、Paal-Knorr 反应和还原反应等。^[4] (反应过程见附录 1)

- (6) 组合化学在有机合成方法学发展中的应用
- (7) 有机合成反映的选择性调控

3. 金属有机化学

- (1) 资源方面: ①烷烃的利用, 即 C-H 键的活化 ②金属配合物上 CO₂ 的多电子还原反应 ③巧妙构思反应
- (2) 环境方面: ①高选择性的反应 ②原子经济性的反应 ③反应原料的优化 ④反应方式和实际的完善 ⑤反应条件的改变 (有机溶剂与催化剂)
- (3) 人口和健康方面: ①了解更多地反应 ②解决反应选择性 ③手性配体的拆分和筛选
- (4) 材料方面: 高分子合成工业

4. 化学生物学

(1) 天然的或设计合成的生物活性小分子与生物体靶分子间的相互作用、分子识别和信息传递详细机制的研究, 包括小分子与核酸、小分子与蛋白质的相互作用及小分子操控的核酸与蛋白、蛋白与蛋白、蛋白与寡糖的相互作用

(2) 生物催化体系及其模拟研究, 包括催化抗体、酶性核酸的结构改造和整体细胞的生物转化等

(3) 生物大分子(核酸、蛋白质、糖)及其模拟物的合成及应用研究^[2]

三. 有机化学在水产养殖中应用

有机化学在水产养殖专业中属于基础学科, 自然有其重要的作用, 下面将从我校主要四个研究方向上举例说明有机化学在水产养殖中的应用。

1. 遗传育种

水产动物的遗传育种主要是利用多种 DNA 指纹技术, 从线粒体 DNA 以及核 DNA 对海淡水水产经济养殖动物遗传物质的组成、多态性以及遗传特性进行分析, 并且利用 DNA 分子标记技术辅助培育和选育优良的养殖品种。这其中在进行生物技术操作时, 用到大量化学试剂, 它们的选择与优化离不开有机化学; 育种过程中, 对水质与营养成分的调控也离不开有机化学; 对鱼苗选种时, 进行解剖及营养分析等实验时, 也离不开有机化学。如下面研究表明了有机物对基因表达的影响:

多氯联苯 (PCBs) 对剑尾鱼肝脏和鳃组织中的 Na^+ , K^+ -ATPase 有抑制作用, 对其肝脏和卵巢的超氧化物歧化酶活性有明显影响。壬基酚 (NP) 和双酚 A (BPA) 等化合物短期暴露后对该鱼产生一定的雄激素效应, 诱导雄鱼卵黄蛋白原 (VTG) mRNA 表达, 使精巢组织细胞受损, 影响其繁殖力。 17β -雄二醇 (E2) 也可诱导该鱼卵黄蛋白原的合成。^[5]

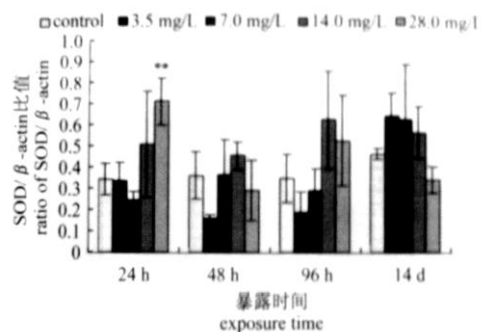


图 2 PFOS(全氟辛烷磺酰基化合物)对剑尾鱼肝脏 Cu/Zn-SODmRNA 表达的影响

2. 藻类

藻类是建立良好的养殖系统的基石,养殖研究中自然少不了对植物生理方面的深入了解,而在我们目前学习的植物生理中,光合作用、呼吸作用以及各类代谢反应中都运用到了大量的生化知识,由光合作用中重要的卡尔文循环与呼吸作用中的三羧酸循环过程便可看出:

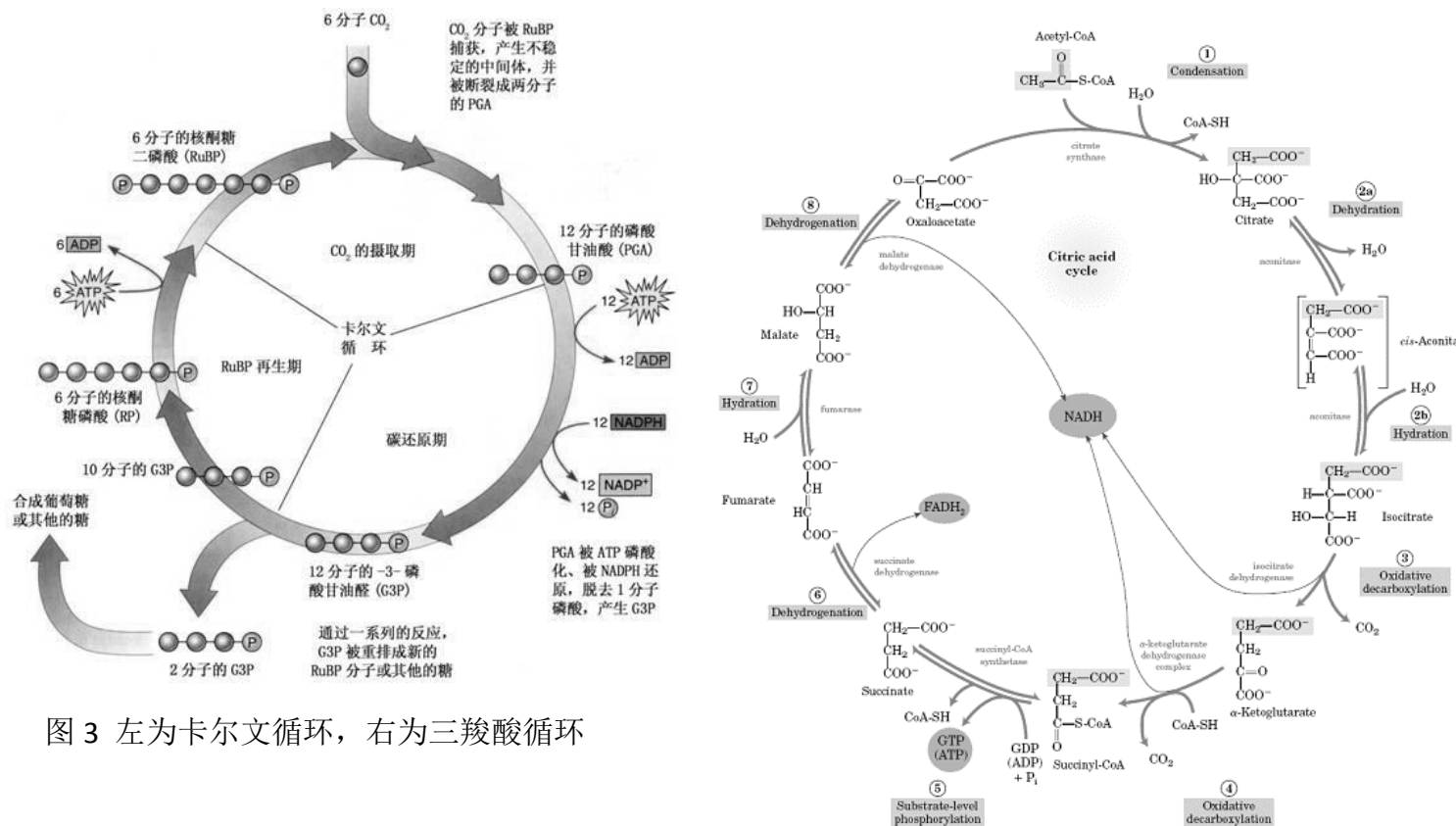


图 3 左为卡尔文循环, 右为三羧酸循环

3. 营养与饲料

这一方向主要是研究水产养殖动物的营养元素的需要、物质代谢、能量代谢的特点; 营养元素对其生理机能和生化反应的影响; 饲料的加工工艺、品质管理与评价。这其中用到大量的以有机化学为基础的生物化学等学科, 来深入分析饲料的成分, 以及了解鱼类生长中各类反应的实质。如下面研究表明了有机物质对于鱼类生长代谢的影响:

二甲基- β -丙酸噻亭 (DMPT) 是广泛存在与海洋生命中的活性物质, 对水产动物具有良好的诱食作用, 还是动物营养代谢所需甲基的来源, 对水产动物的营养代谢具有促进作用, 能改善水产动物的肉质, 是淡水品种呈现海产风味。此外, DMPT 还可以提高水产动物的抗应激能力。^[6]

表 2 DMPT 对哲罗鱼生长性能的影响
Tab.2 Effects of dietary DMPT supplementation on growth performance of *Hucho taimen*

指标 parameter	G1	G2	G3	G4	G5	G6
初始体质量/g initial weight	3.93±0.24	4.03±0.16	4.03±0.24	4.12±0.10	4.17±0.10	3.83±0.28
终末体质量/g final weight	9.61±0.56 ^{ab}	10.37±0.49 ^b	10.36±0.48 ^b	10.48±0.52 ^b	11.69±0.57 ^c	9.22±0.49 ^a
增重率/% WGR	144.45±12.95 ^a	157.25±7.78 ^a	156.91±5.61 ^a	154.75±16.81 ^a	180.69±19.15 ^b	140.68±4.92 ^a
饲料系数 FCR	1.54±0.14 ^{ab}	1.44±0.07 ^{ab}	1.45±0.03 ^{ab}	1.52±0.16 ^{ab}	1.34±0.11 ^a	1.57±0.04 ^b
肥满度 CF	0.73±0.06	0.81±0.31	0.71±0.06	0.74±0.07	0.72±0.10	0.73±0.06
成活率/% SR	0.98±0.02	0.97±0.01	0.98±0.02	0.99±0.00	0.98±0.01	0.98±0.02
肝体指数/% LSI	1.92±0.54	2.15±0.74	2.45±1.11	2.57±1.11	2.45±1.05	2.04±0.89
脏体指数/% VSI	8.46±3.32 ^b	5.40±2.70 ^a	7.57±2.85 ^{ab}	7.50±2.49 ^{ab}	6.77±1.67 ^{ab}	6.27±1.27 ^{ab}

注: 同行数据不同上标字母表示显著差异($P<0.05$)。

下面的例子则表现了有机化学对于饲料评价与更新的重要性:

呋喃西林 (NF) 曾被用作饲料添加剂广泛用于鱼类传染病的预防和治疗, 近年来有研究发现, 该化合物及其代谢产物氨基脒 (SEM) 具有潜在的致癌、致畸、致突变作用。因此, 许多国家将其列为水产养殖的禁用药物。然而, 由于历史的原因, 我国水产品和渔业环境中 NF 残留超标严重, 带来了严重的生态环境问题, 因此, 对其残留的检测和监控就显得格外重要。^[7]

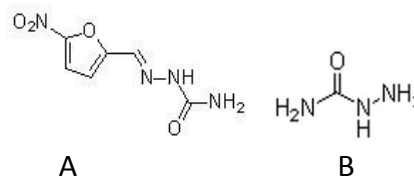


图 1 NF 和 SEM 的结构式

4.病害免疫

养殖过程中需要考虑到环境中污染物质以及病毒等对水产生物的危害, 两者都需要有机化学的知识才能实现, 另外, 免疫物质及消毒产品的制备也运用到了大量的化学知识。如下面例子体现了外界有机物质对动物的危害:

多溴联苯醚 (PBDEs) 经研究证明容易对动物肝脏、肾脏、神经系统的发育造成毒害, 同时干扰甲状腺的内分泌, 也会诱导有机体突变或致癌。近几年, PBDEs 作为一种新型的全球性的环境污染物, 越来越受到国内外的关注。^[8]

而下面的例子则体现了有机化学研究对于水产防病害的重要性:

三氯异氰尿酸 (TCCA) 是一种极强的氧化剂和氯化剂, 分子式为 $C_3N_3O_3Cl_3$, 活性氯含量比漂白粉高 2-3 倍, 具有高效、广谱、较为安全的消毒作用。在水产养殖业中, TCCA 的各种工业品作为漂白粉、漂白精的代替产品已广泛应用于水体消毒灭菌。^[9]

附录 1

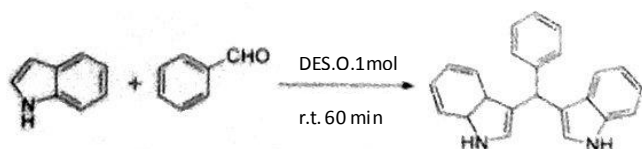


图 0 吡啶和苯甲醛在 DES 中的亲电取代反应

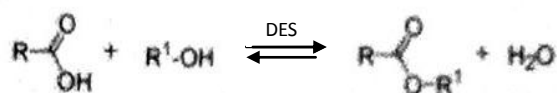
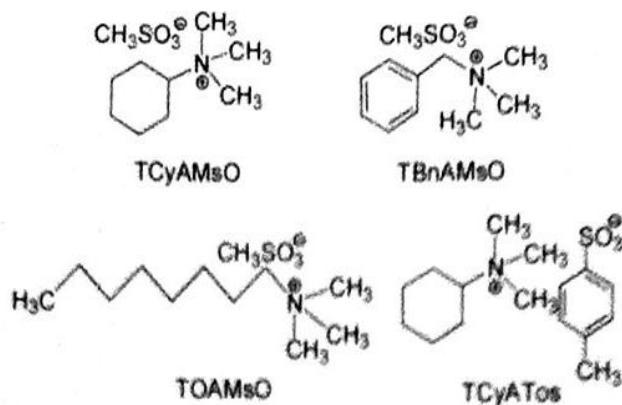


图 3 DES 中的酯化反应

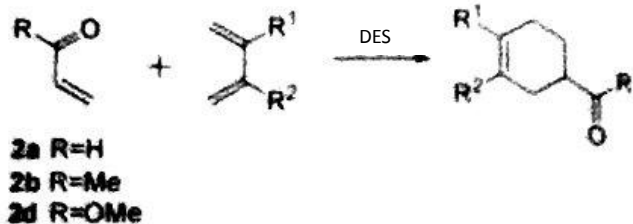


图 4 DES 中的 Diels-Alder 反应

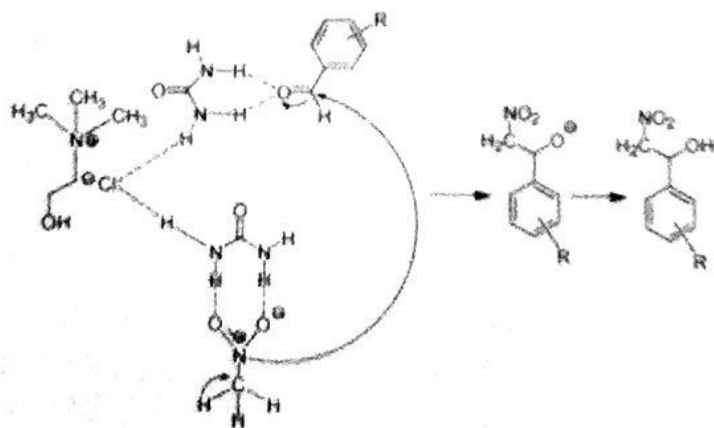


图 6 DES 催化下的 Henry 反应

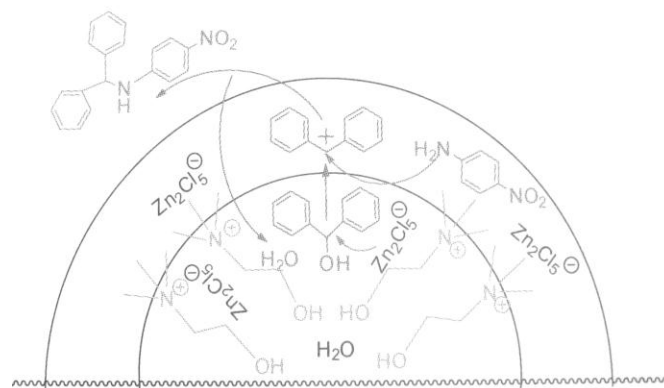


图 1 DES 催化亲和取代反应机理

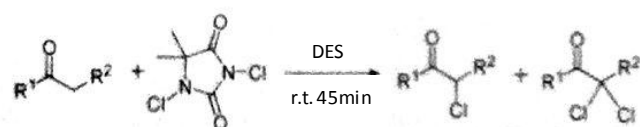
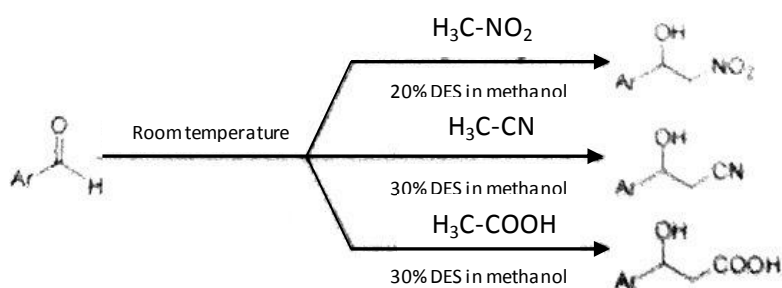
图 2 在 DES 中制备 α 单氯代和 α, α 二氯代反应

图 5 DES 催化下的 Henry 反应

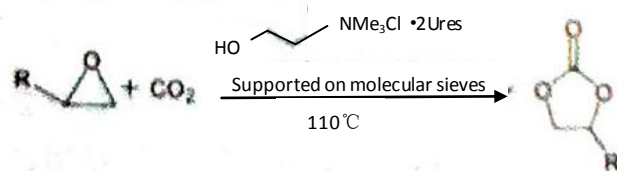
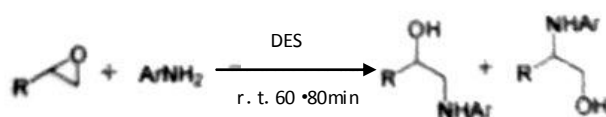
图 7 DES 中的 CO₂ 加成反应

图 8 DES 催化下的环氧化物和芳胺开环反应反应

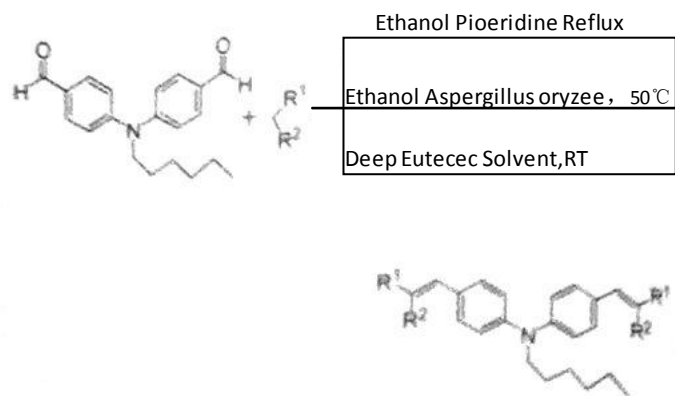


图 9 DES 中的 Knoevenagel 缩合反应

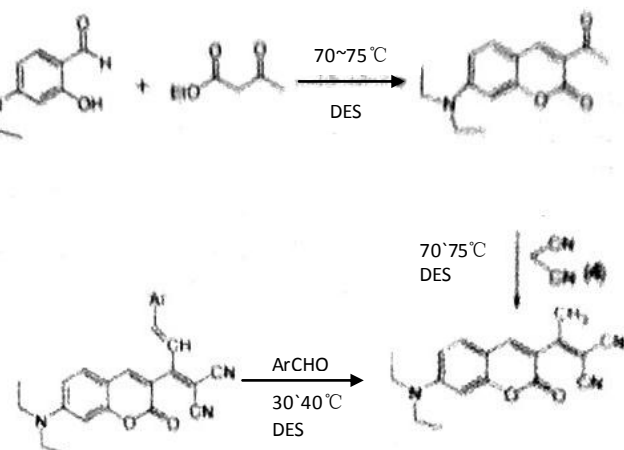


图 10 DES 中的缩合反应一锅法合成香豆素苯乙
烯基染料

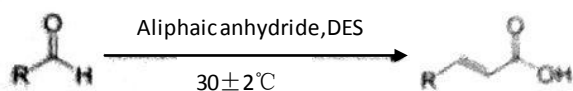


图 11 DES 中的肉桂酸衍生物的合成



图 12 DES 中的呋喃酮类化合物的合成

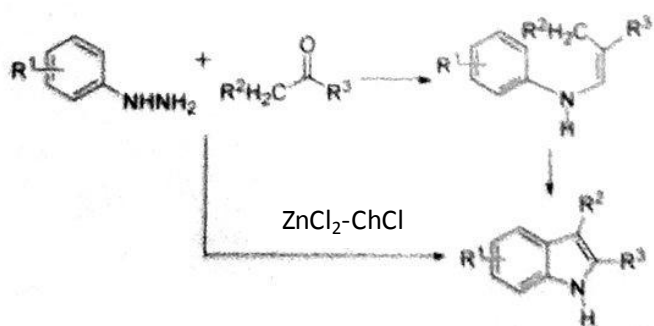


图 13 DES 中 CHCl₃/ZnCl₂ 作用下 Fischer 吲哚合成



图 15 DES 催化下的丙烯醇类异构化反应

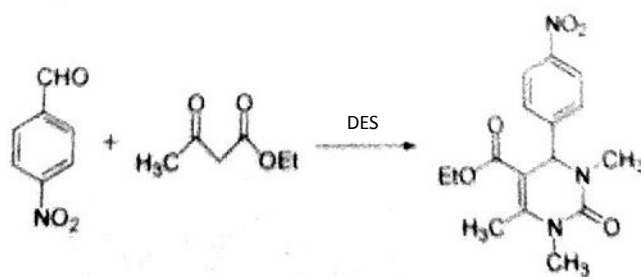


图 14 DES 中的 Biginelli 反应

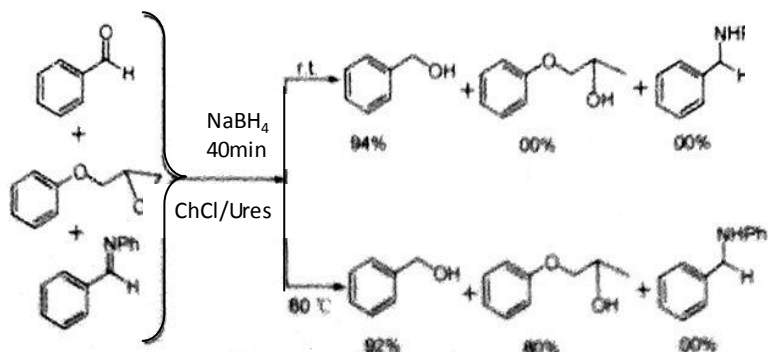


图 16 DES 中的醛、亚胺和环氧化合物选择性还原反应

参考文献

- [1]Partington, J.R., *A Brief of Chemistry*[M].北京: 中国人民大学出版社, 2010:174-256
- [2]杜灿屏, 刘鲁生, 张恒. 21 世纪有机化学发展战略[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001:1~380
- [3] 靳清贤, 李晶, 李小刚, 张莉, 方少明, 刘鸣华.超分子凝胶的手性功能应用: 手性分子的识别与不对称催化[J].化学进展, 2014,26(5)
- [4]王爱玲, 郑学良, 赵壮志, 李长平, 郑学仿.深共融溶剂在有机合成中的应用[J].化学进展, 2014,26(5):784~795
- [5] 张晶, 梁岳, 方展强.全氟辛烷磺酸类物质对剑尾鱼 Cu/Zn-SOD 及相关应急基因表达的影响[J].渔业科学进展, 2014,35 (2): 483-484
- [6]王常安, 徐奇友, 李晋南, 赵志刚, 罗亮, 王洋, 尹家胜.二甲基- β -丙酸噻亨对哲罗鱼生长性能和蛋白质代谢的影响[J].中国水产科学, 2014,21(3):541-545
- [7]张旭志, 谷孝磊, 陈碧娟, 马绍赛, 曲克明, 赵常志.呋喃西林及其代谢物氨基脲的伏安检测方法[J].渔业科学进展, 2014,35 (2)
- [8] 周明莹, 曲克明, 冷凯良, 夏斌, 乔向英, 邢丽红, 绍会.沉积物中多溴联苯醚的快速测定技术[J].渔业科学进展, 2014,35 (2): 124-125
- [9] 程儒仿, 李杨, 慕为民.三氯异氰尿酸对罗非鱼鱼苗培育阶段暴发病的防病效果研究[J].渔业科学进展, 2014,35 (2)