



中国科学院教材建设专家委员会规划教材

全国高等医药院校规划教材

有机化学

第2版

吉卯祉 彭 松 葛正华 主编



科学出版社

www.sciencep.com

中国科学院教材建设专家委员会规划教材
全国高等医药院校规划教材

有机化学

第2版

吉卯社 彭松 葛正华 主编
江佩芬 主审

科学出版社

北京

· 版权所有 侵权必究 ·

举报电话:010-64030229;010-64034315;13501151303(打假办)

内 容 简 介

本套教材是根据教育部对药学、中药学等专业有机化学课程教学的要求,由北京中医药大学、南京中医药大学、成都中医药大学、黑龙江中医药大学、湖北中医学院等全国二十所高校有机化学教研室主任、专家、教授经过对第1版教材多年使用、总结,联合编写修订的第2版《有机化学》、《有机化学习题及参考答案》、《有机化学实验》系列教材之一,已纳入中国科学院教材建设专家委员会规划教材及全国高等医药院校规划教材。全书分两部分共十七章,第一部分(一至三章)为有机化学基本概念,着重阐述基本理论知识;第二部分(四至十七章)按照官能团体系,着重介绍各类化合物的命名、结构、一些典型的有机反应及其反应过程。本书突出药学、中药学特色,在各类有机化合物的举例中尽量采用药物为例,且在各章节后附加和本章官能团相对应、有代表性的个别化合物,同时加强了与药学、中药学等各专业课有密切联系的章节内容。同时还加强了近代有机化学中立体化学知识、分子轨道理论和共振论的应用等内容,对氨基酸及蛋白质也作了一定介绍。

本书可供全国高等医药院校及中医药院校药学、中药学、制药等各专业本科生使用,也可作为成人继续教育药学、中药学、制药等各专业学生,自学考试应试人员,广大中医药专业工作者及中医药爱好者的学习参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学 / 吉卯社, 彭松, 葛正华主编. — 2版. — 北京: 科学出版社, 2009
中国科学院教材建设专家委员会规划教材·全国高等医药院校规划教材
ISBN 978-7-03-023703-3

I. 有… II. ①吉… ②彭… ③葛… III. 有机化学-医学院校-教材
IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 198590 号

策划编辑:郭海燕 曹丽英 / 责任编辑:万 新 曹丽英 / 责任校对:陈玉凤
责任印制:刘士平 / 封面设计:黄 超

版权所有,违者必究。未经本社许可,数字图书馆不得使用

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2002 年 2 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2009 年 1 月第 二 版 印张:25

2009 年 1 月第十次印刷 字数:721 000

印数:45 001—55 000

定价:45.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈路通〉)

《有机化学》(第2版)编委会名单

主 编 吉卯社 北京中医药大学
葛正华 黑龙江中医药大学
副主编 张国升 安徽中医学院
赵 骏 天津中医药大学
武雪芬 河南中医学院
邹海舰 云南中医学院
沙 玫 福建中医学院
郭晏华 辽宁中医药大学
杨武德 贵阳中医学院
康 威 北京中医药大学
蔡梅超 山东中医药大学

主 审 江佩芬 北京中医药大学

编委及编写单位(以编委姓名汉语拼音为序)

蔡梅超 山东中医药大学
陈胡兰 成都中医药大学
葛正华 黑龙江中医药大学
哈森其木格 内蒙古民族大学
胡冬华 长春中医药大学
吉卯社 北京中医药大学
康 威 北京中医药大学
李玉贤 河南中医学院
马 艳 山东中医药大学
沙 玫 福建中医学院
苏 进 北京中医药大学
谈春霞 甘肃中医学院
万屏南 江西中医学院
吴玉兰 南京中医药大学
徐秀玲 浙江中医药大学
杨武德 贵阳中医学院
余宇燕 福建中医学院
张小华 北京中医药大学
赵 骏 天津中医药大学
朱业宝 安徽中医学院

彭 松 湖北中医学院
梁久来 长春中医药大学
黄家卫 浙江中医药大学
薛慧清 山西中医学院
贺锋嘎 内蒙古民族大学
吴玉兰 南京中医药大学
陈胡兰 成都中医药大学
万屏南 江西中医学院
苏 进 北京中医药大学

陈海宏 成都中医药大学
邓仕任 辽宁中医药大学
郭晏华 辽宁中医药大学
贺锋嘎 内蒙古民族大学
黄家卫 浙江中医药大学
贾玉良 黑龙江中医药大学
李树全 云南中医学院
梁久来 长春中医药大学
彭 松 湖北中医学院
沈 琤 湖北中医学院
孙艳涛 辽宁中医药大学
陶阿丽 安徽新华学院
王 伟 山东中医药大学
武雪芬 河南中医学院
薛慧清 山西中医学院
尹 飞 天津中医药大学
张国升 安徽中医学院
张园园 北京中医药大学
周灵君 南京中医药大学
邹海舰 云南中医学院

第2版编写说明

本教材是由北京中医药大学、南京中医药大学、成都中医药大学、黑龙江中医药大学、湖北中医学院等全国二十所高校有机化学教研室主任、专家、教授联合编写,供药学、中药学、制药等各专业使用的《有机化学》、《有机化学习题及参考答案》、《有机化学实验》修订第2版系列教材之一,已纳入中国科学院教材建设专家委员会规划教材及全国高等医药院校规划教材。

本教材是在1986年高等医药院校统编教材《有机化学》(湖北中医学院张执候教授主编,北京中医药大学江佩芬教授副主编,上海科学技术出版社出版)、1996年由六院校联合编写的《有机化学》(北京中医药大学江佩芬教授主编、成都中医药大学胡坦莲副教授、北京中医药大学吉卯祉教授副主编,学苑出版社出版)、2002年由十九所院校参编的《有机化学》(北京中医药大学吉卯祉教授和湖北中医学院彭松教授主编、黑龙江中医药大学葛正华教授等为副主编,科学出版社出版)的基础上,根据多年来各兄弟院校在使用过程中总结出的经验和修改意见,进行了改写重编。为了使學生能在较短时间内学好药学、中药学各类专业教学大纲所规定的内容,本教材选材以基础知识和基本理论为主,删掉不需要的章节,并力求做到少而精和反映学科的新进展,课程学时为90学时左右。

全书在内容编写上分为上下两部分:第一部分(一至三章)是有机化学基本概念,着重阐述学习后面各章节所必须掌握的基本理论知识;第二部分(四至十七章)按照官能团体系,重点介绍各类化合物的命名、结构,一些典型的有机反应及其反应过程。

本教材注意突出药学、中药学特色,为此在各类有机化合物的举例中尽量采用药物为例,且在各章节后附加和本章官能团相对应、有代表性的个别化合物,同时加强了与药学、中药化学、炮制学、制剂学、中药鉴定学及中药药理学等专业课有密切联系的“糖类”、“含氮有机化合物”、“杂环化合物”、“萜类和甾体化合物”等章节内容。本教材还加强了近代有机化学中立体化学知识、分子轨道理论和共振论的应用、反应中能量的变化和有机反应过程等内容,对氨基酸及蛋白质也作了一定介绍。

本套书的另一个特点是把习题及参考答案编写在《有机化学习题及参考答案》一书中,并将各参编院校近几年来本科生的有机化学结业综合考试试题及参考答案、研究生入学考试试题及参考答案一同介绍,目的是各院校互相学习,提高同学们的解题能力并适应考研的需要。另外,为了避免和仪器分析教材重复,本教材删去了光谱分析等部分相关内容,但是在《有机化学习题及参考答案》一书中仍作了些简单的介绍。

本教材所用名词和术语主要依据科学出版社出版的《英汉化学化工词汇》再版本和中国化学会有机化学名词小组修订的《有机化学命名原则》(1980),并参考了IUPAC命名规则。计量单位则采用中华人民共和国法定的计量单位。

由于编写时间仓促,加之我们水平有限,书中定有不少不妥及错误之处,敬请各校老师和同学们在使用过程中提出批评指教,以不断提高本教材的质量。

编者

2008年12月

第1版编写说明

本教材是由北京中医药大学、南京中医药大学、成都中医药大学、黑龙江中医药大学、湖北中医学院等全国十九所高等医药院校有机化学专家、教授联合编写,供中药、制药等各专业使用的《有机化学》、《有机化学习题及参考答案》、《有机化学实验》系列教材之一。

本教材是在1986年高等医药院校统编教材《有机化学》(上海科学技术出版社,湖北中医学院张执候教授主编,北京中医药大学江佩芬教授副主编)、1996年由北京中医药大学江佩芬教授主编、成都中医药大学胡坦莲副教授、北京中医药大学吉卯祉教授为副主编等六院校联合编写的《有机化学》(学苑出版社出版)的基础上,根据多年来各兄弟院校在使用过程中总结出的经验和修改意见,进行了改写重编。为了使學生能在较短时间内学好中药各类专业教学大纲所规定的内容,本教材选材以基础知识和基本理论为主,并力求做到少而精和反映学科的新进展,课程学时为100学时左右。

全书在内容编排上分为两篇:上篇是有机化学基本概念,着重阐述学习后面各章节所必须掌握的基本理论知识;下篇按照官能团体系,重点介绍各类化合物的命名、结构,一些典型的有机反应及其反应过程。

本教材注意突出中药特色,为此在各类有机化合物的举例中尽量采用中药为例,且在各章后附加和本章官能团相对应、有代表性的个别化合物,同时加强了与中药化学、炮制学、制剂学、中药鉴定学及中药药理学等专业课程有密切联系的“糖类”、“含氮有机化合物”、“杂环化合物”、“萜类和甾体化合物”以及“高聚物”等各章的内容。本教材还加强了近代有机化学中的立体化学知识、分子轨道理论和共振论的应用、反应中能量的变化和有机反应过程等内容,对于氨基酸及蛋白质也作了一定介绍。

本书的另一个特点是把习题及参考答案编写在《有机化学习题及参考答案》一书中,并将各参编院校近几年来本科生的有机化学结业综合考题及参考答案、研究生入学考题及参考答案一同介绍,目的是训练同学们的综合能力。另外,为了避免和仪器分析重复,本教材删去了光谱分析等部分相关内容,但在《有机化学习题及参考答案》一书中仍保留一些习题作简单介绍。

教材中所用名词和术语主要依据科学出版社出版的《英汉化学化工词汇》再版本和中国化学会有机化学名词小组修订的《有机化学命名原则》(1980),并参考了IUPAC命名规则。计量单位则采用中华人民共和国法定的计量单位。

由于编写时间仓促,加之我们水平有限,书中定有不少错误及不妥之处,敬请各校教师 and 同学们在使用过程中提出批评指教,以不断提高本教材的质量。

编 者

2002年元月

目 录

第2版编写说明

第1版编写说明

第一部分

第一章 绪论	(1)	第二节 共价键的属性(键参数)	(18)
第一节 有机化学的研究对象	(1)	第三节 分子间的作用力及其对熔点、 沸点、溶解度的影响	(23)
第二节 碳原子的特性及有机化合物的 特点	(2)	第四节 共振论	(25)
第三节 有机化合物的研究方法	(3)	第五节 决定共价键中电子分布的因素	(30)
第四节 有机化合物的结构	(5)	第三章 立体化学基础	(36)
第五节 有机化合物的分类和官能团 ..	(8)	第一节 分子模型的平面表示方法	(36)
第六节 有机化学与药学及生命科学的 关系	(10)	第二节 立体化学中的顺序规则	(39)
第二章 有机化合物的化学键	(12)	第三节 顺反异构	(40)
第一节 化学键的类型和共价键的形成	(12)	第四节 对映异构	(46)
		第五节 构象异构	(61)

第二部分

第四章 烷烃	(66)	第二节 环烷烃的性质	(111)
第一节 烷烃的结构	(66)	第三节 环烷烃的结构及其稳定性 ..	(112)
第二节 烷烃的同分异构	(67)	第四节 环烷烃的立体化学	(114)
第三节 烷烃的命名	(68)	第五节 个别化合物	(116)
第四节 烷烃的物理性质	(71)	第八章 芳烃	(117)
第五节 烷烃的化学性质	(72)	第一节 苯的结构和同系物	(117)
第六节 烷烃的制备	(78)	第二节 芳烃的性质	(121)
第七节 个别烷烃	(79)	第三节 苯环的亲电取代定位规则 ..	(126)
第五章 烯烃	(80)	第四节 稠环芳烃	(133)
第一节 烯烃的命名	(80)	第五节 非苯芳烃	(139)
第二节 烯烃的结构与异构	(81)	第六节 个别化合物	(142)
第三节 烯烃的物理性质	(82)	第九章 卤烃	(143)
第四节 烯烃的化学性质	(83)	第一节 卤烃的结构、分类和命名	(143)
第五节 烯烃的制备	(93)	第二节 卤烃的性质	(144)
第六节 个别化合物	(94)	第三节 亲核取代反应历程及影响因素	(149)
第六章 炔烃和二烯烃	(95)	第四节 消除反应历程及影响因素 ..	(154)
第一节 炔烃	(95)	第五节 亲核取代反应与消除反应的 竞争	(157)
第二节 二烯烃	(102)	第六节 双键位置对卤素活泼性的影响	(158)
第七章 脂环烃	(108)		
第一节 脂环烃的结构、分类和命名	(108)		

第七节 卤烃的制备	(159)	第五节 氨基酸	(287)
第八节 个别化合物	(161)	第十四章 糖类	(293)
第十章 醇、酚、醚	(163)	第一节 糖的分类	(293)
第一节 醇	(163)	第二节 单糖	(293)
第二节 酚	(173)	第三节 低聚糖	(307)
第三节 醚和环氧化合物	(180)	第四节 多糖	(310)
第四节 个别化合物	(185)	附 葡萄糖的构型确定	(313)
第十一章 醛、酮、醌	(187)	第十五章 含氮有机化合物	(315)
第一节 醛和酮	(187)	第一节 硝基化合物	(315)
第二节 醌	(211)	第二节 胺	(319)
第十二章 羧酸及羧酸衍生物	(215)	第三节 芳香重氮盐	(331)
第一节 羧酸	(215)	第四节 偶氮化合物	(334)
第二节 羧酸衍生物	(236)	第十六章 杂环化合物	(336)
第三节 碳酸衍生物	(252)	第一节 杂环化合物的分类	(336)
第四节 油脂、蜡和表面活性剂	(257)	第二节 杂环化合物的命名	(337)
第十三章 取代羧酸	(263)	第三节 五元杂环化合物	(341)
第一节 取代羧酸的结构、分类和命名	(263)	第四节 六元杂环化合物	(351)
第二节 卤代酸	(264)	第五节 稠杂环化合物	(359)
第三节 羟基酸	(268)	第十七章 萜类和甾体化合物	(368)
第四节 羧基酸	(278)	第一节 萜类	(368)
		第二节 甾体化合物	(376)
索引			(385)

第一部分

第一章 绪论

第一节 有机化学的研究对象

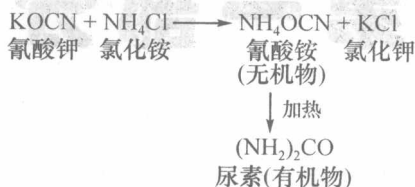
有机化学是研究有机化合物的化学。有机化合物简称有机物,主要含碳和氢两种元素,有的还含有氧、氮、卤素、硫、磷等元素,因此有机化合物可以定义为“碳氢化合物及其衍生物。”所谓衍生物是指碳氢化合物中的一个或几个氢原子被其他原子或原子团取代而得的化合物。因此有机化学的完整定义应该是:研究碳氢化合物及其衍生物的化学。它主要是研究有机化合物的结构、命名、理化性质、合成方法、应用,以及有机化合物之间相互转化所遵循的理论和规律的一门科学。由于含碳化合物数目很多,据统计,截止到 2008 年,已知有机物的种类已超过三千六百万种,且这个数目还在不断增长中,所以把有机化学作为一门独立的学科来研究是很必要的。实际上,在有机化合物和无机化合物之间并没有一个绝对的界线,它们遵循着共同的变化规律,只是在组成和性质上有所不同。至于某些简单的含碳化合物,如一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐等,因其有无机化合物的典型性质,通常看作无机化合物而不在有机化学中讨论。

回顾有机化学的发展史,劳动人民早已在生产劳动中逐渐积累了大量利用自然界存在的有机物的实践知识。我国在夏、商时代就知道酿酒和制醋。汉朝时发明了造纸,我国古代医药学家对动植物进行了治疗疾病的调查研究。西汉《淮南子·修务训》记有“神农尝百草之滋味,水泉之甘苦,令民知所避就,当此时,一日而遇七十毒”。这里所指的“毒”,就是包括药物毒物和食物的品种,“七十”则是泛指许多品种。说明我国祖先长期调查和实践,利用各种动植物治疗疾病,是我国医药学的特色。后来总结为《神农本草》,收集有 365 种重要的药物,在公元 200 年出版,可说是世界上最早的一部药典。明朝伟大的药学大师李时珍发表的举世闻名的巨著《本草纲目》,成为世界上第一部药物大全书。在制药工业方面,我国很早就掌握了药物浸制、调剂等技术,并将天然药物制成为丸、散、膏、丹等中药剂型,所以我国创造的中药学对世界也是一个重大的贡献。

随着人类生产劳动和科学实践的发展,人们对有机物的认识也逐渐加深和提高。18 世纪以来,先后从动植物中分离出一系列较纯的有机化合物,如甘油、草酸、酒石酸、枸橼酸、乳酸、吗啡、尿素等。但由于当时这些有机物的来源只限于动、植物有机体,对有机物到底如何形成的问题尚不能得到解释。当时有些学者,提出了“生命力”学说,认为有机物只能在生物体中,在神秘的“生命力”的影

响下产生,人只能从动植物体中得到它们,而不能用人工的方法以无机物制取。这种看法,使有机物和无机物之间形成了一条不可逾越的鸿沟,严重阻碍了有机化学的发展。

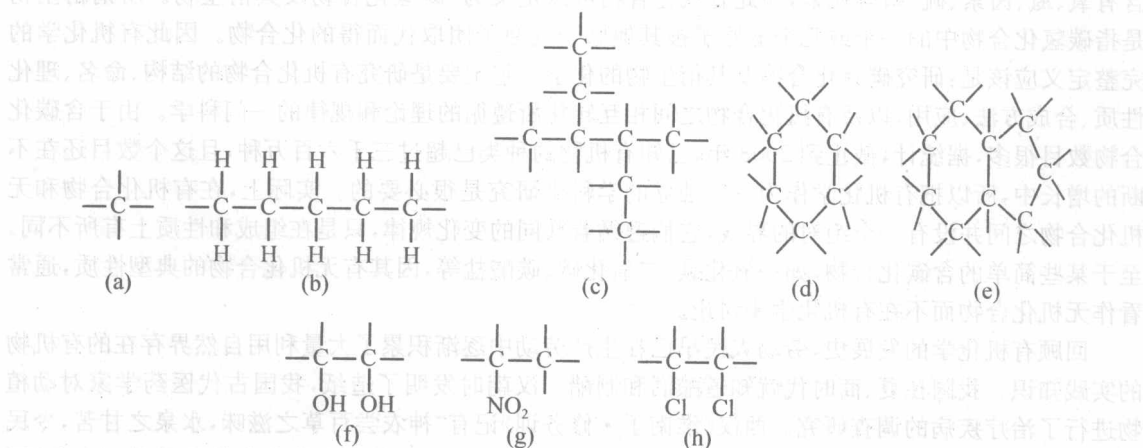
1828年,德国化学家武勒(F. Wöhler)以已知的无机物氰酸铵(NH_4OCN)合成了尿素。这一发现,说明在实验室中用无机物为原料,可以合成出有机物而不必依赖神秘的“生命力”,这一事实无疑给“生命力”学说一个有力的冲击。因为尿素是哺乳动物尿中的一种有机物。武勒的最初目的是想把氰酸钾和氯化铵两种无机物共热制备氰酸铵,而实际上得到了尿素,其反应式如下:



1845年柯尔贝(H. Kolbe)合成了乙酸,1854年贝特罗(H. Berthelot)合成了脂肪等有机化合物,这些事实彻底推翻了“生命力”学说。化学结构理论的研究也取得了很大的进展,确立了化学结构学说,推动了有机化学的发展。

第二节 碳原子的特性及有机化合物的特点

为什么碳元素能形成如此众多的化合物呢?这与碳原子的结构有关。碳元素在元素周期表中位于第二周期ⅣA族,为四价原子。为了满足电子的八隅体,碳必须与碳或其他元素形成四个价键,同时C—C键特别强(键能约为 $350\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),这意味着碳原子能无限多地相连成直链、支链或闭环,例如:



(a) 四价碳原子的表示法; (b) 很多碳原子在一直链排布中的结合; (c) 碳在支链中的结合;

(d)、(e) 碳在不同形状、大小环中的结合; (f)~(h) 除氢外碳和其他元素的结合

由上可知,碳原子可以有不同的连接方式,可以连成带有各种支链的链状分子,也可以首尾相连而形成环状分子,由此组成种种复杂的有机物的骨架,这种性质称为“链接”(catenation),许多塑料、天然或合成橡胶的分子,就是由几个乃至数万、数十万个碳原子彼此以共价键相连而成的长链所形成的。

由于有机化合物分子中都存在着碳元素,所以决定了有机物具有与无机物很不相同的特性。一般地讲,有机化合物具有下列一些特点:

(1) 易于燃烧。绝大多数有机物都能燃烧,如汽油、乙醇等,燃烧时放出大量的热,最后产物是二氧化碳和水。若含有其他元素,则还有这些元素的氧化物。大多数无机化合物则不易燃烧,也不

能燃尽。我们常利用这个性质来区别有机化合物和无机化合物。例如,把样品放在一小块白瓷片上,在火焰上慢慢加热,假若是有机物,立刻着火或炭化变黑,最终完全烧掉,白瓷片上不遗留残余物。大多数无机物,如氯化钠、硫酸钙等则不能燃烧,也不能燃尽。当然这一性质的区别不是绝对的,有的有机物不易燃烧,甚至可以作灭火剂,例如灭火剂 CF_2ClBr 、 CF_3Br 等。

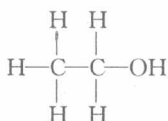
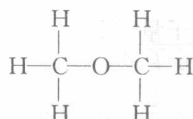
(2) 熔、沸点较低。有机物在常温下常为气体、液体或低熔点的固体,其熔点多在 400°C 以下,而无机物很多是固体,其熔点高得多,例如氯化钠的熔点为 808°C 。这是由于无机物多属于离子晶格或原子晶格,而有机物属于分子晶格。分子晶格只靠微弱的范德瓦尔斯(J. D. vanderwaals)引力相吸引,它比离子间和原子间的引力要弱得多,只需较低能量就可被破坏,所以熔点较低。同样,液体有机化合物的沸点也比较低。由于有机物的熔点、沸点都较低而又比较容易测定,常用来鉴定有机化合物。

(3) 难溶于水。有机化合物分子中的化学键多为共价键,极性小或没有极性,因此一般难溶于极性强的水中,而易溶于苯、乙醚等极性很弱的有机溶剂中,这就是所谓的“相似相溶”经验规则。当然,极性较大的有机化合物,如乙醇、乙酸等则易溶于水,甚至可以与水以任何比例互溶。

(4) 反应速度比较慢。无机物之间起反应很快,往往瞬时完成。而有机物间的反应则比较慢,需要较长时间,如几十分钟、几小时或更多的时间才能完成。这是由于无机反应为离子反应,反应速度快,而有机化合物的反应一般为分子之间的反应,反应速度决定于分子之间有效的碰撞,所以比较慢。为了加速有机反应,往往需要采取加热、加压、振摇或搅拌,以及使用催化剂等方法来加快反应速度。

(5) 反应产物复杂。有机化合物的分子是由较多的原子结合而成的一个复杂分子,当它和某一试剂发生反应时,分子的各部分可能都受影响,也就是说,在反应时,并不限于分子某一特定部位发生反应。因此,反应结果比较复杂,在主要反应的同时,还常伴随着副反应。一个有机反应,若能达到 $60\%\sim 70\%$ 的理论产量,就算是比较满意的,这在无机反应中是不常见的。

(6) 普遍存在同分异构现象。有机化合物中普遍存在着多种同分异构现象(isomerism)。具有同一分子式,而化学结构不同的化合物称为同分异构体,这种现象就称为同分异构现象,例如分子式为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 的物质就有乙醇和甲醚两个性质不同的化合物:

乙醇(沸点 78.3°C)甲醚(沸点 -23.6°C)

它们互为同分异构体或简称异构体。

同分异构现象可分为结构异构、顺反异构、对映异构(又称旋光异构)等,这是有机化合物的重要特点,也是造成有机化合物数目众多的主要原因之一。无机化合物很少有这种现象。

以上特点都是相对的。例如有的有机化合物并不燃烧,也有的极易溶于水,或反应速度极快。然而尽管这些特点都是相对的,但它们合在一起,就能在一定程度上反映出大多数有机化合物的特点。

第三节 有机化合物的研究方法

研究天然存在的有机化合物或人工合成的有机化合物,一般要通过下列步骤。

1. 分离提纯

在研究一个有机化合物之前,必须保证它是纯净的物质。但由于从自然界或人工方法合成得到的有机化合物总含有一些杂质,因此必须经过分离和提纯,加以除去。

分离和提纯有机化合物的方法很多。根据不同的需要,可以选择重结晶、蒸馏、分馏、升华、减压蒸馏或色层分析等方法。例如,根据溶解度和沸点的不同,可以分别用结晶法和分馏法加以分离。根据物质被吸附剂吸附的性能不同,可以利用色层分析法达到分离、提纯的目的。

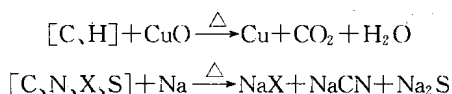
2. 纯度的检验

经过精制提纯后的有机化合物,还需要进一步鉴定它的纯度。因为每一个纯的有机化合物都有固定的熔点、沸点、折光率和密度等重要物理常数,所以测定这些物理常数,是检验有机化合物纯度的有效方法。此外,近年来光谱等物理技术的应用,为检验纯度提供了更为方便的方法。

3. 实验式和分子式的确定

提纯后的有机化合物,就需要知道它是由哪些元素组成的,各自占多少比例,以求出该化合物的“实验式”,再测定其分子量后,就可确定“分子式”。

确定有机物元素组成的方法,就是有机元素定性分析。其方法是把组成有机化合物的各种元素转变成无机化合物,再用鉴定无机化合物的方法去鉴定,其变化过程如下:



然后进行有机元素定量分析,测定出各种元素的百分含量,就能确定它的实验式。

实验式仅说明该分子中各元素原子数目的比例,不能确定各种原子的具体数目。因此,必须先测定其分子量,才能确定分子式。分子量的测定方法很多,如蒸气密度法、凝固点下降法等,现在采用质谱仪来测定,更为准确、迅速。

【例】 有 3.26g 纯有机物,经燃烧后得到 4.74g CO_2 、1.92g H_2O ,没有得到其他燃烧产物,已知该有机物的分子量为 60,求它的分子式。

解: 含碳量 = 生成二氧化碳量 $\times \frac{\text{碳原子量}}{\text{二氧化碳分子量}}$

$$\text{此样品中含碳量} = 4.74 \times \frac{12}{44} = 1.29\text{g}$$

$$\text{样品中碳占的百分比} = \frac{1.29}{3.26} \times 100\% = 39.6\%$$

含氢量 = 水质量 $\times \frac{\text{氢原子量} \times 2}{\text{水分子量}}$

$$\text{此样品中含氢量} = 1.92 \times \frac{2}{18} = 0.213\text{g}$$

$$\text{样品中氢占的百分比} = \frac{0.213}{3.26} \times 100\% = 6.53\%$$

因不含其他元素,其余为氧,所以

$$\text{样品中氧占的百分比} = 100 - (39.6 + 6.53) = 53.87\%$$

根据百分含量,再确定它的实验式:

$$\begin{aligned} \text{C} &= 39.6/12 = 3.30 & 3.30/3.30 &= 1 \\ \text{H} &= 6.53/1 = 6.53 & 6.53/3.30 &= 1.98 \\ \text{O} &= 53.87/16 = 3.36 & 3.36/3.30 &= 1.02 \\ \therefore \text{C} : \text{H} : \text{O} &= 1 : 2 : 1 \end{aligned}$$

实验式应为: CH_2O

已知该分子的分子量为 60,它应该是实验式量的整数倍,实验式量为

$$12 + 1 \times 2 + 16 = 30$$

所以

$$60/30 = 2$$

故分子式为

$$(\text{CH}_2\text{O})_2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$$

4. 结构式的确定

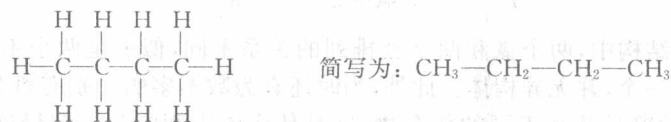
因为在有机化合物中普遍存在着同分异构现象,分子式相同的有机化合物,往往并不止一个,因此还需要利用化学方法和物理方法来确定其“结构式”,这是相当繁琐的工作。近年来,由于将近代物理方法应用于化学分析,给有机物结构的测定带来了比较简便而准确的方法。例如,利用红外光谱分析,可以确定分子中某些基团的存在;通过紫外光谱可以确定化合物中有无共轭体系;核磁共振谱可以提供分子中氢原子的结合方式;质谱分析可以推断化合物的分子量和结构等。关于这方面的内容,在分析化学课程中还要作较详细的讲解。

以上是研究未知化合物的一般过程,对于鉴定一个已知化合物,通常是在提纯后测定其物理常数和光谱数据,再与文献上记载的已知数据相对照,即可知道它是不是该化合物。

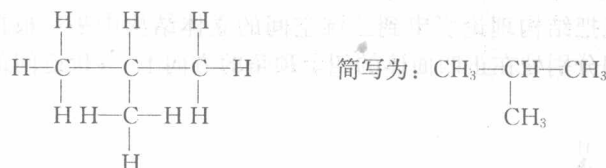
第四节 有机化合物的结构

一、有机化合物的结构

前面讲过有机物中普遍存在同分异构现象,因此对于一个有机分子,只知道它的分子式是不够的,因为往往可能有好几个有机化合物都具有相同的分子式,而它们的理化性质却很不相同。例如,分子式为 C_4H_{10} 的化合物,可以是下面两个不同的化合物:



正丁烷(沸点 -0.5°C)



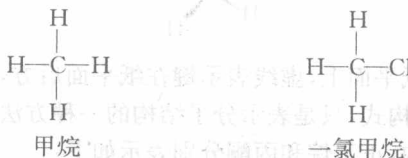
异丁烷(沸点 -11.7°C)

由于正丁烷和异丁烷分子中各原子间的连接方式和次序不同,性质也不同。因此,了解有机物分子中原子连接的方式、次序和探讨原子结构理论问题是很重要的。19 世纪开库勒(A. Kekulé)、古柏尔(A. Couper),及布特列洛夫(Бутлеров)等先后提出有关有机化合物的经典结构理论,其要点可归纳如下:

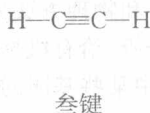
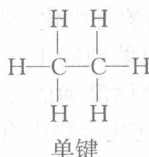
(1) 在分子中组成化合物的若干原子,是按一定的次序和方式连接的,这种连接次序和方式称为“化学结构”或简称“结构”(construction),现在按 IUPAC 的建议应改称“构造”(constitution)。有机化合物的结构决定着性质,反之,也可以根据化合物的性质,推断它的化学结构。

(2) 在有机化合物中,碳原子是四价的,而且四个价键相等,它可以用四个相等的价键与其他原子相连接,每一个价键可用一条短线代表,所以把每一条短线叫做键(bond)。

其他元素也都有各自的化合价,例如:氢为一价,氯为一价,氧为二价,氮为三价等。这样,我们可以用短线表示化合物的结构图式,即“结构式”,如:



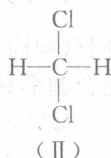
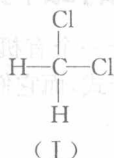
(3) 碳原子还可以用二价、三价相连接,这样就分别形成碳碳单键、双键或叁键。



根据以上理论,正丁烷和异丁烷两个化合物的结构不同,因而性质不同也是十分自然的。因此,它们是同分异构体,也是一种同分异构现象。

二、有机分子的立体结构

经典的结构理论,开始只提出分子中各原子的原子价、数目和彼此间的相互关系,还没有涉及分子的立体结构问题,如果将分子都想象成平面结构是很难理解的。例如,二氯甲烷(CH_2Cl_2)分子就应当有两个不同的平面结构式(异构体):



二氯甲烷

在上面的两个平面结构中,两个氯和两个氢排列的关系不同,似乎是两个不同的化合物。但实践证明二氯甲烷只有一个,并无异构体。此外,当时还有为数不多的个别有机分子,它们的化学结构完全相同,但它们的确是几个不同的化合物,这是什么原因呢?为了解释这个问题,1874年范托夫(J. H. van't Hoff)和勒贝尔(J. A. Le Bel)总结了前人研究所得一些事实,分别提出碳原子的正四面体结构学说,这样就把结构理论引申到三维空间的立体结构中来。根据这个学说,碳原子的四价是完全相等的,它们分别处在正四面体的四个顶角的方向上,各价键间的夹角为 109.5° ,如图 1-1。

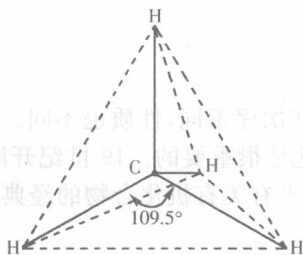


图 1-1 甲烷的正四面体模型

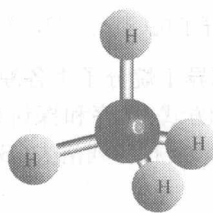
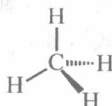


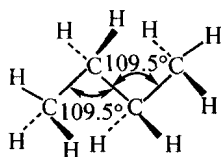
图 1-2 甲烷的球棒模型

如果用各种颜色的小圆球代表不同的原子,用短木棒代表原子间的键,甲烷的立体形象就可以用图 1-2 表示。这种用圆球和木棒做成的模型称为球棒模型,又称开库勒模型。这种立体模型常用“透视式”表示,例如甲烷的透视式如图:

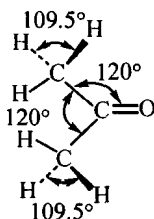


透视式中的实线表示键在纸平面上,虚线表示键在纸平面后方,楔形线表示键在纸平面的前方。

由此可见,写在平面上的结构式,只是表示分子结构的一种方法,它并不能全面地反映分子的真实结构。按照碳原子的立体结构,正丁烷和丙酮分别表示如下:

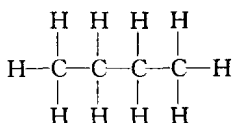


正丁烷

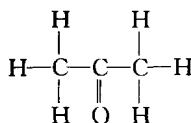


丙酮

但是为了方便起见,一般表示有机物的结构时,还可采用平面结构式。

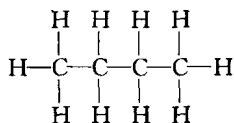


正丁烷

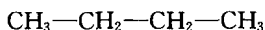


丙酮

书写平面结构式时仍不方便,例如正丁烷,如果把它的每一条键线都画出来,就要画 13 条短线,见式 (I),一般可简写成 (II) 或 (III) 式,叫结构简式或示性式。



(I)

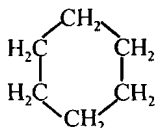


(II)



(III)

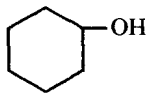
但分子稍大一点时,按示性式的写法,也还是不太方便,如环己烷按式 (II) 的写法应为:



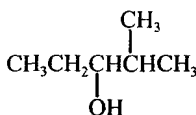
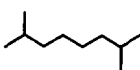
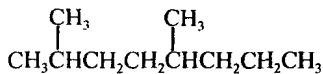
现在一般都采用一种“键线”的写法,所得式子称为“键线式”。这种写法是把碳、氢的元素符号都不写出,为了区别一个碳键和下一个碳键,把两条线画成一个角度,每个角度顶处代表一个碳原子。一条线上若不标明其他元素,就认为它是被氢原子所饱和。假若碳与其他原子或基团相连接,

就把那个原子或基团写出来。例如上面的环己烷,就可写成: ,如其中一个碳被一个氧原子取代,

或一个氢被羟基取代,或者双键存在,就分别写成:



任何一个链状化合物都可以根据上面的规则改写成键线式:



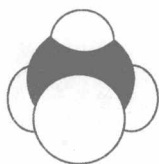


图 1-3 甲烷的比例模型

根据近代物理学的研究,甲烷分子中原子间的距离,并不像球棒模型所表示的那样远,而是原子间互相部分重叠的,价键也不是一根棒。因此后来有人根据实际测得的原子大小和原子核间的距离,按比例制成甲烷分子的模型,见图 1-3,它能更精确地表示原子间的相互空间关系。这种模型称为比例模型,又称斯陶特模型(Stuart model)。

从以上讨论不难看出,二氯甲烷只能有一种空间排列方式,只要把式(II)转一转,就变成与式(I)完全相同的模型。

碳原子的正四面体模型,成功地解释了许多以前不能理解的现象。在这种模型提出多年以后,由于 X 射线衍射法的应用,准确地测定了碳原子的立体结构,完全证实了这个模型的正确性。

有机分子几何形象的提出,是有机化合物结构理论的重要发展和补充。这就充分说明认识是不断发展和深入的。认识是没有止境的,每一次认识的提高,更加能动地指导再实践。

第五节 有机化合物的分类和官能团

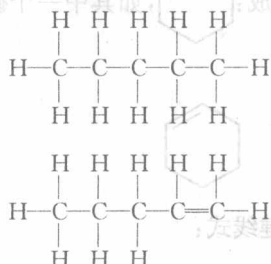
有机化合物的数目非常庞大,已确定结构的就有几百万,而且每年还在不断地有新的有机物被合成或从自然界分离出来。对这么多的有机化合物,必须进行系统的分类才能便于学习和研究。现在一般的分类方法有以下两种:根据分子中碳原子的连接方式(碳的骨架)或按照决定分子化学性质的特殊原子或基团(官能团)来分类。

一、按碳的骨架分类

根据碳的骨架,可以把有机化合物分成以下三类:

1. 链状化合物

这类化合物中的碳架是一个或长或短的张开的链。例如:



或 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

戊烷

或 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

1-戊烯

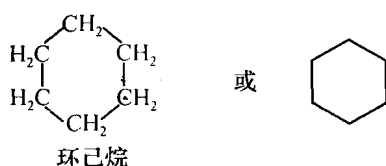
由于链状化合物最初是在油脂中发现的,所以这种化合物也称为脂肪族化合物。这类化合物的主要来源是石油和自然界中的动植物。

2. 碳环化合物

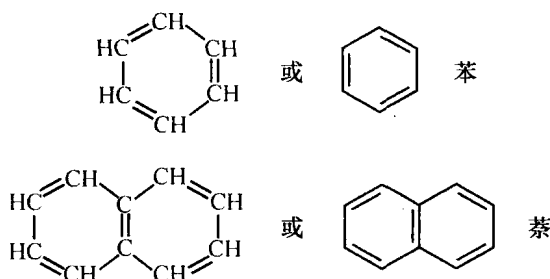
这类化合物分子中的环完全由碳原子所组成。它们又可分为以下两类:

(1) 脂环族化合物(alicyclic compound)。在这类化合物中,碳原子和碳原子连接成环状的碳架,可以看成是开链化合物的两端接在一起而成的。这类化合物的碳架虽然是环状,但它们的性质却和

脂肪族化合物相似,因此,把这类化合物称为脂环族化合物,主要存在于石油和煤焦油中,例如:



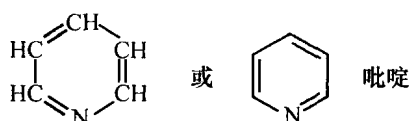
(2) 芳香族化合物(aromatic compound)。这类化合物常含有六个碳原子和六个氢原子所形成的苯环,或由苯环稠合而成的体系,具有与脂肪族及脂环族不同的性质。例如:



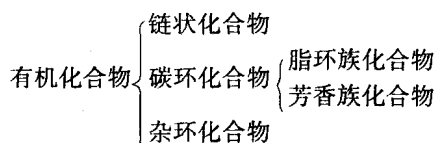
这类化合物大量存在于煤焦油中。石油中也含有少量的芳香族化合物。

3. 杂环化合物(heterocyclic compound)

这类化合物分子中的环不是完全由碳原子所组成的,还有其他杂原子如 O、N、S 等,所以称为杂环化合物。例如



杂环化合物主要存在于煤焦油和生物体中,特别是很多中药和野生植物中都含有这类化合物。总之,按照碳的骨架形状,有机化合物可分为:



其他的有机化合物都可以视为这三大类碳的骨架的衍生物。

二、按官能团分类

有机化合物的性质除了和它的碳骨架结构有关外,还和分子中的某些原子或原子团有关。这一类决定分子化学性质的特殊原子或原子团称为官能团(functional group)或基团。因为一般说来,含有相同官能团的化合物,其化学性质是基本相同的,所以我们可以把它们归为一类。官能团的数目并不很多,现把重要的列成表(表 1-1)。

表中的 R 是今后常用到的一个符号,称为烷基(alkyl group),它可以看作是一个饱和碳氢化合物去掉一个氢原子后剩下的基团。例如:

