

高等医药院校教材  
**有机化学**

(供中药专业用)

主 编 张执侯  
副主编 江佩芬  
编 委 蔡继英 林 森  
徐学琳 胡坦莲

上海科学技术出版社

高等医药院校教材  
有机化学

主编 张执侯  
副主编 江佩芬  
编委 张执侯 江佩芬  
张执侯 江佩芬

高等医药院校教材  
有机化学  
(供中药专业用)

主编 张执侯  
副主编 江佩芬

上海科学技术出版社出版  
(上海瑞金二路450号)

发行所上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 36.5 字数 876,000  
1986年6月第1版 1986年6月第1次印刷  
印数 1—12,900

统一书号: 13119·1360 定价: 5.20元

## 前 言

为了提高教材质量,促进高等中医药教育事业的发展,卫生部于1983年8月在上海召开了全国高等中医院校普通课、西医课教材编审会议,成立首届全国高等中医院校普通课、西医课教材编审委员会;组成十七个学科编审小组,根据卫生部1982年10月颁发的中医、针灸、中药各专业教学计划对各科教学大纲作了修订;并组织编写本套教材。

中医学院的普通课和西医课教材主要是为培养中医药高级专门人才服务的。本套教材是根据各专业培养目标对本门学科的要求,按照新的教学大纲,各编审小组制定了编写提纲,在总结二十多年来中医学院普通课、西医课教学经验的基础上编写而成。

在编写过程中,以辩证唯物主义和历史唯物主义为指导,力求从高等中医教育的实际出发,既保证教材内容的科学性、系统性和完整性,又贯彻“少而精”和理论联系实际的原则。在更新教材内容的同时,注意充实近年来运用现代科学技术研究中医药学的新成果,从而使本套教材为培养高级中医药人才编写出新的风格和特点。

本套教材包括《英语》、《日语》、《高等数学》、《数理统计方法》、《医用物理学》、《物理学》、《无机化学》、《有机化学》、《物理化学》、《分析化学》、《正常人体解剖学》、《组织学与胚胎学》、《生理学》、《生物化学》、《微生物与寄生虫学》、《病理学》、《药理学》、《西医内科学基础》和《西医外科学总论》等十九门学科,共二十二种教材。其中部分教材是在原有基础上更新、充实、修改而成。

教材质量的高低,将直接影响培养目标的实现。要使中医学院的普通课、西医课教材适应高等中医教育的需要,还要进行长期的努力。要通过大量实践,不断总结经验,加以提高,才能逐步完善。由于水平有限,经验不足,编写时间仓促,本套教材存在不足之处,恳切期望广大师生和读者随时提供宝贵意见,以便在今后修订时加以改进。

全国高等中医院校普通课、西医课教材编审委员会

一九八四年十月

# 目 录

## 第一篇 有机化学基本概念

<b>1 结论</b> .....1	3.1.1 费歇尔投影式 .....40
1.1 有机化学的研究对象.....1	3.1.2 萨哈斯投影式 .....41
1.2 碳元素的特性及有机化合物的特点.....2	3.1.3 纽曼投影式 .....41
1.3 有机化合物的研究方法.....3	3.2 立体化学的构型表示法 .....42
1.4 有机化合物的结构及几何形象.....4	3.3 顺反异构 .....43
1.4.1 有机化合物的结构.....4	3.3.1 碳、碳双键化合物的顺反异构.....43
1.4.2 有机分子的几何形象.....5	3.3.2 环状化合物的顺反异构 .....44
1.4.3 有机化学中的共振结构式.....8	3.3.3 (Z)(E)-构型表示法 .....45
1.5 有机化合物的分类和官能团.....9	3.3.4 顺反异构体的性质 .....46
1.5.1 按碳架分类.....9	3.3.5 顺,反-异构体与生理活性的关系 ...48
1.5.2 按官能团分类 .....10	3.4 对映异构 .....48
1.6 有机化学和药学的关系 .....11	3.4.1 物质的旋光性 .....48
习题.....11	3.4.2 旋光仪和比旋光度 .....49
<b>2 有机化合物的化学键</b> .....12	3.4.3 旋光性与化学结构的关系 .....51
2.1 原子轨道 .....12	3.4.4 含一个手性碳原子化合物的对映异构 .....54
2.2 化学键的类型及共价键的形成 .....14	3.4.5 D, L-构型表示法 .....54
2.2.1 化学键的类型 .....14	3.4.6 R, S-构型表示法 .....56
2.2.2 共价键的形成 .....15	3.4.7 含两个不同手性碳原子化合物的对映异构 .....58
2.3 共价键的属性 .....21	3.4.8 含两个相同手性碳原子化合物的对映异构 .....59
2.3.1 共价键的极性和极化性 .....21	3.4.9 潜手性碳原子 .....60
2.3.2 共价键的键长 .....22	3.4.10 外消旋体的拆分.....61
2.3.3 共价键的键能 .....23	3.4.11 外消旋化和构型转化.....62
2.3.4 共价键的键角 .....24	3.4.12 不含手性碳原子化合物的对映异构.....63
2.4 共振论 .....25	3.4.13 对映异构体与生理活性的关系.....64
2.5 决定共价键中电子分布的因素 .....28	3.4.14 旋光色散.....65
2.5.1 诱导效应和场效应 .....28	3.5 构象异构 .....68
2.5.2 共轭效应 .....29	3.5.1 乙烷的构象 .....68
2.5.3 超共轭效应 .....31	3.5.2 正丁烷的构象 .....69
2.6 比共价键弱的其他键型 .....33	3.5.3 环己烷的构象 .....71
2.6.1 氢键 .....33	3.5.4 环己烯的构象 .....73
2.6.2 电荷迁移络合物 .....34	习题.....74
2.6.3 包合物 .....35	
习题.....38	
<b>3 立体化学基础</b> .....36	
3.1 分子模型表示法 .....39	

## 第二篇 各类有机化合物

<b>4 烷烃</b> .....	77	6.2.2 共轭二烯烃的特性	120
4.1 烷烃的同系列和结构 .....	77	6.2.3 共轭二烯烃的结构	121
4.1.1 烷烃的同系列 .....	77	6.2.4 共轭二烯烃的化学性质	123
4.1.2 烷烃的结构 .....	77	习题 .....	132
4.2 烷烃的同分异构现象和命名 .....	78	<b>7 脂环烃</b> .....	134
4.2.1 烷烃的同分异构现象 .....	78	7.1 脂环烃的分类和命名 .....	134
4.2.2 烷烃的命名 .....	79	7.1.1 脂环烃的分类 .....	134
4.3 烷烃的物理性质 .....	82	7.1.2 脂环烃的命名 .....	135
4.4 烷烃的化学性质 .....	82	7.2 环烷烃的化学性质 .....	139
4.4.1 卤代反应 .....	82	7.2.1 开环反应 .....	139
4.4.2 硝化反应 .....	91	7.2.2 取代反应 .....	140
4.4.3 氧化反应 .....	91	7.2.3 环的异构化 .....	141
4.5 烷烃的制备 .....	92	7.2.4 环的芳构化 .....	141
4.5.1 武兹反应 .....	93	7.2.5 环丙烷的亲电加成反应历程 .....	141
4.5.2 科瑞-赫思反应 .....	93	7.3 环烷烃的结构及其稳定性 .....	142
4.6 烷烃的存在及常用烷烃 .....	93	7.3.1 张力学说 .....	142
4.6.1 烷烃的存在 .....	93	7.3.2 无张力环学说 .....	143
4.6.2 常用烷烃 .....	94	7.3.3 近代电子理论的解释 .....	143
习题 .....	94	7.3.4 由环烷烃燃烧热看环的稳定性 .....	145
<b>5 烯烃</b> .....	96	7.4 环烷烃的立体化学 .....	145
5.1 烯烃的结构 .....	96	7.4.1 环己烷及其衍生物的构象 .....	145
5.2 烯烃的异构和命名 .....	96	7.4.2 环烷烃取代物的异构现象 .....	151
5.2.1 烯烃的异构 .....	96	7.5 环烯烃 .....	153
5.2.2 烯烃的命名 .....	97	7.5.1 环烯烃的意义和异构 .....	153
5.3 烯烃的物理性质 .....	98	7.5.2 环烯烃的结构 .....	153
5.4 烯烃的化学性质 .....	99	习题 .....	154
5.4.1 加成反应 .....	99	<b>8 芳烃</b> .....	158
5.4.2 氧化反应 .....	108	8.1 苯和苯的同系物 .....	158
5.4.3 聚合反应 .....	110	8.1.1 苯的结构 .....	158
5.5 烯烃的制备 .....	111	8.1.2 单环芳烃的异构和命名 .....	163
5.5.1 醇的失水 .....	111	8.1.3 芳烃的物理性质 .....	164
5.5.2 卤代烷的失卤化氢 .....	111	8.1.4 芳烃的化学性质 .....	165
习题 .....	112	8.2 多环芳烃 .....	173
<b>6 炔烃和二烯烃</b> .....	113	8.2.1 萘 .....	174
6.1 炔烃 .....	113	8.2.2 蒽 .....	178
6.1.1 炔烃的结构 .....	113	8.2.3 菲 .....	179
6.1.2 炔烃的异构和命名 .....	114	8.2.4 致癌烃 .....	180
6.1.3 炔烃的物理性质 .....	114	8.3 非苯芳烃 .....	181
6.1.4 炔烃的化学性质 .....	115	8.3.1 轮烯 .....	181
6.1.5 乙炔 .....	119	8.3.2 莫 .....	184
6.2 共轭二烯烃 .....	120	8.3.3 萘酚酮 .....	184
6.2.1 二烯烃的分类和命名 .....	120	8.4 芳烃的来源 .....	185

习题 .....	186	10.3.2 醚的物理性质 .....	252
<b>9 卤烃</b> .....	189	10.3.3 醚的化学性质 .....	252
9.1 卤烃的结构、分类和命名 .....	189	10.3.4 醚的制备 .....	254
9.1.1 卤烃的结构和分类 .....	189	10.3.5 重要的醚 .....	255
9.1.2 卤烃的命名 .....	189	<b>10.4 硫醇和硫醚</b> .....	258
9.2 卤烃的物理性质 .....	190	10.4.1 硫醇 .....	258
9.3 卤烃的化学性质 .....	191	10.4.2 硫醚 .....	259
9.3.1 卤烷的化学性质 .....	191	习题 .....	260
9.3.2 双键位置对卤原子活泼性的影响 .....	207	<b>11 醛、酮、醌</b> .....	263
9.3.3 多卤烃的特性 .....	210	11.1 醛和酮 .....	263
9.4 卤烃的制备 .....	211	11.1.1 醛、酮的结构和命名 .....	263
9.4.1 由醇制备 .....	211	11.1.2 醛、酮的物理性质 .....	266
9.4.2 由烯烃制备 .....	212	11.1.3 醛、酮的化学性质 .....	266
9.4.3 卤素的取代 .....	212	11.1.4 亲核加成反应历程 .....	284
9.4.4 烷烃的卤代 .....	212	11.1.5 羰基加成反应的立体化学 .....	286
9.4.5 芳卤烃的制备 .....	213	11.1.6 醛、酮的制备 .....	288
9.5 个别的卤烃 .....	213	11.1.7 个别化合物 .....	290
9.5.1 氯乙烷 .....	213	11.2 醌 .....	294
9.5.2 氯仿或三氯甲烷 .....	214	11.2.1 苯醌 .....	295
9.5.3 四氯化碳 .....	214	11.2.2 萘醌 .....	296
9.5.4 四氯乙烯 .....	214	11.2.3 蒽醌 .....	298
9.5.5 二氟二氯甲烷或氟利昂 .....	214	11.2.4 菲醌 .....	299
9.5.6 氯苯乙烷 .....	214	习题 .....	299
9.5.7 敌敌畏 .....	214	<b>12 羧酸及其衍生物</b> .....	303
9.5.8 四氟乙烯 .....	215	12.1 羧酸 .....	303
9.5.9 氯苯 .....	215	12.1.1 结构、分类和命名 .....	303
9.5.10 氯苄或氯苯甲烷 .....	215	12.1.2 羧酸的物理性质 .....	305
习题 .....	215	12.1.3 羧酸的化学性质 .....	306
<b>10 醇、酚、醚</b> .....	218	12.1.4 羧酸的制备 .....	310
10.1 醇 .....	218	12.1.5 二元羧酸 .....	313
10.1.1 结构、分类、命名和异构 .....	218	12.1.6 个别化合物 .....	316
10.1.2 醇的物理性质 .....	221	12.2 羧酸的衍生物 .....	319
10.1.3 醇的化学性质 .....	223	12.2.1 酰卤和酸酐 .....	319
10.1.4 醇的制备 .....	228	12.2.2 酯 .....	322
10.1.5 个别的醇 .....	230	12.2.3 酰胺 .....	327
10.2 酚 .....	232	12.2.4 羧酸衍生物水解、醇解、氨解反应活性比较 .....	330
10.2.1 结构、分类和命名 .....	232	12.3 油脂和蜡 .....	331
10.2.2 酚的物理性质 .....	233	12.3.1 油脂 .....	331
10.2.3 酚的化学性质 .....	234	12.3.2 蜡 .....	334
10.2.4 苯环上取代反应的定位规则 .....	239	12.4 碳酸衍生物 .....	334
10.2.5 酚的制备 .....	247	12.4.1 碳酸氯 .....	335
10.2.6 个别的酚 .....	249	12.4.2 碳酸胺 .....	335
10.3 醚 .....	251	12.4.3 硫脲和胍 .....	337
10.3.1 结构和命名 .....	251	习题 .....	339

<b>13 取代羧酸</b> .....	342	15.1.3 个别化合物 .....	416
13.1 卤代酸 .....	342	<b>15.2 胺类</b> .....	416
13.1.1 卤代酸的命名 .....	342	15.2.1 胺的分类和命名 .....	416
13.1.2 卤代酸的制备 .....	342	15.2.2 胺的结构 .....	417
13.1.3 卤代酸的化学性质 .....	343	15.2.3 胺的制备 .....	419
13.1.4 个别化合物 .....	344	15.2.4 胺的物理性质 .....	421
13.2 羟基酸 .....	345	15.2.5 胺的化学性质 .....	421
13.2.1 醇酸 .....	345	15.2.6 胺的个别化合物 .....	433
13.2.2 酚酸 .....	351	<b>15.3 重氮盐及其性质</b> .....	434
13.3 羧基酸 .....	356	15.3.1 重氮盐的制备 .....	434
13.3.1 羧基酸的分类和命名 .....	356	15.3.2 重氮盐的性质 .....	435
13.3.2 丙酮酸 .....	357	<b>15.4 偶氮化合物和偶氮指示剂</b> .....	440
13.3.3 乙酰乙酸 .....	357	15.4.1 有机化合物结构与颜色的关系 .....	440
13.3.4 乙酰乙酸乙酯 .....	358	15.4.2 偶氮指示剂 .....	441
13.4 氨基酸 .....	363	<b>15.5 重氮甲烷和碳烯</b> .....	443
13.4.1 结构、分类和命名 .....	363	15.5.1 重氮甲烷 .....	443
13.4.2 理、化性质 .....	366	15.5.2 碳烯 .....	444
13.4.3 个别化合物 .....	368	习题 .....	447
习题 .....	369	<b>16 杂环化合物</b> .....	450
<b>14 碳水化合物</b> .....	372	<b>16.1 杂环化合物的分类</b> .....	450
14.1 碳水化合物的定义和分类 .....	372	16.1.1 按杂原子分 .....	450
14.1.1 单糖 .....	372	16.1.2 按环碳电子(即 $\pi$ -电子)密度	
14.1.2 低聚糖 .....	373	分 .....	452
14.1.3 多糖 .....	373	16.1.3 按杂环骨架分 .....	452
14.2 蔗糖 .....	373	<b>16.2 杂环化合物的命名</b> .....	452
14.2.1 单糖的结构 .....	373	16.2.1 杂环母核的编号 .....	453
14.2.2 单糖的合成 .....	385	16.2.2 稠杂环化合物的命名 .....	455
14.2.3 单糖的性质 .....	386	<b>16.3 五元杂环化合物</b> .....	457
14.2.4 重要的单糖及其衍生物 .....	397	16.3.1 咪喃、噻吩和吡咯 .....	457
14.3 低聚糖 .....	399	16.3.2 吡唑、咪唑和噻唑 .....	465
14.3.1 双糖的分类、结构和性质 .....	399	<b>16.4 六元杂环化合物</b> .....	468
14.3.2 重要的双糖 .....	400	16.4.1 吡喃 .....	468
14.4 多糖 .....	403	16.4.2 吡啶 .....	469
14.4.1 淀粉 .....	403	16.4.3 嘧啶 .....	475
14.4.2 糖原 .....	406	16.4.4 哒嗪和吡嗪 .....	478
14.4.3 纤维素及其衍生物 .....	407	16.4.5 噁嗪 .....	480
14.4.4 香菇多糖和茯苓多糖 .....	408	<b>16.5 苯稠杂环化合物</b> .....	480
14.4.5 菊糖 .....	408	16.5.1 吲哚 .....	480
14.4.6 右旋糖酐 .....	409	16.5.2 苯并咪唑 .....	482
14.4.7 葡萄糖凝胶 .....	409	16.5.3 苯并吡喃 .....	483
习题 .....	410	16.5.4 喹啉 .....	485
<b>15 含氮有机化合物</b> .....	412	<b>16.6 稠杂环化合物</b> .....	488
15.1 硝基化合物 .....	412	16.6.1 尿酸 .....	489
15.1.1 物理性质 .....	412	16.6.2 黄嘌呤 .....	489
15.1.2 化学性质 .....	413	16.6.3 腺嘌呤和鸟嘌呤 .....	490

16.7 大于六元环的杂环化合物 .....	490	18.1.3 紫外光谱的应用 .....	537
16.8 生物碱 .....	492	18.2 红外光谱 .....	539
16.8.1 一般性质 .....	492	18.2.1 红外光谱的表示方法和特性 .....	539
16.8.2 烟碱 .....	493	18.2.2 红外光谱的基本原理和影 响 频率移动的因素 .....	542
16.8.3 莨菪碱 .....	494	18.2.3 红外光谱的应用 .....	546
16.8.4 麻黄碱 .....	495	18.3 核磁共振谱 .....	548
习题 .....	497	18.3.1 核磁共振谱的表示方法和特性 .....	549
<b>17 萜类和甾体化合物 .....</b>	<b>499</b>	18.3.2 核磁共振基本原理 .....	549
17.1 萜类化合物 .....	499	18.3.3 化学位移 .....	551
17.1.1 概述 .....	499	18.3.4 自旋偶合与自旋分裂 .....	553
17.1.2 分类 .....	501	18.3.5 应用举例 .....	554
17.2 甾体化合物 .....	511	18.4 质谱 .....	556
17.2.1 概述 .....	511	18.4.1 质谱的基本原理 .....	556
17.2.2 甾体化合物的立体化学 .....	512	18.4.2 质谱的表示方法 .....	557
17.2.3 甾体化合物的种类 .....	514	18.4.3 质谱峰 .....	558
17.2.4 甾体化合物的合成 .....	530	18.4.4 重要的裂解方式 .....	560
习题 .....	531	18.4.5 质谱在有机化学中的应用举例 .....	561
<b>18 波谱学在有机化学中的应用 .....</b>	<b>533</b>	习题 .....	563
18.1 紫外光谱 .....	533	索引 .....	566
18.1.1 紫外光谱的表示方法和特性 .....	533		
18.1.2 紫外光谱的基本原理 .....	534		



# 第一篇 有机化学基本概念

## 1 绪 论

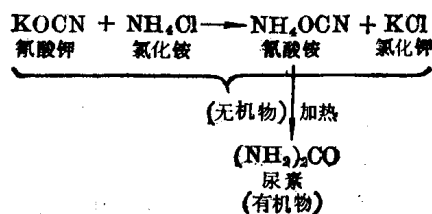
### 1.1 有机化学的研究对象

有机化合物主要含碳和氢两种元素,也常含有氧、氮、卤素、硫、磷等元素。有机化学是研究有机化合物,即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、性质、合成方法、应用,以及性质与结构关系等的一门科学。由于含碳化合物数目很多,据目前统计,大约在七百万种左右,并且这个数目还在不断地迅速增长中,所以把有机物作为一门独立的科学来研究是很必要的。实际上,在有机化合物和无机化合物之间并没有一个绝然的界线,它们遵循着共同的变化规律,只是在组成上和性质上不同罢了。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,因具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斗争中,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。“神农尝百草,一日而七十毒”的传说,正说明了这一点。在不断调查和实践的基础上,后来总结出《神农本草经》,收集有 265 种重要的药物,出版在公元 200 年,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了举世闻名的巨著《本草纲目》,成为世界上第一部药物大全书。在制药工艺方面,我国很早就掌握了药物浸制、调制等技术。并将天然药物制成丸、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验的发展,人们对有机物的认识也是逐渐加深和提高的。十八世纪以来,先后从动植物中分离出甘油、草酸、吗啡、尿素等纯净的物质,但由于当时这些有机物的来源还只限于动、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,认为有机物只能从生物体中,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从无机物制取。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,严重地阻碍了有机化学的发展。

1828 年年轻的德国化学家武勒(F. Wöhler),从已知的无机物氰酸铵( $\text{NH}_4\text{OCN}$ )成功地合成了尿素。这一事实给“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:

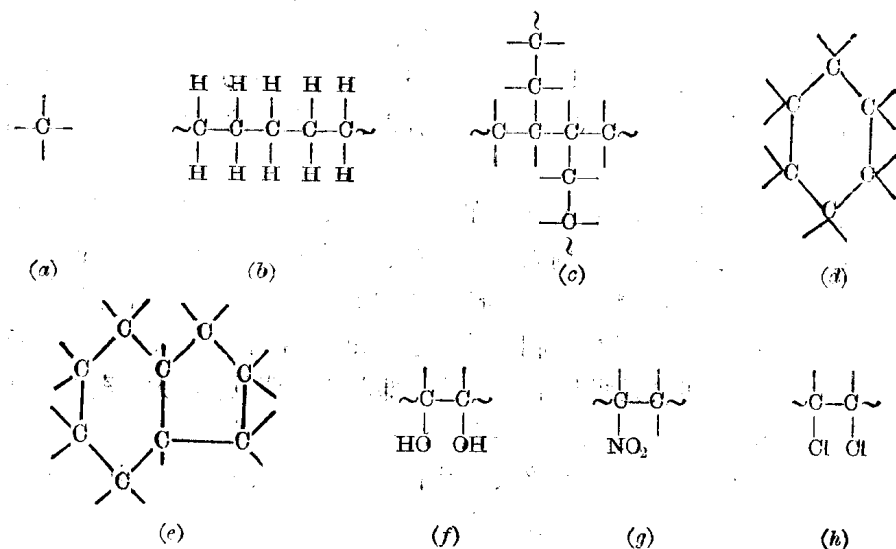


1845年柯尔贝(H. Kolbe)合成了醋酸, 1854年贝特罗(M. Berthelot)合成了脂肪等, 这些事实彻底地推翻了“生命力”学说。同时, 化学结构理论的研究也取得了很大的成就, 确定了化学结构学说, 推动了有机化学的发展。

从十九世纪到现在, 科学有了很大的发展, 有机化学采取分析和综合的科学方法, 确定了不少有机物的组成和性质, 合成了许多自然界已经存在和不存在的有机物。近年来, 许多天然物及生物高分子化合物如核酸、蛋白质、酶等的合成, 揭开了人类认识生命奥秘的序幕, 也标志了有机化学发展的新水平。

## 1.2 碳元素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。碳在周期表中属于第二周期IV A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, 于是碳就形成许多不同大小、形状和结构的化合物, 如下所示:



(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, 碳原子能相互结合成链状或者环状而构成有机物的骨架, 这种性质被称为“链接”(catenation), 许多塑料, 天然或合成橡胶的分子, 就是由几千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. 可燃性 绝大多数有机物都能燃烧, 如汽油、酒精等, 燃烧时放出大量的热, 最后生成二氧化碳和水。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, 也不能烧尽。

2. 熔、沸点低 有机物在常温下常为气体、液体或低熔点的固体。很多无机物是固体, 它们多是以离子相结合的化合物, 正负离子之间以静电相吸引, 因此它们的熔点一般较高。有机物分子之间只靠微弱的范德华(Van der Waals)力相吸引, 所以它们的熔点一般较低。

同样,液体有机化合物的沸点也比较低。由于有机物熔点、沸点较低,熔、沸点容易测定,因此是鉴定有机化合物常用的方法。

3. 难溶于水 在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”的经验规则。

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,需要较长的时间,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,而有机化合物的反应一般来说都是分子之间的反应,反应速度决定于分子之间不规则的碰撞,所以比较慢。为了加速有机反应,可以采取加热、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60~70%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. 普遍存在异构现象 有机化合物中普遍存在着多种同分异构现象(isomerism)。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极多的主要原因之一。无机化合物很少有这种现象。

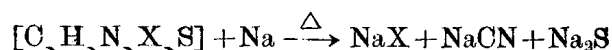
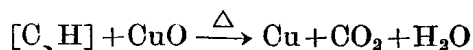
以上特点都是相对的。例如有的有机化合物并不燃烧,也有的极易溶于水,或反应速度极快。然而尽管这些特点都是相对的,但它们合在一起,就能在一定程度上反映出大多数有机化合物的特点。

### 1.3 有机化合物的研究方法

在研究一个有机化合物以前,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是含有一些杂质,因此,必须经过分离和提纯的手续,加以除去。

分离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,利用色层分析法可达到分离、提纯的目的。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、折光率和比重等重要物理常数,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。得到了纯的有机化合物后,如果是未知物,通过物理的和化学的方法,最后确定其化学结构。

测定结构是相当复杂的工作,首先要进行元素定性分析,即确定未知的有机物是由哪些元素组成的。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。变化过程如下:



然后经过元素定量分析,测定未知物中各种元素的百分含量,以确定它的实验式。

例如,未知物为 3.26 克,经燃烧后得到 4.74 克  $\text{CO}_2$ , 1.92 克  $\text{H}_2\text{O}$ , 从分析得来的数据,就可确定它的实验式。

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

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

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

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

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

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

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:

$$\text{C} = 39.6/12 = 3.30, \quad 3.30/3.30 = 1;$$

$$\text{H} = 6.53/1 = 6.53, \quad 6.53/3.30 = 1.98;$$

$$\text{O} = 53.87/16 = 3.36, \quad 3.36/3.30 = 1.02。$$

$$\therefore \text{C:H:O} = 1:2:1$$

实验式应为  $\text{CH}_2\text{O}$ 。

实验式只能说明分子中各种原子数目的比例,不能确定各种原子的具体数目。为此必须先测定其分子量,再找出它的分子式。测定分子量常用沸点升高法、熔点降低法或质谱法。如果上述未知物的分子量为 60,则分子式为  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ,且

$$(\text{CH}_2\text{O})_n = 60$$

$$\text{即} \quad (12 + 1 \times 2 + 16)_n = 60, \quad n = 2$$

分子式为  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 。

最后要确定其结构式。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是否有共轭体系;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,第十八章中有简要的介绍,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,对于检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。

## 1.4 有机化合物的结构及几何形象

### 1.4.1 有机化合物的结构

对于一个有机分子,只知道它的分子式是不够的,因为往往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  $C_2H_6O$  的化合物,可以是下面两个不同的化合物:

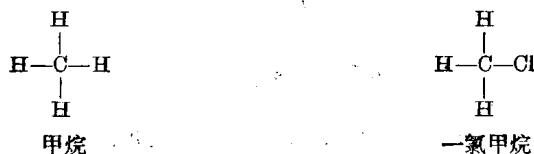


由于乙醇和二甲醚分子中各原子间的结合方式不同,性质也不同。因此,了解有机物的结合方式和探讨原子结构理论问题是很重要的。十九世纪中叶开库勒(A. Kekulé),古柏尔(A. Couper),及布特列洛夫(Бутлеров)等先后提出有关有机化合物的经典理论,其要点可归纳如下:

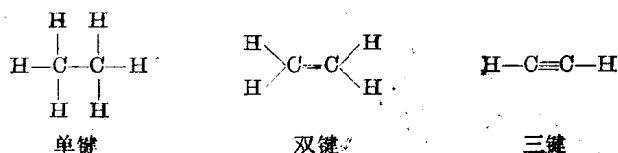
1. 在分子内组成化合物的若干原子,是按一定的排列顺序和结合方式连接着的,这种排列顺序和结合方式,称为“化学结构”。有机化合物的结构决定着性质。反之,也可以根据化合物的性质,推测它的化学结构。

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结合,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、氧为两价、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:



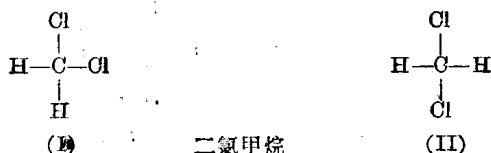
3. 碳原子之间也可自相结合成键。不仅可以用一价,还可以用二价、三价相结合,这样就分别形成碳碳单键、双键或三键。



根据以上理论,乙醇和二甲醚这两个化合物的结构不同,因而性质不同也是十分自然的。在有机化学中,把这种分子式相同,结构不同,因而性质不同的现象叫做同分异构现象,或简称“异构现象”。

#### 1.4.2 有机分子的几何形象

按照经典的结构理论,假若不考虑分子的立体形象,所有原子都在同一平面上,那么象二氯甲烷,  $(CH_2Cl_2)$  分子就应当有两个异构体:



在上面的两个结构中,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,它们的结构完全相同,也就是说,分子中各原子的数目和彼此结合的关系都是相同的,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年范特霍夫(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伸到三度空间的几何形象中来。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 $109^{\circ}28'$ 如图1-1所示。

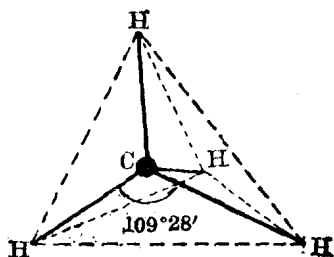


图1-1 甲烷的正四面体模型

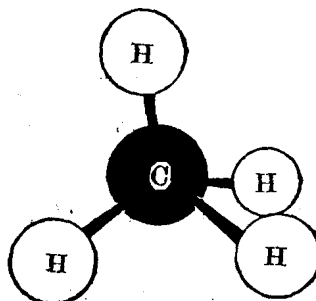
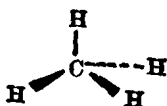


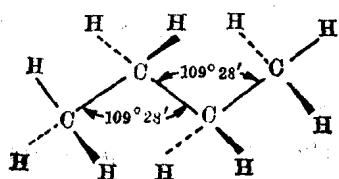
图1-2 甲烷的球棒模型

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叫做球棒模型,又称开库勒模型。这种立体模型常用透视式表示。

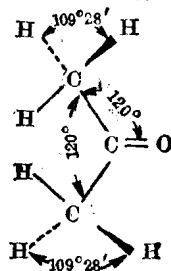


透视式中的实线表示键在纸平面上,虚线表示键在纸平面后方,楔形线表示键在纸平面的前方。

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。按照碳原子的几何形象,正丁烷和丙酮应分别表示如下:

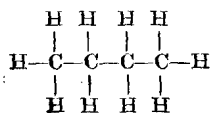


正丁烷

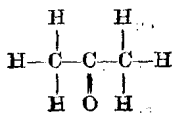


丙酮

但是,为了方便起见,一般表示有机物结构时,还是采用平面结构式。



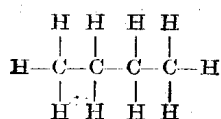
正丁烷



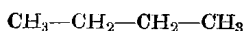
丙酮

书写平面结构式时仍不太方便,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)

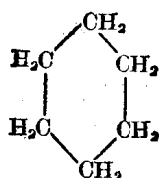


(II)




(III)

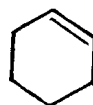
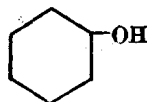
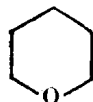
但当分子稍大一点时, 按示性式的写法, 也还是不太方便。如环己烷按式 (II) 的写法应为



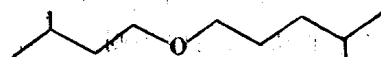
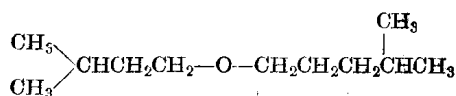
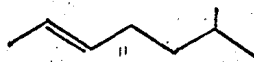
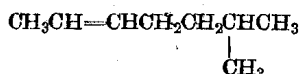
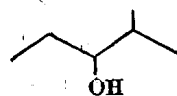
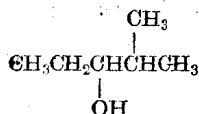
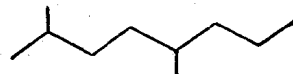
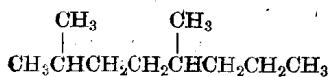
现在一般都采用一种所谓键线的写法。这种写法是把碳, 氢的元素符号都不写出, 为了区别一个碳键和下一个碳键, 把两条线画成一个角度, 每个角顶处代表一个碳原子。一条线上若不标明其他元素, 就认为它是被氢原子所饱和。假若碳与其他原子或基团相结合, 就把那个

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, 或有双键存在, 就分别写成:



任何一个链状的化合物都可根据上面的规则改写成键线式:



根据近代物理学的研究, 甲烷分子中原子间的距离, 并不象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, 按比例制成的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。这种模型叫做比例模型, 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的方式, 只要把式 (II) 转一转, 就变成与式 (I) 完全相同的模型。

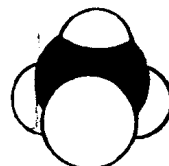


图 1-3 甲烷的比例模型

碳原子的正四面体模型,成功地解释了许多以前不理解的现象,在这个模型提出多年以后,由于X光衍射法的应用,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。

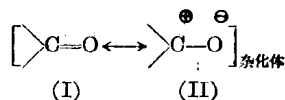
有机分子几何形象的提出,是有机化合物结构理论的重大发展和补充。这就充分说明认识是不断发展和深入的。认识是没有止境的,每一次认识的提高,更能动地指导再实践。

### 1.4.3 有机化学中的共振结构式

有机化学中常用到的式子,除上面提到的结构式、示性式、键线式和透视式等外,还有所谓的共振结构式或简称共振结构(resonance structures),例如,在羰基  $\text{>C=O}$  中,含有一个 $\sigma$ 键和一个 $\pi$ 键,其中构成 $\pi$ 键的一对电子并不处在C和O两个原子的正中间,而是偏移到电负性较大的氧一方,由于表示共价键的简便符号,是用一条短线的局限性,在描写结构式中电子分布时有困难,羰基中的电子状态就不可能只用一个简单式子去明确地表达。如下面的(I)式或(II)式,都不能很好地描述羰基中的电子状态:



式(I)和式(II)是羰基中电子分布的极限式,而真实的电子分布情况是在这两个式子之间。极限式又叫做共振结构。羰基的真实结构是这两个经典式子共振出来的一个共振杂化体(resonance hybrid)或简称杂化体,即羰基的真实结构是共振于(I)和(II)式之间,可用一个单线双箭头“ $\longleftrightarrow$ ”(共振符号)把两个式子联系起来,以表示它们彼此之间的共振:

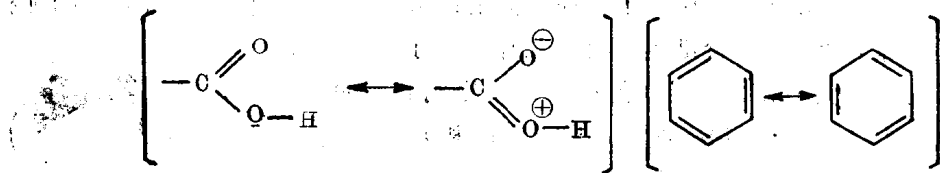


“杂化体”可以省略不写,有时方括号也可以去掉。

我们应当注意到(I)和(II)式中各原子核的位置并没有变动,而只是 $\pi$ 电子的排布有了差别。另外,共振结构(I)和(II)都不是真实结构,它们不能独立存在,而只能是“参与”杂化体,但杂化体又决不是这两个(或更多个)共振结构的混合物,而是一个单一的物质,杂化体也决不是化学平衡体系,即一瞬间是(I),而又一瞬间是(II),所以不能用“ $\rightleftharpoons$ ”来表示。

杂化体和共振结构的关系可以用一个比喻来说明,大家知道骡子是马和驴杂交后生下的动物,即生物杂化体,这并不是说骡子是几分之几马和几分之几驴的混合物,也不是说骡子有时候是马,有时候又是驴,而只是说骡子是与马和驴都有关系的动物,有人打了个更恰当的比喻,就是把犀牛描绘成龙和独角兽的杂化体(杂种),龙和独角兽是两种大家熟知的,但完全是想象中的动物,而犀牛则是一种真实的动物。

其他化学结构用共振杂化体描写的也不少,例如羧基和苯环:



目前尽管有更较完善的理论可以用来描写这些结构,但共振概念在许多方面仍然是很有用的,这将在后面章节中进一步讨论。



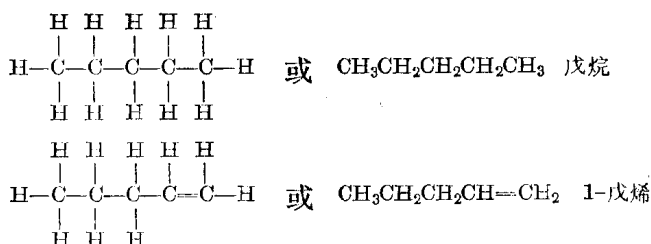
## 1.5 有机化合物的分类和官能团

有机化合物的数目非常庞大, 已确定结构的有机化合物已有几百万。而且每年还不断地有新的有机物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。

### 1.5.1 按碳架分类

根据碳的骨架, 可以把有机化合物分成以下三类:

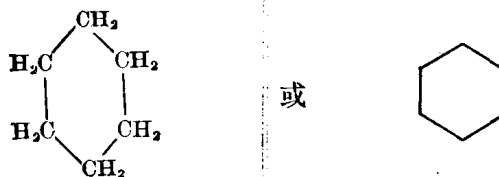
1. 开链化合物 这类化合物中的碳架是一个或长或短的张开的链子。例如



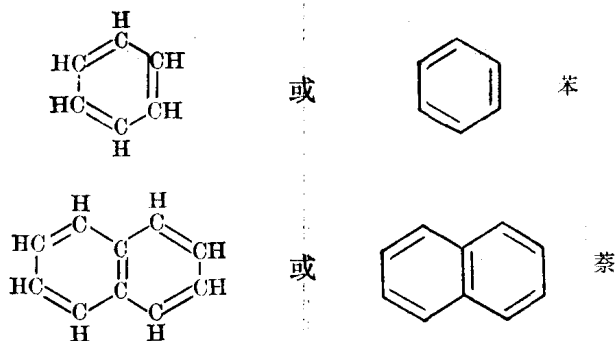
由于长链状化合物最初是在油脂中发现的, 所以开链化合物也叫脂肪族化合物。这类化合物的主要来源是石油和自然界中的动植物。

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, 它们的碳架虽然是环状, 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