

农、林、牧、医、渔通用

有机化学

施亚夫

方雪先

叶孟兆

孙淑英

张绍箕

韩关佑

董淡如

浙江农业大学教材科

农、林、牧、渔各专业用

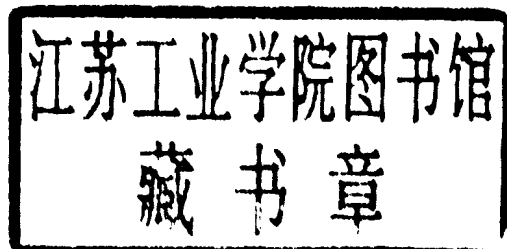
有机化学

浙江农业大学有机化学教研组

施亚夫

方雪先 叶孟兆 孙淑英

张绍箕 韩关佑 董淡如



浙江农业大学教材科

一九八四年二月

内 容 简 介

本书共十五章，包含三方面内容：有机化学的基础原理，基本有机化合物，天然产物。章节次序基本上按官能团系统编排。基础原理部分除第一章（复习性概述）、第九章（旋光异构）和第十五章（波谱知识）外，都分散安插在各章中。

本书是受全国农林口高等院校有机化学教学研讨会（1981，保定）的委托而编写和修订的，深广度基本上符合该次会议所拟订的教学大纲的要求。内容注意与普通化学的衔接和与生物化学的联系；说理清楚，便于自学。除可作为农、林、牧、医、渔各专业本科和专修科（包括函授班）教学用书以及农业技术干部自学进修用书外，亦可供生物类有关专业学生学习参考之用。

《有机化学》500千字

编 写 浙江农业大学有机化学教研组

印 刷 浙江农业大学印刷厂

初稿（油印） 一九八一年十月

第一次修订 一九八三年二月

第二次修订 一九八四年二月

致 读 者

这是为高等农业院校同学和农业科技工作者编写的一本有机化学入门书。当读者开始阅读本书之前，我们希望他已经学过了高中化学和普通化学，已经有了一些关于物质结构和有机化学最基础的知识。例如，他已经知道了关于电子云、电子排布、原子轨道、共价键、分子间力、氢键、同系物、异构体、结构式、命名法、甲烷分子的立体结构、苯的结构等基本概念；已经知道了关于取代、消除、加成、酯化、水解等反应；已经知道了甲烷、乙烯、乙炔、苯、乙醇、苯酚、乙醚、乙酸、葡萄糖等物质的最主要的性质等等。

本书将在上述基础上开始介绍有机化学的一些基本原理和具体化合物。考虑到有机化学本身的系统性和便于读者自学，上面提到的内容在本书中都还将提到，但不一定都是“从头说起”。因此，先复习一下普通化学和高中化学，对某些读者来说，也许是必要的。

为了掌握农业科学技术，我们还将学习许多有关的专业基础知识和专业课程。例如：生物化学、植物生理学或动物生理学、微生物学等等。本书的主要目的之一就是为这些学科建立有机化学方面的基础。有些内容，如石油化工、有机合成、合成树脂和橡胶、波谱和结构测定、反应机理等，虽然也很重要，但因限于篇幅，只能从简从略。读者如需要这方面的知识，可以查找相应的参考书。

有机化学曾被看作是一门枯燥繁琐的课程。有人曾认为学习有机化学的主要功夫是记忆和背诵。这是一种误解。当然，有机化合物种类繁多，结构和性质比较复杂，记忆的功夫是要下的；但主要的精力应该放在对基本概念和规律性东西的理解和运用上。

应该指出，任何一门科学，都有其发生和发展的过程，都受着生产力发展水平、其他科学的发展情况以及科学工作者的世界观等因素的局限。一切规律、定则、理论……都只在一定范围内才有效，都不是“终极真理”和万应灵药。另外，有许多事物，目前还只是知其然而不知其所以然；或者，虽然知道了一些所以然，但还没有条件在本书介绍。因此，当我们去理解有机化合物结构、性质和变化规律的时候，当我们运用这些规律去独立思考举一反三的时候，都不要忘记它们的相对性和局限性。

为了力求做到便于自学，本书对某些内容往往化了较多的笔墨，因而篇幅就稍嫌大了些。建议读者在阅读本书时，最好能随时做些摘要或者笔记，这对掌握重点和清理思路都是很有好处的。

各章的思考和练习题，都是为了复习巩固本章知识而选拟的。在开始学习下一章内容之前，最好能先将本章的思考和练习题择要做（或者想）一次。有些题目不一定要求做出书面解答。

编写和修订说明

这本供农林牧医渔各专业用的有机化学教材是在81年初开始酝酿编写的。编写前，教研组的同志分别走访了各有关专业和有关后继课程的任课老师，也访问了几位现在从事农业技术工作的本科毕业生。在调查研究的基础上，参考了国内外一些有关教材和资料，集体拟定了编写大纲，然后分章执笔写出初稿。参加编写的同志有：施亚夫，方雷先，叶孟兆，孙淑英，韩关佑，张绍箕，董淡如。为了达到前后呼应，全书统一，施亚夫同志在统稿过程中又做了大量改写工作，不少内容在章节之间作了调整。

编写初稿时，我们在主观上力求做到将有机化学与普通化学和生物化学衔接起来，使读者能温故知新，并为后继课的学习做些准备。在文字上也力求浅显易懂，便于自学。我们认为，进行教学法改革，部分知识要求学生通过自学获得，文字过于简括就未必很合适。另外，作为农业科学的基础课，内容也不宜太多太深，但基本概念则必须透彻巩固，这是大多数后继课老师对我们的基本要求。当然，这只是我们的主观看法，是否妥当，还请大家指教。

根据三届试教的体会和一些兄弟院校的意见，参照81年底全国农口高等院校有机化学教学研讨会（保定）所草拟的教学大纲，我们对初稿进行了第二次修订。在这次修订中，除力求保存原有特色外，着重注意精简内容、删削冗文、减少习题、压缩篇幅，部分章节作了些调整，使全书深广度基本上保持在大纲规定的水平上。有些内容，如原子轨道和分子轨道知识的深度问题以及波谱知识的前后安排问题等，经过反复思考和试稿，最后决定还是基本保持原样，这主要是从后继课的应用程度、学时数（90~100学时）、学习难度等各方面出发来考虑的。从有机化学本身来说，这样的深度显然不够些。但我们培养的毕竟不是化学专家，深了也未必合适。当然，如认为必要，也可以在教学过程中加以调节和补充。

我们尽量想使这本教材能广泛适用于农、林、牧、医、渔各专业的本科和专修科（包括函授班），但因篇幅所限，无法也无必要做到面面俱到。任课老师在教学实践中，可以而且应该调整章节和补充专业需要的知识和化合物。

在编写和修订时，我们尽了我们的主观努力，但限于水平，一定还有不少错误和不妥之处。我们恳切希望使用本书的同志和老师们，对它提出不见外的批评和指正。

编写和修订过程中，承蒙农口有关兄弟院校以及我校兄弟教研组的老师们大力支持，谨在此表示衷心的感谢。

浙江农业大学有机化学教研组

1984年2月

目 录

绪言

- 一、有机化学的发生和发展 1
- 二、有机化学与农业科学 2
- 三、有机化合物的基本特点和特性 3
- 四、有机化合物的一般研究方法 4

第一章 有机化合物的结构和性质

第一节 共价键 6

- 一、共价键的经典概念 6
 - 1. 原子价学说和电子共用概念 6
 - 2. 结构式和结构简式 6
- 二、价键理论 7
 - 1. 原子轨道 7
 - 2. 共价键的形成 8
 - 3. 轨道的杂化 10
 - 4. 共价键的类型 11
- 三、分子轨道简介 13
- 四、共价键参数 14
 - 1. 键长 14
 - 2. 键角 15
 - 3. 键的极性和极化 15
 - 4. 键能, 键的均裂和异裂 16

第二节 有机分子 18

- 一、分子的结构和构型 18
- 二、分子的骨架和官能团 19
 - 1. 基本骨架 19
 - 2. 重要官能团 21
 - 3. 有机化合物按骨架和官能团的分类 22
- 三、分子间力和氢键 23
 - 1. 分子间力 23
 - 2. 氢键 23

第三节 有机化合物的性质 24

- 一、物理性质 25
 - 1. 沸点 25
 - 2. 熔点 25
 - 3. 溶解度 27
 - 4. 颜色 28
 - * 5. 折光率 29

二、酸碱概念 29

- 1. 酸碱的质子概念 30
- 2. 酸碱的电子概念 31

思考和练习 33

第二章 饱和脂肪烃

第一节 烷烃 35

一、烷烃概述 35

- 1. 烷烃的主要来源 35
- 2. 烷烃的结构异构 36
- 3. 烷烃的命名原则 36
- 4. 分子结构中碳原子和氢原子的类型 38

二、烷烃分子的立体形象—构象 38

- 1. 乙烷和丁烷的构象 38
- 2. 优势构象 40

三、烷烃的物理性质 41

四、烷烃的化学性质 42

- 1. 燃烧和氧化 42
- 2. 热裂 42
- 3. 卤代反应 43

五、烷烃卤代反应的机理 43

- 1. 游离基取代反应 44
- 2. 甲烷卤代的反应热和活化能 45
- 3. 甲烷卤代的过渡态和中间体 46
- 4. 烷烃卤代反应的方向 47

六、甲烷 48

第二节 环烷烃 49

一、环烷概述 49

- 1. 单环烷烃 49
- 2. 多环烷烃 50

二、环烷的理化性质 51

- 1. 与烷相似 51
- 2. 开环反应 51
- 3. 燃烧 52

三、环的张力和构象 53

- 1. 角张力和扭转张力 53
- * 2. 范德华张力 54
- 3. 环己烷的构象 55
- 4. 竖键和横键 56

思考和练习 58

第三章 不饱和脂肪烃

第一节 单烯烃60

一、烯烃概述60

1. 烯烃的结构异构和命名60

2. 烯烃分子中的 σ 键和 π 键61

二、顺反异构现象61

1. 顺反异构体的结构特点61

2. 顺反异构体的命名法63

3. 构型和构象64

三、烯烃的物理性质65

四、烯烃的化学性质65

1. 加成反应65

2. 聚合反应67

3. 氧化反应67

4. 还原反应—催化加氢68

五、亲电加成反应68

1. 亲电试剂和亲核试剂68

2. 烯烃与卤素的亲电加成机理69

六、诱导效应70

1. 诱导效应的产生71

2. 诱导效应的特点71

3. 马氏加成72

七、乙烯和聚乙烯73

第二节 炔烃73

一、炔烃概述73

二、炔烃的性质74

1. 炔烃的亲电加成和亲核加成74

2. 聚合反应75

3. 氧化和还原反应75

4. 金属炔化物的生成76

第三节 二烯烃76

一、二烯烃概述76

二、共轭体系和共轭效应77

1. $\pi-\pi$ 共轭体系77

2. 共轭效应78

3. $p-\pi$ 共轭79

4. 超共轭80

第四节 萜烯和萜类化合物81

一、异戊二烯和萜81

二、萜类化合物选述82

1. 蒎烯82

2. 茨醇和茨酮83

3. 昆虫保幼激素83

4. 维生素A83

5. 松脂酸84

6. 胡萝卜素84

7. 橡胶84

思考和练习85

第四章 芳香烃

第一节 单环芳烃88

一、芳烃概述88

1. 苯的结构88

2. 单环芳烃的命名法89

二、苯及其同系物的物理性质90

三、苯及其同系物的化学性质91

1. 取代反应91

2. 加成反应93

3. 氧化反应93

四、亲电取代反应94

五、苯环亲电取代的定位规则95

1. 定位基和定位效应95

2. 定位效应的初步解释96

六、苯和甲苯97

*七、共振论简介98

第二节 其他芳烃101

一、稠环芳烃101

1. 萘101

2. 蒽和菲103

3. 其他稠环芳烃103

二、非苯芳烃和休克尔规则103

思考和练习105

第五章 卤代烃

第一节 卤代烷107

一、卤代烷概述107

二、卤代烷的物理性质108

三、卤代烷的化学性质108

1. 取代反应109

2. 消除反应109

3. 与金属的反应110

四、亲核取代反应110

1. 单分子取代反应(S_N1 反应)111

2. 双分子取代反应(S_N2 反应)111

五、消除反应(E)112

1. 单分子消除反应($E1$ 反应)112

2. 双分子消除反应 (E2反应)	113
3. 消除反应与亲核取代反应的竞争	113
六、重要个别化合物	114
1. 卤代甲烷	114
2. 氟代烷	114
3. 有机氯杀虫剂	114
第二节 卤代烯	115
一、卤代烯概述	115
二、乙烯基型卤代烃	115
三、烯丙基型卤代烃	116
思考和练习	117
第六章 醇、酚、醚	
第一节 醇	119
一、醇类概述	119
二、醇的物理性质	120
三、醇的化学性质	121
1. 与活泼金属的反应	121
2. 与酸的反应	121
3. 脱水反应	123
4. 氧化反应	124
* 四、分子重排	125
五、重要个别化合物	126
1. 甲醇	126
2. 乙醇	126
3. 丙三醇	127
4. 环己六醇	128
六、硫醇	128
第二节 酚	129
一、酚类概述	129
二、酚的物理性质	130
三、酚的化学性质	131
1. 羟基的反应	131
2. 芳环的反应	132
3. 氧化反应	133
四、重要个别化合物	133
1. 苯酚和甲苯酚	133
2. 苯二酚	134
3. 苯三酚	134
第三节 醚	135
一、醚类概述	135
二、醚的物理性质	136
三、醚的化学性质	136
四、重要个别化合物	137

1. 二乙醚	137
2. 环氧乙烷和环醚	138
3. 冠醚	138
4. 除草醚	139
五、硫醚	139
思考和练习	140

第七章 醛、酮、醌

第一节 醛和酮	142
一、醛、酮概述	142
二、醛、酮的物理性质	143
三、亲核加成反应	144
四、醛、酮的化学性质	145
1. 羰基上的加成反应	146
2. 加成-消除反应	148
3. α -氢的反应	150
4. 氧化反应和还原反应	152
五、重要个别化合物	154
1. 甲醛	154
2. 乙醛和三氯乙醛	155
3. 苯甲醛	155
4. 丙酮	155
5. α 、 β 不饱和醛	156
第二节 醌	156
一、醌类概述	156
二、醌的性质	157
三、醌-酚氧化还原电对	158
思考和练习	160

第八章 羧酸和取代酸

第一节 羧酸	162
一、羧酸概述	162
二、羧酸的物理性质	163
三、羧酸的化学性质	164
1. 酸性	164
2. 羧酸衍生物的生成	166
3. 脱羧反应	168
4. 烃基上的反应	168
5. 还原反应	168
四、重要个别化合物	168
1. 甲酸 (蚁酸)	168
2. 乙酸 (醋酸)	169
3. 乙二酸 (草酸)	169
4. 丁二酸 (琥珀酸)	170
5. 丁烯二酸	170

6. α -萘乙酸 (NAA)	171
第二节 羧酸衍生物	171
一、羧酸衍生物概述	171
二、羧酸衍生物的物理性质	172
三、羧酸衍生物的化学性质	172
1. 酰氯和酸酐的化学性质	172
2. 酯的化学性质	173
四、酯化反应和酯的水解反应	174
1. 酯的碱催化水解—皂化	174
2. 酯的酸催化水解	175
3. 酯化反应	175
第三节 取代酸	176
一、卤代酸	176
二、羟基酸	177
1. 羟基酸分类和命名	177
2. 羟基酸的化学性质	178
三、巯基酸	179
1. 巯基酸分类和命名	179
2. 巯基酸的化学性质	179
四、互变异构现象	180
五、重要个别化合物	181
1. 氯乙酸等	181
2. 2,4-二氯苯氧乙酸	181
3. 乳酸	182
4. 多元醇酸	182
5. 水杨酸	183
6. 没食子酸和单宁	183
7. 赤霉素	184
思考和练习	184
第九章 旋光异构现象	
一、旋光性和比旋光度	187
二、分子的手征性	189
1. 对映体	189
2. 手征性分子和手征性因素	190
三、手征性分子的表示方法	190
1. 相对构型 (DL表示法)	190
2. 绝对构型 (RS表示法)	192
四、旋光异构体的数目和内消旋体	193
1. 含二个不相同手征性碳原子的化合物	193
2. 含二个相同手征性碳原子的化合物	195
五、化学反应中的立体化学	195
1. 亲核取代反应中的立体化学	195
• 2. 游离基取代反应中的立体化学	197
3. 消除反应中的立体化学	198

④

4. 亲电加成反应中的立体化学	199
• 六、外消旋体的拆分	201
1. 化学拆分	201
2. 生物拆分	202

思考和练习	202
--------------------	-----

第十章 含氮和含磷有机化合物

第一节 胺	204
一、胺类概述	204
二、胺的物理性质	205
三、胺的化学性质	205
1. 碱性	206
2. 氨基的烷基化反应	207
3. 氨基的酰化反应	208
4. 与亚硝酸的反应	208
5. 异脲反应	209
四、重要个别化合物	209
1. 苯胺	209
2. 二胺	209
3. 胆胺和胆碱	210
4. 氯代胆碱	211

第二节 酰胺	211
一、酰胺概述	211
二、酰胺的物理性质	212
三、酰胺的化学性质	212
1. 酸碱性	212
2. 水解	212
3. 与亚硝酸反应	213
4. 霍夫曼反应	213
四、碳酸的酰胺	213
1. 氨基甲酸酯	213
2. 尿素	214
3. 胍	214
五、草酰胺	214

第三节 其他含氮化合物	215
一、硝基化合物	215
二、重氮盐和偶氮化物	217
1. 重氮基团被取代	217
2. 重氮基被还原	217
3. 偶合反应	218
三、腈和腈氨	219
1. 腈和异腈	219
2. 腈氨	219

第四节 含磷有机化合物	220
一、含磷有机化合物概述	220

二、磷酸和磷酸酯	220	2. 油脂的化学组成	243
1. 乙烯利	220	二、油脂的性质	245
2. 敌百虫	221	1. 水解作用	245
三、磷酸酯和硫代磷酸酯	221	2. 酸败作用	246
1. 敌敌畏	221	3. 加成作用	247
2. 对硫磷	222	4. 干化作用	247
3. 乐果	223	三、肥皂和表面活性剂	247
思考和练习	223	1. 肥皂	247
第十一章 杂环化合物和生物碱		2. 肥皂的表面活性	248
第一节 杂环概述	225	3. 表面活性剂	249
一、杂环的分类和命名	225	第二节 类脂	250
二、杂环的结构	227	一、蜡	250
1. 杂环的芳香结构	227	二、磷脂	251
2. 富电子芳杂环和缺电子芳杂环	228	1. 磷脂酸	251
三、杂环的化学性质	229	2. 卵磷脂和脑磷脂	251
1. 亲电取代	229	3. 神经磷脂	252
2. 酸碱性和对酸的稳定性	230	三、甾醇和甾体化合物	253
3. 氧化	231	1. 甾环	253
4. 加氢(还原)	231	2. 甾醇	253
第二节 重要杂环化合物述	233	3. 动物激素类甾体化合物	254
一、呋喃及其衍生物	233	思考和练习	255
二、吡咯及其衍生物	233	第十三章 碳水化合物	
1. 吡咯	233	第一节 单糖	256
2. 吡啶化合物	234	一、单糖的构型	257
三、吡啶及其衍生物	235	二、单糖的性质	259
1. 吡啶	235	1. 异构化	259
2. 烟酸	235	2. 氧化反应	260
3. 吡哆素	236	3. 还原反应	261
四、嘧啶及其衍生物	236	4. 糖脎的生成	262
1. 嘧啶	236	5. 脱水反应和呈色反应	262
2. β -嘧啶乙酸	236	三、单糖的环状结构	263
五、嘧啶和嘌呤衍生物	236	1. 变旋现象	263
六、苯并吡喃衍生物	237	2. 单糖的环状半缩醛结构	263
1. 黄酮色素	237	3. 哈武斯透视式	265
2. 花色素	238	4. 环的构象	268
3. 儿茶素	239	四、糖酯和糖苷	268
第三节 生物碱	239	1. 糖脂	268
一、生物碱概述	239	2. 含氧糖苷	269
二、重要生物碱简介	240	五、重要单糖和单糖衍生物	271
思考和练习	242	1. 葡萄糖和维生素C	271
第十二章 脂类		2. 核糖和脱氧核糖	272
第一节 油脂	243	3. 其他重要单糖	273
一、油脂概述	243	第二节 低聚糖和多聚糖	273
1. 油脂的存在	243	一、二糖和三糖	273

1. 二糖的组成和结构	273
2. 麦芽糖和乳糖	274
3. 蔗糖	275
4. 棉籽糖	275
二、多糖	276
1. 淀粉	276
2. 糖元	279
3. 纤维素	279
* 4. 杂多糖简介	280
思考和练习	282

第十四章 蛋白质和核酸

第一节 氨基酸	284
一、组成蛋白质的氨基酸	284
二、 α -氨基酸的物理性质	286
三、 α -氨基酸的化学性质	286
1. 两性性质	286
2. 氨基的反应	288
3. 羧基的反应	289
4. 氨基与羧基共同参加的反应	289
第二节 蛋白质	291
一、蛋白质概述	291
二、蛋白质的结构	291
1. 蛋白质的水解产物	291
2. 肽	292
3. 蛋白质的一级结构	293
4. 蛋白质的空间构象	295
三、蛋白质的理化性质	298
1. 两性性质	298
2. 胶体性质	299
3. 变性	299
4. 颜色反应	300
四、蛋白质的分类	301
1. 单蛋白	301
2. 结合蛋白	301
第三节 核酸	302

一、核酸概述	302
二、核酸的结构	302
1. 核酸的水解产物	302
2. 核苷和单核苷酸	304
3. 核酸的一级结构	306
4. 核酸的空间构象	308
三、核酸的理化性质	310
1. 降解	310
2. 变性	310
3. 核酸的测定	310
思考和练习	311

第十五章 波谱概述

第一节 紫外光谱和红外光谱	312
一、吸收光谱的基本概念	312
1. 选择吸收的测定和表示方法	312
2. 吸收的选择性和粒子运动	313
二、紫外吸收光谱	314
1. 电子跃升	315
2. 最大吸收峰	315
3. 基本吸收带和向红位移	316
4. 紫外光谱的应用	317
三、红外吸收光谱	318
1. 原子振动	318
2. 特征吸收峰	318
3. 红外光谱图	321
4. 红外光谱的应用	322
第二节 核磁共振谱和质谱	323
一、核磁共振谱	323
1. 核磁共振	323
2. 化学位移	324
3. 自旋偶合和自旋裂分	326
4. 核磁共振谱的应用	328
二、质谱	330
思考和练习	332

有机化学

绪言

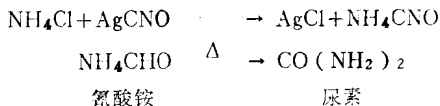
一、有机化学的发生和发展

在很远的古代, 我们的祖先已经知道利用许多动植物产品来做药物、染料和香料, 已经知道造酒、制饴和酿醋了。他们不但利用现成的动植物, 还设法从动植物提取有用的成分并纯化它们。为了提取和纯化, 他们创造了不少有用的工具和技巧, 例如: 浸泡、压榨、过滤、蒸馏等等。工具和技巧的改革, 使人们获得更多的知识。

随着生产力和科学的发展, 人们对物质的知识更为丰富起来。十七世纪中叶起, 开始根据来源而将物质分为动物物质、植物物质和矿物物质三大类。到了十八世纪末, 通过化学分析发现, 植物物质通常都含有碳、氢、氧, 而动物物质除了这三种元素外还含有氮。同时也感到上述分类法有着实际上的困难。例如, 蚁酸可以从蒸馏蚂蚁得到, 应属于动物物质; 但也可以从糖的氧化得到, 又应属于植物物质了。又如, 油脂既存在于动物也存在于植物。这些事实使化学家不得不将动物物质和植物物质合为一类, 称为有机物质, 并相应地将矿物物质称为无机物质。这时, 有机物质的定义是: “从动植物有机体获得的物质”。

直到十九世纪初, 人们还不能在实验室从无机物制备有机物。这时候, 生物学中流行的“生命力论”闯进了化学界。生命力论认为, 生命现象是由一种神秘的不可知的“生命力”所支配的; 有机物质只有在生命力的作用下才能形成。1806年, 柏齐利乌斯^①首次应用了“有机化学”这个词, 在他的经典著作中, 有机物质的定义是: “在生命力作用下生成的物质”。这样, 有机物与无机物之间便被划下一道不可逾越的鸿沟。一段时期内, 有机化学的正常发展受到阻碍。

1828年, 伍勒^②发现无机物氯化铵和氰酸银一起加热, 可以制得有机物尿素。



这样, 世界上第一次在实验室从无机物制得了有机物。1848年, 科尔贝^③用木炭、硫黄、氯气和水这些典型的无机物合成了醋酸。随后相当短的时期内, 一些过去只能从植物提取的有机物如酒石酸、柠檬酸、苹果酸等相继合成成功。1854年贝特洛^④用人工方法合成了油脂。1861年布特列洛夫^⑤合成了糖。

① 柏齐利乌斯 Berzelius, J. J. 瑞典。1779—1848。对他的介绍和评价, 可参阅: 胡瑞村: 《柏齐利乌斯和他在化学发展中的作用》, 化学通报, 79: 4 372

② 伍勒 Wöhler, F. 德国。1800—1882。

③ 科尔贝 Kolbe, H. 德国。1818—1884。

④ 贝特洛 Berthelot, P.E.M. 法国。1827—1907。

⑤ 布特列洛夫 Бутлеров, A.M. 俄国。1828—1886。

于是生命力论被摒弃了，化学家的思想从唯心论里解放出来，化学合成得到蓬勃发展。人们不但能合成许多原先只能从生物有机体取得的化合物，而且还能合成自然界所没有的化合物。有机化合物也和无机化合物一样服从化学的一般规律。从十九世纪起，有机化合物被看作是碳化合物的同义语。十九世纪六十年代，肖莱马^①提出，有机化合物是碳氢化合物及其衍生物。这是一个至今仍为大家公认的最确切的定义。至于“有机”两个字，只是习惯的沿用。它反映了历史，也反映了这些化合物与生物有机体的密切关系。

在化学合成的发展过程中，化学家深切感到，要合成某一预期的化合物，必须先知道该化合物的分子结构。于是，有机结构理论在实践需要的推动下，在大量感性材料的基础上得到深入的发展。经过长期探索和尝试后，1858年克库勒^②和库帕^③分别提出了碳原子是四价的学说。1861年布特列洛夫强调指出了化学结构的概念。1865年克库勒提出了苯的环状结构学说。1874年，范托荷夫^④和勒贝尔^⑤分别提出了碳的四面体构型学说……。这些学说使有机结构理论逐步走上成熟的阶段，有些基本概念直到今天还是适用的。

近代物理学和物理化学的发展，向有机化学提供了理论和实验技巧方面的强大武器。例如，量子论和波动力学使人们对原子和分子结构有了进一步的认识；色谱和波谱技术使有机化合物鉴定和结构式推定的工作大为简化；反应热力学和动力学以及同位素的应用，帮助化学家了解一个化学反应的机理，使有机反应可以设计得朝预定方向进行。目前，这些方面的深入探讨，仍然是有机化学发展的一个重要方向。可以预期，随着结构理论的发展、反应机理的阐明、实验手段的改进，我们将会得到越来越多和越来越好的合成产品。

有机化学发展的另一个重要方向是向生命科学进军。虽然生命活动是比化学反应更为高级的运动形式而不能归结为化学反应的机械总和；但毫无疑问，在生命活动中包含了各式各样或简或繁的化学变化。对这些变化的本质的了解，有助于我们了解各项生命活动的细节，进而控制它们，使我们的农牧业更加优质高产，使人类更加健康长寿。

我国科学家在这方面也作出了积极的贡献，例如，1965年人工合成了具有某些生理活性的蛋白质——胰岛素，1981年又完成了酵母丙氨酸转移核糖核酸的人工合成。

目前，生物科学正从细胞水平进入分子水平；分子生物学和遗传工程学的创立和发展，也为有机化学在这些领域内开拓了广阔的发展前景。

二、有机化学与农业科学

农业科学是应用生物学之一。无论从事植物栽培或动物饲养，为了使动植物朝着人类所期望的方向发展，我们必须详细掌握动植物生长发育的规律，了解各种有机物质在动植物体内合成、转化和分解的过程。只有在对有机化合物的一些典型结构、性质和变化规律有了认识之后，我们才可能深入研究这些生理变化的细节，掌握和控制动植物的生长发育动向。

① 肖莱马 Schorlemmer, C. 德国. 1834—1892

② 克库勒 Kekulé, P. A. 德国. 1892—1896.

③ 库帕 Couper, A. S. 英国. 1831—1892.

④ 范托荷夫 Van't Hoff, J. H. 荷兰. 1852—1911.

⑤ 勒贝尔 Le Bel, J. A. 法国. 1847—1930.

在农业科学研究及农业生产和农副产品加工利用过程中，我们经常要对某些化学成分进行提取、分离和检测。如果我们不先知道这些成分的基本结构和性质，我们便不能很好理解和掌握分离检测技术，更不能创造新的分离检测方法和发现某些农副产品的新用途。

有机合成产品正越来越广泛地直接应用于农业生产。合成有机杀虫剂和杀菌剂几乎完全代替了过去的天然药物。合成的植物生长调节剂在控制作物生长和杀除莠草等方面发挥了不小的作用。其他如兽医用的药物和医疗器材、饲料中特种营养添加剂、还有农业生产上广泛应用的塑料薄膜和塑料农具、燃料和滑润剂等等，也多是天然或合成的有机化合物。为了正确有效地使用这些有机化合物，我们必须知道这些化合物的组成、结构、理化性质和生理功能等等。

因此，在学习农业科学知识之前，先掌握和熟悉一些有机化学基本原理、操作技能和一些典型有机化合物的结构和性质，是十分必要的。有机化学是农业科学的重要基础之一；一个农（林牧渔）学家，必需是有机化学的懂行人。

三、有机化合物的基本特点和特性

有机化合物就是碳氢化合物及其衍生物。绝大多数有机化合物只含碳、氢、氧、氮、磷、硫等几种元素，其中最主要的当然是碳。碳处于周期表第二周期正中间。碳原子的原子半径比较小，价电子比较多，碳原子相互之间的结合能力比其他元素的原子要强得多。碳原子与碳原子可以以单键、双键或三键互相结合而成链状的、有分支的、环状的、链状加环状的、环状加环状的……各式各样从最简单到非常复杂的结构，而且结构稍有不同，即使组分不变，也成为另一种性质很不相同的化合物——同分异构体。

因为结构复杂、同分异构现象普遍；所以有机化合物的数目很多，种类繁杂。全世界已知的无机化合物不过几万种，而有机化合物（包括天然的和人工合成的）至今知道的已经超过五百万种，而且每年还有不少新的有机化合物被发现和合成出来。

碳原子有四个价电子，要失去四个价电子（成 C^{4+} ）或者获得四个电子（成 C^{4-} ）而形成惰性原子的稳定结构，在通常情况下是不可能的。因此，在有机分子中，碳原子与碳原子之间、碳原子与其他原子之间都以共价相结合。有机化合物基本上都是共价化合物。它虽然与无机化合物遵循同样的物理学和化学规律，却同时又表现出一些比较特殊的性质。例如：

（1）共价分子之间主要靠以色散力为主的分子间力相联系，分子间力比正负离子间的静电引力要小得多；所以分子量不很大的有机化合物，其熔沸点一般比较低。

（2）以共价相连接的碳链或碳环对水的亲和力很小；所以除非连接着亲水性强的基团，有机化合物通常不易溶解于水。

（3）碳和氢容易与氧结合而形成能量较低的二氧化碳和水，所以有机化合物一般容易燃烧，燃烧后没有或极少留下灰分。

（4）与无机化合物正负离子相吸而能在瞬间完成反应不同，有机化合物起化学反应时要经过共价键的断裂和新共价键的形成，这需要一个过程。所以有机反应一般比较缓慢。一个反应常常要几小时甚至几十小时才能完成或达到平衡。

（5）有机化合物结构比较复杂，在同一条件和同一试剂作用下，可以先发生某一共价

键的断裂，也可以先发生另一共价键的断裂。所以有机反应一般比较复杂，除了主反应外，常常有许多副反应相伴发生；除了得到主产品外，还可得到一些副产品。

以上几个特性：熔沸点低、水不溶性、可燃性、反应缓慢和有副反应，每一点都有不少例外，都不能作为有机化合物的标志；但是这些相对特性加在一起，作为总体来看，却可在较大程度上反映出有机化合物的一般特性。这些特性的关键是共价键。我们考察一个有机化合物，首先要看这个有机化合物的分子中有哪些共价键，这些共价键在分子中如何分布和如何互相影响，从而又如何决定这个化合物的性质。在此基础上再进而考察这个有机分子在反应时有哪些共价键断裂了，如何断裂的；又有哪些共价键形成了，如何形成的。这是我们学习有机化学的纲。

四、有机化合物的一般研究方法

当我们从事生产活动或科学研究的时候，总免不了要与各种有机化合物打交道。在一般情况下，我们可以从文献资料或商品说明书获得有关化合物的知识，但是有时候我们也要自己来探索它是怎样的化合物。

如果我们研究的对象是生物体的某一成分，那末首先要将它提取出来。最常用的办法是用适当的溶剂浸提，有时也可用压榨、升华、蒸汽蒸馏等方法。

这样得到的初步产物是不纯的，必须将它分离提纯。分离提纯的办法很多，如蒸馏、重结晶、萃取、升华、吸附、透析等等。可根据研究对象而选择合适的方法，但必须保证研究对象不在操作过程中发生任何变化或破坏。色层法是现代广泛应用的分离提纯手段，这个方法快速简便灵敏可靠，并且可以用于微量物质的分离。以上所列各种方法的原理和操作方法，在有机化学实验书中都有详细的说明。

提纯操作要反复进行，直至提纯物的一项或几项物理性质（如：熔点、沸点、比重、折光率等）达到恒定。有时还可利用波谱来进一步确定物质的纯度。

提纯并测得一些基本物理性质后，下一步便要进行元素定性、元素定量和测定分子量。

元素定性：将化合物与氧化铜（氧化剂）混合后灼热。二氧化碳和水的产生表示化合物中含有碳和氢。将化合物与金属钠共熔后再溶解于水，如果化合物中含有氮、硫、磷、卤素，此时都变成了氰化钠、硫化钠、磷酸钠和卤化钠，可以用无机定性方法分别鉴定。

元素定量：准确称量的纯化合物与足量氧化铜相混并装在特制的燃烧管中，通入氧气或空气使其充分燃烧，产生的二氧化碳和水汽分别用已知重量的氢氧化钾和氯化钙管吸收，从它们增加的重量可以计算出碳和氢的百分含量。氮、硫、磷、卤素可各用适当办法转变为无机化合物后定量。氧的百分含量则常用100%减去其他所有元素的百分含量来求得。

分子量：可以用蒸气密度法、冰点下降法、沸点上升法或者质谱仪法测定。测出元素百分含量和分子量，便容易求得分子式了。

知道了分子式和一些准确的物理常数后，通常先从详细的化学手册或有关文献查找它可能是哪一种已知化合物，并用适当方法（例如，混合熔点法，见27页）予以确证。如果化合物是未知的，那末就须进一步测定它的许多化学性质以确定它的结构。简单有机化合物的结构，常常可以根据它的化学性质和结构理论作出大致估计，并用合成方法确证。复杂有机

化合物结构测定很麻烦，常要化费成年累月的劳动。例如1803年分离出吗啡纯品，直到1925年才决定其结构，1952年完成其全合成，共经历了一个半世纪。不过，现代波谱和其他新技术的应用，已使这项工作大为简化了。

元素定量、分子式测定和分子结构的推断，常需特定的仪器和熟练细致的操作，一般都必须取得有关专业技术人员的合作。

思 考 和 练 习

1. “有机化合物”的定义在历史上有过怎样的演变？这些演变说明了一些什么问题？
2. 有人说：“如果没有伍勒的发现，有机化学目前还会处于生命力论统治的蒙昧时代。”你对此话有何看法？
3. 有机化合物有哪些一般特性？根据你现有的知识，能否举出一些例外的具体例子？
4. 我们最好从哪些方面入手来考察一个有机化合物？
5. 从自然界提取和确定一个有机化合物，需要经过哪些步骤？

第一章

有机化合物的结构和性质

绪论中曾经提到：有机化合物基本上都是共价化合物；考察一个有机分子，首先要考察分子中的共价键。我们的学习和讨论，也就从共价键开始。

第一节 共价键

一、共价键的经典概念

1. 原子价学说和电子共用概念

1858—1865年，克库勒、库帕、布特列洛夫等先后提出了关于有机化合物结构的学说，他们的学说可以概括为如下几点：

(1) 分子中，各原子都是以一定的顺序和方式结合着的，这种结合称为**化学结构**。物质的性质不仅决定于分子的组成，而且首先决定于分子的结构。我们可以根据分子结构来预测或解释物质的性质；也可以根据实际观察到的性质来推测它的结构。

(2) 分子中，每个原子都有一定的原子价，例如，碳为四价、氮为三价、氧为二价、氢和氟为一价。原子按照各自的原子价互相结合，这种结合称为**价键**。两个原子之间可以用一个价键结合成**单键**；也可以用二个或三个价键结合而成**双键**或**三键**。分子中每个原子的原子价都是用尽的，不会剩余或加多。

(3) 碳原子和碳原子可以相互连接成链，也可以相互连接成环。

电子的发现和原子结构核模型的建立，使化学家对原子价和价键的认识前进了一大步。1916年，柯塞尔^①和路易斯^②分别提出原子可以通过电子的转移或电子的共用而达到惰性气体原子的稳定结构。原子与原子便是通过电子转移或电子共用结合起来的。通过电子转移而形成的价键叫**电价键**，通过电子共用而形成的价键叫**共价键**。

这便是共价键的早期概念。它是如此确切和简单明了，以至在价键理论已有极大发展的今天，“共用电子”这个词，仍被作为一个经典的术语而广泛地应用于有机化学中。

2. 结构式和结构简式

在原子价学说中，常用两个小点或一根短划来代表一个共价键。一个分子的结构，可以借助这些符号表达出来。能够表示分子中各原子连接顺序和方式的化学式叫做**结构式**。用短划表示共价键的化学式叫**价键式**；用两个小点表示一对电子的化学式叫**电子式**。

① 柯塞尔 Kossel, W. 1888—

② 路易斯 Lewis, G.N. 美国. 1875—1946.