

21

世纪
高等医药院校教材

吉卯祉 主编
彭 松

有机化学



科学出版社

21 世纪高等医药院校教材

有机化学

吉卯社 彭 松 主 编

江佩芬 主 审

科学出版社

2002

内 容 简 介

本套教材是根据教育部对药学、中药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。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。本书突出中药特色,在各类有机化合物的举例中尽量采取中药为例,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关系的各章的内容,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等内容,对氨基酸及蛋白质也作了一定的介绍。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》套书中,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和研究生入学考题及参考答案一同介绍,目的是训练学生的综合能力。

本书可供全国高等中医院校中药、制药等各专业本科学生使用,也可作为成人教育中药、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以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/吉卯祉,彭松王编. —北京:科学出版社,2002.2

〈21世纪高等医药院校教材〉

ISBN 7-03-009946-X

I 有… II ①吉…②彭… III. 有机化学-医学院校-教材

IV R313

中国版本图书馆CIP数据核字(2001)第091144号

科学出版社 出版

北京 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 850×1168 1/16

2002年2月第一次印刷 印张 37 1/4

印数:1—12 000 字数 925 000

定价:45.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

《有机化学》编委会名单

主 编	吉卯社 彭 松	北京中医药大学 湖北中医学院
副 主 编	薛德钧 葛正华 袁 珂 李惠莲 梁久来 赵 骏 张国升 陈海宏 秦美洁 郭锡勇 陶学勤 邹海舰	江西中医学院 黑龙江中医药大学 河南中医学院 首都医科大学中医药学院 长春中医学院 天津中医学院 安徽中医学院 成都中医药大学 辽宁中医学院 贵阳中医学院 南京中医药大学 云南中医学院
主 审	江佩芬	北京中医药大学

编写单位及编委 (以学校名称的笔画为序)

张惠珍	山东中医药大学
邹海舰	云南中医学院
贺锋嘎	内蒙古民族大学
哈 森	内蒙古民族大学
赵 骏	天津中医学院
梁久来	长春中医学院
吉卯社	北京中医药大学

张小华	北京中医药大学
康威	北京中医药大学
苏进	北京中医药大学
彭晓霞	甘肃中医学院
裴培田	甘肃中医学院
何维翔	辽宁中医学院
秦美洁	辽宁中医学院
郭晏华	辽宁中医学院
冯雪梅	辽宁中医学院
张国升	安徽中医学院
陈海宏	成都中医药大学
陈胡兰	成都中医药大学
薛德钧	江西中医学院
薛慧清	江西中医学院
袁珂	河南中医学院
陶学勤	南京中医药大学
郭锡勇	贵阳中医学院
彭小冰	贵阳中医学院
杨武德	贵阳中医学院
李惠莲	首都医科大学中医药学院
杨剑芳	首都医科大学中医药学院
黄家卫	浙江中医学院
彭松	湖北中医学院
张高文	湖北中医学院
葛正华	黑龙江中医药大学
贾玉良	黑龙江中医药大学
沙玫	福建中医学院
余宇燕	福建中医学院

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》(上海科技出版社,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。为了使学能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

编写说明

第一章 绪论 (1)

第一节 有机化学的研究对象 (1)

第二节 碳原子的特性及有机化合物的特点 (2)

第三节 有机化合物的研究方法 (3)

一、分离提纯 (3)

二、纯度的检验 (4)

三、实验式和分子式的确定 (4)

四、结构式的确定 (5)

第四节 有机化合物的结构 (5)

一、有机化合物的结构 (5)

二、有机分子的立体结构 (6)

第五节 有机化合物的分类和官能团 (9)

一、按碳的骨架分类 (9)

二、按官能团分类 (10)

第六节 有机化合物命名 (12)

第七节 有机化学与药学及生命科学的关系 (13)

第二章 有机化合物的化学键 (15)

第一节 化学键的类型和共价键的形成 (15)

一、化学键的类型 (15)

二、共价键的形成 (17)

第二节 共价键的属性(键参数) (24)

一、共价键的极性和极化性 (24)

二、共价键的键长 (27)

三、共价键的键能 (28)

四、共价键的键角 (29)

五、共价键的断裂方式和有机反应的类型 (30)

第三节 分子间的作用力及其对熔点、沸点、溶解度的影响 (31)

一、分子间的作用力 (31)

二、分子间的作用力对物质的某些物理性质的影响 (32)

第四节 共振论 (34)

一、共振论的基本概念 (34)

二、书写共振结构式遵循的基本原则 (35)

三、非等性共振结构(指共振结构参与杂化的比重不同) (36)

四、等性共振结构(指共振结构参与杂化的比重相同) (37)

五、共振能 (38)

六、共振论对分子性质的描述 (38)

第五节 决定共价键中电子分布的因素 (39)

一、诱导效应(inductive effect) (40)

二、场效应(field effect) (41)

三、共轭效应(conjugative effect) (41)

四、超共轭效应(hyperconjugative effect) (43)

第六节 比共价键弱的其他键型 (45)

一、电荷迁移络合物 (45)

二、包合物(inclusion compounds) (46)

第三章 立体化学 (51)

第一节 分子模型的平面表示方法 (51)

一、费歇尔投影式 (52)

二、锯架投影式 (53)

三、纽曼投影式 (53)

四、费歇尔投影式、锯架投影式和纽曼投影式的相互转换 (54)

第二节 立体化学中的顺序规则 (54)

第三节 顺反异构 (56)

一、碳、碳双键化合物的顺反异构 (56)

二、顺反异构体的(Z)、(E)构型表示法 (58)

三、顺反异构体的性质 (60)

四、顺反异构体与生理活性的关系 (61)

第四节 对映异构	(62)	一、衍生物命名法	(102)
一、物质的旋光性与化学结构的关系	(63)	二、系统命名法	(102)
二、含一个手性碳原子的对映异构	(66)	第二节 烯烃的结构与异构	(103)
三、对映体的构型及其表示法	(67)	一、烯烃的结构	(103)
四、含两个手性碳原子化合物的对映异构	(71)	二、烯烃的异构	(104)
五、潜手性碳原子 (prochiral carbon atoms)	(74)	第三节 烯烃的物理性质	(104)
六、其他化合物的对映异构	(75)	第四节 烯烃的化学性质	(106)
七、对映异构体与生理活性的关系	(77)	一、加成反应	(106)
八、外消旋化、构型转化 (瓦尔登转化) 和光学纯度	(78)	二、氧化反应	(115)
九、外消旋体的拆分	(80)	三、聚合反应	(117)
第五节 构象异构	(81)	四、 α H 的取代反应	(118)
一、乙烷的构象	(81)	第五节 烯烃的制备	(118)
二、正丁烷的构象	(82)	一、醇的分子内脱水	(119)
三、环己烷的构象	(83)	二、卤代烷脱卤化氢	(119)
第四章 烷烃	(87)	三、邻位二元卤烷的脱卤素	(119)
第一节 烷烃的结构	(87)	第六章 炔烃和二烯烃	(120)
第二节 烷烃的同分异构	(88)	第一节 炔烃	(120)
第三节 烷烃的命名	(89)	一、炔烃的命名	(120)
一、习惯命名法	(89)	二、炔烃的结构与异构	(120)
二、系统命名法	(90)	三、炔烃的物理性质	(122)
第四节 烷烃的物理性质	(92)	四、炔烃的化学性质	(122)
一、沸点	(92)	五、乙炔	(128)
二、熔点	(93)	第二节 二烯烃	(128)
三、密度	(93)	一、二烯烃的分类和命名	(128)
四、溶解度	(93)	二、共轭二烯烃的特性	(129)
五、折射率	(93)	三、共轭二烯烃的结构	(130)
第五节 烷烃的化学性质	(93)	四、共轭二烯烃的化学性质	(131)
一、卤化反应	(94)	五、个别化合物	(134)
二、硝化反应	(99)	第三节 周环反应	(135)
三、碘化和氯碘化反应	(99)	一、分子轨道对称性守恒原理和前线轨道理论	(135)
四、氧化反应	(100)	二、周环反应的过程和理论解释	(136)
第六节 烷烃的制备	(100)	第七章 脂环烃	(142)
一、武兹合成法	(100)	第一节 脂环烃的分类和命名	(142)
二、科瑞 (E. J. Cory) - 郝思 (H. E. O. Hause) 合成法	(100)	一、脂环烃的分类	(142)
第七节 常用烷烃	(101)	二、脂环烃的结构和命名	(142)
第五章 烯烃	(102)	第二节 环烷烃的性质	(146)
第一节 烯烃的命名	(102)	一、物理性质	(146)
		二、化学性质	(146)
		第三节 环烷烃的结构及其稳定性	(148)
		一、张力学说	(148)

二、近代电子理论的解释	(149)	二、卤烃的化学性质	(196)
三、环烷烃的燃烧热及其相对稳定性	(149)	第三节 卤烃的制备	(203)
四、大环化合物的稳定性	(150)	一、一卤代烃的制备	(203)
第四节 环烷烃的立体化学	(150)	二、多卤代烃的制备	(206)
一、环烷烃的顺反异构	(150)	三、特殊制备法	(207)
二、环烷烃的对映异构	(151)	第四节 亲核取代反应机理及影响因素	(208)
三、二取代环己烷的顺反异构、对映异构和构象异构	(151)	一、亲核取代反应历程	(208)
四、十氢萘的结构	(153)	二、亲核取代反应的立体化学	(210)
五、构象分析与理化性质	(154)	三、影响亲核取代反应的因素	(212)
第五节 个别化合物	(157)	第五节 消除反应历程及其影响因素	(214)
第八章 芳烃	(159)	一、消除反应历程	(214)
第一节 苯的结构和同系物	(160)	二、影响消除反应的因素	(216)
一、苯的结构	(160)	三、消除反应的取向	(218)
二、苯的同系物的异构和命名	(163)	第六节 亲核取代与消除反应的竞争	(218)
第二节 芳香烃的性质	(165)	第七节 双键位置对卤素活泼性的影响	(219)
一、单环芳烃的物理性质	(165)	第八节 正碳离子和负碳离子的形成、结构和反应	(221)
二、苯及其同系物的化学性质	(165)	一、正碳离子的结构	(221)
第三节 苯环的亲电取代定位规则	(171)	二、正碳离子的稳定性及反应	(222)
一、亲电取代定位规则	(171)	三、正碳离子的形成	(224)
二、取代定位规则的理论解释	(172)	四、负碳离子的形成和稳定性	(226)
三、取代定位规则的应用	(177)	五、负碳离子的结构和反应	(227)
第四节 苯炔的结构、生成和反应	(179)	第九节 个别化合物	(229)
第五节 多环芳香烃	(181)	一、7-氯代肉苁蓉素	(229)
一、多环芳香烃的定义和分类	(181)	二、7-氯-8-乙酰基肉苁蓉素	(229)
二、萘 (naphthalene)	(181)	第十章 醇、酚、醚	(230)
三、蒽 (anthracene)	(186)	第一节 醇	(230)
四、菲 (phenanthrene)	(187)	一、命名、分类和结构 (nomenclature classification and structure)	(230)
第六节 非苯芳烃	(188)	二、醇的物理性质 (physical properties)	(232)
一、休克尔规则和芳香性	(188)	三、醇的化学性质 (chemistry properties)	(233)
二、轮烯 (annulenes)	(188)	四、醇的制备	(240)
三、薹 (azulene)	(190)	五、硫醇	(241)
四、草酚酮 (tropolone)	(191)	第二节 酚	(242)
第七节 个别化合物	(191)		
第九章 卤烃	(193)		
第一节 卤烃的结构、分类和命名	(193)		
一、卤烃的结构和分类	(193)		
二、卤烃的命名	(193)		
第二节 卤烃的理化性质	(194)		
一、卤烃的物理性质	(194)		

一、酚的命名、分类和结构	(242)	第三节 碳酸衍生物	(360)
二、酚的物理性质	(243)	一、碳酰氯	(360)
三、酚的化学性质	(244)	二、碳酰胺	(361)
四、酚的制备	(253)	三、硫脲和胍	(363)
第三节 醚和环氧化合物	(253)	第四节 油脂、蜡和表面活性剂	(365)
一、醚的命名、分类结构	(253)	一、油脂	(365)
二、醚的物理性质	(254)	二、蜡	(368)
三、醚的化学性质	(256)	三、肥皂和表面活性剂	(368)
四、醚的制备	(257)	第十三章 取代羧酸	(373)
五、环氧化合物与冠醚	(257)	第一节 取代羧酸的结构、分类和命名	(373)
第十一章 醛、酮、醌	(262)	一、结构和分类	(373)
第一节 醛和酮	(262)	二、命名	(373)
一、分类、结构、命名和异构	(262)	第二节 卤代酸	(375)
二、物理性质	(266)	一、卤代酸的制备	(375)
三、化学性质	(268)	二、性质	(376)
四、亲核加成反应历程	(295)	三、个别化合物	(379)
五、羰基加成反应的立体化学	(297)	第三节 羟基酸	(380)
六、醛、酮的制备	(299)	一、醇酸	(380)
七、个别化合物	(302)	二、酚酸	(385)
第二节 醌	(305)	第四节 羧基酸	(394)
一、结构和命名	(305)	一、 α 羧基酸	(394)
二、苯醌	(306)	二、 β 羧基酸	(395)
三、萘醌	(309)	三、乙酰乙酸乙酯	(395)
四、蒽醌	(310)	四、丙二酸二乙酯	(404)
五、菲醌	(312)	第五节 氨基酸	(409)
第十二章 羧酸及其衍生物	(313)	一、结构和异构	(409)
第一节 羧酸	(313)	二、物理性质	(412)
一、结构、分类和命名	(313)	三、化学性质	(412)
二、物理性质	(316)	四、多肽与蛋白质	(416)
三、化学性质	(318)	五、个别化合物	(419)
四、制备	(331)	第十四章 糖类	(421)
五、个别化合物	(334)	第一节 糖类的定义及分类	(421)
第二节 羧酸衍生物	(337)	一、单糖	(421)
一、羧酸衍生物的结构和命名	(337)	二、低聚糖	(422)
二、物理性质	(340)	三、多糖	(422)
三、酰卤和酸酐的化学性质	(342)	第二节 单糖	(422)
四、酯的化学性质	(346)	一、单糖的结构	(422)
五、酰胺的化学性质	(352)	二、单糖的性质	(434)
六、羧酸衍生物水解、醇解、氨解反应活性比较	(356)	三、重要的单糖及其衍生物	(442)
七、个别化合物	(358)		

第三节 低聚糖 (oligosaccharides)	(445)	第三节 五元杂环化合物	(497)
一、双糖的分类、结构和性质	(445)	一、呋喃、噻吩和吡咯	(497)
二、重要的双糖	(446)	二、吡唑、咪唑和噻唑	(504)
第四节 多糖	(449)	第四节 六元杂环化合物	(507)
一、多糖的结构	(449)	一、吡喃	(507)
二、重要的多糖	(449)	二、吡啶	(508)
第十五章 含氮有机化合物	(454)	三、嘧啶	(513)
第一节 硝基化合物	(454)	第五节 稠杂环化合物	(516)
一、硝基化合物的分类与命名	(454)	一、吡啶	(516)
二、硝基化合物的制法	(455)	二、苯并吡喃	(518)
三、硝基化合物的性质	(455)	三、噻啉与异噻啉	(520)
四、个别化合物	(459)	四、嘌呤	(524)
第二节 胺	(459)	第六节 生物碱	(526)
一、胺的分类和命名	(459)	一、概况	(526)
二、胺的立体结构	(460)	二、一般性质	(526)
三、胺的性质	(462)	第十七章 萜类和甾体化合物	(528)
四、胺的制备方法	(473)	第一节 萜类	(528)
五、个别化合物	(476)	一、概述	(528)
第三节 芳香重氮盐	(477)	二、萜类化合物的分类和命名	(529)
一、芳香族重氮盐的制备	(477)	三、重要的萜类化合物	(530)
二、重氮盐的性质	(477)	第二节 甾体化合物	(538)
第四节 重氮甲烷和碳烯	(482)	一、甾体化合物的结构和命名	(538)
一、重氮甲烷 (diazomethane)	(482)	二、甾体化合物的立体化学	(542)
二、碳烯	(484)	三、常见的甾体化合物	(543)
第五节 偶氮化合物	(486)	第十八章 高聚物	(550)
一、颜色的实质	(486)	第一节 高聚物的定义、分类和命名	(550)
二、颜色与结构的关系	(487)	一、高聚物的定义	(550)
三、生色团和助色团	(487)	二、高聚物的分类	(551)
四、个别化合物	(488)	三、高聚物的命名	(552)
第十六章 杂环化合物	(490)	第二节 高聚物的特性	(553)
第一节 杂环化合物的分类	(490)	一、高分子和低分子的区别	(553)
一、按分子所含环系的多少及其连接方式	(490)	二、高聚物的热性能	(555)
二、按分子中所含 π 电子的状态和数量多少	(491)	三、高聚物的力学性能	(557)
第二节 杂环化合物的命名	(492)	第三节 功能高聚物	(558)
一、有特定译音名称杂环母核的命名	(492)	一、医用高分子化合物	(559)
二、无特定译音名称稠杂环化合物的命名	(494)	二、药用高分子化合物和高分子药物	(560)
		三、个别的高聚物	(564)
		索引	(574)

第一章 绪 论

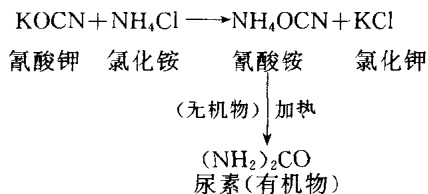
第一节 有机化学的研究对象

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 1985 年资料报道,已知的有机化合物已有 800 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,通常看做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。

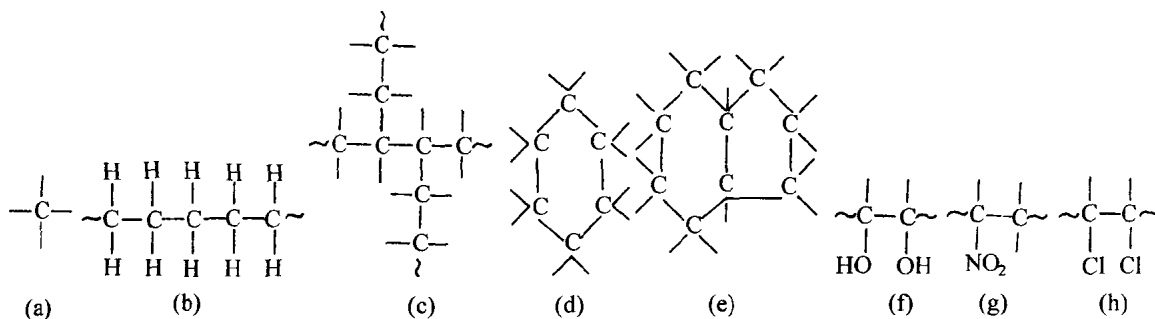
1828 年,德国化学家武勒(F. Wohler)以已知的无机物氰酸铵(NH_4OCN)合成了尿素。这一发现,说明在实验室中用无机物为原料,可以合成出有机物而不必依赖神秘的“生命力”,这一事实无疑给“生命力”学说一个有力的冲击。因为尿素是哺乳动物尿中的一种有机物。武勒的最初目的是想把氰酸钾和氯化铵两种无机物共热制备氰酸铵,而实际上得到了尿素,其反应式如下



1845 年柯尔贝(H. Kolbe)合成了醋酸,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、酒精等,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(van der Waals)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:



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。

一、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。

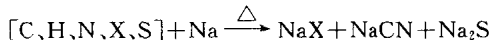
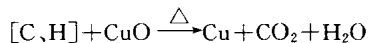
二、纯度的检验

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。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。

三、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 4.74gCO₂、1.92gH₂O,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

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

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

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

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

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

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

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

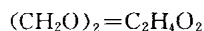
已知该分子的分子量为 60,它应该是实验式量的整数倍,实验式量为

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

所以

$$60/30 = 2$$

故分子式为



四、结构式的确定

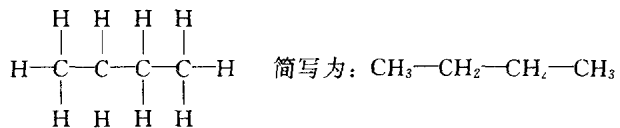
因为在有机化合物中普遍存在着同分异构现象,分子式相同的有机化合物,往往并不止一个,因此还需要利用化学方法和物理方法来确定其“结构式”,这是相当繁琐的工作。近年来,由于将近代物理方法应用于化学分析,给有机物结构的测定带来了比较简便而准确的方法。例如,利用红外光谱分析,可以确定分子中某些基团的存在;通过紫外光谱可以确定化合物中是否有共轭体系;核磁共振谱可以提供分子中氢原子的结合方式;质谱分析可以推断化合物的分子量和结构等。关于这方面的内容,在分析化学课程中还要作较详细的讲解。

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。

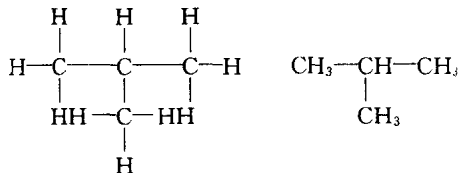
第四节 有机化合物的结构

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. Kekule)、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:

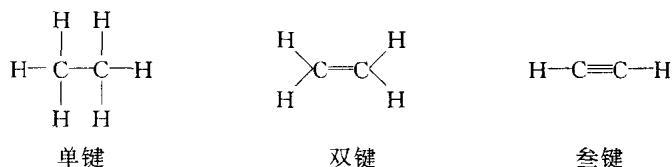
(1) 在分子中组成化合物的若干原子,是按一定的次序和方式连接的,这种连接次序和方式称为“化学结构”或简称“结构”(construction),现在按 IUPAC 的建议应改称“构造”(constitution)。有机化合物的结构决定着性质,反之,也可以根据化合物的性质,推断它的化学结构。

(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:



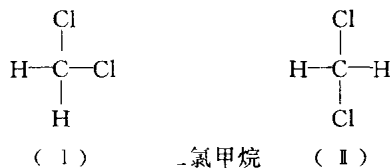
(3) 碳原子还可以用二价、三价相连接,这样就分别形成碳碳单键、双键或叁键。



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,还没有涉及到分子的立体结构问题,如果将分子都想像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):



在上面的二个平面结构中,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。