

普通高等教育“十一五”规划教材

有机化学

YOUJI HUAXUE

彭风翥 毛璞 卢奎 主编



化学工业出版社

本书在编写过程中，参考了国内外有关文献，力求做到概念清晰、重点突出、由浅入深、循序渐进。本书可作为高等院校化学专业及相关专业的教材，也可供从事化学工作的工程技术人员参考。

普通高等教育“十一五”规划教材

有机化学

彭凤翥 毛璞 卢奎 主编



本书在编写过程中，参考了国内外有关文献，力求做到概念清晰、重点突出、由浅入深、循序渐进。本书可作为高等院校化学专业及相关专业的教材，也可供从事化学工作的工程技术人员参考。

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第203140号

责任编辑：李利平

责任编辑：李利平
责任校对：李利平

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南路13号 邮政编码100011）

印 装：化学工业出版社印刷厂
787mm×1092mm 1/16 印张58 字数149千字 2008年3月北京第1版第1次印刷

购书咨询：010-64188888（传真：010-64188889）
网 址：<http://www.cip.com.cn>



化学工业出版社

凡购买本书，均可获赠光盘一张，内容为本书的电子教案。

本书采用按官能团分类,脂肪族与芳香族混编的体系。在内容上通过相似类比法揭示各类有机化合物之间结构与性质的联系。具体内容包括:有机化学的内容、意义与方法,有机分子的结构与性质,脂肪烃,核磁共振与红外光谱,脂环烃,芳烃,对映异构,卤代烃,醇、酚、醚、醛、酮、醌,羧酸及其衍生物,脂类及相关的天然产物,羟基酸和羧基酸,碳水化合物,胺,氨基酸、肽、蛋白质和核酸,杂环化合物,合成高分子化合物等共18章。本书注意通过一些重大的典型的生态问题与有机化学的关系,为学生灌输绿色化学意识。为了更好地符合轻化、食品类专业的要求,本书经常提及一些化合物在这些领域的应用。

本书可作为高等院校化工、轻化、食品、生物、中药、材料和环境等专业的教材,对农学、石油和纺织专业,也有一定的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/彭凤翥,毛璞,卢奎编. —北京:化学工业出版社,
2008.1
普通高等教育“十一五”规划教材
ISBN 978-7-122-01763-5

I. 有… II. ①彭…②毛…③卢… III. 有机化学-高等学校-
教材 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 203140 号

责任编辑:宋林青
责任校对:凌亚男

装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:化学工业出版社印刷厂
787mm×1092mm 1/16 印张28½ 字数749千字 2008年2月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:39.80 元

版权所有 违者必究

编者的话

有机化学是一门化学基础理论课程,本书是河南省面向 21 世纪《高等工程教育化学课程教学内容与体系的改革与实践》项目的组成部分。本书编写始于 1998 年,首先以讲义的形式于 2000 年正式成稿。在河南工业大学食品科学与工程(油脂工程、粮油储藏、食品工程方向)、粮食工程、食品质量与安全、生物工程、动物科学、生物技术、环境工程等本科专业先后试用 8 年。根据试用结果,反复修改后于 2007 年年终定稿。

本书总的指导思想是在高等教育快速发展的大环境下,争取使有机化学理论课教学适应 21 世纪高等工程教育的要求。根据“拓宽口径,加强基础,注重素质、能力及创新精神培养”的原则,制定切实可行的教学内容。增加课堂信息量、全方位地提高学生的专业基础素质。本书具有以下特点:

教学内容既要涵盖有机化学的结构框架,以保持课程理论体系的完整,又要结合轻工、食品、生物工程等学科的特点,选择最重要、最基本、最具代表性的理论知识,内化为学生的素质,突出体现有机化学与上述学科的交叉性,将相关学科的最新研究内容引进教学体系。这些学科交叉及最新研究进展的内容不但可以丰富有机化学理论教学体系,而且可以激发学生学习有机化学的兴趣,丰富学生的知识面、夯实学生的理论基础、为学生学习专业课做好铺垫。

教学内容的表述采用相似类比法,通过对各类有机化合物之间从结构到性质的相似性进行类比,增加基本理论、结构与性质、重要反应在教学全过程中再现的次数,使整个教学内容在不断地前后联系对比中向前推进,有利于增强教学效果,这是我们多年来在长期教学实践中所取得的研究成果。

本书以各类有机化合物的结构和性质为主体,注重体现有机化学基础知识和基本理论的系统性,力求适应食品科学、生物工程、动物科学、轻化工等学科对有机化学的基本要求。在内容编排上按照脂肪族和芳香族化合物体系以官能团为主线进行分类,不仅便于用相似类比法表述教学内容,突出化合物的性质、反应与有机结构的依赖关系,而且可以压缩学时、增加有机化学课堂教学的信息量。

本书由彭凤鼎(河南工业大学)、毛璞(河南工业大学)、卢奎(河南工程学院)主编,刘延奇(郑州轻工业学院)参加编写第 7、12、13 章,江秀明(河南工业大学)参加编写第 4、11、13 章,王宏雁(河南工业大学)参加编写

第10、11、17章，肖咏梅（河南工业大学）参加编写第9、14、15章、索引，郭诤（河南工业大学）参加编写第12、14、16章，朱靖（河南工业大学）参加编写第1、2、18章，夏萍（河南工业大学）参加编写第4、7、8章、索引，游利琴（河南工业大学）参加编写第3、9、16章，马丽（河南工业大学）参加编写第5、6、15章、索引，卢奎参加编写第7、6、10章，毛璞参加编写第8、17、18章、索引，彭凤鼎参加编写第1、2、3章。江秀明、王宏雁、肖咏梅、毛璞制作了全部插图。全书由彭凤鼎统稿定稿。

本书适用于食品科学、生物工程、生命科学、轻化工等学科的本科教学使用，约需50~80理论教学学时。

本书在编写过程中得到了河南工业大学教务处、化学化工学院的大力支持，深致谢意。虽然我们根据多年试用情况进行了反复修改，力求达到本书编写的最初目的，但是由于编者水平有限和经验不足，书中肯定会存在一些缺点和疏漏之处，在此我们恳请同行和读者批评斧正。我们确信通过教学实践本书将日臻完善。

编者

2007年11月

目 录

第 1 章 有机化学的内容、意义与方法	1
1.1 有机化合物与有机化学	1
1.1.1 有机化合物与有机化学的基本概念	1
1.1.2 有机化合物的特点	2
1.2 学习有机化学的意义	3
1.2.1 有机化学与近代物质文明	3
1.2.2 有机化学与其他学科的关系	3
1.2.3 有机化学与生态环境	4
1.2.4 有机化学的未来	4
1.3 研究有机化合物的一般程序	5
1.3.1 分离纯化	5
1.3.2 纯度检验	5
1.3.3 元素分析	5
1.3.4 实验式和分子式的确定	5
1.3.5 分子结构的确定	6
1.4 学习有机化学的方法	6
[化学家简介]	7
本章小结	8
习题	8
第 2 章 有机分子的结构与性质	9
2.1 共价键的形成与性质	9
2.1.1 共价键的形成	9
2.1.2 共价键的基本性质	10
2.2 原子轨道杂化与分子构型	13
2.2.1 碳原子轨道的杂化	13
2.2.2 氮原子轨道的杂化	17
2.2.3 氧原子轨道的杂化	18
2.3 有机分子的结构	18
2.3.1 分子结构的涵义	18
2.3.2 构造式和构造简式	19
2.3.3 同分异构	20
2.4 分子间力与有机化合物的物理性质	21
2.4.1 分子间力	21
2.4.2 分子间力对熔点、沸点、溶解度的影响	22
2.5 官能团与同系列	23
2.6 有机化学反应	24
2.6.1 共价键的断裂方式	24
2.6.2 有机反应的能量	25
2.7 有机化合物的酸碱性	28
[化学家简介]	29
本章小结	30
习题	31
第 3 章 脂肪烃	34
3.1 烷烃	34
3.1.1 烷烃的同分异构与命名	34
3.1.2 烷烃的构象	38
3.1.3 烷烃的物理性质	40
3.1.4 烷烃的化学性质	42
3.2 烯烃	47
3.2.1 烯烃的异构与命名	47
3.2.2 烯烃的物理性质	49
3.2.3 烯烃的化学性质	50
3.3 炔烃	60
3.3.1 炔烃的异构与命名	60
3.3.2 炔烃的物理性质	61
3.3.3 有机化合物的相似与类比、炔烃的结构与化学性质	62
3.4 二烯烃	67
3.4.1 二烯烃的分类与命名	67
3.4.2 共轭二烯烃的特性	68
3.4.3 1,3-丁二烯的结构与共轭效应	69
3.4.4 共振论及其应用	73
3.5 自然界的脂肪烃	78
3.5.1 天然橡胶	78
3.5.2 信息素与仿生化学	78

3.5.3 甲烷与全球气候变暖	79
[化学家简介]	79

本章小结	80
习题	82

第4章 核磁共振与红外光谱

4.1 核磁共振	87	4.2.2 影响基团吸收峰位置的因素	95
4.1.1 基本原理	87	4.3 烷烃、烯烃和炔烃的核磁共振与	
4.1.2 化学位移	89	红外光谱	96
4.1.3 自旋偶合与裂分	91	4.3.1 烷烃的核磁共振与红外光谱	96
4.1.4 化学交换	93	4.3.2 烯烃的核磁共振与红外光谱	97
4.1.5 峰面积与积分曲线	93	4.3.3 炔烃的核磁共振与红外光谱	98
4.2 红外光谱	94	本章小结	99
4.2.1 基本原理	94	习题	99

第5章 脂环烃

5.1 脂环烃的分类与命名	104	5.4.2 氧化反应	112
5.1.1 脂环烃的分类	104	5.4.3 α -H 原子的反应	112
5.1.2 脂环烃的命名	105	5.5 环己烷及其衍生物的构象	113
5.2 脂环烃的物理性质	106	5.5.1 环己烷的构象	113
5.3 环烷烃的化学性质与环的稳定性	107	5.5.2 环己烷衍生物的构象	114
5.3.1 环烷烃的化学性质	107	[化学家简介]	117
5.3.2 环的稳定性	109	本章小结	117
5.4 环烯烃的化学性质	111	习题	117
5.4.1 加成反应	111		

第6章 芳烃

6.1 芳烃的分类与命名	119	6.6 稠环芳烃	142
6.1.1 芳烃的分类	119	6.6.1 萘	142
6.1.2 芳烃的命名	120	6.6.2 蒽	145
6.2 苯的分子结构	121	6.6.3 菲和芘	146
6.3 芳烃的物理性质	123	6.7 非苯芳烃简介	147
6.4 单环芳烃的化学性质	125	6.8 富勒烯	147
6.4.1 苯环上的取代反应	125	6.8.1 C_{60} 与 C_{70} 的结构	148
6.4.2 侧链上的反应	132	6.8.2 C_{60} 与 C_{70} 的性质	148
6.5 苯环上取代基的定位效应	133	6.8.3 C_{60} 与 C_{70} 的制备	149
6.5.1 两类不同性质的定位基	133	6.8.4 富勒烯化学的前景展望	149
6.5.2 影响定位效应的因素	134	[化学家简介]	149
6.5.3 二取代苯的定位效应	140	本章小结	150
6.5.4 定位效应的应用	141	习题	151

第7章 对映异构

7.1 分子的对称因素与手性	154	7.2.2 比旋光度	157
7.1.1 对称因素	154	7.2.3 左旋体、右旋体和外消旋体	157
7.1.2 手性分子、对映异构与手性碳		7.3 对映异构体的书写方法与构型标记	158
原子	155	7.3.1 对映异构体的书写方法	158
7.2 光活性——手性分子对偏光的作用	156	7.3.2 对映异构体的构型标记	159
7.2.1 偏光	156	7.4 含一个以上手性碳原子化合物的	

对映异构	163	7.6 脂环化合物的对映异构	166
7.5 外消旋化、差向异构化与构型转化	164	[化学家简介]	166
7.5.1 外消旋化	164	本章小结	167
7.5.2 差向异构化	165	习题	168
7.5.3 构型转化	165		
第8章 卤代烃	170		
8.1 卤代烃的分类与命名	170	8.5.3 溶剂极性的影响	189
8.1.1 分类	170	8.6 烃基结构对卤原子活性的影响	190
8.1.2 命名	171	8.6.1 卤代烯烃和芳卤化合物的分类	190
8.2 卤代烃的物理性质	171	8.6.2 卤代烯烃与卤芳烃的结构及 卤原子的活性	191
8.2.1 卤代烃的物理性质	171	8.7 卤代烃与生态环境	194
8.2.2 卤代烃的红外光谱与核磁共振 振谱	171	8.8 重要化合物举例(阅读部分)	195
8.3 卤代烃的结构与化学性质	173	8.8.1 三氯甲烷	195
8.3.1 结构	173	8.8.2 四氯化碳	195
8.3.2 化学性质	174	8.8.3 氯乙烯与聚氯乙烯	196
8.4 亲核取代反应与消去反应机理	178	8.8.4 氯苯	196
8.4.1 亲核取代反应机理	178	8.8.5 三碘甲烷	196
8.4.2 消去反应机理	185	8.8.6 3-氯丙烯	196
8.5 影响亲核取代反应与消去反应竞争的 因素	188	8.8.7 氯丹	196
8.5.1 烃基结构的影响	188	[化学家简介]	197
8.5.2 亲核试剂的影响	189	本章小结	197
		习题	198
第9章 醇、酚、醚	202		
9.1 醇的分类与命名	202	9.6.2 化学性质	220
9.1.1 分类	202	9.7 重要的酚	223
9.1.2 命名	202	9.7.1 苯酚	223
9.2 醇的物理性质	203	9.7.2 连苯三酚	223
9.2.1 醇的物理性质	203	9.7.3 苦味酸	224
9.2.2 醇的波谱性质	204	9.8 醚的分类与命名	224
9.3 醇的结构与化学性质	205	9.8.1 醚的分类	224
9.3.1 结构	205	9.8.2 命名	225
9.3.2 化学性质	206	9.9 醚的物理性质	226
9.4 重要的醇(阅读部分)	216	9.10 醚的结构与化学性质	226
9.4.1 甲醇	216	9.10.1 结构	226
9.4.2 乙醇	217	9.10.2 化学性质	227
9.4.3 乙二醇	217	9.11 重要的醚	229
9.4.4 甘油	217	9.11.1 乙醚	229
9.4.5 肌醇	218	9.11.2 环氧乙烷	229
9.5 酚的物理性质	218	9.12 硫醇与硫醚	231
9.5.1 酚的物理性质	218	9.12.1 硫醇	231
9.5.2 波谱性质	218	9.12.2 硫醚	234
9.6 酚的结构与化学性质	219	本章小结	235
9.6.1 结构	219	习题	237

第 10 章 醛、酮和醌	241
10.1 醛、酮的分类、命名与异构	241
10.1.1 醛、酮的分类	241
10.1.2 醛、酮的命名	242
10.1.3 醛、酮的异构	242
10.2 醛、酮的物理性质	243
10.3 醛、酮的结构与化学性质	245
10.3.1 结构	245
10.3.2 化学性质	246
10.4 醌	257
10.4.1 命名	257
10.4.2 醌的结构与化学性质	258
10.5 天然的羰基化合物	259
10.6 重要化合物(阅读部分)	261
10.6.1 甲醛	261
10.6.2 乙醛	262
10.6.3 丙酮	262
10.6.4 茚三酮	263
[化学家简介]	263
本章小结	263
习题	265
第 11 章 羧酸及其衍生物	268
11.1 羧酸的分类与命名	268
11.1.1 分类	268
11.1.2 命名	268
11.2 羧酸的物理性质	269
11.3 羧酸的结构与化学性质	271
11.3.1 羧酸的结构	271
11.3.2 化学性质	272
11.3.3 羧酸结构对酸性的影响	277
11.4 羧酸衍生物的化学性质	279
11.4.1 羧酸衍生物的水解、醇解和氨解	279
11.4.2 克莱森酯缩合反应	282
11.4.3 丙二酸二乙酯的结构与性质	283
11.4.4 酰胺的酸碱性	285
[化学家简介]	286
本章小结	286
习题	287
第 12 章 脂类及相关的天然产物	291
12.1 油脂	291
12.1.1 结构与命名	291
12.1.2 脂肪酸	291
12.1.3 化学性质	294
12.2 肥皂和表面活性剂	296
12.2.1 去污原理	296
12.2.2 表面活性剂的种类	297
12.3 蜡	299
12.4 磷脂	300
12.5 萜类化合物	300
12.5.1 单萜	301
12.5.2 倍半萜	303
12.5.3 二萜和二倍半萜	304
12.5.4 三萜	305
12.5.5 四萜	306
12.6 甾体化合物	307
12.6.1 甾醇类	308
12.6.2 维生素 D	309
12.6.3 胆酸	309
12.6.4 甾体激素	310
12.6.5 强心苷、皂苷与蟾毒	311
本章小结	311
习题	311
第 13 章 羟基酸和羧基酸	313
13.1 羟基酸和羧基酸的命名	313
13.1.1 多官能团化合物的命名规则	313
13.1.2 羟基酸和羧基酸的命名	314
13.2 羟基酸的物理性质和化学性质	315
13.2.1 物理性质	315
13.2.2 化学性质	316
13.3 重要的羟基酸	318
13.3.1 乳酸	318
13.3.2 酒石酸	319
13.3.3 苹果酸	319
13.3.4 柠檬酸	320
13.3.5 水杨酸——水杨酸甲酯与乙酰水杨酸	320
13.4 羧基酸的物理性质与化学性质	320
13.4.1 物理性质	320
13.4.2 化学性质	321

13.5 重要的羧酸	323	13.5.4 草酰乙酸与 α -酮戊二酸	324
13.5.1 乙醛酸	323	本章小结	325
13.5.2 丙酮酸	324	习题	326
13.5.3 β -丁酮酸	324		
第 14 章 碳水化合物	328		
14.1 碳水化合物的分类	328	14.3.3 纤维二糖	342
14.2 单糖	329	14.3.4 环糊精	343
14.2.1 单糖的开链式结构	330	14.4 多糖	343
14.2.2 单糖的环状结构	332	14.4.1 淀粉	344
14.2.3 单糖的物理性质	335	14.4.2 纤维素	345
14.2.4 单糖的化学性质	336	14.4.3 功能性多糖 (阅读部分)	346
14.3 低聚糖	340	本章小结	347
14.3.1 蔗糖	340	习题	348
14.3.2 麦芽糖	341		
第 15 章 胺	351		
15.1 胺的分类与命名	351	15.4.1 季铵盐	360
15.1.1 分类	351	15.4.2 季铵碱	360
15.1.2 命名	351	15.5 生物碱	362
15.2 胺的物理性质	352	15.6 重氮盐的性质与应用	364
15.2.1 气味	354	15.6.1 重氮盐的性质与应用	364
15.2.2 沸点、水溶性	354	15.6.2 有机化合物的结构与颜色	367
15.3 胺的结构与化学性质	355	[化学家简介]	369
15.3.1 结构	355	本章小结	370
15.3.2 化学性质	356	习题	370
15.4 季铵化合物及其性质	360		
第 16 章 氨基酸、肽、蛋白质	373		
16.1 氨基酸	373	16.3.2 蛋白质的理化性质	384
16.1.1 氨基酸的分类与命名	375	16.3.3 蛋白质的结构	386
16.1.2 氨基酸的结构	375	16.4 酶化学与酶工程	389
16.1.3 必需氨基酸	376	16.4.1 酶的命名	390
16.1.4 氨基酸的物理性质	376	16.4.2 酶的催化特点	390
16.1.5 氨基酸的化学性质	377	16.4.3 酶的活力测定	391
16.2 肽	380	16.4.4 影响酶促反应的因素	392
16.2.1 肽的结构与命名	380	16.4.5 酶工程 (阅读部分)	393
16.2.2 肽的结构测定	381	本章小结	394
16.3 蛋白质	383	习题	395
16.3.1 蛋白质的组成与分类	383		
第 17 章 杂环化合物	397		
17.1 杂环化合物的分类与命名	397	17.2.1 五元杂环化合物的结构	399
17.1.1 杂环化合物的分类	397	17.2.2 五元杂环化合物的性质	399
17.1.2 命名	397	17.2.3 重要的五元杂环化合物的衍生物	403
17.2 五元杂环化合物	398		

17.3 吡啶及其衍生物	405	17.4 核酸	411
17.3.1 吡啶的结构	405	17.4.1 核苷酸	411
17.3.2 吡啶的性质	406	17.4.2 核酸及其结构	412
17.3.3 维生素 PP、维生素 B ₆ 、雷 米封(阅读部分)	407	17.4.3 核酸的生物学功能	414
17.3.4 嘧啶及其衍生物	408	17.4.4 基因工程和人类基因组计划	415
17.3.5 苯并吡喃衍生物——花色素与 黄酮类物质	410	[化学家简介]	416
17.3.6 吡嗪及其衍生物	411	本章小结	417
		习题	417

第 18 章 合成高分子化合物 420

18.1 高分子化合物基本概念	420	18.3.5 聚碳酸酯	428
18.1.1 单体与聚合物	420	18.3.6 聚酰亚胺	429
18.1.2 聚合度与分子量	420	18.4 高分子化合物的结构	429
18.1.3 树脂与塑料	421	18.4.1 高分子链的一级结构	429
18.2 加聚类高分子化合物	422	18.4.2 高分子链的二级结构	430
18.2.1 聚乙烯	422	18.4.3 高分子链的聚集态	431
18.2.2 聚丙烯	422	18.5 高分子化合物的物理性质	431
18.2.3 聚氯乙烯	423	18.5.1 玻璃化温度与形变	431
18.2.4 聚四氟乙烯	423	18.5.2 高分子化合物的力学性质	432
18.2.5 聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇与聚乙烯 醇缩甲醛	423	18.5.3 高分子化合物的透气性与透 湿性	433
18.2.6 聚甲基丙烯酸甲酯	424	18.6 离子交换树脂	434
18.2.7 聚苯乙烯	424	18.6.1 阳离子交换树脂	434
18.3 缩聚类高分子化合物	424	18.6.2 阴离子交换树脂	435
18.3.1 聚酯树脂	424	18.6.3 离子交换树脂的应用	436
18.3.2 酚醛树脂	426	本章小结	436
18.3.3 聚酰胺	426	习题	437
18.3.4 环氧树脂	428		

参考文献 438

索引 439

第1章 有机化学的内容、意义与方法

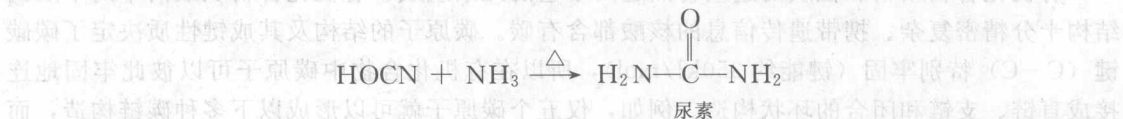
有机化学作为化学的一个独立分支已跨越了两个世纪的时空。在此首先讨论它的过去、现在与未来，阐明它的内容、意义与方法，引以为绪。

1.1 有机化合物与有机化学

1.1.1 有机化合物与有机化学的基本概念

中世纪末期席卷欧洲的“文艺复兴”动摇了封建社会的基础，解放了人们的思想，促进了自然科学的发展。进入18世纪，新兴的资产阶级在欧洲崛起，解放了生产力，以使用机器为特点的工业生产迅速发展起来，需要大量的化学制品和材料。有机化学就是在这种思想文化背景和社会需求的推动下诞生于19世纪初，历经短短两个世纪的发展，已成为一门体系完整的基础学科。和其他自然科学一样，有机化学的产生和发展源于人类的生活和生产实践。例如古埃及用蚕丝做衣服，用树叶染色，用谷物酿酒制醋。我国汉朝时发明了用植物纤维造纸的技术，并于唐朝传入欧洲，这是对人类文明进步的杰出贡献。实践中人们发现，动植物的各种化学成分与自然界的矿物质迥然不同，它们随着机体死亡而分解腐烂变质发臭。到18世纪，由于从动物和植物中发现的化合物愈来愈多，化学分析表明它们并无本质的区别，因此化学家把它们归为一类，与生命有机体联系起来称为“有机化合物”，以区别于矿物质“无机化合物”。1777年瑞典化学家贝格曼（T. O. Bergman）提出把化学划分为“无机”和“有机”两类。瑞典化学家柏齐利乌斯（J. Berzelius）于1808年首次使用“有机化学”一词。

但是，19世纪中叶以前的化学界为“生命力论”所支配，认为有机化合物只能来源于生物界，是靠上帝的“生命力”创造出来的，不可能人工合成。“生命力论”极大地阻碍了有机化学的发展。1828年德国化学家柏齐利乌斯的学生维勒（F. Wöhler）企图通过加热氰酸（HOCN）与氨（NH₃）的混合物制取无机化合物氰酸铵（NH₄OCN），但事与愿违，意外地得到人们熟知的有机化合物——尿素（人和动物尿液的主要成分）。



这个“失败”的试验使人类第一次由无机化合物合成了有机化合物，它宣告了“生命力论”的彻底结束，为人类合成多种新的有机化合物和有机化学的飞速发展扫除了障碍，开拓了光明的前景，是科学史上的重大事件。

随着有机化合物的品种数目日益增多，有机分析技术也日臻完善。1781年德国化学家拉瓦锡（A. Lavoisier）将他的燃烧理论用于有机分析，首次测定出一些有机化合物含有碳和氢，有的还含有氧。特别是德国化学家李比希（Von Liebig），经过他的改进，有机元素分析成为精确的分析技术，并测定了大量有机化合物的分子式。

由于有机化合物都含有碳,绝大多数含有氢,其次为氧、氮、卤素、硫、磷等。因此1848年德国化学家葛梅林(L. Gmelin)指出“只有碳是有机化合物的基本元素”,并把有机化合物定义为“碳化合物”,有机化学是“碳化合物的化学”。虽然不是所有的含碳化合物都属于有机化合物,例如碳酸盐、二氧化碳、一氧化碳等均属于无机化合物,但是,葛梅林的定义抓住了有机化合物都含有碳的本质特征而广为人们所接受,至今许多教材仍采用葛梅林的定义。

有机合成和有机分析的迅速发展所积累的丰富实践材料,为有机化学结构理论的建立奠定了基础。1861年俄国化学家布特列洛夫(A. M. Butlerov)发表了《论物质化学结构》的论文,提出了化学结构概念和原子间影响的观点,为有机化学结构理论的建立做出了杰出贡献。碳和氢是构成有机化合物的两种主要元素,随着化学结构理论的建立,人们发现碳氢化合物是有机化合物的母体,其他的有机化合物可视为母体化合物的氢原子被其他原子或基团取代的衍生物。因此,1872年德国化学家肖莱马(K. Schorlemmer)在他的专著《有机化学教程》中,更为科学地把有机化学定义为“碳氢化合物及其衍生物的化学”。而有机化合物就是碳氢化合物及其衍生物。

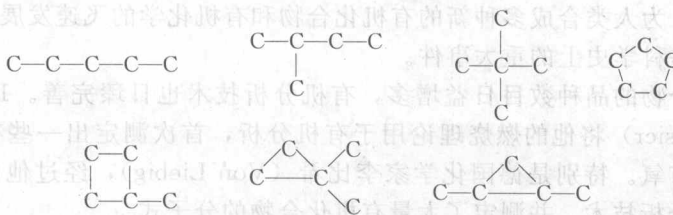
1.1.2 有机化合物的特点

有机化学之所以发展成为化学学科的一个独立分支,一门体系完整的基础学科,最主要的原因是它的研究对象碳氢化合物及其衍生物在结构和性质方面具有鲜明的特点。

在结构方面,有机化合物的同分异构现象十分普遍(详见2.3.3节);而无机化合物却没有这种现象。例如,分子式为 C_3H_6 的有机化合物有两种:丙烯($CH_3CH=CH_2$)和环丙烷($\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \end{array}$),前者属不饱和烃,后者属饱和烃,它们是性质不同的两种化合物,互为同分异构体。

在性质方面,有机化合物一般易燃易爆,而无机化合物绝大多数不能燃烧;有机化合物一般易挥发,通常是气体、液体或熔点低于 $400^\circ C$ 的固体,而大多数无机化合物不熔或难熔;有机化合物一般不溶或难溶于水,在溶解或熔融状态下难导电,而无机化合物则相反;有机化合物的化学反应速度一般缓慢,通常需要高温高压和使用催化剂,副反应多,往往形成多种产物的混合物,而无机化学反应往往可瞬息完成,产物也比较单一。当然,这些性质上的差异或特点是就大多数化合物而言,是相对的。少数有机化合物,例如乙醇(CH_3CH_2OH)、乙酸(CH_3COOH)等可无限溶于水,四氯化碳(CCl_4)不燃,是常用灭火剂,在光照条件下甲烷(CH_4)与氟(F_2)的反应以爆炸方式进行,这表明有机化合物与无机化合物性质上的区别不是绝对的。

有机化合物结构和性质的这些特点起因于它的元素组成。有机化合物从最简单的甲烷到结构十分精密复杂、携带遗传信息的核酸都含有碳。碳原子的结构及其成键性质决定了碳碳键($C-C$)特别牢固(键能约 $350 kJ/mol$),所以在有机化合物中碳原子可以彼此牢固地连接成直链、支链和闭合的环状构造。例如,仅五个碳原子就可以形成以下多种碳链构造,而且其中还可能存在立体异构体。



具有这些碳链构造的烃(碳氢化合物)都是客观存在的。众所周知的聚乙烯塑料,其聚乙烯分子中有10万个以上的C原子彼此连接在一起。其他的元素如N、O自相形成的键要弱得多(键能N—N键约160kJ/mol, O—O键约146kJ/mol),以致它们不能自相结合成链和环。事实上,没有发现三个以上的N原子或两个以上的O原子自相结合在一起的化合物。这就是有机化合物构成元素种类少而数目繁多的真正原因。迄今为止,有机化合物的数目已超过2000万种,而无机化合物的数量仅10万余种。有机化合物的元素组成也决定了它们是一些共价化合物,共价键键能高,而共价分子间的作用力是弱小的范德华(Van der Waals)力(详见2.4节),所以有机化合物一般具有易挥发、熔点低、难溶于水、难导电、化学反应速度缓慢等特点。

1.2 学习有机化学的意义

1.2.1 有机化学与近代物质文明

在人类刚刚告别的20世纪中,有机化学这门年轻的基础科学以其辉煌的成就为人类近代物质文明作了重要贡献。

以有机化学为理论基础的有机合成工业为人类提供了极为丰富的生活资料。从五光十色的塑料制品、人造皮革、多种多样的合成洗涤剂和食品添加剂到绚丽多彩的合成染料、化纤织物和美容化妆品,应有尽有,有机合成产品已经进入人类日常生活、工作的方方面面。有机合成工业也为近代科技各个领域、工农业生产和国防各个部门提供了许多性能优异的新材料。从油漆涂料、合成橡胶到工程塑料,已是无处不在,发挥着极为广泛而重要的作用。例如,以石灰石和煤为原料通过有机合成可制得木材黏合剂、建筑装饰乳胶漆、高强度绝缘漆和性能优良的化学纤维维尼纶;由石油裂解气合成的聚乙烯、聚丙烯是两种性能优良而价廉的工程塑料,其薄膜广泛用于包装、农用地膜;由有机合成得到的丁苯、氯丁、丁腈和异丁等合成橡胶,有的具有很高的抗冲击强度,用作飞机轮胎,有的具有很好的耐油性,用作超级油轮的内衬,它们的性能与应用范围远非天然橡胶所及;称为塑料王的聚四氟乙烯可抵抗任何化学药品的侵蚀,具有优良的耐磨性、电绝缘性和微波穿透性,在 $-200\sim+250^{\circ}\text{C}$ 宽广的温度范围内具有良好的机械力学性能,是航天航空等尖端工业科技部门不可缺少的功能性材料;由双酚A可以合成万能胶、光盘材料等。现代农业和医药卫生部门也离不开有机合成,多种高效杀虫剂、植物生长激素、高效氮肥——尿素、包括抗生素在内的多种药物都是有机合成产品。因此,可以毫不夸张地说,没有有机化学的长足进步,人类近代物质文明将黯然失色。

1.2.2 有机化学与其他学科的关系

有机化学的发展与其他学科的进步关系十分密切。各门自然科学从不同的角度、不同的层面揭示物质的结构及其运动变化的基本规律,不仅丰富和发展了自身的内涵,而且相互促进推动了自然科学整体水平的提高。例如,近代物理学为有机化学的理论与应用研究提供了许多强有力的测试手段,如气相色谱、液相色谱、红外光谱、核磁共振、质谱、紫外光谱和圆二色谱等,使人们能够跟踪一个复杂有机化学反应,从分子结构水平上全方位地了解反应的全过程,达到控制与应用有机化学反应的目的。有机化学的发展也推动了其他科学的进步,边缘新兴科学生物化学的迅速崛起就是一例。有机化学诞生于生物体化学成分的提取、利用与研究,与生物学有不解之缘,在其后的发展过程中逐渐成为一门独立的科学。20世纪下半期,有机化学又开始向生命科学靠拢,利用有机化学的方法与理论揭示生物体生命过

程的化学本质,使生物化学这门边缘学科取得了一个又一个的重大成就。例如,1965年9月我国科学家在世界上首次合成了具有生物活性的蛋白质——牛胰岛素;1981年11月我国又合成了酵母丙氨酸转移核糖核酸。现在,有机化学正向生命的基础——蛋白质的人工合成飞速前进,这一发展将为生命科学与医学开辟极为美好的前景。有机化学的基本原理与方法也是轻工、纺织、食品科学与工程重要的化学基础。这些领域的研究对象无论是天然的有机化合物还是合成的有机化合物,从原料到制成产品的过程,无论是物理的或化学的,均与有机化学息息相关。

1.2.3 有机化学与生态环境

科学技术与生态环境的关系,特别是有机化学与生态环境的关系正愈来愈受到关注。虽然现代科学与技术造福于人类,但也带来许多意想不到的问题,甚至是关系到人类生死存亡的大问题。有机化学与有机合成的发展不断合成出许多新的物种——有机化合物,并通过各种途径进入生态环境,其中有许多通过食物链传递富集于生物体中。久而久之发现它们之中不少竟然是人类的杀手。例如,20世纪30年代美国杜邦化学公司推出了新一代制冷剂氟利昂(详见8.7节),它风靡全球近半个世纪,使空调、冰箱迅速进入了千家万户,给人类带来了近代物质文明。可是,20世纪70年代科学家发现氟利昂严重破坏大气臭氧层——保护人类和地球上所有生物免遭太阳紫外线杀害的生命之伞。1942年一种新的有机氯农药 DDT 问世,它是上百种害虫的克星,合成它的瑞士化学家米勒(P. Miller)因此荣获诺贝尔化学奖,但风行一代人以后,人类才开始从它严重污染生态环境的惨痛教训中认识了它的本来面目——既是一种效果优良的有机杀虫剂,更是一种可怕的环境激素(environment hormone)。它进入生物体以后,即使数量很少也会像激素一样影响生物体的内分泌功能,出现生殖器畸形、精子数量减少、乳腺癌发病率上升。目前,已确认 DDT 等有机氯农药、多氯联苯、多氯二苯并二噁英、表面活性剂壬基酚乙氧基化物、塑料增塑剂邻苯二甲酸苄基羟乙酯、船舰外壳的防腐蚀涂料三丁锡和三苯锡、制造快餐盒和发泡塑料的原料苯乙烯等数十种合成有机化合物均属“环境激素”。1870年人类制得第一种塑料赛璐珞,至今品种达2000种,应用越来越广,人类社会从生产到生活已从塑料的生产与应用中得到了无尽的好处,20世纪被誉为“塑料的时代”。但是“人丁兴旺”产生了后遗症,这些合成的高分子材料在自然环境中很难分解,愈来愈多的废弃塑料造成了日趋严重的白色污染。为了和害虫作斗争,为了生产更多的粮食不得不大量使用杀虫剂,使土壤、水源受到污染并通过食物链进入食品。

总之,当代社会面临的各種重大生态环境问题中,大部分直接或间接地与有机化学和有机化学工业有关。从陆地到海洋,从地面对高空,许多不能降解的有害有毒的有机合成化合物已是无处不有,甚至在南极企鹅和北极熊体内都可以找到 DDT 和 PCB(多氯联苯)的踪迹。人类赖以生存的地球生态环境正受到日益严重的威胁和破坏已是不争的事实。

1.2.4 有机化学的未来

人类跨入了新的千年,有机化学的发展也步入了新的时代。当代社会正处在技术发展的指数曲线上。过去的100年间,交通速度提高了 10^2 倍,数据处理速度提高了 10^6 倍,武器威力提高了 10^6 倍。然而,生态环境却在持续恶化,其中大量合成化学物质进入环境以后,在其迁移和转化中造成的污染非常普遍而且严重。因此,人类呼唤绿色化学——无污染的化学工艺与技术。现今的有机合成方法与技术效率低,原子经济性(原料分子中的原子转化为目标产物的百分比)低,产生大量污染环境的副产物。因此,研究原子经济性高的合成方法是有机化学一个迫在眉睫的发展方向。传统的有机合成方法中广泛使用卤代烃,利用卤代烃的多种化学反应转化成许多重要的有机化合物。但是,卤代烃对人和动物的毒害作用比较

强,而且有一些还严重破坏大气臭氧层,国际上已禁止生产和使用。因此,寻找新的环境友好的有机合成路线已经提上议事日程,是有机化学发展中面临的又一项重大课题。为了保护环境,也为了人类自身的安全,有机化学将致力于开发对环境无污染并可以循环使用的新材料,例如用转基因方法生产可降解的生物塑料和润滑油。通过深入研究人工合成信息素,可实现化学仿生杀虫,替代有毒的危害生态环境的杀虫剂。可以预言,新兴的生物化学工程学科和相应的产业部门将很快实现此类设想。

地球上的生命起源于海洋,海洋覆盖了地球表面的71%,占生物圈的90%,生活在海洋中的生物种类是陆地上的10倍,而人类真正加以研究的只有1%。目前许多国家的科学家开始致力于从海洋生物中提取发现新的生物分子,自1969年以来受到专利保护的生物分子中一半以上都有抗肿瘤作用,已投入市场的胞嘧啶糖苷就是从海绵中提取的抗癌药物。为了保护有限的海洋资源,一些很有价值的海洋生物分子必将由有机合成化学制备,一门新的学科海洋化学正刚刚起步,它的核心内容无疑是海洋生物分子的分离提取与有机合成。

如果说20世纪人类已经开始从有机化学与生物化学的结合上探索生命的奥秘,那么新的世纪人类将利用极为精密的有机结构测试手段和绿色高效的有机合成技术,轻而易举地实现具有生物活性的蛋白质分子的合成,从而使生命科学和医学的发展产生质的飞跃。

总之,有机化学与人类的生活、生产、科学与技术进步有着广泛而密切的联系,它有辉煌的过去,也有美好的未来;它存在着极好的发展机遇,也面临着严峻的挑战。研究和学习有机化学具有非常重要的意义。

1.3 研究有机化合物的一般程序

研究一个未知有机化合物的过程是物理方法和化学方法的综合应用,工作细致而艰巨。它一般要遵循纯化、纯度检验、元素分析、实验式和分子式的测定以及结构确定等一系列程序。

1.3.1 分离纯化

一个未知的有机化合物在进行性质与结构测定之前必须是纯净的。由于天然有机化合物和有机反应的产物一般都是以混合物形式存在,因此分离和纯化未知化合物是首要的工作。常用的纯化方法有:结晶、蒸馏(常、减压蒸馏和水蒸气蒸馏)、色谱、吸附、超滤、超临界技术等,现代高效液相色谱(HPLC)灵敏度可高达 $10^{-9} \sim 10^{-12}$ mol,是一种非常有效的分离纯化手段。

1.3.2 纯度检验

纯净的有机化合物一般具有特定的物理常数,如熔点、沸点、折射率、密度等。通过测定有机化合物的物理常数可以检验未知物的分离纯化是否达到要求,也可以通过气相色谱(GC)、高效液相色谱(HPLC)技术测定样品组成情况。

1.3.3 元素分析

得到纯净的未知物以后,即可进行定性分析确定未知物的元素组成,进行定量分析确定组成元素的百分含量。

有机化合物中除了碳元素以外,还有氢、氧、卤素、氮、硫、磷和某些金属元素。定性分析的方法是先将未知物分解转变成无机化合物,然后再用常规的化学分析方法进行分析。未知物元素的定量分析也是先将样品分解转变成无机化合物,然后用定量方法测定。

1.3.4 实验式和分子式的确定

由有机化合物的元素定量分析结果,可以计算该化合物中各种原子的相对数目,导出实

验式 (empirical formula)。

例如一种含碳、氢、氧的化合物元素定量分析的结果为：

C 60.0% H 13.4% 则氧的含量为：

$100\% - (60.0\% + 13.4\%) = 26.6\%$

这表明 100g 样品中每种元素的摩尔数为：

$$\text{C} \quad \frac{60.0}{12.01} = 5.00 \text{mol}$$

$$\text{H} \quad \frac{13.4}{1.008} = 13.28 \text{mol}$$

$$\text{O} \quad \frac{26.6}{16.0} = 1.66 \text{mol}$$

于是得到一个实验式 $\text{C}_{5.00} \text{H}_{13.28} \text{O}_{1.66}$ 。但是，在一个分子中的原子数必为整数。因此，用最小的摩尔数除各项得到

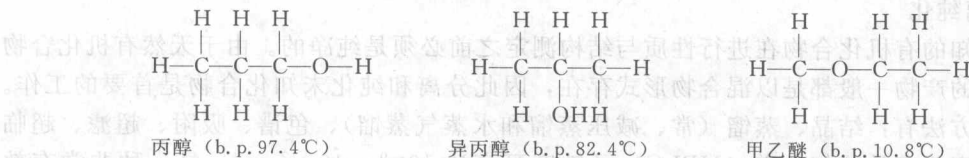
$$\frac{\text{C}_{5.00} \text{H}_{13.28} \text{O}_{1.66}}{1.66} = \text{C}_{3.01} \text{H}_{8.01} \text{O}_{1.00}$$

这样在实验误差范围内，该化合物的实验式为 $\text{C}_3 \text{H}_8 \text{O}$ 。实验式只表明化合物元素组成最简单的整数比，可能有多个化合物具有相同的实验式。

分子式 (molecular formula) 表明化合物的一个分子中每种元素的确切原子数目，它也许和实验式相同，也许是实验式的整数倍。为了确定分子式，在求出实验式的基础上必须测定未知化合物的分子量。例如，实验测得上述未知化合物的分子量为 60.09，则 $(\text{C}_3 \text{H}_8 \text{O})_n = 60.09$ ， $n=1$ ，该化合物的分子式为 $\text{C}_3 \text{H}_8 \text{O}$ ，分子量的精确测定通常经过质谱分析实现。

1.3.5 分子结构的确定

因为有机化合物的同分异构现象普遍存在，不同的化合物往往具有相同的分子式，所以确定了有机物的分子式，还不能断言未知物是什么物质。例如，下面三种不同的化合物具有相同的分子式 $\text{C}_3 \text{H}_8 \text{O}$ ，而原子的成键顺序彼此不同：



因此，在研究有机化合物的一般程序中确定分子结构 (molecular structure) 是最后也是最重要的一步。有机分子的结构一般可通过物质的化学和物理性质进行推断。使用仪器分析既快速又准确，如核磁共振、红外光谱、质谱和紫外光谱、圆二色谱已广泛地用来测定有机分子的结构。

[问题] 某含碳、氢、氧和氮的化合物，经定量分析各元素的百分含量为 C 65.26%，H 3.50%，N 9.39%。试确定该化合物的实验式。

1.4 学习有机化学的方法

有机化学的内容包括事实性和理论性两部分。各种各样的有机化合物和化学反应是事实性的内容，应有尽有；而一类有机化合物共有的结构特征、性质与反应的共同规律是其理论