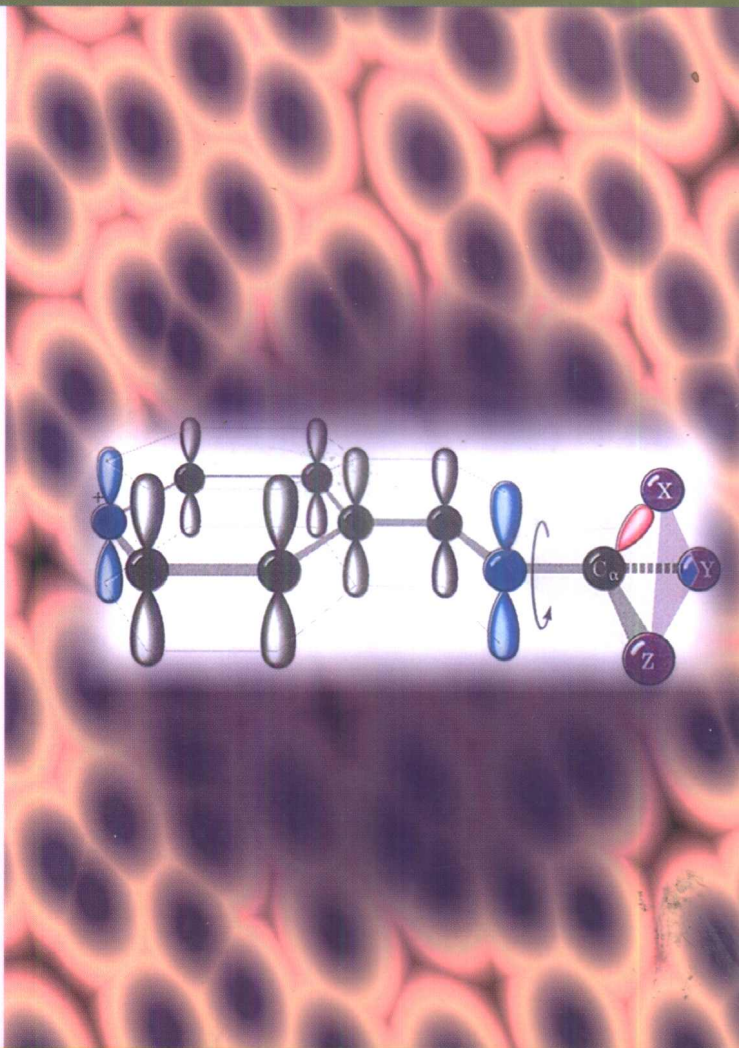


21世纪高等院校教材

有机化学

徐伟亮 主编



科学出版社

www.sciencep.com

内 容 简 介

本书共 15 章,内容可分为两部分。第一部分为基础有机化学及有机波谱学,内容包括有机化学的基础理论、基本有机化合物的类型、命名、结构、理化性质、化学反应以及重要化合物、重要反应机理和立体化学、紫外光谱、红外光谱、核磁共振波谱和质谱。第二部分为天然有机化学,主要介绍油脂、碳水化合物、氨基酸、蛋白质、核酸、含氮和含磷化合物以及杂环化合物和生物碱。

本书在深度和广度上符合医学、农林、生物类有机化学基础课的教学大纲要求,在取材和编排上面向生物学和生命科学的有机化学教学。可作为高等院校医学、农林、生物学各专业的有机化学教材。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/徐伟亮主编. —北京:科学出版社,2002.8

(21 世纪高等院校教材)

ISBN 7-03-010696-2

I. 有… II. 徐… 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(2002)第 054633 号

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>

源海印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2002 年 9 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2002 年 9 月第一次印刷 印张:24 3/4

印数:1—4 000 字数:483 000

定价:30.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈路通〉)

前 言

有机化学是化学的一个重要分支,最初是从研究生物体中的有机化合物和化学反应而发展起来的。有机化学的发展历史也是人类认识自然、征服自然的历史。100多年来,经化学家的艰苦努力,有机化学有了长足的发展。从由生物体中分离有机物开始,到今天可以合成许多极为复杂的有机物,都是随着人们对有机物分子结构的逐步深入了解和有机化学学科的发展而实现的。现代生命科学和生物技术的崛起给有机化学注入了新的活力,研究生命现象和生命过程、揭示生命的起源和本质是21世纪自然科学的重大研究课题,也是有机化学的重大研究课题。

科学家认识到,只有化学与生命科学相结合才能在分子水平上研究生命。因此新的学科,如生物化学、生物有机化学、分子生物学、化学生物学、生物无机化学、化学生物信息学等蓬勃发展。

未来的世纪,现代生物技术将起主导地位,这就要求生物和生命科学工作者要有更为扎实的有机化学基础理论知识。因此,掌握和熟悉有机化学基本原理、基本技能及一些典型有机化合物的结构和性质是十分必要的。

有机化学是医学类、生物学类、农林科学类各专业的主要基础课程。学生学习这些课程,是为各专业的后续课程生物化学、植物生理学、医学生理生化、分子生物学、生物技术、基因工程及农药学、资源化学、生物资源综合利用等打好基础,亦是为将来从事上述研究、生产工作打好基础。

随着高等学校教学改革的发展和教学体制的变动,现在“有机化学”的教学,除继续面向农林、生物类各专业外,还面向医学类。因此原来使用的《有机化学》教材已不能适应农林、生物、医学类各专业教学的需要。尤其是受原有机化学教学大纲制约及当时编写教材的思想认识局限,有机化学教材未能充分反映有机化学在生物学和生命科学领域中的广泛应用和蓬勃发展的状况。因此编写一本面向医学、生物、农林类各专业的有机化学教材成了当务之急。

本书以我校近几年来有机化学课程教学内容改革的实践和成果为依据,突出了有机化学为生物和生命科学服务,为医学、生物、农林类各专业学生的后续课程服务的特点。充分反映了当前国内外生物和生命科学领域中应用有机化学的重大成果和进展,如仿生化学、酶化学、生物活性分子化学、生物有机化学等,使学生通过有机化学的学习,具备深入医学、生物、农林科学类各专业后续课程学习的能力,能运用基础有机化学和天然有机化学的知识去解释和解决生物和生命科学中的各

种有机化学问题。

本书在编写过程中,得到我校理科和工科有机化学老师的大力支持,同时得到我校各专业后续课程老师的帮助和指导。尤其是施亚夫先生、叶孟兆先生对有机化学教学内容的改革,以及由他们编写的,长期在我校和部分兄弟院校使用的《有机化学》教材(1978年的统编教材、八五规划的指导教材、九五规划教材)为该书的编写指明了方向。他们丰富的教学经验和编写教材的独到见解,使我们受益匪浅。在此我们表示衷心的感谢。

本书由徐伟亮编写第一、二、五、六章及全书的统稿,傅春玲编写第四、十三、十五章,吴军编写第十、十一章,钱卫星编写第三、九、十四章,章小波编写第七、八、十二章。

本书在深度和广度上符合医学、农林、生物类有机化学基础课的教学大纲要求,在取材和编排上面向生物和生命大类的有机化学教学。可作为农林、生物、医学类各专业的有机化学基础课教材。本书上课时数约70~85学时,教师可根据上课专业不同,对教材内容进行增减。

编写一本面向医学、生物、农林类各专业的有机化学教材,是编者面临的新课题。由于编者水平有限,虽然尽了最大的努力,但书中可能还会有错误和不当之处,我们恳请使用本书的老师 and 同学提出批评和建议,以便在重印或再版时改进。

徐伟亮

2002年5月于浙江大学

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 有机化学发展概况	(1)
一、有机化学的发展与其他学科的关系	(1)
二、有机化合物的一般特性	(3)
三、有机化学的研究方法	(4)
第二节 有机化合物的结构	(5)
一、价键	(5)
二、有机化合物中的共价键	(9)
三、有机分子的构造和构型	(14)
四、有机化合物的分类	(15)
第三节 有机化合物的性质	(17)
一、物理性质	(17)
二、化学性质	(21)
三、有机化学中的酸碱概念	(22)
习题	(25)
第二章 饱和脂肪烃	(27)
第一节 烷烃	(27)
一、烷烃的结构	(27)
二、烷烃的命名	(28)
三、烷烃的物理性质	(30)
四、烷烃的化学性质	(31)
五、自由基取代反应	(33)
第二节 环烷烃	(34)
一、环烷烃的分类和命名	(34)
二、环烷烃的物理性质	(36)
三、环烷烃的化学性质	(36)
四、环烷烃的环张力和稳定性	(37)
五、烷烃的构象	(40)
六、环烷烃的构象	(41)

七、构象分析	(44)
八、重要化合物	(46)
习题	(48)
第三章 不饱和脂肪烃	(51)
第一节 单烯烃	(51)
一、烯烃的结构和命名	(51)
二、顺反异构及构型表示法	(52)
三、烯烃的物理性质	(55)
四、烯烃的化学性质	(56)
第二节 炔烃	(64)
一、炔烃的结构和命名	(64)
二、炔烃的物理性质	(65)
三、炔烃的化学性质	(65)
第三节 二烯烃	(68)
一、共轭二烯烃的结构	(69)
二、共轭体系和共轭效应	(71)
三、共轭二烯烃的反应	(74)
第四节 萜类化合物	(76)
一、萜类化合物的结构	(76)
二、萜类化合物的概述	(76)
习题	(80)
第四章 芳香烃	(83)
第一节 单环芳烃	(83)
一、苯的结构	(83)
二、单环芳香烃的异构和命名	(88)
三、单环芳香烃的物理性质	(89)
四、单环芳香烃的化学性质	(91)
第二节 稠环芳烃	(106)
一、萘	(106)
二、蒽和菲	(109)
三、其他稠环芳香烃	(110)
第三节 非苯芳烃	(111)
一、休克尔 $4n + 2$ 规则	(111)
二、轮烯	(113)

习题	(113)
第五章 旋光异构	(117)
第一节 旋光性和比旋光度	(117)
一、旋光性	(117)
二、比旋光度	(118)
第二节 手征性分子和旋光异构体	(118)
一、对称性和手性	(118)
二、对映体	(119)
三、手性分子和手性因素	(119)
第三节 构型的确定和构型的表示方法	(121)
一、费歇尔(Fischer)投影式	(121)
二、相对构型和 DL 表示法	(121)
三、绝对构型和 RS 表示法	(122)
四、构型和旋光性的关系	(124)
第四节 旋光异构体的数目和内消旋体	(124)
一、含两个不同手性碳原子的化合物的旋光异构体	(124)
二、含两个相同手性碳原子的化合物的旋光异构体	(125)
三、外消旋体的拆分	(125)
第五节 烯烃亲电加成的立体化学	(127)
习题	(129)
第六章 卤代烃	(132)
第一节 卤代烷	(132)
一、卤代烷结构和命名	(132)
二、卤代烷的物理性质	(134)
三、卤代烷的化学性质	(134)
四、亲核取代反应	(137)
五、消除反应	(139)
六、亲核取代反应中的立体化学	(141)
七、消除反应中的立体化学	(143)
第二节 卤代烯烃和卤代芳烃	(144)
一、卤代烯烃和卤代芳烃的分类	(144)
二、乙烯基型和芳基型卤代烃	(144)
三、烯丙基型和芳甲基型卤代烃	(145)
四、重要的化合物	(146)

习题	(147)
第七章 醇、酚、醚	(149)
第一节 醇	(149)
一、醇的结构、分类和命名	(149)
二、醇的性质	(151)
三、重要的醇	(156)
第二节 酚	(158)
一、酚的分类和命名	(158)
二、酚的结构	(158)
三、酚的性质	(159)
四、重要的酚	(162)
第三节 醚	(163)
一、醚的分类和命名	(163)
二、醚的性质	(164)
三、环醚	(166)
第四节 硫醇和硫醚	(168)
一、硫醇	(168)
二、硫醚	(170)
习题	(171)
第八章 醛、酮、醌	(174)
第一节 醛和酮	(174)
一、醛酮的结构和命名	(174)
二、醛酮的物理性质	(176)
三、醛酮的化学性质	(176)
四、羰基加成反应的立体化学	(191)
五、重要的醛酮化合物	(193)
第二节 醌	(194)
一、醌的结构和命名	(194)
二、对苯醌的化学性质	(195)
习题	(198)
第九章 羧酸及其衍生物和取代酸	(200)
第一节 羧酸	(200)
一、羧酸的结构和命名	(200)
二、羧酸的物理性质	(201)

三、羧酸的化学性质	(202)
四、重要的羧酸	(206)
第二节 羧酸衍生物	(208)
一、羧酸衍生物的结构和命名	(208)
二、羧酸衍生物的物理性质	(209)
三、羧酸衍生物的化学性质	(209)
四、酰基亲核取代反应机理	(213)
五、重要的羧酸衍生物	(213)
第三节 取代酸	(215)
一、羟基酸	(215)
二、羧基酸	(220)
习题	(224)
第十章 含氮和含磷化合物	(227)
第一节 胺	(227)
一、胺的分类、命名和结构	(227)
二、胺的物理性质	(229)
三、胺的化学性质	(230)
四、重要化合物	(235)
第二节 酰胺	(236)
一、酰胺的结构和命名	(236)
二、酰胺的物理性质	(237)
三、酰胺的化学性质	(237)
四、碳酸酰胺	(238)
五、苯磺酰胺和苯磺酰脲	(239)
第三节 其他含氮化合物	(240)
一、硝基化合物	(240)
二、重氮盐和偶氮化合物	(241)
三、腈和异腈	(244)
第四节 含磷有机化合物	(245)
一、磷化物的结构和命名	(245)
二、有机磷化合物的反应	(247)
三、磷的生化作用	(249)
习题	(250)

第十一章 杂环化合物和生物碱	(252)
第一节 杂环化合物	(252)
一、杂环化合物的分类和命名	(252)
二、杂环化合物的结构与芳香性	(254)
三、杂环化合物的化学性质	(255)
四、重要杂环化合物	(263)
第二节 生物碱	(267)
一、生物碱概述	(267)
二、生物碱选述	(267)
习题.....	(269)
第十二章 脂类化合物	(271)
第一节 油脂	(271)
一、油脂的组成、结构和命名	(271)
二、油脂的性质	(273)
三、肥皂和合成表面活性剂	(276)
四、蜡	(278)
第二节 磷脂	(279)
一、磷酸甘油酯	(279)
二、神经鞘磷脂	(281)
第三节 甾族化合物	(282)
一、甾族化合物的结构	(282)
二、重要的甾族化合物	(284)
习题.....	(289)
第十三章 碳水化合物	(291)
第一节 单糖	(291)
一、单糖的结构	(292)
二、单糖的性质	(298)
三、重要的单糖及其衍生物	(309)
第二节 低聚糖	(312)
一、还原性二糖	(312)
二、非还原性二糖	(314)
三、环糊精	(315)
第三节 多糖	(315)
一、淀粉	(316)

二、糖原	(318)
三、纤维素	(318)
四、甲壳素	(320)
五、其他多糖	(320)
习题	(323)
第十四章 氨基酸、蛋白质和核酸	(326)
第一节 氨基酸	(326)
一、氨基酸的分类和命名	(326)
二、氨基酸的结构和构型	(328)
三、氨基酸的性质	(329)
第二节 蛋白质	(332)
一、蛋白质的分类	(332)
二、蛋白质的结构	(333)
三、蛋白质的理化性质	(338)
第三节 核酸	(341)
一、核酸的组成	(341)
二、核苷和单核苷酸	(342)
三、核酸的结构	(344)
习题	(347)
第十五章 波谱基础	(348)
第一节 吸收光谱的产生	(348)
一、概述	(348)
二、吸收光谱的产生	(349)
第二节 紫外-可见吸收光谱(UV)	(350)
一、紫外-可见吸收光谱的基本原理	(350)
二、影响紫外吸收光谱的主要因素	(355)
三、紫外光谱图的解析	(357)
四、紫外光谱的应用	(357)
第三节 红外光谱(IR)	(358)
一、红外光谱的基本原理	(358)
二、红外光谱与分子结构的关系	(361)
三、各类有机化合物的红外吸收光谱	(363)
四、红外光谱图的解析	(366)
五、红外吸收光谱的应用	(366)

第四节 核磁共振谱(NMR)	(368)
一、核磁共振的基本原理	(368)
二、 ^1H NMR 的化学位移	(369)
三、核磁共振信号与分子结构的关系	(372)
四、核磁共振的谱图解析	(375)
五、核磁共振波谱的应用	(376)
第五节 质谱	(378)
一、质谱的基本原理	(378)
二、质谱仪和质谱图	(378)
三、质谱图的解析	(379)
习题	(381)
参考文献	(383)

第一章 绪 论

本章将介绍有机化学的发展,有机化合物的一般特性,有机化学的研究方法,以及有机化学中的基础理论,如原子轨道理论,杂化轨道理论,分子轨道理论。了解共价键的形成、类型和特点,分子间力的特点以及氢键的特点。了解有机分子的构造和构型的区别,有机化学中的酸碱概念,布朗斯特酸碱质子概念和路易斯电子概念,布朗斯特酸碱概念对化学反应平衡的解释,路易斯电子概念对电子受体和电子授体的解释。

第一节 有机化学发展概况

一、有机化学的发展与其他学科的关系

有机化学是化学的一个重要分支,最初是从研究生物体中的有机化合物和化学反应而发展起来的。在 18 世纪,化学家们一般认为有机物只能存在于生物体中,是“生命力”在制造这些有机化合物。

19 世纪初,德国化学家武勒(F. Wöhler)首先发现:用公认的无机物氰酸氨(NH_4OCN),可在实验室中制备出原来只能从人体排泄物尿中取得的有机化合物尿素(H_2NCONH_2)。从此,化学家们摒弃了不科学的“生命力”学说的束缚。100 多年来,有机化合物的人工合成研究得到了极大的发展。创造新物质是化学家的首要任务。许多新技术被用于有机化合物的合成。例如,高压合成、光合成、声合成、微波合成、固相合成、仿生合成等。现在,一些复杂天然化合物也都能够通过化学合成的方法来获得。如人工合成了奎宁、胆固醇、可的松、叶绿素和利血平等一系列复杂有机化合物。如今,每年又有数以千种新的有机化合物出现。因此毫不夸张地说,化学家为人类在自然界旁合成了一个新的自然界。

有机化学的发展历史也是人类认识自然、征服自然的历史。从由生物体中分离有机物开始,到今天可以合成许多极为复杂的有机物,都是随着人们对有机物分子结构的逐步深入了解和有机化学学科的发展而实现的。现代生命科学和生物技术的崛起给化学注入了新的活力,研究生命现象和生命过程、揭示生命的起源和本质是 21 世纪自然科学的重大研究课题。从 20 世纪初化学家开始对生物小分子(如糖、血红素、叶绿素、维生素等)的化学结构与合成进行研究,到 1955 年 Vigneland 首次合成多肽激素催产素和加压素而获得了诺贝尔化学奖,1958 年 Sanger 因

对蛋白质特别是牛胰胰岛素分子结构测定的贡献而获得诺贝尔化学奖,1953年 J. D. Watson和 H. C. Crick 提出 DNA 分子双螺旋结构模型,有机化学家和生物化学家在分子水平上打开了一个又一个通向生命奥秘的大门。这些杰出的成果对于生命科学具有划时代的贡献,它为分子生物学和生物工程的发展奠定了基础。

1960年 J. C. Kendrew 和 M. F. Perutz 利用 X 射线衍射成功地测定了鲸肌红蛋白和马血红蛋白的空间结构,揭示了蛋白质分子的肽链螺旋区和非螺旋区之间还存在三维空间的不同排布方式,阐明了二硫键在形成这种三维排布方式中所起的作用。1965年我国化学家人工合成有生物活性的结晶牛胰胰岛素获得成功。1980年 P. Berg、F. Sanger 和 W. Gilbert 因在 DNA 分裂和重组 DNA 测序以及现代基因工程学方面的杰出贡献而获诺贝尔化学奖。1982年 A. Klug 揭示了病毒和细胞内遗传物质的结构。1984年 R. B. Merrifield 发明了多肽固相合成技术。1989年 T. Cech 和 S. Altman 发现了核酶(ribozyme)。J. Walker 揭示了 ATP 能量分子的形成过程。人类经过不懈的努力,认识到蛋白质、核酸、多糖等生物大分子和激素、神经递质、细胞因子等生物小分子是构成生命的基本物质。科学家也认识到只有化学与生命科学相结合才能在分子水平上研究生命。因此新的学科,如生物化学、生物有机化学、分子生物学、化学生物学、生物无机化学、化学生物信息学等蓬勃发展。

在研究生命现象的领域里,化学不仅提供了理论还提供了技术和方法,如药物对人类健康的贡献,利用药物治疗疾病是人类文明的重要标志之一。由于对分子结构和药理作用的深入研究,药物化学迅速发展,并成为化学学科的一个重要领域。化学家通过合成、半合成或从动植物、微生物中提取而得到的化学药物超过2万种。例如,1909年德国化学家艾里希合成出了治疗梅毒的特效药物。磺胺药使许多细菌性传染病特别是肺炎、流行性脑炎、细菌性痢疾等长期危害人类健康和生命的疾病得到控制。青霉素、链霉素、金霉素、氯霉素、头孢菌素等类型抗生素的发明,为人类的健康做出了巨大贡献。

农业科学研究的对象是生物。在农业生产中,为了使动、植物朝着人们所期望的方向发展,就必须掌握动植物生长发育规律,了解各种有机物在生物体内的合成、转化、分解等过程。只有在对有机物的一些典型结构、性质和变化规律有了认识之后,才能深入了解生物体中的这些生理生化过程,掌握和控制动植物的生长发育动向。

在农业科学研究和农产品的综合利用中,人们经常要对生物体内的某些有机物进行提取、分离和检测。如果不知道这些有机物的基本结构和性质,就不能很好地理解和掌握分离、检测技术,更不可能创造新的分离、检测方法和某些农副产品的新用途。

有机合成产品正越来越广泛地应用于农业生产。合成的有机杀虫剂、杀菌剂、除草剂和植物生长调节剂在农业生产中发挥了不小的作用。其他如兽用药物、医疗器材、饲料中的各种添加剂,还有农用塑料薄膜、塑料农具、燃料和润滑油等农用化学品也得到了广泛应用。只有了解这些化学品的组成、结构、理化性质和生理功能等,人们才能安全、合理、有效地使用它们。

未来的世纪,现代生物技术将起主导地位,这就要求生物和生命科学工作者要有更为扎实的有机化学基础理论知识。

因此,掌握和熟悉一些有机化学基本原理、基本技能及一些典型有机化合物的结构和性质是十分必要的。

二、有机化合物的一般特性

有机化学作为化学中一门相对独立的学科,除了有数目庞大和种类繁多的化合物外,主要是由于有机化合物在结构和性质上具有与无机化合物不同的特点。

有机化合物主要由碳、氢元素组成,除此以外,大多数有机化合物还含有氧、氮元素,以及卤素、硫、磷等少数元素。从结构上看,绝大多数的有机化合物骨架由碳组成,有机化合物可以看成是碳氢化合物以及由碳氢化合物衍生出来的化合物。有机化学就是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。

有机化合物都含有碳原子。碳处于周期表第ⅣA族,原子半径较小,价电子比较多,碳原子之间的结合能力比其他元素的原子要强得多。碳原子之间可以单键、双键或叁键互相结合成链状的、环状的、有分支的等各种各样从简单到复杂的结构。而结构稍有不同,即使元素组成不变,也成了另一化合物。因此有机化合物中普遍存在着同分异构现象。结构复杂,同分异构现象普遍存在是有机化合物数目和种类繁多的重要原因之一。

碳原子有4个价电子,要失去4个电子或得到4个电子使之形成惰性气体的稳定电子构型,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、碳原子与其他元素的原子之间只能通过电子对的共享,即以共价键相结合。因此有机化合物一般都是共价化合物。

有机化合物是碳氢化合物以及由碳氢化合物衍生出来的化合物,有机化合物原子间以共价键结合,结构复杂,同分异构现象普遍,这些结构上的特点使有机化合物与无机化合物相比,特别是与无机盐类相比,具有如下的特性:

(1)大多数有机物是共价化合物,一般极性较弱或无极性,而水是强极性的。因此,有机物一般难溶或不溶于水而易溶于有机溶剂。

(2)大多数有机物能燃烧,生成水和二氧化碳,燃烧后没有或极少留下灰分。

(3)一般有机化合物热稳定性较差,受热易分解,许多有机化合物在

200~300℃时即逐渐分解。有机化合物分子间力主要以色散力为主,分子间的作用力较小。因此,许多有机化合物在常温条件下是气体、液体。常温下是固体的有机物,它们的熔点较低,熔点超过300℃的有机物很少。

(4)有机化合物结构比较复杂,反应往往不是单一的。有机化合物的化学反应多数不是离子反应,因而反应速度较慢。往往需用光照、加热或使用催化剂以加速反应。

有机反应物间常可同时发生不同反应,得到几种产物。一般把某一特定条件下主要进行的反应称为主反应,其他反应称为副反应。因此,选择合适的反应条件,减少副反应,提高主反应产物的产量是有机化学家的一项重要任务。

(5)有机化合物结构复杂,同分异构现象普遍,有些有机化合物还含有一个或多个手性碳原子。因此,认定一个有机化合物的结构,往往需要借助多种物理和化学手段。有机化合物结构的鉴定也是有机化学家的一项重要任务。

三、有机化学的研究方法

有机化合物的化学性质很大程度上取决于有机化合物的结构。研究有机化合物(不管是来自生物体的天然有机物还是人工合成的有机物),首先必须研究它的结构。一般从下列几点着手研究。

(一) 提取、分离和纯化

研究某一有机物,首先必须把它从样本(生物材料或反应混合物)中提取出来。最常用的方法是用适当的溶剂进行提取。由此得到的化合物是不纯的,需进行分离、纯化。分离纯化的方法很多,如蒸馏、重结晶、萃取、升华、吸附、透析等,可根据研究对象选择合适的方法。但是必须保证在操作过程中目的化合物不受破坏或发生变化。色谱法是现代广泛应用的分离纯化手段,具有快速、简便、灵敏、可靠等优点,并可用于微量物质的分离。分离纯化后的物质,通过沸点、熔点等物理常数的测定,以鉴定物质的纯度。

(二) 元素定性分析

化合物中碳和氢的存在可由燃烧法鉴定:让化合物与氧化铜一起加热,使碳转变为二氧化碳,氢转变为水。以共价键结合的卤、氮、硫等元素,用钠熔法把它们转变为无机离子后再作分析。化合物中的氧没有简单的化学鉴定法,它的存在与否,将由定量分析法确定。

(三) 元素定量分析

碳、氢元素是通过燃烧法来定量的。将一定量的有机物样品装在有氧化铜的管子中,加热到 $600 \sim 800^{\circ}\text{C}$, 彻底燃烧分解。其后通过装有干燥剂(通常是高氯酸镁)的管子和装有强碱(通常是碱石棉,即附着在石棉上的氢氧化钠)的管子中,生成的水被干燥剂吸收,二氧化碳被碱吸收。从每根管子重量的增加便可知碳、氢的含量。在卤素、氮、硫、磷等元素定量分析中,必须把以共价键结合的卤素、氮、硫、磷等元素转变为无机离子后再定量。氧的百分含量常用 100% 减去其他所有元素的百分含量求得。

(四) 相对分子质量的测定

化合物的相对分子质量可用经典的冰点下降法、沸点上升法等测定。但现在几乎都用质谱法测定,它能给出准确的数值。测出元素的百分含量和相对分子质量,分子式就容易确定了。

知道了分子式和一些准确的物理常数后,通常先从有关文献查找它可能是哪一种已知化合物,并用适当方法予以确证。如果化合物是未知的,那么就必须进一步测定它的红外和核磁共振谱,试验它的许多化学性质,进行官能团的定性定量分析,以确定它的结构。确定简单有机物结构现在已不是难事,但对于复杂的有机物结构,特别是复杂天然有机物结构的测定仍非常麻烦,需通过测定这些复杂有机物结构的精细的质谱、红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱,并仔细地综合地研究这些复杂有机物的谱图,才能得到较为可靠的结构信息。对有重要科学和实用意义的复杂有机物,有时还需通过全合成这些复杂有机物加以确证。

第二节 有机化合物的结构

一、价键

化学键是分子中将原子结合在一起的力。化学键有两种:柯塞尔(Kossel)的离子键和路易斯(Lewis)的共价键。两种键都是基于如下的原子概念提出来的。

一个带正电荷的原子核周围,排列着各个同心壳层即不同能级的电子。每一壳层能容纳的电子数目有一个最大值:第一层 2 个、第二层 8 个、第三层 8 或 18 个等。当外层填满时,就像惰性气体那样,原子处在稳定状态。离子键和共价键都是由于原子要达到这个稳定的电子构型而形成的。

离子键是通过电子转移而形成的,例如氟化锂的形成。一个锂原子在它的内层有 2 个电子,外层(价电子层)有 1 个电子。失去 1 个电子就使锂具有一个 2 个