

全国中等卫生学校教材

有机化学

(供药剂士、检验士、临床检验士、卫生检验士专业用)

陆光裕 主编

惠云身 主审

人民卫生出版社

全国中等卫生学校教材

有机化学

(供药剂士、检验士、临床检验士、卫生检验士专业用)

陆光裕 主编

王庆久 李汉辅 编写
何志强 陆光裕

(以姓氏笔画为序)

惠云身 主审

人民卫生出版社

编写说明

本书系根据一九八二年卫生部颁发的中等卫生学校教学计划，和一九八三年卫生部制订的《关于组织编写中等卫生学校教材暂行办法》的要求编写的，供全国中等卫生学校药剂士、检验士、临床检验士和卫生检验士专业使用。

全书共十三章。前六章和第九章按照有机化合物的官能团，把脂肪族和芳香族化合物混合编写；第七、八以及后面的四章按专题写成。为了启发学生思考，在各节课文中安插了若干问题。为了帮助学生进行复习巩固，在各章的后面附有内容提要 and 习题。本书的实验部分编写了训练基本操作的实验、化合物性质的实验和简单有机物的制备实验。本课程的教学大纲附于书后，对不同专业在教学内容上应有的侧重与删简，作了明确的规定，可作为教学的主要依据。

书中所用的名词、术语，根据科学出版社出版的《英汉化学化工词汇》（再版本）。有机化合物的名称，根据中国化学会公布的《有机化学系统命名原则》（1980）的规定，例如把糖甙改为糖苷、糖半缩醛羟基改为（糖）苷羟基，把旧名附在新名之后，以资对照。

全国许多兄弟学校的教研组和老师，对本课程的教学大纲和本书初稿，通过书面或参加座谈会，提出了许多中肯的修改意见。福建卫生学校化学教研组陈嘉冰老师承担了本书的绘图工作。我们敬向所有关心、支持和帮助本书编写工作的各校领导和同志们，致以衷心的感谢，并且恳切希望使用本书的老师 and 同学们，对书中的缺点错误予以批评指正。

在本书的编写过程中，我们还参考了有关的高校和中专卫校的教材（目录附于书后），在此谨向各位作者表示深切的谢意。

编者

1984年8月

目 录

第一章 绪论..... 1

一、有机化合物和有机化学..... 1

二、有机化合物的特点..... 2

三、有机化合物的结构理论..... 3

四、有机化合物的提纯和结构式的

确定..... 4

(一) 分离提纯..... 4

(二) 纯度的检查..... 5

(三) 实验式和分子式的推求..... 5

(四) 结构式的确定..... 6

五、有机化合物的化学键..... 8

(一) 共价键..... 8

(二) 共价键的性质..... 8

六、有机化合物的分类..... 10

(一) 开链化合物..... 11

(二) 碳环化合物..... 11

(三) 杂环化合物..... 11

(四) 官能团..... 11

七、有机化学与医药卫生的关系..... 12

习题..... 12

第二章 烃..... 14

第一节 烷烃..... 14

一、烷烃的定义、通式和同系列..... 14

二、烷烃的同分异构现象..... 15

三、烷烃的命名法..... 16

(一) 习惯命名法..... 17

(二) 系统命名法..... 17

四、杂化轨道理论..... 19

(一) 原子轨道的杂化..... 19

(二) 甲烷的立体结构..... 20

五、烷烃的物理性质..... 21

六、烷烃的化学性质..... 23

(一) 卤代反应..... 23

(二) 氧化反应..... 24

(三) 热裂反应..... 26

七、烷烃的来源和重要的烷烃..... 26

(一) 石油醚..... 26

(二) 液体石蜡..... 27

(三) 凡士林..... 27

(四) 石蜡..... 27

第二节 烯烃..... 27

一、烯烃的定义和乙烯的结构..... 27

二、烯烃的同分异构和命名法..... 29

三、乙烯的制备..... 30

四、烯烃的物理性质..... 30

五、烯烃的化学性质..... 31

(一) 加氢作用..... 31

(二) 加卤素作用..... 31

(三) 加卤化氢作用..... 32

(四) 加硫酸作用..... 34

(五) 加次卤酸作用..... 34

(六) 氧化反应..... 35

(七) 聚合反应..... 36

六、诱导效应..... 37

(一) 诱导效应的产生..... 37

(二) 诱导效应的影响..... 37

(三) 静态和动态诱导效应..... 37

(四) 吸电子基和给电子基..... 38

第三节 炔烃..... 38

一、炔烃的定义、同分异构和命名法..... 38

二、乙炔的结构..... 39

三、炔烃的物理性质..... 40

四、炔烃的化学性质..... 40

(一) 加成反应..... 41

1. 加氢..... 41

2. 加成亲电试剂..... 41

3. 加成亲核试剂..... 42

(二) 氧化反应..... 43

(三) 生成金属炔化物的反应..... 43

(四) 聚合反应..... 43

五、乙炔..... 44

第四节 二烯烃..... 45

一、二烯烃的命名法和分类..... 45

二、共轭二烯烃的特性..... 46

三、共轭二烯烃的结构和共轭效应..... 46

(一) 共轭二烯烃的结构	46	二、卤代烃的制备	85
(二) 共轭效应	47	(一) 由醇制备	85
四、丁二烯和异戊二烯	48	(二) 由烃制备	86
第五节 脂环烃	49	三、卤代烃的物理性质	87
一、脂环烃的分类和命名法	49	四、卤代烃的化学性质	88
二、脂环烃的物理性质	51	(一) 取代反应	88
三、脂环烃的化学性质	51	(二) 消除反应	89
(一) 开环加成	51	(三) 与金属反应	89
(二) 氧化反应	52	五、亲核取代反应历程	91
四、脂环的稳定性	53	六、不同类型的卤代烃与硝酸银的	
五、环己烷和金刚烷	54	反应	92
第六节 芳香烃	54	(一) 卤代烷型	92
一、苯及其同系物的来源	55	(二) 卤代乙烯型	92
二、苯的结构	55	(三) 卤代丙烯型	92
三、单环芳烃的同分异构和命名法	58	七、卤代烃中卤素原子的活性	93
四、苯及其同系物的物理性质	59	八、重要的卤烃	94
五、苯及其同系物的化学性质	60	(一) 氯乙烷	94
(一) 取代反应	60	(二) 氯仿	94
1. 卤代反应	60	(三) 四氯化碳	95
2. 硝化反应	61	(四) 氟烷	95
3. 磺化反应	61	(五) 二氟二氯甲烷	95
4. 傅-克反应	62	内容提要	95
5. 亲电取代反应历程	62	习题	97
(二) 氧化反应	64	第四章 醇、酚、醚	98
(三) 加成反应	64	第一节 醇	98
六、苯环取代反应的定位效应	65	一、醇的分类和命名法	98
(一) 邻、对位定位基	65	二、醇的制备	100
(二) 间位定位基	66	(一) 发酵法	100
(三) 定位规律的解释	67	(二) 烯水合法	100
七、多环芳香烃	68	(三) 卤代烃水解法	100
(一) 联苯及联多苯类	69	(四) 醛、酮还原法	101
(二) 多苯代脂烃类	69	三、醇的物理性质	101
(三) 稠苯芳烃类	70	四、醇的化学性质	103
1. 蒽	70	(一) 与活泼金属反应	103
2. 蒽和菲	73	(二) 与无机酸反应	104
八、非苯系芳烃	74	(三) 脱水反应	105
(一) 休克尔规则	74	(四) 氧化反应	107
(二) 莫	74	五、多元醇的特性	109
内容提要	75	(一) 与高碘酸的反应	109
习题	77	(二) 与氢氧化铜的反应	109
第三章 卤代烃	83	六、重要的醇	110
一、卤代烃的分类和命名法	83	(一) 甲醇	110

(二) 乙醇·····	110
(三) 苯甲醇·····	110
(四) 丙三醇·····	110
七、硫醇·····	111
(一) 硫醇的结构和命名法·····	111
(二) 硫醇的性质·····	111
1. 物理性质·····	111
2. 化学性质·····	111
(1) 弱酸性·····	111
(2) 氧化反应·····	112
第二节 酚·····	112
一、酚的分类和命名法·····	112
二、酚的物理性质·····	113
三、酚的化学性质·····	114
(一) 弱酸性·····	114
(二) 与三氯化铁反应·····	115
(三) 生成醚的反应·····	116
(四) 生成酯的反应·····	116
(五) 芳环上的取代反应·····	117
1. 卤代反应·····	117
2. 硝化反应·····	117
3. 磺化反应·····	118
(六) 氧化反应·····	118
(七) 与甲醛反应·····	119
四、重要的酚·····	119
(一) 苯酚·····	119
(二) 甲苯酚·····	120
(三) 苯二酚·····	120
(四) 萘酚·····	121
(五) 麝香草酚·····	121
第三节 醚·····	121
一、醚的结构和命名法·····	121
二、醚的制备·····	122
(一) 醇的分子间脱水·····	122
(二) 醇钠与卤代烃反应·····	122
三、醚的物理性质·····	123
四、醚的化学性质·····	123
(一) 钡盐的生成·····	123
(二) 醚键的断裂·····	124
(三) 过氧化物的生成·····	124
五、重要的醚·····	125
(一) 乙醚·····	125

(二) 环氧乙烷·····	125
(三) 1,4-二氧六环·····	126
六、硫醚·····	126
内容提要·····	127
习题·····	130
第五章 醛、酮、醌 ·····	133
第一节 醛和酮·····	133
一、醛、酮的结构和分类·····	133
二、醛、酮的命名法·····	133
三、醛、酮的制备·····	135
(一) 醇氧化法·····	135
(二) 同碳二卤烃水解法·····	136
四、醛、酮的物理性质·····	136
五、醛、酮的化学性质·····	137
(一) 醛、酮的相似反应·····	137
1. 加成反应·····	137
(1) 加氢氰酸·····	138
(2) 加亚硫酸氢钠·····	139
(3) 加氨的衍生物·····	140
(4) 加格氏试剂·····	141
2. α -活泼氢的反应·····	142
(1) 羟醛缩合反应·····	142
(2) 卤代反应·····	144
(3) 卤仿反应·····	144
3. 还原反应·····	146
(二) 醛、酮的不同反应·····	146
1. 氧化反应·····	146
2. 生成缩醛的反应·····	147
3. 与希夫试剂的反应·····	148
4. 歧化反应·····	148
六、重要的醛、酮·····	149
(一) 甲醛·····	149
(二) 乙醛·····	150
(三) 苯甲醛·····	150
(四) α 、 β -不饱和醛·····	151
(五) 丙酮·····	151
(六) 对-羟基苯乙酮·····	152
第二节 醌·····	152
一、醌的定义和命名法·····	152
二、苯醌·····	153
三、萘醌·····	154
四、蒽醌·····	155

内容提要·····	156	(四) 异羟肟酸铁盐试验·····	183
习题·····	159	四、重要的酰卤·····	183
第六章 羧酸、羧酸衍生物、取代羧酸 ·····	162	(一) 乙酰氯·····	183
第一节 羧酸·····	162	(二) 苯甲酰氯·····	183
一、羧酸的命名法·····	162	五、重要的酸酐·····	184
二、羧酸的制备·····	164	(一) 乙酐·····	184
(一) 氧化法·····	164	(二) 邻-苯二甲酸酐和酞类·····	184
(二) 水解法·····	164	1. 酞酐·····	184
三、羧酸的物理性质·····	165	2. 荧光黄·····	185
四、羧酸的化学性质·····	166	六、重要的酯·····	186
(一) 酸性·····	166	(一) 乙酸乙酯·····	186
(二) 羧基上羟基的取代反应·····	167	(二) 丙二酸二乙酯·····	186
1. 生成酰卤·····	168	(三) 乙酰乙酸乙酯·····	187
2. 生成酸酐·····	168	(四) 油脂·····	188
3. 生成酯·····	169	1. 油脂的结构和组成·····	188
4. 生成酰胺·····	170	2. 油脂的物理性质·····	189
(三) 还原反应·····	170	3. 油脂的化学性质·····	189
(四) α -氢的卤代反应·····	170	(1) 皂化和皂化值·····	189
(五) 脱羧反应·····	170	(2) 碘的加成和碘值·····	190
五、二元羧酸·····	171	(3) 酸败和酸值·····	190
(一) 酸性·····	171	(4) 氢化·····	191
(二) 与一元羧酸类似的反应·····	171	(5) 干性·····	191
(三) 二元羧酸的特殊反应·····	171	4. 肥皂和乳化作用·····	191
1. 脱羧生成一元羧酸·····	171	(五) 类脂·····	192
2. 脱水生成环酐·····	171	1. 磷脂·····	192
3. 脱羧脱水生成环酮·····	171	2. 蜡·····	193
六、重要的羧酸·····	173	七、酰胺·····	194
(一) 甲酸·····	173	(一) 不同于其它羧酸衍生物的性质·····	194
(二) 乙酸·····	174	1. 弱酸性和弱碱性·····	194
(三) 乙二酸·····	174	2. 脱水反应·····	195
(四) 高级脂肪酸·····	174	3. 与亚硝酸反应·····	195
(五) 苯甲酸·····	175	4. 与次卤酸钠反应·····	195
(六) 邻-苯二甲酸·····	175	(二) 重要的酰胺·····	195
(七) 丁烯二酸·····	176	1. N, N-二甲基甲酰胺·····	195
第二节 羧酸衍生物·····	176	2. 磺胺·····	195
一、羧酸衍生物的命名法·····	176	八、脲·····	196
二、羧酸衍生物的物理性质·····	178	(一) 脲的理化性质·····	196
三、羧酸衍生物的化学性质·····	179	1. 弱碱性·····	196
(一) 水解反应·····	179	2. 水解反应·····	197
(二) 醇解和氨解反应·····	180	3. 与亚硝酸反应·····	197
(三) 还原反应·····	182	4. 与次溴酸钠反应·····	197

5. 缩二脲反应	197
(二) 丙二酰脲	197
(三) 亚氨基脲	198
(四) 硫脲	199
第三节 取代羧酸	199
一、卤代酸	199
(一) 卤代酸的酸性	200
(二) 卤代酸的水解反应	201
二、羧基酸	202
(一) 醇酸	202
1. 醇酸的酸性	203
2. 醇酸的脱水反应	203
3. 重要的醇酸	204
(1) 乳酸	204
(2) 酒石酸	204
(3) 柠檬酸	204
(二) 酚酸	205
1. 水杨酸	205
2. 对-羟基苯甲酸	207
3. 没食子酸	207
三、羧基酸	208
(一) 丙酮酸	208
(二) β -丁酮酸	209
(三) 酮体的概念	209
内容提要	209
习题	214
第七章 立体化学基础	218
第一节 顺反异构	218
一、顺式和反式	218
(一) 定义与命名	218
(二) 产生的条件	218
二、Z-型和E-型	220
(一) 定义和命名	220
(二) 次序规则	221
三、顺反异构体的性质	223
第二节 旋光异构	224
一、偏振光和旋光性	224
二、旋光仪的结构	225
三、旋光度和比旋光度	226
(一) 比旋光度	226
(二) 旋光度与比旋光度的计算	226
四、旋光性与物质结构的关系	227

(一) 手性碳原子	227
(二) 不对称因素和手性	228
五、具有一个手性碳原子的化合物	228
(一) 投影式	229
(二) D-和L-构型	230
(三) R-和S-构型	231
六、具有两个手性碳原子的化合物	233
(一) 具有两个不同手性碳原子的旋光异构体	233
(二) 具有两个相同手性碳原子的旋光异构体	234
七、旋光异构体的性质	235
八、外消旋化	235
九、外消旋体的拆分	236
(一) 化学分离法	236
(二) 生物分离法	236
第三节 构象	237
一、乙烷的构象	237
二、正丁烷的构象	237
三、环己烷的构象	238
(一) 船式和椅式	238
(二) 直立键和平伏键	239
(三) 环的转换	239
四、十氢化萘的构象	240
内容提要	241
习题	242
第八章 糖	244
第一节 单糖	244
一、己醛糖的结构	245
(一) 葡萄糖的链状结构	246
(二) 葡萄糖的变旋现象和环状结构	249
(三) 葡萄糖的哈沃斯式	248
(四) 葡萄糖的构象式	249
二、己酮糖的结构	250
三、单糖的物理性质	253
四、单糖的化学性质	253
(一) 差向异构化	259
(二) 还原性	254
1. 被托伦试剂和斐林试剂氧化	254
2. 被溴水氧化	254

3. 被硝酸氧化·····	254	(一) 碱性·····	285
(三) 成脎反应·····	255	(二) 酰化反应·····	288
(四) 成苷反应·····	258	(三) 磺酰化反应·····	288
(五) 酯化反应·····	259	(四) 与亚硝酸的反应·····	289
(六) 颜色反应·····	259	(五) 氧化反应·····	291
1. 莫立许反应·····	259	(六) 生成异腈(腈)的反应·····	292
2. 塞利凡诺夫试验·····	260	(七) 与醛的反应·····	293
五、重要的单糖·····	260	四、季铵盐和季铵碱·····	293
(一) 核糖和2-脱氧核糖·····	260	五、重要的胺·····	295
(二) 葡萄糖·····	261	(一) 甲胺、二甲胺、三甲胺·····	295
(三) 果糖·····	262	(二) 乙二胺·····	295
(四) 半乳糖·····	262	(三) 苯胺·····	295
(五) 氨基糖·····	262	(四) 萘胺·····	296
(六) 山梨糖和维生素C·····	263	(五) 胆碱·····	296
第二节 二糖·····	263	(六) 具有三苯甲烷结构的胺类 化合物·····	297
一、麦芽糖·····	263	六、表面活性剂·····	297
二、乳糖·····	264	(一) 离子型表面活性剂·····	297
三、蔗糖·····	264	(二) 非离子型表面活性剂·····	298
四、二糖的结构和性质·····	265	第三节 重氮和偶氮化合物·····	299
第三节 多糖·····	266	一、重氮化反应·····	299
一、淀粉·····	266	(一) 重氮化反应的过程·····	299
二、糖元·····	268	(二) 酸的用量·····	300
三、纤维素·····	268	(三) 反应温度·····	300
内容提要·····	270	(四) 反应终点·····	300
习题·····	273	二、重氮盐的性质·····	301
第九章 含氮化合物·····	275	(一) 放氮反应·····	301
第一节 硝基化合物·····	275	(二) 不放氮反应·····	302
一、硝基化合物的定义和命名法·····	275	三、偶氮化合物·····	304
二、硝基化合物的物理性质·····	276	(一) 偶氮化合物的颜色·····	304
三、硝基化合物的化学性质·····	277	(二) 发色团和助色团·····	306
(一) 还原反应·····	277	(三) 偶氮染料·····	307
(二) 互变异构·····	277	(四) 常见的偶氮化合物·····	307
(三) 硝基对苯环及其取代基的 影响·····	278	1. 甲基橙·····	307
四、常见的硝基化合物·····	280	2. 刚果红·····	308
(一) 硝基苯·····	280	内容提要·····	308
(二) 2,4,6-三硝基甲苯·····	281	习题·····	311
(三) 2,4,6-三硝基苯酚·····	281	第十章 杂环化合物·····	315
第二节 胺·····	281	一、杂环化合物的分类和命名法·····	315
一、胺的定义和命名法·····	281	(一) 杂环和杂原子·····	315
二、胺的物理性质·····	283	(二) 分类·····	316
三、胺的化学性质·····	285	(三) 命名法·····	319

二、杂环化合物的结构·····	321
(一) 五员杂环化合物的结构·····	321
(二) 六员杂环化合物的结构·····	322
三、杂环化合物的结构与理化性质的关系·····	323
(一) 溶解性·····	323
(二) 酸碱性·····	326
(三) 稳定性·····	327
(四) 取代反应·····	328
(五) 氢化反应·····	329
四、几种五员杂环化合物·····	331
(一) 吡咯·····	331
(二) 呋喃·····	332
(三) 噻吩·····	333
(四) 吡啶·····	334
(五) 咪唑·····	335
(六) 噻唑·····	336
五、几种六员杂环化合物·····	337
(一) 吡啶·····	337
(二) 嘧啶·····	338
六、几种苯稠杂环和稠杂环化合物·····	340
(一) 吲哚·····	340
(二) 喹啉和异喹啉·····	341
(三) 吡喃酮·····	342
(四) 吡啶·····	344
(五) 嘌呤·····	344
内容提要·····	345
习题·····	347

第十一章 氨基酸、蛋白质、核

酸·····350

第一节 氨基酸·····350

一、蛋白质的水解·····	350
二、氨基酸的分类和命名法·····	350
三、氨基酸的构型·····	351
四、氨基酸的物理性质·····	352
五、氨基酸的化学性质·····	352
(一) 两性电离及等电点·····	352
(二) 脱羧反应·····	353
(三) 脱水 and 脱氨反应·····	353
(四) 与亚硝酸反应·····	354
(五) 与甲醛反应·····	354
(六) 颜色反应·····	354

1. 茚三酮反应·····	354
2. 与铜离子的反应·····	355
六、常见的氨基酸及多肽·····	355
(一) 谷氨酸·····	355
(二) 半胱氨酸和胱氨酸·····	356
(三) 赖氨酸·····	356
(四) 蛋氨酸·····	356
(五) 多肽·····	356
第二节 蛋白质·····	358
一、蛋白质的结构·····	358
二、蛋白质的性质·····	360
(一) 两性电离及等电点·····	360
(二) 变性·····	361
(三) 胶体性和沉淀反应·····	362
1. 盐析·····	363
2. 加入脱水剂·····	363
3. 加入重金属盐·····	363
4. 加入生物碱沉淀试剂·····	364
(四) 蛋白质的颜色反应·····	364
1. 黄蛋白反应·····	364
2. 米伦反应·····	364
3. 与亚硝酰铁氰化钠反应·····	364
4. 与醋酸铅反应·····	364
三、酶的概念·····	364
第三节 核酸·····	365
一、核酸的水解·····	365
二、核苷·····	366
三、核苷酸·····	367
四、核酸·····	367
五、单核苷酸及其衍生物·····	368
内容提要·····	369
习题·····	370

第十二章 生物碱、萜、甾体化合物·····372

第一节 生物碱·····372

一、定义和分布·····	372
二、生物碱通性·····	373
(一) 性状·····	373
(二) 酸碱性·····	373
(三) 旋光性·····	373
(四) 颜色反应·····	374
(五) 沉淀反应·····	374

一、元素定性分析·····	454
二、烃和卤代烃的化学性质·····	457
三、醇、酚、醚的化学性质·····	461
四、醛、酮的化学性质·····	465
五、羧酸、取代羧酸及羧酸衍生物的 化学性质·····	468
六、糖的化学性质·····	474
七、糖的旋光度测定·····	478
八、胺的化学性质·····	479
九、氨基酸和蛋白质的化学性质·····	482

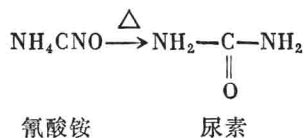
第四部分 有机物的制备实验·····	483
一、乙酸乙酯的制备·····	483
二、苯胺的制备·····	483
三、乙酰苯胺的制备·····	490
附录·····	493
一、特殊试剂配制法·····	493
二、常用试剂的配制法·····	494
三、主要参考资料·····	496
有机化学教学大纲·····	499

第一章 绪 论

一、有机化合物和有机化学

有机化合物简称有机物，它和我们关系非常密切，人们的衣、食、住、行几乎都离不开它。例如，很多食物、染料、药物以及作燃料用的汽油、柴油等都是有机化合物。

在化学的发展过程中，人们曾把从矿物中得到的物质称为无机物；把从生物体中得到的物质称为有机物。当时人们还不能从本质上认识有机物，认为从生物有机体中得到的物质是在“生命力”的影响下产生的，它不受一般物理与化学定律的支配和制约，只能在生物体内产生，而不能从无机物或用人工方法合成。这种“生命力”学说把无机物和有机物截然分开，把有机物的人工合成列为禁区，严重地阻碍着有机化学的进一步发展。直到 1828 年德国化学家魏勒（F. Wöhler）加热无机物氰酸铵溶液得到当时公认的有机物尿素：



这才动摇了“生命力”的观念。1845 年醋酸的合成，1860 年脂肪的合成以及后来愈来愈多的有机物的人工合成，终于使人们彻底放弃了“生命力”学说，使人们确信，不但可以用人工方法将简单的无机物质合成为与天然有机物完全相同的物质，而且还可以合成有机体不能合成的、性能比天然有机物更好的物质。现在已经清楚地知道，在有机物与无机物之间并没有绝对的界限，它们都遵循共同的物理和化学变化规律。目前虽然大多数有机物质已不是从生物体内取得，但由于历史的原因，至今仍保留着有机化合物与无机化合物的区分。由于一切有机化合物都含有碳元素，绝大多数的有机化合物还含有氢元素，因此有机化合物被认为是碳氢化合物及其衍生物。研究碳氢化合物及其衍生物的化学称为有机化学。

我国是文明古国，我们的祖先在开发和利用天然有机物的长期实践中，曾积累了丰富的经验和知识，例如我们很早就能生产和利用蚕丝，据考证早在殷商时期，我国的蚕丝生产已相当发达，而世界各国的蚕种和缫丝方法是后来由我国传入的，到了汉唐时期，我国就已被称为“丝绸之国”。再如我国的酿酒，根据现有史料的推断，应起源于唐虞时期（公元前 2357~2205 年），距今已有四千多年的历史，而世界上其他国家酿酒的历史以埃及的啤酒为最早，约始于公元前 1200 年，比我国迟一千多年。蚕丝是动物蛋白纤维，蛋白质是极为复杂的有机物。酿酒是发酵工业，利用有机催化剂——酵母实现的。我们的祖先远在几千年以前就已掌握这样复杂的有机物的生产技术和实际应用，足见我国古代劳动人民非凡的聪明才智。其他如植物染料、造纸和制糖等方面也都曾有卓越的成就。在药学方面，我国的《神农本草经》（出版在公元 200 年）是世界上第一部药典，载药 265 味。三国时名医华佗常用乌头、酒、曼陀罗等制成麻药来施行手术。到了明朝，药学大

师李时珍编纂了举世闻名的巨著《本草纲目》，是世界上第一部药物学大全书，对世界各国药学的发展有很大的影响。但是由于我国长期处于封建统治下，生产力的发展受到严重束缚和阻碍。近百年来帝国主义的侵略，使我国沦为半封建、半殖民地社会，加上反动统治的摧残，使我国的科学事业得不到应有的发展，在现代有机化学工业的理论和实践方面更处于落后状态。解放以后，在中国共产党的领导下，我国的科学事业包括有机化学得到迅速发展，于1965年，成功地在世界上首次实现具有生物活性的蛋白质——结晶牛胰岛素的全合成，为人工合成蛋白质迈出了重要的一步。继胰岛素的全合成以后，于1981年我国的科学工作者又人工合成了具有生物活性的酵母丙氨酸转移核糖核酸，这意味着我们已踏上探索生命奥秘的征途。目前我国的有机化学研究工作正在一条广阔的战线上全面展开，从复杂的天然有机物抗生素和中药有效成分、元素有机化学中的有机氟、有机硅、有机硼和金属有机化合物，到物理有机化学、结构有机化学等领域的研究，都已取得可喜的进展。

二、有机化合物的特点

有机化合物可以从无机化合物制备，两者之间没有绝对界线，但在组成上和性质上，这两类物质毕竟有不同之处，而有机化合物有它自身的特点。有机化合物的数目远远超过无机化合物，并且还在逐年地迅速增加，因此有必要把有机化学作为一门独立的科学来研究。现将有机化合物与无机化合物的不同进行比较，借以了解有机化合物的特点。

表 1-1 有机物和无机物的比较

性质和反应	有机化合物	无机化合物
1. 可燃性	多数具可燃性	一般不可燃
2. 耐热性	不耐热，受热易分解，熔点低，一般在 40~300°C 之间，如萘的熔点 80°C，尿素熔点 132°C	耐热性好，受热不易分解，熔点高，如氯化钠熔点 808°C
3. 溶解性	一般难溶于水，易溶于有机溶剂	一般易溶于水，难溶于有机溶剂
4. 导电性	水溶液不导电	水溶液能导电
5. 反应速度	反应速度慢	反应速度快，常在瞬间完成反应
6. 副反应和副产物	副反应和副产物多	一般无副反应和副产物，产率高
7. 同分异构现象	同分异构现象普遍	很少

产生上述有机化合物特点的原因，主要是有机物和无机物两者的化学键不同，前者是共价键结合，后者大多数是离子键结合。例如从耐热性来看，无机物是离子化合物，晶格能较大，需要较大的能量才能破坏晶格，所以熔点高，耐热性好。共价键结合的有机化合物晶体，它的结构单元是分子，分子间的作用力较弱，因而表现出熔点低，耐热性差。它们导电性的差异也是由于无机物在水溶液中一般能产生离子，所以能导电，而有机物在水溶液中没有离子，只有分子，所以不能导电。又如水溶性，因为水是极性分子，对于极性很强的以离子键结合的无机物，由于“相似相溶”易于溶解。但对子以共价键结合的有机物，由于它一般为非极性或弱极性分子，所以就不那么容易溶解。

三、有机化合物的结构理论

在有机化学的产生和发展过程中，人们为了把为数众多，杂乱无章的各种各样有机化合物归纳到一个体系内，便于认识和研究。1858年凯库勒（A. Kekulé 德国）和古柏尔（A. Couper 英国）提出有机化合物分子中碳原子是四价及碳原子之间相互连接成碳链的概念，成为有机化合物分子结构的、最原始和最基础的理论。随后1861年布特列洛夫（A. Бутлеров 俄国）对有机化合物的结构提出了较完整的概念，指出原子之间存在着相互的影响。1874年范荷夫（Van't Hoff 荷兰）和勒贝尔（Le Bel 法国）建立起分子的立体概念，说明了对映异构和顺反异构现象。从此建立起经典的有机化学结构理论。现把其中主要的原则，归纳如下：

（一）碳原子总是四价

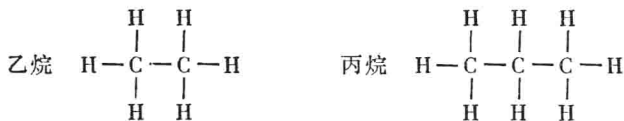
例如甲烷 CH_4 、氯仿 CHCl_3 等分子中，碳原子总是保持四价，并且这四价是等同的。在下列甲烷和氯仿的式子中，一条短线相当于一价，碳是四价的，而氢和氯都是一价。



在上述甲烷与氯仿的化学式中，氢原子的位置在左边或右边，上面或下面是完全一样的，因为碳的四价是等同的。

（二）碳原子自相结合成键

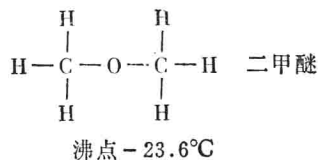
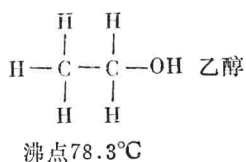
有许多碳氢化合物如 C_2H_6 、 C_3H_8 等，从表面上看，碳的原子价似乎在变动，但仔细观察就知道碳原子除了与氢以及其他原子结合外，还能各以一价自身结合成键，碳原子始终保持四价。事实上 C_2H_6 乙烷和 C_3H_8 丙烷应该用下式表示：



象上面这样表示分子中原子的种类、数目和排列次序的化学式，叫做结构式。结构式中的每一条短线代表一条共价键。

（三）分子的结构决定分子的性质

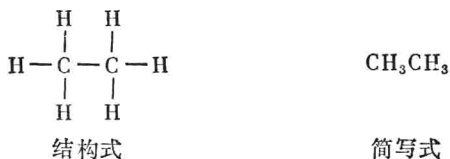
有机物分子的性质取决于组成它的原子的性质、数量和彼此的关系。这些因素的改变，可引起分子性质上的差异，所以可从分子的结构去了解或预测它的许多化学性质；反过来，也可以根据化学性质去确定分子的结构。结构式是分子结构的表达方式，它不能随意乱写，因此必需正确掌握书写结构式的方法。不同的结构式表示不同的化合物。例如乙醇（音唇 chún）和二甲醚（音迷 mí）的分子式都是 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ，但却是结构式不同，性质各异的两种不同的物质。



凡分子式相同，结构式不同的物质，互相称为同分异构体，这种现象称为同分异构现象。

以上就是对有机化合物结构认识的三点基本原则。

为了书写方便，我们常常把结构式简写，即把连接在同一碳原子上的其他原子合并起来写，使结构式简化。例如乙烷的结构式和简写式如下：



以简写式代替结构式，在书写时更为方便。前述的乙醇和二甲醚的结构式可分别简写为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ 。

要确定一个有机化合物的结构式是一项相当复杂的工作，关键在于获得一个纯净的物质，然后才能进行一系列的分析研究工作，掌握它的物理、化学性质和数据，才能推断它的结构式。

四、有机化合物的提纯和结构式的确定

研究一个新的有机物，首先要把它分离提纯，达到应有的纯度后，才能进行元素的定性和定量分析，进而确定组成，推断实验式；求出分子量，确定分子式；进行化学分析，结合运用近代实验物理方法，最后确定结构式。

(一) 分离提纯

目前，有机化合物的分离和提纯技术正日趋完善，主要有：重结晶法、蒸馏法、升华法、萃取和层析法、离子交换法等，我们这里只介绍几种最常用的方法。

1. 重结晶法

对于固体有机物，利用它和所含杂质在某些溶剂中溶解度的不同，选择适当的溶剂进行提纯。所选溶剂必须对被提纯的有机物在较高温度时溶解度大，在低温时溶解度小，而杂质的溶解度则始终很大。这样就可以把要提纯的有机物，加热溶解于适当的溶剂中，成为热的饱和溶液。然后冷却，由于过饱和而析出结晶，这时杂质仍留在母液中。经过几次重结晶后，可以得到较纯的固体有机化合物。(参看本书实验的重结晶部分)

2. 蒸馏法

蒸馏是使一种液体有机物，从另一种液体或液体混合物中，分离出来的有效方法。各种液体有各自不同的沸点。所谓沸点就是指化合物的蒸汽压力等于大气压力时的温度。蒸馏某些液体，就是使之受热达到沸点温度，变成蒸汽，然后把蒸汽冷凝成为液体，而达到提纯的目的。根据不同对象和要求，蒸馏法又可以分为以下几种：

(1) 普通蒸馏 液体混合物中各种液体有机物的沸点只要相差 30℃以上, 而且加热到沸点时仍相当稳定, 就可以用这种方法把混合物的各种组分分离, 或使液体有机物与不挥发的杂质分开。

(2) 分馏 分馏是在普通蒸馏的装置上, 多加一支分馏柱, 起到多次蒸馏的作用。所谓分馏柱是指内有一连串玻璃球的柱, 或一根装满小玻璃珠或碎玻璃的长管子。当几种液体物质沸点相近 (沸点差在 30℃以内), 用普通蒸馏不能很好分离时, 可应用分馏法。

(3) 减压蒸馏 某些有机物在常压下加热到沸点温度时, 会被分解。此时, 必须在减压下进行蒸馏, 因为减压可使液体的沸点降低。通常减压到 20mmHg (毫米汞柱) 时, 大多数液体有机物的沸点比在常压下 (760mmHg) 平均降低 100~120℃, 这种在减压下进行的蒸馏就叫做减压蒸馏。从表 1-2 可以看出沸点与压力的关系。

表 1-2 沸点与压力的关系

化 合 物	沸 点(°C)	
	在常压下 (760mmHg)	在减压下 (12mmHg)
乙 酸	118.7	19.4
硝 基 苯	205	87.8
苯 胺	182	72.5

(4) 水蒸气蒸馏 水蒸气蒸馏是使沸点较高, 而又不溶于水, 或者难溶于水的液体, 用通入水蒸气的方法, 使蒸馏物与水共沸, 两种蒸气压的总和等于大气压 ($P_{\text{大气压}} = P_{\text{被蒸物}} + P_{\text{水蒸气}}$), 此时温度必低于水和蒸馏物各自的沸点, 在 100℃以下蒸馏物和水可被同时蒸出。例如利用这种方法, 可以蒸馏苯胺 (沸点 180℃) 或樟脑 (沸点 204℃) 以及许多中草药的挥发油等, 蒸出的水与蒸馏物可以用分液漏斗进行分离。(以上各种蒸馏法可参考本书实验的有关部分)

3. 升华法

加热某些固体物质, 可不经熔化而直接变为蒸气, 而冷凝时又直接变回固体的过程叫做升华。具有升华性质的某些固体物质, 虽然有的在受热时会先熔化, 然后才气化, 但当其蒸气被冷凝时, 仍然不通过液态而直接冷凝为固体。对于某些固体物质难溶于任何溶剂或不能用重结晶法提纯时, 可以采用升华法提纯, 但升华常在减压下进行。

(二) 纯度的检查

纯的有机物具有一定的物理常数如熔点 (m.p.) 沸点 (b.p.)、比重、折光率和比旋光度等。因此固体物质可用测定熔点的方法确定其纯度, 纯固体物质有一定的熔点, 而且熔点间距只有 1~2℃。液体物质可用测定沸点和折光率的方法确定纯度, 纯的液体物质有一定的沸点, 沸点范围也小; 一般液体有机物的折光率在 1.3~1.7 之间。

(三) 实验式和分子式的推求

提纯后的有机物, 就可以进行元素定性分析, 确定它是由那些元素组成的, 然后进行定量分析, 求出各元素的重量比, 通过计算得出实验式。实验式是表示化合物分子中各元素原子的相对数目的最简式, 它不能表明组成分子的各种原子的数目。因此必须利用蒸气密度法、凝固点降低法和沸点上升法等, 测定其分子量, 再根据分子量来确定分