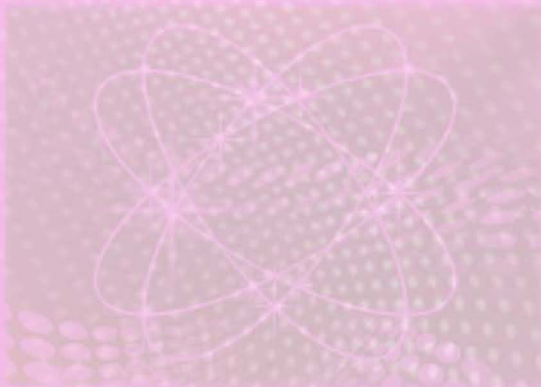


探索未知

趣说有机化学

北京未来新世纪教育科学发展中心 编



新疆青少年出版社
喀什维吾尔文出版社

探索未知

趣说有机化学

北京未来新世纪教育科学发展中心 编

新疆青少年出版社
喀什维吾尔文出版社

图书在版编目(CIP)数据

探索未知/王卫国主编. —乌鲁木齐:新疆青少年出版社;喀什:喀什维吾尔文出版社,2007.6

ISBN 978—7—5373—1464—0

I. 探... II. 王... III. 自然科学—青少年读物 IV. N49

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 097778 号

探索未知

趣说有机化学

北京未来新世纪教育科学发展中心 编

新疆青少年出版社 出版
喀什维吾尔文出版社

(乌鲁木齐市胜利路二巷 1 号 邮编:830049)

廊坊市华北石油华星印务有限公司 印刷

开本:787mm×1092mm 32 开

印张:300 字数:3000 千

2007 年 7 月修订版 2007 年 7 月第 1 次印刷

印数:1—3000

ISBN 978—7—5373—1464—0

如有印装质量问题请直接同承印厂调换

前 言

在半年之前,本编辑部曾推出过一套科普丛书,叫做《科学目击者》,读者反应良好。然而,区区一部丛书怎能将各种科学新知囊括其中?所未涉及者仍多。编辑部的同仁们也有余兴未尽之意,于是就有了这套《探索未知》丛书。

《科学目击者》和《探索未知》可以说是姊妹关系,也可以说是父子关系。说它们是姊妹,是因为它们在方向设定、内容选择上不分彼此,同是孕育于科学,同为中国基础科普而诞生。说它们是父子,则是从它们的出版过程考虑的。《科学目击者》的出版为我们编辑本套丛书提供了丰富的经验,让我们能够更好的把握读者们的需求与兴趣,得以将一套更为优秀的丛书呈献给读者。从这个层面上讲,《科学目击者》的出版成就了《探索未知》的诞生。

如果说《科学目击者》只是我们的第一个试验品,那么《探索未知》就是第一个正式成品了。它文字精彩,选

题科学,内容上囊括了数学、物理、化学、地理以及生物五个部分的科学知识,涵盖面广,深度适中。对于对科学新知有着浓厚兴趣的读者来说,在这里将找到最为满意的答复。

有了《科学目击者》的成功经验,让我们得以取其优、去其短,一直朝着尽善尽美的目标而努力。但如此繁杂的知识门类,让我们实感知识面的狭窄,实非少数几人所能完成。我们在编稿之时,尽可能地多汲取众多专家学者的意见。然而,百密尚有一疏,纰漏难免,如果给读者您的阅读带来不便,敬请批评指正。

编 者

目 录

有机化学概述	1
有机化学词源	1
有机化学简史	2
有机化学特点	7
有机化学的研究对象	8
有机化学的研究手段	8
有机化学的分支学科	9
有机化学的边缘学科	16
有机化学的发展趋势	16
有机化学结构理论	18
布特列洛夫的结构学说	18
碳原子的四面体结构假说	19
几何异构现象理论	19

近代结构学说	20
有机化合物	25
有机化合物的分类	26
有机化合物的命名	28
有机化合物的应用	34
有机元素分析方法	53
有机元素定量分析方法	53
有机元素定性分析方法	60
有机化学小常识	64
星际有机物是怎样形成的	64
旋光物的奥秘何在	66
乙烯为什么能催熟	69
尿酸为什么有“青春卫士”的雅号	71
阿斯匹林新效用的机理何在	73



有机化学概述

有机化学是研究有机化合物的来源、制备、结构、性质、应用以及有关理论的科学；又称碳化合物化学。但不是所有的碳化合物都是有机物。一些简单的碳化合物，如一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐、碳化物和氰化物，习惯上仍归于无机化学领域。

有机化学词源

“有机化学”这一名词于 1806 年首次由贝采利乌斯提出。当时是作为“无机化学”的对立物而命名的。19 世纪初，许多化学家相信，在生物体内由于存在所谓“生命力”，才能产生有机化合物，而在实验室里是不能由无机化合物合成的。1824 年，德国化学家维勒从氰经水解制得草酸；1828 年他无意中用加热的方法又使氰酸铵转化为尿素。氰和氰酸铵都是无机化合物，而草酸和尿素都是有机化合物。维勒的实验结果给予“生命力”学说第



探索未知

一次有力的冲击。此后,乙酸等有机化合物相继由碳、氢等元素合成,“生命力”学说才逐渐被人们抛弃。

由于合成方法的改进和发展,越来越多的有机化合物不断地在实验室中合成出来;其中,绝大部分是在与生物体内迥然不同的条件下合成出来的。“生命力”学说渐渐被抛弃了,“有机化学”这一名词却沿用至今。

有机化学简史

有机化学的历史大致可以划分为三个时期。

一、有机化学的萌芽时期

该时期为从 19 世纪初到 1858 年价键概念提出之前。在这个时期,已经分离出许多有机化合物,制备了一些衍生物,并对它们作了定性描述。当时的主要问题是如何表现有机化合物分子中各原子间的关系和建立有机化学体系。法国化学家 拉瓦锡发现,有机化合物燃烧后产生二氧化碳和水。他的研究工作为有机化合物元素定量分析奠定了基础。1830 年,德国化学家李比希发展了碳、氢分析法,1833 年法国化学家杜马建立了氮的分析法。以上有机定量分析法的建立使化学家能够求得一个化合物的实验式。

当时在解决有机化合物分子中各原子是如何排列和



结合的问题上,遇到了很大的困难。最初,有机化学用二元说来解决有机化合物的结构问题。二元说认为一个化合物的分子可分为带正电荷的部分和带负电荷的部分,二者靠静电力结合在一起。早期的化学家根据某些化学反应认为,有机化合物分子由在反应中保持不变的基团和在反应中起变化的基团按异性电荷的静电力结合。但这个学说带来很大的矛盾,例如,那时把苯甲醛写成 $(C_7H_5O)H$,把苯甲酰氯写成 $(C_7H_5O)Cl$,其中 (C_7H_5O) 是共同的不变部分。但是,如果H是带正电的,怎么会被带负电的Cl所取代?如果 (C_7H_5O) 在苯甲醛中是带负电的,在苯甲酰氯中却变成带正电的了。

类型说由法国化学家热拉尔和洛朗共同建立的。此说否认有机化合物是由带正电荷和带负电荷的基团组成,而认为有机化合物是由一些可以发生取代的母体化合物衍生的,因而可以按这些母体化合物来分类。

类型说把众多有机化合物按不同类型分类,根据它们的类型不仅可以解释化合物的一些性质,而且能够预言一些新化合物。但类型说未能回答有机化合物的结构问题。

二、经典有机化学时期

该时期为从1858年价键学说的建立到1916年价键的电子理论引入。1858年德国化学家凯库勒和英国化学家库珀等提出价键的概念,并第一次用短划“—”表示



探索未知

“键”。他们认为有机化合物分子是由其组成的原子通过键结合而成的。由于在所有已知的化合物中,一个氢原子只能与一个别的元素的原子结合,氢就选作价的单位。一种元素的价数就是能够与这种元素的一个原子结合的氢原子的个数。例如,1个氧原子能够与2个氢原子结合,因此氧是2价的;1个碳原子能结合4个氢原子,因此碳是4价的。凯库勒还提出在一个分子中碳原子之间可以互相结合这一重要的概念。

为了解释乙烯 C_2H_4 和乙炔 C_2H_2 的结构,还提出碳原子之间不仅以单键,还可以通过双键、三键互相结合。

通过单键结合的称为饱和化合物,通过双键、三键结合的则称为不饱和化合物。因此,乙烷是饱和化合物,乙炔是不饱和化合物。

在有机化合物分子内,由于碳原子之间可以通过多种形式彼此结合,往往一个实验式可以代表多种化合物。这种现象称为异构现象。化学组成相同但结构不同的化合物互为异构体。含碳原子越多的分子,其异构体数目也越多。异构现象是使有机化合物数目众多的重要因素。

例如符合实验式 C_5H_{12} 的有三种化合物,它们分别称为正戊烷、异戊烷和新戊烷,沸点分别为 $36^\circ C$ 、 $29.9^\circ C$ 和 $9.4^\circ C$ 。

1848年巴斯德分离到两种酒石酸结晶,一种半面晶向左,一种半面晶向右。前者能使平面偏振光向左旋转,



后者则使之向右旋转,角度相同。在对乳酸的研究中也遇到类似现象。为此,1874年法国化学家勒贝尔和荷兰化学家范托夫分别提出一个新的概念,圆满地解释了这种异构现象。他们认为:分子是个三维实体,碳的四个价键在空间是对称的,分别指向一个正四面体的四个顶点,碳原子则位于正四面体的中心。当碳原子与四个不同的原子或基团连接时,就产生一对异构体,它们互为实物和镜像,或左手和右手的手性关系。这个碳原子称为不对称碳原子(或称手性碳原子),这一对化合物互为旋光异构体。勒贝尔和范托夫的学说,是有机化学中立体化学的基础。

1900年第一个自由基——三苯甲基自由基被发现了,这是个长寿命的自由基。不稳定自由基——甲基的存在也于1929年得到了证实。

在这个时期,有机化合物在结构测定以及反应和分类方面都取得很大进展。但价键只是化学家从实践经验得出的一种概念,价键的本质尚未解决。

三、现代有机化学时期

在物理学家发现电子,并阐明原子结构的基础上,路易斯等于1916年提出价键的电子理论。他们认为:各原子外层电子的相互作用是使各原子结合在一起的原因。相互作用的外层电子如从一个原子转移到另一个原子,则形成离子键;两个原子如果共用外层电子,则形成共价



探索未知

键。通过电子的转移或共用,使相互作用的原子的外层电子都获得惰性气体的电子构型。这样,价键的图像表示法中用来表示价键的短划“—”,实际上是两个原子共用的一对电子。价键的电子理论的运用赋予经典的价键图像表示法以明确的物理意义。

1927年以后,海特勒和伦敦等用量子力学处理分子结构问题,建立了价键理论,为化学键提出了一个数学模型。后来马利肯用分子轨道理论处理分子结构,其结果与价键的电子理论所得的大体一致,由于计算简便,解决了许多当时不能回答的问题。对于复杂的有机化合物分子,要得到波函数的精确解是很困难的。休克尔假定,在一个共轭体系中,电子体系可以单独处理,从而创立了一种波函数的近似解法,而为有机化学家广泛采用。20世纪60年代,在大量有机合成反应经验的基础上,伍德沃德和霍夫曼领会到化学反应与分子轨道的联系,他们研究了电环化反应、迁移重排和环加成反应等一系列反应,提出了分子轨道对称守恒原理。福井谦一提出了前线轨道理论。

这个时期的成就还有取代基效应、线性自由能关系和构象分析等。



有机化学特点

有机化合物和无机化合物之间没有绝对的分界。有机化学之所以成为化学中的一个独立学科,是因为有机化合物确有其内在的联系和特性。位于周期表当中的碳元素,一般是通过与别的元素的原子共用外层电子而达到惰性气体的电子构型。这种共价键的结合方式决定了有机化合物的特性。大多数有机化合物由碳、氢、氮、氧几种元素构成,少数还含有卤素和硫、磷等元素。在含多个碳原子的有机化合物分子中,碳原子互相结合形成分子的骨架,别的元素的原子就连接在该骨架上。在元素周期表中,没有一种元素的原子能像碳原子那样以多种方式彼此牢固地结合。由碳原子形成的分子骨架有多种形式,有直链、支链、环状等。其构成的碳原子数可从 2 (乙烷)到几十万(橡胶)。以含 5 个碳原子的化合物为例,其分子骨架可有多种种形式。分子中含碳原子数越多,结合方式变化的也越大。因此,为数不多的几种元素,却构成了数目惊人的有机化合物。

大多数有机化合物具有熔点较低、可以燃烧、易溶于有机溶剂等性质。



有机化学的研究对象

在有机化学发展的初期,有机化学工业的主要原料是动、植物体,有机化学主要研究从动、植物体中分离有机化合物。19 世纪中期到 20 世纪初,有机化学工业逐渐变为以煤焦油为主要原料。特别是合成染料的发现,使染料、制药工业蓬勃发展,推动了对芳香族化合物和杂环化合物的研究。19 世纪 30 年代以后,以乙炔为原料的有机合成兴起。19 世纪 40 年代前后,有机化学工业的原料又逐渐转变为以石油和天然气为主,发展了巨大的合成橡胶、合成塑料和合成纤维工业。由于石油资源将日趋枯竭,以煤为原料的有机化学工业必将重新发展。当然,天然的动、植物和微生物体仍是重要的研究对象。

有机化学的研究手段

有机化学研究手段的发展经历了从手工操作到自动化、计算机化,从常量到超微量的过程。20 世纪 40 年代前,用传统的蒸馏、结晶、升华等方法来纯化产品,用化学降解和衍生物制备的方法测定结构。后来,各种色谱法、电泳技术的应用,特别是高压液相色谱的应用改变了分离



技术的面貌。各种光谱、能谱技术的使用,使有机化学家能够研究分子内部的运动,使结构测定手段发生了革命性的变化。电子计算机的引入,使有机化合物的分离、分析方法向自动化、超微量化方向又前进了一大步。傅里叶变换技术的核磁共振谱和红外光谱又为反应动力学、反应机理的研究提供了新的手段。这些仪器和 X 射线结构分析、电子衍射光谱分析,已能测定微克级样品的化学结构。用电子计算机设计合成路线的研究也已取得某些进展。

有机化学的分支学科

有机化学的分支学科主要有以下几方面:

一、天然有机化学

天然有机化学主要研究天然有机化合物的组成、合成、结构和性能。20 世纪初至 20 世纪 30 年代,先后确定了单糖、氨基酸、核苷酸、牛胆酸、胆固醇和某些萜类的结构,肽和蛋白质的组成;20 世纪 30~40 年代,确定了一些维生素、甾族激素、多聚糖的结构,完成了一些甾族激素和维生素的结构和合成的研究;20 世纪 40~50 年代前后,发现青霉素等一些抗生素,完成了结构测定和合成;20 世纪 50 年代完成了某些甾族化合物和吗啡等生物碱的全合成,催产素等生物活性小肽的合成,确定了胰



探索未知

胰岛素的化学结构,发现了蛋白质的螺旋结构,DNA 的双螺旋结构;20 世纪 60 年代完成了胰岛素的全合成和低聚核苷酸的合成;20 世纪 70 年代至 80 年代初,进行了前列腺素、维生素 B₁₂、昆虫信息素激素的全合成,确定了核酸和美登木素的结构并完成了它们的全合成等。

二、有机合成

所谓有机合成是指从较简单的化合物或元素经化学反应合成有机物的过程。有时也包括从复杂原料降解为较简单化合物的过程。有机合成与无机合成不同。由于有机化合物的各种特点,尤其是碳与碳原子之间以共价键相连,有机合成比较困难,常常要用加热、光照、加催化剂、加有机溶剂甚至加压等反应条件。

1828 年维勒由无机物氰酸铵合成了动物代谢产物尿素,数年之后科尔贝又合成了乙酸,从此有机合成化学获得迅速发展。现在每天都有很多新化合物合成出来。我们日常的衣食住行都与合成的有机分子有联系。

有机合成大致分为两大范畴:①基本有机合成,包括从煤炭、石油、水和空气等原材料合成重要化学工业原料,如纤维、塑料和橡胶的原料,溶剂,增塑剂,汽油等,其产量几乎接近于钢铁的数量级;②精细有机合成,包括从较简单的原料合成较复杂的分子,如化学试剂、医药、农药、染料、香料和洗涤剂。

20 世纪 70 年代以来,有机合成的新领域迅速发展,