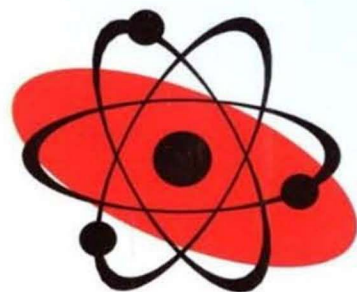




全国高职高专医药院校药学及医学检验  
技术专业工学结合“十二五”规划教材

供药学、医学检验技术等专业使用



李军 沙乖凤 杨家林 主编

# 有机化学

Youji

Huaxue



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>

全国高职高专医药院校药学及医学检验技术专业  
工学结合“十二五”规划教材  
供药学、医学检验技术等专业使用

# 有机化学

主 编 李 军 沙乖凤 杨家林

副主编 周建庆 赵恒武

编 者 (以姓氏笔画为序)

白 琳(枣庄科技职业学院)

刘 娜(大连医科大学)

孙莉峰(宝鸡职业技术学院)

李 军(益阳医学高等专科学校)

杨家林(鄂州职业大学医学院)

沙乖凤(宝鸡职业技术学院)

陈银霞(鹤壁职业技术学院)

周建庆(安徽医学高等专科学校)

范建礼(广东岭南职业技术学院)

赵恒武(枣庄科技职业学院)

华中科技大学出版社  
中国·武汉

## 内 容 提 要

本书是全国高职高专医药院校药学及医学检验技术专业工学结合“十二五”规划教材。全书共分为十八章。

前十七章介绍有机化学的理论知识。第一章为有机化学基础概述,主要介绍有机化合物的特性、研究有机化合物的方法及有机化学的基本理论。从第二章开始,按官能团体系分章介绍各类有机化合物的结构、性质及其与医药有关的代表物。第十八章介绍有机化学实验,分为有机化学实验的基础知识、有机化学实验的基本操作、有机化合物的性质实验、有机化合物的制备实验及有机化学实验设计与考核。书中列举的实验均具有代表性和适用性。

本书取材恰当,内容精练,通俗易懂。每章后附有小结及能力检测。

本书可作为高职高专医药院校药学、医学检验技术专业的教材,也可供医学及其他相关专业大专学生使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

有机化学/李 军 沙乖凤 杨家林 主编. —武汉:华中科技大学出版社,2012.8  
ISBN 978-7-5609-8018-8

I. 有… II. ①李… ②沙… ③杨… III. 有机化学-高等职业教育-教材 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 103692 号

有机化学

李 军 沙乖凤 杨家林 主编

策划编辑:陈 鹏

责任编辑:熊 彦

封面设计:范翠璇

责任校对:朱 玟

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)81321915

录 排:华中科技大学惠友文印中心

印 刷:武汉市宏隆印务有限公司

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:22.5

字 数:537千字

版 次:2012年8月第1版第1次印刷

定 价:45.00元



本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换  
全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务  
版权所有 侵权必究

# 全国高职高专医药院校药学及医学检验技术专业 工学结合“十二五”规划教材

## 编委会

丛书学术顾问 文历阳 沈 彬

委 员(按姓氏笔画排序)

- |         |             |     |            |
|---------|-------------|-----|------------|
| 王 杰     | 沈阳医学院       | 周建庆 | 安徽医学高等专科学校 |
| 王志亮     | 枣庄科技职业学院    | 赵立彦 | 铁岭卫生职业学院   |
| 甘晓玲     | 重庆医药高等专科学校  | 胡殿宇 | 郑州铁路职业技术学院 |
| 艾力·孜瓦   | 新疆维吾尔医学专科学校 | 侯振江 | 沧州医学高等专科学校 |
| 卢 杰     | 大庆医学高等专科学校  | 俞启平 | 江苏建康职业学院   |
| 边毓明     | 山西职工医学院     | 宣永华 | 滨州职业学院     |
| 吐尔洪·艾买尔 | 新疆维吾尔医学专科学校 | 姚腊初 | 益阳医学高等专科学校 |
| 刘 燕     | 山西职工医学院     | 秦 洁 | 邢台医学高等专科学校 |
| 刘福昌     | 宝鸡职业技术学院    | 秦自荣 | 鄂州职业大学医学院  |
| 李炳宪     | 鹤壁职业技术学院    | 夏金华 | 广州医学院从化学院  |
| 李惠芳     | 长治医学院       | 徐 宁 | 安庆医药高等专科学校 |
| 杨凤琼     | 广东岭南职业技术学院  | 凌伯勋 | 岳阳职业技术学院   |
| 杨家林     | 鄂州职业大学医学院   | 唐 虹 | 辽宁卫生职业技术学院 |
| 张 申     | 怀化医学高等专科学校  | 唐忠辉 | 漳州卫生职业学院   |
| 张 鑫     | 南方医科大学      | 黄 剑 | 海南医学院      |
| 张平平     | 山东万杰医学院     | 曹 杰 | 哈密职业技术学校   |
| 陆予云     | 广州医学院从化学院   | 章绍清 | 铜陵职业技术学院   |
| 陆曙梅     | 信阳职业技术学院    | 蒋 斌 | 合肥职业技术学院   |
| 陈少华     | 广州医学院护理学院   | 魏仲香 | 聊城职业技术学院   |
| 范珍明     | 益阳医学高等专科学校  |     |            |

# 总序

ZONGXU

高职高专药学及医学检验技术等专业是以贯彻执行国家教育、卫生工作方针,坚持以服务为宗旨、以就业为导向的原则,培养热爱祖国、拥护党的基本路线,德、智、体、美等全面发展,具有良好的职业素质和文化修养,面向医药卫生行业,从事药品调剂、药品生产及使用、药品检验、药品营销及医学检验等岗位的高素质技能型人才为培养目标的教育体系。教育部《关于推进高等职业教育改革创新,引领职业教育科学发展的若干意见》(教职成〔2011〕12号)明确提出要推动体制机制创新,深化校企合作、工学结合,进一步促进高等职业学校办出特色,全面提高高等职业教育质量,提升其服务经济社会发展能力。文件中的这项规划,为高职高专教育以及人才的培养指出了方向。

教材是教学的依托,在教学过程中和人才培养上具有举足轻重的作用,但是现有的各种高职高专药学及医学检验技术等专业的教材主要存在以下几种问题:①本科教材的压缩版,偏重于基础理论,实践性内容严重不足,不符合高等卫生职业教育的教学实际,极大影响了高职高专院校培养应用型人才目标的实现;②教材内容过于陈旧,缺乏创新,未能体现最新的教学理念;③教材内容与实践联系不够,缺乏职业特点;④教材内容与执业资格考试衔接不紧密,直接影响教育目标的实现;⑤教材版式设计呆板,无法引起学生学习兴趣。因此,新一轮教材建设迫在眉睫。

为了更好地适应高等卫生职业教育的教学发展和需求,体现国家对高等卫生职业教育的最新教学要求,突出高职高专教育的特色,华中科技大学出版社在认真、广泛调研的基础上,在教育部高职高专相关医学类专业教学指导委员会专家的指导下,组织了全国60多所设置有药学及医学检验技术等专业的高职高专医药院校近350位老师编写了这套以工作过程为导向的全国高职高专医药院校药学及医学检验技术专业工学结合“十二五”规划教材。教材编写过程中,全体主编和参编人员进行了认真的研讨和细致的分工,在教材编写体例和内容上均有所创新,各主编单位高度重视并有力配合教材编写工作,编辑和主审专家严谨和忘我的工作,确保了本套教材的编写质量。

本套教材充分体现新教学计划的特色,强调以就业为导向、以能力为本位、以岗位需求为标准的原则,按照技能型、服务型高素质劳动者的培养目标,坚持“五性”(思想性、科学性、先进性、启发性、适用性),强调“三基”(基本理论、基本知识、基本技能),力求符合高职高专学生的认知水平和心理特点,符合社会对高职高专药学及医学检验技术等专业人才的需求特点,适应岗位对相关专业人才知识、能力和素质的需要。本套教材的编写原则和主要特点如下。

(1) 严格按照新专业目录、新教学计划和新教学大纲的要求编写,教材内容的深度和广度严格控制在高职高专教学要求的范畴,具有鲜明的高职高专特色。



(2) 体现“工学结合”的人才培养模式和“基于工作过程”的课程模式。

(3) 符合高职高专医药院校药学及医学检验技术专业的教学实际,注重针对性、适用性以及实用性。

(4) 以“必需、够用”为原则,简化基础理论,侧重临床实践与应用。

(5) 基础课程注重联系后续课程的相关内容,专业课程注重满足执业资格标准和相关工作岗位需求。

(6) 探索案例式教学方法,倡导主动学习。

这套教材编写理念新,内容实用,符合教学实际,注重整体,重点突出,编排新颖,适合于高职高专医药院校药学及医药检验技术等专业的学生使用。这套规划教材得到了各院校的大力支持和高度关注,它将为新时期高等卫生职业教育的发展作出贡献。我们衷心希望这套教材能在相关课程的教学发挥积极的作用,并得到读者们的喜爱。我们也相信这套教材在使用过程中,通过教学实践的检验和实际问题的解决,能不断得到改进、完善。

全国高职高专医药院校药学及医学检验技术专业工学结合“十二五”规划教材  
编写委员会

# 前言

QIANYAN

本书为全国高职高专医药院校药学及医学检验技术专业工学结合“十二五”规划教材，是在贯彻高职高专教学改革的精神，顺应职业教育课程改革“校企合作，工学结合，任务驱动，项目导向”的人才培养新模式下组织编写的。有机化学是高职高专药学、检验专业的必修课，多开设于第一学年。本书也是后续课程“生物化学”、“天然药物化学”、“药物分析化学”等的基础。

在编写过程中，充分考虑了学生的实际情况及高职高专学生的认知特点，在尽量简化纯理论的同时，文字叙述力求简明、具体，重点突出、浅显易懂，避免繁长的论述，以“需用为准、够用为度、实用为先”为原则，避免出现“遗漏”或者“过多、过深、过难”等现象，为后续课程的学习及实际应用打下基础。实验的编排以体现学生的动手操作能力、探究知识的能力、创新设计的能力为主，精减了验证性实验，保留、扩大了综合性实验。

本书将有机化学的理论知识与实验、能力检测合编在一起，减少了实验指导、习题集、课本“三座大山”的压力，减轻了学生的负担，实现了课堂、实验、自学复习一本通。

本书由益阳医学高等专科学校李军任第一主编，宝鸡职业技术学院沙乖凤、鄂州职业大学医学院杨家林任第二主编、第三主编；安徽医学高等专科学校周建庆、枣庄科技职业学院赵恒武任副主编。参加本书编写的人员有：李军（第一章及第十八章实验七），周建庆（第二章），沙乖凤（第三章、第五章、第十三章、第十四章及第十八章实验三、实验四、实验十二、第十八章第五节），杨家林（第四章及第十八章实验一、实验十四），范建礼（第六章、第九章及第十八章实验十一），陈银霞（第七章、第八章及第十八章实验八），孙莉峰（第十章及第十八章实验十、实验十五），刘娜（第十一章及第十八章实验五、实验九），赵恒武（第十二章、第十七章及第十八章第一节），白琳（第十五章、第十六章及第十八章实验二、实验六、实验十三）。

本书主要用作高职高专医药院校药学、医学检验技术专业的教材，也可作为其他医学相关专业专科层次的教材及教学参考书。

本书的编写得到了各参编单位领导的大力支持和关心，华中科技大学出版社的编辑们也给予了鼎力帮助，在此对所有支持、关心本书的有关单位和各位同仁表示感谢！鉴于编者水平所限，书中难免有疏漏之处，衷心希望各位专家尤其是使用本书的老师、同学批评指正。

编者  
2012年8月

# 目录

MULU

<b>第一章 有机化学基础概述</b>	/ 1
第一节 有机化合物和有机化学	/ 1
第二节 有机化合物的结构理论	/ 5
第三节 有机化合物分子中的电子效应	/ 10
第四节 共价键的断裂方式和有机反应类型	/ 11
<b>第二章 链烃</b>	/ 15
第一节 烷烃	/ 16
第二节 烯烃	/ 27
第三节 共轭二烯烃	/ 35
第四节 炔烃	/ 38
<b>第三章 脂环烃</b>	/ 46
第一节 脂环烃的分类和命名	/ 46
第二节 脂环烃的性质	/ 48
第三节 脂环烃的稳定性	/ 49
<b>第四章 芳烃</b>	/ 53
第一节 单环芳烃	/ 54
第二节 稠环芳烃	/ 64
<b>第五章 卤代烃</b>	/ 72
第一节 卤代烃的分类和命名	/ 72
第二节 卤代烃的性质	/ 74
<b>第六章 醇、酚、醚</b>	/ 81
第一节 醇	/ 81
第二节 酚	/ 92
第三节 醚	/ 98
第四节 硫醇	/ 102
第五节 硫醚	/ 104
<b>第七章 醛、酮、醌</b>	/ 108
第一节 醛和酮	/ 108
第二节 醌	/ 118
<b>第八章 羧酸及其衍生物</b>	/ 123
第一节 羧酸	/ 123





第二节	羧酸衍生物	/ 130
第九章	取代酸	/ 135
第一节	羟基酸	/ 135
第二节	羧基酸	/ 141
第十章	立体异构	/ 148
第一节	构象异构	/ 149
第二节	顺反异构	/ 150
第三节	对映异构	/ 153
第十一章	有机含氮化合物	/ 165
第一节	硝基化合物	/ 165
第二节	胺类化合物	/ 169
第三节	酰胺	/ 178
第四节	重氮化合物和偶氮化合物	/ 182
第十二章	糖类	/ 188
第一节	单糖	/ 188
第二节	低聚糖	/ 195
第三节	多糖	/ 197
第十三章	氨基酸、蛋白质、核酸	/ 204
第一节	氨基酸	/ 204
第二节	多肽	/ 209
第三节	蛋白质	/ 211
第四节	核酸	/ 217
第十四章	杂环化合物和生物碱	/ 223
第一节	杂环化合物	/ 223
第二节	生物碱	/ 237
第十五章	脂类、萜类和甾族化合物	/ 245
第一节	脂类	/ 245
第二节	萜类	/ 249
第三节	甾族化合物	/ 253
第十六章	药用高分子化合物	/ 259
第一节	高分子化合物概述	/ 259
第二节	药用高分子化合物简介	/ 262
第十七章	有机合成	/ 269
第一节	有机合成简介	/ 269
第二节	有机化合物的提纯和鉴定	/ 274
第三节	药物的化学合成实例	/ 275
第十八章	有机化学实验	/ 280
第一节	有机化学实验的基础知识	/ 280
第二节	有机化学实验的基本操作	/ 285

第三节	有机化合物的性质实验	/ 297
第四节	有机化合物的制备实验	/ 310
第五节	有机化学实验设计与考核	/ 320
参考答案		/ 323
参考文献		/ 345

# 第一章 有机化学基础概述

## 学习目标

**掌握:**有机化合物的特性及其结构表示方法。

**熟悉:**价键理论的基本内容及共价键参数。

**了解:**有机化合物分子中的电子效应。



## 第一节 有机化合物和有机化学

### 一、有机化合物和有机化学概述

人们对物质的认识是逐步发展的。最初的化学物质来源于两个途径：一是来源于无生命的矿物质；二是取之于有生命的动植物体。化学家们发现来源不同的两类化合物，其性质显著不同。1807年，瑞典化学家伯齐利厄斯根据来源不同将化学物质分为无机物和有机物两大类。把矿石、金属、盐类、水和空气等各种成分称为无机物；而把从动植物中获得的物质称为有机物。当时，有机物被认为是“有生命机能的”神秘物质，只能在生命力的作用下生成。这就是唯心论者在自然科学领域的理论基础——上帝创造生命。随着科学的发展，科学家们在实验室里由无机化合物——氰酸钾与氯化铵，成功地合成了有机化合物——尿素。继尿素之后，又由一些简单的无机物合成了醋酸、糖和油脂等许多有机化合物。此后，人们又陆续合成了成千上万种有机化合物。这时生命力学说才被彻底否定。

现在虽然从历史上遗留下来的“有机化合物”和“有机化学”这些名词仍被沿用，可是它的含义已发生了变化，失去了其原有的意义。通过对有机化合物的广泛研究证明，有机化合物中都含有碳元素，绝大多数还含有氢元素，有的还含有氧、氮、卤素、硫、磷等元素。所以，根据有机化合物的组成，有机化合物通常是指“含碳化合物”，又因多数有机化合物除含碳外，还含有氢元素，因此，有机化合物定义为：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(organic chemistry)。有机化学是化学的一个重要分支，它是研究有机化合物的结构、性质、合成方法、应用以及它们之间的相互转变和内在联系的科学。



## 二、有机化合物的特性

有机化合物与无机化合物之间,没有绝对的界限,两者可以互相联系、互相转化。由于碳原子在元素周期表中的特殊位置,决定了有机化合物具有一些特性。碳元素位于元素周期表的第二周期第四主族,碳原子的最外层有4个电子,不容易失去或得到4个电子,形成离子键,而往往是通过共用电子对形成共价键,与其他元素的原子结合形成化合物。碳元素作为有机化合物的主要元素,由于碳原子的成键特性,使有机化合物表现出一些不同于无机化合物的特性。大多数有机化合物具有以下特性。

(1) 有机化合物大都容易燃烧。燃烧时主要生成二氧化碳、水,若含有碳、氢以外的其他元素,则还生成这些元素的氧化物。可根据生成物的组成和数量来进行元素定性及定量分析。而大多数无机化合物难以燃烧。

(2) 有机化合物的熔点和沸点较低。固态有机化合物是靠范德华力结合而成的分子晶体,破坏这种晶体所需的能量较少,因此有机化合物的熔点、沸点较低。而无机化合物分子中的化学键多为离子键,正、负离子间通过较强的静电相互作用形成离子晶体,要破坏离子晶体的晶格所需的能量较高。因此,无机化合物的熔点和沸点较高。如醋酸的熔点为 $16.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,沸点为 $118\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;而氯化钠的熔点为 $801\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,沸点为 $1413\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 有机化合物大多难溶于水而易溶于有机溶剂。有机化合物大多是非极性分子或者极性很弱。根据相似相溶原则,有机化合物难溶于极性溶剂——水,而易溶于非极性或弱极性的有机溶剂。例如,石蜡和汽油都是以共价键相连的非极性化合物,因此石蜡溶于汽油而不溶于水。

(4) 有机化合物一般是非电解质,在水溶液中或熔化状态下不导电。有机化合物中的化学键大多是非极性或非极性的共价键,在水溶液中或熔化状态下难以电离成离子,因此有机化合物一般为非电解质。

(5) 有机化合物的反应速率较慢,反应复杂,常有副反应发生。有机化合物分子中的共价键,在进行反应时不像无机化合物分子中的离子键那样容易解离成离子,因此反应速率比无机化合物慢。有机化合物进行反应时,通常需要用加热、搅拌或使用催化剂等方法来加快反应速率。有机化合物进行反应时,由于键的断裂可以发生在不同的部位,因而有机化合物的反应可能不止是一个部位的参加反应,而是多部位参加的反应,常伴有副反应发生,反应产物为多种生成物的混合物。

(6) 有机化合物结构复杂,种类繁多。由于碳原子之间的相互结合力很强,结合方式也很多,碳原子与碳原子之间由于成键方式、连接方式、连接顺序的不同,使得有些有机化合物虽然分子组成相同,但分子结构不同,性质也不同。而无机化合物往往分子组成与其分子结构是一一对应的,即一个化学式只代表一种物质。因此,虽然参与形成有机化合物的元素种类比无机化合物的元素种类少得多,但有机化合物的数目却比无机化合物的数目多得多。

有机化合物的这些特性,是指对绝大多数有机化合物而言的,并不是绝对的,也有例外的情况。例如,四氯化碳不仅不易燃烧,而且还可用做灭火剂;醋酸不仅溶于水,而且还能导电等。

### 三、有机化合物的分类

有机化合物的数量非常庞大,但结构相似的化合物很多,其性质也相似。为便于系统地研究,现将有机化合物按结构特征进行分类。常用的分类方法有两种:一种是根据分子中碳原子的连接方式(即按碳链骨架)分类;另一种是按官能团分类。

#### (一) 按碳链骨架分类

##### 1. 开链化合物

这类化合物分子中的碳原子之间相互连接形成开放的碳链,其碳链可以是直链,也可以带有支链。由于脂肪中含有这种开链结构,所以开链化合物又称为脂肪族化合物。例如:



##### 2. 碳环化合物

碳环化合物是全部由碳原子组成的具有一个或多个碳环的化合物。根据碳环的结构特点,又可分成几类。

(1) 脂环族化合物。从结构上看,可认为这类化合物的分子是开链化合物的分子碳链首尾相连闭合而成的,其性质与相应的开链化合物相似。例如:



环己烷

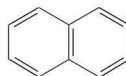


环丁烷

(2) 芳香族化合物。这类化合物分子中,具有苯环或稠合苯环,其性质与脂环族化合物有较大的区别。因最初从某些带有芳香气味的物质中获得,因此称为芳香族化合物。例如:



苯



萘

(3) 杂环化合物。这类化合物分子中,具有由碳原子和其他元素的原子(称为杂原子)所形成的环。杂原子通常是氧、硫、氮等原子。例如:



呋喃



吡啶

#### (二) 按官能团分类

官能团是指分子中比较活泼而且容易发生反应的原子或原子团。它常常决定着化合物的主要性质。一般来说,含有相同官能团的有机化合物往往具有相似的化学性质。所以按官能团分类便于研究和学。常见的官能团及相应化合物的类别见表 1-1。



表 1-1 常见的官能团及相应化合物的类别

化合物类别	名称	结构	实例	
			化学式	名称
烯烃	双键	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	乙烯
炔烃	三键	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	乙炔
卤代烃	卤素	$-\text{X}(\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	溴乙烷
醇、酚	羟基	$-\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	乙醇
醚	醚键	$\text{R}-\text{O}-\text{R}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	乙醚
醛	醛基	$-\text{CHO}$	$\text{CH}_3\text{CHO}$	乙醛
酮	羰基	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	丙酮
羧酸	羧基	$-\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	乙酸
酯	酯基	$-\text{COOR}$	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	乙酸乙酯
硝基化合物	硝基	$-\text{NO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	硝基苯
胺	氨基	$-\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	苯胺
酰胺	酰胺键	$-\text{CONH}_2$	$\text{CH}_3\text{CONH}_2$	乙酰胺
磺酸	磺酸基	$-\text{SO}_3\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	苯磺酸
硫醇和硫酚	巯基	$-\text{SH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	乙硫醇
腈	氰基	$-\text{CN}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	乙腈

#### 四、研究有机化合物的一般步骤与方法

有机化合物主要来源于两个途径：一是从天然的动植物机体中获取；二是人工化学合成。无论是从哪个途径得到的物质，最初都是含有多种杂质的混合物。要想得到自己想要的化合物，一般要经过下列步骤。

##### (一) 分离、纯化

研究一个新的有机化合物，首先要将它们进行分离提纯，保证达到应有的纯度。分离提纯的方法很多，对固态有机化合物，常用重结晶分离提纯法；对液态有机化合物，常用蒸馏提纯法；有的还可以用离子交换法、色谱法、升华法等进行分离。

化合物经分离纯化之后，还需检验其纯度。纯净的有机化合物具有固定的熔点、沸点、相对密度、折光率等物理常数。因此，通过测定有机化合物的这些物理常数就可以检验其纯度。

##### (二) 元素分析

经分离提纯得到纯度较高的有机化合物后，再进行元素定性分析，确定该有机化合物的元素组成。通过元素定量分析，得出各组成元素的质量比，经计算就可得出该有机化合物分子中各组成元素原子比例的最简式(实验式)。

### (三) 测定相对分子质量

对气态或易挥发的有机化合物,可用测定密度的方法测定其相对分子质量。对固态有机化合物,可用凝固点下降法测定其相对分子质量。现在,较先进的方法是应用质谱仪来准确、快速地测定有机化合物的相对分子质量。

### (四) 确定分子式

根据该有机化合物的相对分子质量和实验式的式量之比,可确定该有机化合物的分子式。

### (五) 确定结构式

由于有机化合物普遍存在同分异构现象,因此确定有机化合物的分子式之后,还必须确定其结构式。有的可通过降解、合成或衍生物制备等化学方法来确定结构;有的可通过X射线分析、电子衍射、紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱等现代物理方法来确定结构。在实际工作中,物理方法和化学方法常要结合运用,以便更准确地确定一个有机化合物的结构。

## 知识链接

### X 射线

X射线是一种波长很短(约 $10^{-8}$  cm)的电磁波。X射线晶体衍射技术用于有机分子(特别是复杂的生物大分子)结构的测定,可以获得更为直接而详尽的结构信息,近年来已成为物质结构测定的一种常规技术。

人们借助于可见光在物体表面的衍射,可以看清楚它的外形和表面,但要“看清”分子的结构,就要依靠和分子及化学键尺寸相匹配的X射线。

X射线和晶体中的原子(或离子)间的相互作用,可以产生衍射图形。经过计算可以从衍射图形获得分子结构的有关信息,包括键长、键角及分子的三维结构等。



## 第二节 有机化合物的结构理论

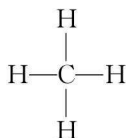
碳是组成有机化合物的基本元素,由碳组成的有机化合物的数量远远超过无机化合物。有机化合物如此庞大的数量与碳原子的结构及其独特的成键方式是分不开的。

### 一、碳原子的成键特性

#### 1. 碳原子的化合价

碳元素位于元素周期表的第二周期第四主族,其最外层为4个电子,在化学反应中既不容易失去电子,也不容易得到电子。所以,在有机化合物分子中,它往往通过共用4对电子来与其他原子相结合,因而显示4价。

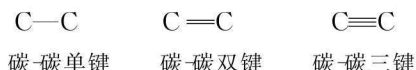
因此,在有机化合物中的化学键主要是共价键。例如甲烷分子:



每根短线代表一对共用电子,即代表一价。像这种能表示分子中原子间的连接顺序和方式的化学式称为结构式。

### 2. 碳原子的成键方式

碳原子不仅能跟 H、O、N 等原子形成共价键,而且也能通过共用一对或几对电子与另一碳原子结合成碳-碳单键、碳-碳双键、碳-碳三键。例如:



### 3. 碳原子的连接形式

由碳原子相互结合后构成的有机化合物的基本碳链骨架称为碳架。碳架可分为链状和环状两类。

碳原子之间连接成一条或长或短的首尾不相连的碳链称为链状碳链。

碳原子之间首尾相连形成的环状的碳链称为环状碳链。

## 二、共价键理论

解释共价键的形成和本质的理论,最常用的是价键理论和分子轨道理论。在此仅叙述价键理论。

### 1. 价键理论的基本要点

价键理论认为,共价键的形成是原子轨道重叠或电子配对的结果。成键的电子只处于以此化学键相连的原子的区域内。当具有自旋方向相反的未成对电子的两个原子相互接近到一定距离时,成键的两个原子间的吸引力和排斥力达到平衡,体系能量最低,可以配对形成稳定的共价键。反之,若它们的自旋方向平行,则不能形成稳定的共价键。

一个原子的未成对电子已经配对成键后,就不能再与其他原子的未成对电子配对,这就是共价键的饱和性。例如,当氢原子的 1s 电子与氯原子的 3p 电子配对形成 HCl 后,就不可能再与第二个氯原子结合。一般情况下,原子的未成对电子数等于它的化合价或共价键的数目。

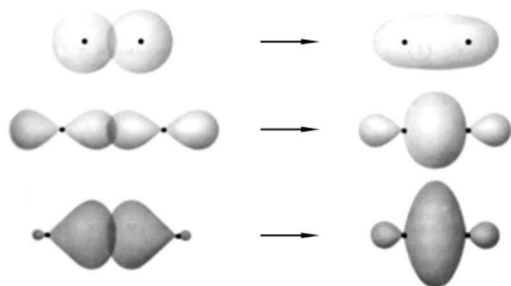
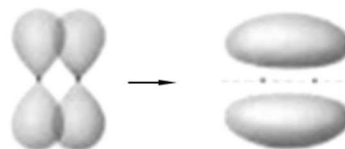
原子轨道重叠成键时,尽可能沿着重叠最大的方向进行,这就是共价键的方向性。原子轨道重叠的程度越大,所形成的键越牢固。例如,形成 HCl 时,只有氢原子的 1s 轨道沿着氯原子 3p 轨道对称轴方向,才能达到最大的重叠。

### 2. 共价键的种类

由于原子轨道重叠的方式不同,共价键可分为  $\sigma$  键和  $\pi$  键两种类型。成键的两个原子沿着键轴的方向发生原子轨道的相互重叠,电子云以键轴为轴呈圆柱形对称分布,在两原子核间电子云密度最大,这样的共价键称为  $\sigma$  键。 $\sigma$  键的形成如图 1-1 所示。

若由两个相互平行的 p 轨道从侧面相互重叠,其重叠部分不呈圆柱形对称分布,而是具有一个对称面,由键轴的上、下两部分组成,这样的共价键称为  $\pi$  键。 $\pi$  键的形成如图 1-2 所示。



图 1-1  $\sigma$  键的形成示意图图 1-2  $\pi$  键的形成示意图

由于  $\sigma$  键是沿着电子云密度最大的方向重叠而成,它的轨道重叠程度比  $\pi$  键的轨道侧面重叠程度大,因而  $\sigma$  键比  $\pi$  键牢固。 $\sigma$  键是轴对称的,可绕键轴自由旋转,而  $\pi$  键不是轴对称的,不能绕键轴自由旋转。 $\sigma$  键可单独存在, $\pi$  键不能单独存在,一般它是与  $\sigma$  键共存于具有双键或三键的分子中。由于  $\sigma$  键的电子云是轴对称呈圆柱形分布,电子云比较集中,不容易受外界电场的影响而发生流动(即难极化)而  $\pi$  键的电子云分散在对称平面的上、下两边,电子云比较分散,受两核的作用力较小,易受外电场的影响而发生流动(易极化)。因此, $\sigma$  键不易断裂,性质较稳定; $\pi$  键容易断裂,性质活泼。

### 三、共价键的键参数

共价键的基本性质如键长、键角、键能和键的极性等物理量统称为键参数。共价键的键参数是阐述有机化合物结构和性质的依据,对于研究有机化合物具有十分重要的意义。

#### 1. 键长

键长是指成键两原子的原子核之间的距离。它主要取决于成键原子间电子云的重叠程度,重叠程度越大,键长越短。键长还与碳原子的杂化方式及成键类型有关。键长是判断共价键稳定性的参数之一,一般来说,共价键键长越长,则共价键的稳定性就越差。一些常见共价键的键长见表 1-2。

表 1-2 一些常见共价键的键长

共价键	键长/pm	共价键	键长/pm
C—H	107	C=O	122
C—C	154	C—O	143
C=C	135	C—F	141
C≡C	120	C—Cl	176
C—N	147	C—Br	194
C=N	129	C—I	214
C≡N	116	N—H	109

表 1-2 中的数据是平均值。对于 C—C、C=C、C≡C 三类碳-碳键,因结合方式不同,键长也不相同。双键和三键的形成,不是键长逐渐加长,恰恰相反,由于重键的形成,使两核间的电子云重叠程度加大,而使键长逐渐缩短。