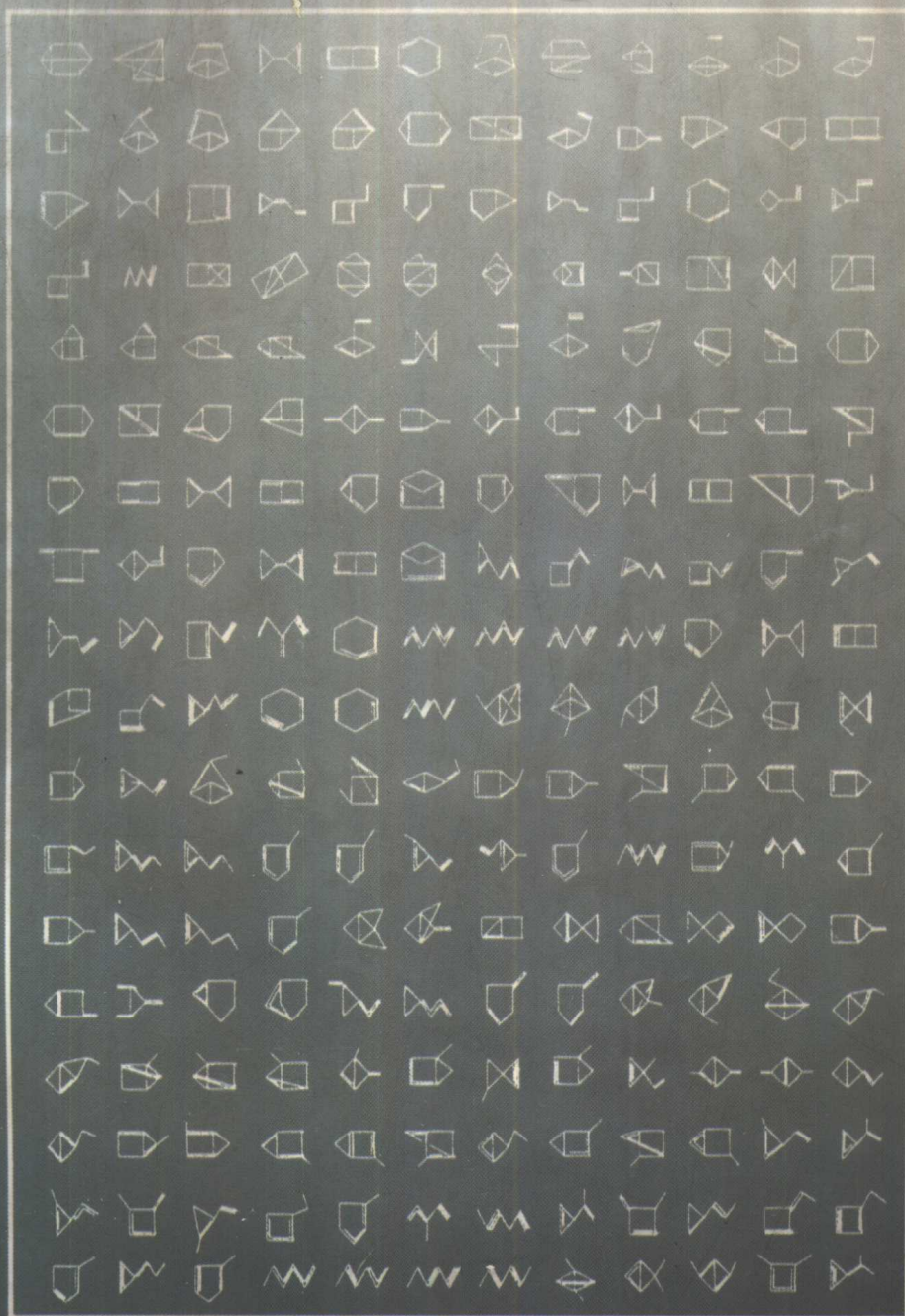


# 基础有机化学

(第二版)

上册

邢其毅 徐瑞秋  
周 政 裴伟伟



高等教育出版社

# 基础有机化学

(第二版)

上册

邢其毅 徐瑞秋  
周政 裴伟伟

高等教育出版社

(京)112号

## 内 容 提 要

本书是在1980年出版的《基础有机化学》(第一版)的基础上修订而成的。

与第一版相比,本书在内容及章节安排上有较大变动,如将第一、二、三章合并,内容作了精简;将芳核的亲电取代一章合并到芳香烃一章中去;将合成高分子和有机合成新方法——相转移催化及偶极非质子溶剂的使用两章删掉,仅保留必要的内容,分散在有关章节中讨论;鉴于波谱分析的重要性,本版对这部分内容作了较详尽的介绍……

本版重新改写了立体化学一章,并提前到第三章,这样,便于把立体化学的基本概念贯穿于全书之中,也是本版的一大特色。

本书可作为综合性大学化学专业的教材,也可供其他院校有关专业选用。

## 基础有机化学

(第二版)

上册

邢其毅 徐瑞秋

周 政 裴伟伟

\*

高等教育出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

中国科学院印刷厂印装

\*

开本 787×1092 1/16 印张 36.75 字数 840 000

1993年11月第2版 1993年11月第1次印刷

印数 0001—1 935

ISBN7-04-004275-4/O·1221

定价 11.85 元

(平装本)

## 第一版前言

1977年教育部在武昌召开了一次高等学校理科化学教材会议。会议上,大家一致认为应该鼓励各有关的学校根据教师个人不同的教学经验和对这门学科的不同认识,编写不同风格不同特点的教材。根据这个精神,北京大学化学系把编写本书的任务交给了我们。因为时间很仓促,我们的水平又有限,因此本书无论在选材或编排方面,都可能存在着不少问题,甚至有错误的地方。但是作者认为,如果一本书要到它完美无缺时,才出版问世,那本书就永远也写不成了。我们只是根据自己的一点教学经验,先写这一本,算是一种尝试,听听同行和学生们的意见。假若这本小书能起到抛砖引玉的作用,那就算达到编写本书的目的了。

任何一本基础学科的教材,在作者看来,主要是从大量的材料中,不断地筛选,根据自己的教学经验编写而成。以有机化学而论,材料特别丰富,取舍是一件很不容易的工作。现有的教科书体系,都是经过百年的教学经验,不断地筛选,删去旧的,加进新的,逐渐形成的。目前编写的许多教科书,表面上看来很不相同,但这些不同主要表现在编写和介绍的方法上,就其内容而言,基本上是大同小异的。有机化学的基本资料是由结构、反应和合成三部分组成的,不少书就是按照这样三部分编写的。实际上,反应和合成是一个问题的两个方面,因此本书通过分析典型例题阐明了较复杂化合物的合成途径,而一些简单化合物的合成则是通过反应来阐述的。也有些作者认为按有机化合物反应机制分类是比较严格的,所以首先对各类化合物的结构和性能作一简短的介绍,然后着重讨论各类机制不同的反应。作者根据以往的经验,觉得过于集中讨论某一反应,学生会觉得非常枯燥,而把结构、反应、合成三者结合起来同时学习,可以使学生得到比较有系统的知识,同时也可避免在阅读或听课时,引起一些不必要的疑问。例如在讨论某一类型的化合物时,可以结合它的结构推引出反应发生的内在原因,然后再介绍这一反应在合成上的应用。这样学习,学生会感到比较生动,也比较多样化一点。因此本书是按化合物分类的方式编写的。我们认为,不应该为了强调理论上的阐述,把许多重要的工业制备都删略,因为有机工业制备也是基础有机知识的一部分,所以我们在有关的章节内加入了有关这方面的一些资料,但做得还很不够。这样做,不仅是为了多样化,同时也表达了作者对待这门科学的一种看法。作者认为应该比较全面地对待一门基础科学,任何过分的偏废都是不合适的,教学效果也是不好的。

对于初学的人,不应过于集中地介绍某一概念,而应当根据需要步骤地循序渐进。因此本书中有些内容,作了必要的重复。例如光谱、立体概念、构象等就是根据这个精神,分别在几处作了讨论。作者认为这种重复对于学习是有帮助的。

现在许多教科书在每一章后都作了简短的总结,这对学习是非常必要的。但是作者认为这步工作应当根据学生自己的理解,用自己的语言,作出自己的总结。因此作者把这一重要任务交给了读者。每章后的习题,实质上也是一种总结,这些题目,有的是作者查阅文献编写的,有的是

从其它教科书中取得的,这里就不一一声明了。

在本书编写过程中,裴伟伟同志担任了大部分缮写工作,并提了一些有益的建议,刘瑞雯同志担任了许多插图的描绘工作。作者特在此向他们致谢。

作 者

1980年4月于北大

## 第二版前言

本书自1980年出版后,在北京大学化学系作为教材及研究生准备入学考试的参考资料,已使用了十二年之久。在此期间,有机化学无论在理论上、方法上均取得了很大的进展。作者及高等教育出版社均感到本书有修改再版的必要。

第二版编写的精神与第一版一致,把结构、反应和合成结合起来,循序渐进地加以叙述。篇幅大致相同。在某些内容与章节的安排上与第一版有所不同,如将第一、二、三章合并,内容作了精简;将芳核的亲电取代一章合并到芳香烃一章中,一起讨论。在材料选择上也有所取舍,如将有机合成新方法——相转移催化及偶极非质子溶剂的使用和合成高分子两章删掉,必要的内容保留,分散在有关章节中叙述。过渡金属化合物取得了很大的进展,但第一版资料较多,初学者学时感到困难,本版作了大量的压缩。波谱分析的进步促进了结构测定的迅速发展,为有机分子世界增加了许多新的内容,红外、核磁、紫外、质谱是结构测定中最常用的方法,故本版对此介绍较为详尽,核磁共振中增加了碳谱的内容,二维核磁共振是非常重要的,但限于篇幅,未能讨论。元素有机方面增加了有机硅及有机硼的内容。为了能在学生查阅手册及阅读有关专业书籍时提供一些方便,简单地介绍了各类有机化合物的英文命名。构象及立体化学全部改写,立体化学的基本概念贯穿于全书之中,可以看作是本书的一个重点。有机合成是有机学科的重要组成部分,第二版选择了新的示例,略为介绍了逆向合成的推理方法,以加强学生在合成设计方面的训练。

为便于学生及时自我检查所学知识,第二版在正文各内容层次中增加了习题;章末增加了少数最基本的易得的中文参考书目,有兴趣的学生可通过阅读参考书来开阔视野、深入学习。

自第一版出版后,我们陆续收到广大读者的来信,对本书提出了许多批评和建议,如有个别地方内容重复、取材不当、印刷上及文字上的误错等,在此谨向他们表示衷心的感谢,作者在本版内,竭尽所能,力图改正,但恐力不从心,有负大家的期望,深信读者会一如既往,不断给我们提出宝贵意见,使本书在下一版中得到进一步的改善。本书在编写和使用过程中,北京大学化学系有机教研室的同事们和历届化学系的学生提出了许多建设性的宝贵意见,对本书的修改是十分有益的,在此,也向他们表示衷心的感谢。

作者

1992年5月于北大

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....1	<b>第三章 立体化学</b> .....34
1.1 有机化学的发展.....1	3.1 分子的形象.....84
1.2 有机化学与生活的关系及其任务.....2	3.2 分子的刚性.....84
1.3 研究有机化合物的过程.....3	3.3 对称性及对称因素.....86
1.4 结构概念与结构理论.....9	3.4 手性分子与非手性分子.....89
1.5 结构的测定.....12	3.5 对映体和光活性.....90
1.6 有机分子的几何形象.....13	含不对称碳原子的分子的立体化学.....92
1.7 路易斯电子结构式——共价键的概念.....14	3.6 含一个不对称碳原子的分子.....93
1.8 价键理论.....15	3.7 构型的表示方法.....94
1.9 分子轨道理论.....20	3.8 光活性结构式的表示方法——费歇尔投影式.....95
1.10 有机化合物的分类.....23	3.9 绝对构型的测定.....96
1.11 有机反应的类型.....26	3.10 含两个不同的不对称碳原子的分子.....97
1.12 酸碱的概念.....27	3.11 含三个不同的不对称碳原子的分子.....99
1.13 有机反应中的热力学与动力学.....30	3.12 含有相同的不对称碳原子的分子.....100
参考书.....35	3.13 含假不对称碳原子的分子.....102
<b>第二章 烷烃和环烷烃</b> .....36	不含不对称碳原子的光活异构体.....103
(一) 烷烃.....36	3.14 具有丙二烯结构的分子.....103
2.1 烷烃的命名.....36	3.15 具有联苯类结构的化合物.....104
2.2 烷烃的结构.....41	3.16 具有螺旋型结构的化合物.....106
2.3 烷烃的构象.....43	3.17 含有其它不对称原子的光活性分子.....106
2.4 烷烃的物理性质.....48	3.18 环状化合物的光活性异构体.....107
2.5 烷烃的来源.....50	3.19 几何异构体.....110
烷烃的反应.....51	3.20 外消旋化与差向异构化.....112
2.6 烷烃的燃烧热与生成热.....51	3.21 反应中的立体化学.....113
2.7 键离解能 平均键能和自由基.....54	参考书.....120
2.8 烷烃与卤素的反应.....57	<b>第四章 卤代烷与有机金属化合物</b> .....121
2.9 烷烃的热裂.....62	(一) 卤代烷.....121
2.10 烷烃的自动氧化.....64	4.1 卤代烷的命名.....121
2.11 烷烃的硝化.....64	4.2 卤代烷的结构.....122
2.12 烷烃的磺化及氯磺化.....65	4.3 卤代烷的构象.....123
(二) 环烷烃.....66	4.4 电负性、偶极矩及诱导效应.....124
2.13 环烷烃的异构及命名.....66	4.5 卤代烷的物理性质.....126
2.14 环烷烃的物理性质.....68	4.6 碳正离子.....127
2.15 环烷烃的化学性质.....69	卤代烷的反应.....130
2.16 拜尔张力学说.....69	4.7 亲核取代反应.....130
2.17 环烷烃的构象.....71	4.8 成环的 $S_N2$ 反应及卤代环烷烃的 $S_N2$ 反应.....146
2.18 环烷烃的合成.....81	
参考书.....83	

4.9 卤代烷的消除反应 .....	148	6.8 炔烃的加成反应 .....	223
4.10 卤代烷的还原 .....	152	6.9 炔烃的氧化 .....	229
卤代烷的制法 .....	153	(二) 共轭双烯 .....	230
4.11 一元卤代烷的制法 .....	153	6.10 双烯烃的定义和分类 .....	230
4.12 多卤代烷的制法 .....	154	6.11 多烯烃的命名和异构现象 .....	230
4.13 卤代烷的工业生产 .....	154	6.12 共轭烯烃的特性 .....	231
4.14 氟代烷的制法 .....	155	6.13 分子轨道处理法 .....	235
(二) 有机金属化合物 .....	156	6.14 价键法和共振论的处理 .....	241
4.15 有机金属化合物的命名 .....	156	6.15 狄尔斯-阿尔德反应 .....	245
4.16 有机金属化合物的结构 .....	157	6.16 1,3-丁二烯和异戊二烯的聚合 成橡胶 .....	249
4.17 有机金属化合物的物理性质 .....	158	6.17 1,3-丁二烯的来源 .....	252
4.18 有机金属化合物的制法 .....	158	参考书 .....	255
4.19 有机金属化合物的反应 .....	159	<b>第七章 苯和芳香烃</b> .....	256
参考书 .....	164	7.1 芳香烃的来源 .....	256
<b>第五章 烯烃</b> .....	165	7.2 苯衍生物的异构和命名 .....	257
5.1 烯烃的结构 .....	165	7.3 芳香烃的物理性质 .....	261
5.2 烯烃的命名 .....	167	7.4 苯的结构及表达方式 .....	262
5.3 烯烃的物理性质 .....	169	7.5 苯的稳定性和加成反应 .....	265
烯烃的反应 .....	171	7.6 苯及其同系物的氧化 .....	266
5.4 烯烃的亲电加成反应 .....	171	7.7 共振论和分子轨道理论对苯芳香性 的解释 .....	266
5.5 烯烃的自由基加成反应 .....	182	7.8 苯及其同系物的伯奇还原 .....	268
5.6 烯烃的氧化 .....	183	苯环上的亲电取代反应 .....	269
5.7 烯烃与乙硼烷的加成 .....	188	7.9 硝化反应 .....	269
5.8 烯烃与氢的加成 催化氢化 .....	190	7.10 取代基的定位效应 .....	272
5.9 烯烃与卡宾的反应 .....	193	7.11 卤化反应 .....	281
5.10 烯烃的聚合 .....	195	7.12 磺化反应 .....	285
5.11 烯烃 $\alpha$ 氢的卤化 .....	201	7.13 傅-克反应 .....	287
5.12 烯烃顺反异构体的转化 .....	203	7.14 氯甲基化反应与加特曼-科赫反应 .....	293
烯烃的实验室制法 .....	204	7.15 苯环上多元亲电取代的经验规律 .....	294
5.13 醇失水 .....	204	多环芳烃 .....	296
5.14 卤代烷失卤化氢 .....	207	7.16 多苯代脂烃 .....	297
5.15 邻二卤代烷失卤素 .....	210	7.17 联苯 .....	298
参考书 .....	214	7.18 稠环芳烃 .....	299
<b>第六章 炔烃和共轭双烯</b> .....	215	7.19 足球烯 .....	308
(一) 炔烃 .....	215	7.20 致癌芳烃 .....	309
6.1 炔烃的结构 .....	215	非苯芳香体系 .....	310
6.2 炔烃的命名 .....	217	7.21 非苯芳香体系和休克尔规则 .....	310
6.3 炔烃的物理性质 .....	218	参考书 .....	321
炔烃的制法 .....	218	<b>第八章 核磁共振和红外光谱</b> .....	322
6.4 乙炔的生产 .....	218	(一) 核磁共振 .....	322
6.5 由二元卤代烷制备 .....	219	8.1 核磁共振的基本原理 .....	322
6.6 由乙炔或一元取代乙炔制备 .....	221	氢谱 .....	326
炔烃的反应 .....	222		
6.7 乙炔与其一元取代物的酸性及其鉴定 .....	222		



8.2 化学位移	326	(二) 醚	407
8.3 特征质子的化学位移	330	9.19 醚的命名	407
8.4 偶合常数	336	9.20 醚的物理性质及光谱特征	409
8.5 积分曲线和峰面积	344	醚的制法	410
8.6 $^1\text{H}$ 的一级谱和高级谱	344	9.21 威廉森合成法	410
8.7 $^1\text{H-NMR}$ 谱图的剖析	346	9.22 醇分子间失水	412
碳谱	348	9.23 烯烃的烷氧汞化——去汞法	415
8.8 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱的去偶处理	348	醚的反应	415
8.9 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱的特点	351	9.24 醚的自动氧化	415
8.10 $^{13}\text{C}$ 的化学位移	353	9.25 形成锌盐	416
8.11 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱的偶合常数	353	9.26 醚的碳氧键断裂	416
8.12 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱的应用	353	9.27 1,2-环氧化合物的开环反应	417
(二) 红外光谱	354	9.28 重要的环氧化物	420
8.13 红外光谱的基本原理	354	9.29 相转移催化作用及其原理	422
红外光谱图	358	参考书	430
8.14 红外光谱图的表示	358	<b>第十章 醛和酮</b>	431
8.15 化学键和特征频率	359	10.1 羰基、羰基化合物的类别及醛酮的重要性	431
8.16 影响化学键和基团特征频率的因素	360	10.2 醛酮的命名	432
8.17 烷烃、烯烃、炔烃、芳烃、卤代烃的红外光谱	362	10.3 醛酮的结构	434
参考书	374	10.4 醛酮的物理性质	435
<b>第九章 醇和醚</b>	375	10.5 醛酮的光谱特征	435
(一) 醇	375	醛酮的制法	438
9.1 醇的命名	375	10.6 用醇氧化	438
9.2 醇的结构	376	10.7 用芳香烃氧化	438
9.3 醇的物理性质	377	10.8 用羧酸衍生物还原	439
9.4 醇的光谱特征	378	10.9 用不饱和烃加成	442
醇的反应	379	10.10 醛酮的工业生产	442
9.5 醇羟基中氢的反应	379	醛酮的反应	445
9.6 碳氧键断裂——羟基被置换	380	10.11 醛酮反应的类型	445
9.7 氢氧键断裂与酯的形成	385	10.12 和含碳亲核试剂的加成	446
9.8 醇的氧化	386	10.13 和含氧亲核试剂的加成	450
9.9 醇的脱氢	391	10.14 和含氮亲核试剂的加成	454
9.10 醇的鉴别	392	10.15 和含硫亲核试剂的加成	460
醇的工业生产和实验室制法	392	10.16 羰基化合物的还原	462
9.11 醇的工业生产	392	10.17 醛羰基的自身加成——醛的聚合	469
9.12 用格氏试剂与羰基等化合物合成	395	10.18 共轭不饱和醛酮的加成和还原	470
9.13 烯烃的羟汞化	399	10.19 醛酮 $\alpha$ 碳上氢的酸性及与其它氢碳酸酸性的比较	475
9.14 卤代烷的水解	400	10.20 羟醛缩合反应	480
多元醇	400	10.21 卡尼查罗反应	487
9.15 重要的多元醇	400	10.22 醛酮的卤化	488
9.16 多元醇的反应	402	10.23 醛酮的氧化	490
9.17 邻二醇用高碘酸或四醋酸铅氧化	403	参考书	496
9.18 邻二醇的重排反应——频哪醇重排	405		

<b>第十一章 紫外光谱和质谱</b> .....	497	12.5 诱导效应、场效应和共轭效应对酸性影响	533
(一) 紫外光谱.....	497	羧酸的制法.....	539
11.1 紫外光谱的基本原理.....	497	12.6 由醇、醛及芳烃侧链氧化.....	539
紫外光谱图.....	499	12.7 由有机金属化合物制备.....	539
11.2 紫外光谱图的表示.....	499	12.8 由腈化物的水解及羧酸 $\alpha$ 烷基化.....	539
11.3 各类化合物的电子跃迁.....	500	12.9 羧酸的工业生产.....	541
11.4 影响紫外光谱的因素.....	505	羧酸的反应.....	542
11.5 $\lambda_{\max}$ 与化学结构的关系.....	509	12.10 羧基中氢的反应.....	542
(二) 质谱.....	511	12.11 羧酸 $\alpha$ 氢的反应.....	544
11.6 质谱分析的基本原理和质谱仪.....	511	12.12 羧羰基的反应.....	545
质谱图.....	512	12.13 脱羧反应.....	549
11.7 质谱图的表示.....	512	12.14 二元羧酸的存在及其受热后的变化.....	553
11.8 离子的主要类型、形成及其应用.....	514	取代酸.....	555
11.9 影响离子形成的因素.....	522	12.15 卤代酸.....	555
参考书.....	525	12.16 羟基酸.....	556
<b>第十二章 羧酸</b> .....	526	12.17 羧酸在生物体内的化学反应举例.....	559
12.1 羧酸的命名.....	526	参考书.....	569
12.2 羧酸的物理性质.....	527	<b>部分习题的参考答案或提示</b> .....	570
12.3 羧酸的光谱特征.....	530		
12.4 羧酸的结构及其酸性.....	532		

# 第一章 绪 论

## 1.1 有机化学的发展

有机化学是一门非常重要的科学，它和人类生活有着极为密切的关系。人体本身的变化就是一连串非常复杂、彼此制约、彼此协调的有机物质的变化过程，人们对有机物的认识逐渐由浅入深，把它变成一门重要的科学。最初，有机物是指由动植物有机体得到的物质，例如糖、染料、酒和醋等。据我国《周礼》记载，当时已设专官管理染色、制酒和制醋工作；周王时代已知用胶；汉朝时代发明造纸，在《神农本草经》中载有几百种重要药物，其中大部分是植物，这是世界上最早的一部药书。人类使用有机物质虽已有很长的历史，但这些物质都是不纯的，对纯物质的认识和取得是比较近代的事。在1769~1785年间，取得了许多有机酸，如从葡萄汁内取得酒石酸，从柠檬汁内取得柠檬酸，由尿内取得尿酸，从酸牛奶内取得乳酸。1773年由尿内析离了尿素，1805年由鸦片中取得第一个生物碱——吗啡。

虽然人们制得了不少纯的有机物质，但关于它们的内部组成及结构分析问题，却长期没有得到解决。这是由于一种错误的燃素学说统治了当时化学界的思想，认为燃烧的起因是由于物质中含有一种不可捉摸的燃素引起的。拉瓦锡(Lavoisier, A.)首次弄清了燃烧的概念(1772~1777)，认识到燃烧时，物质和空气中的一种物质——氧结合。他继而研究了分析有机物的方法，将有机物放在一个用水银密封的装有氧或空气的玻璃钟罩内进行燃烧，发现所有的有机物质燃烧后，都给出二氧化碳和水，它们必然都含有碳及氢；有些有机物在没有空气的情况下，也可进行燃烧，而产物也是水和二氧化碳，因此这些有机物含有碳、氢、氧；有些有机物燃烧时还产生氮，所以那时认为大部分有机物的组分是碳、氢、氧、氮等。

有机物和无机物除在组成上有区别外，在性质上也有很大差别。例如，有机物比较不稳定，加热后即行分解，这与矿物和动植物的区别相象。因此化学家把有机物与无机物绝然地划分开享有盛名的化学家柏则里(Berzelius, J.)首先引用了有机化学这个名字(1806)，以区别于其它矿物质的化学——无机化学。当时把这两门化学分开的另一原因是那时已知的有机物都是从生物体内分离出来的，尚未能从实验室内合成，因此柏则里认为有机物只能在生物的细胞中受一种特殊力量——生活力——的作用才会产生出来，人工合成是不可能的。这种思想曾一度牢固地统治着有机化学界，阻碍了有机化学的发展。1828年魏勒(Wöhler, F.)发现无机物氰酸铵很容易转变为尿素，他把这重要的发现告诉了柏则里：“我应当告诉您，我制造出尿素并不求助于肾或动物——无论是人或犬。”这个重要发现，并未马上得到柏则里及其他化学家的承认，甚至包括魏勒本人，因为氰酸铵尚未能从无机物制备。直到更多的有机物被合成，如1845年柯尔伯(Kolbe, H.)合成了醋酸，1854年柏赛罗(Berthelot, M.)合成了油脂等，“生活力”学说才彻底被否定了。

从此有机化学进入了合成的时代,1850~1900年,成千上万的药品、染料是用煤焦油中得到的化合物为原料进行合成的。有机合成的迅速发展,使人们清楚知道,在有机物与无机物之间,并没有一个明确的界线,但在组成及性质上确实存在着某些不同之处。从组成上讲,元素周期表中所有元素都能互相结合,形成无机物,而在有机物中,只发现为数有限的几种元素,所有的有机物都含碳,多数含氢,其次含氧、氮、卤素、硫、磷等,因此葛美林(Gmelin, L.)于1848年对有机化学的定义是研究碳的化学,即有机化学仅是化学中的一章。那末为什么有机化学要与无机化学分为两个学科来研究呢?一个原因是有机物数目非常庞大,据目前统计有1000万种以上,这个数目还在不断增长,而其它100多种元素形成的无机物只有几万种,把这样庞大的一章作为一个独立的学科来研究是完全必要的;另一个原因是碳原子的结构特征使有机物具有与无机物不同的性能:如(i)分子组成复杂;(ii)容易燃烧;(iii)熔点低,一般在400°C以下;(iv)难溶于水;(v)反应速率比较慢;(vi)副反应较多等等。由于以上理由,有机化学就独立成为一门学科。

## 1.2 有机化学与生活的关系及其任务

长期以来,人们一直向自然界索取原料,并不断地改进加工手段,使生活水平随之提高。自从有机化学成为一门科学以后,人们了解了分子的结构、性能,合成出各种各样有用的东西,这种根据一定的结构建立有机分子的手段,称为有机合成。人们今天的物质生活中,几乎离不开有机物了,在学习这门学科以前,了解这一点,对于提高学习兴趣是很有帮助的。例如100多年前,染料来自动植物,自从发现煤焦油后,在很短时间内合成出千百种鲜艳的产品代替了天然染料;目前新兴的石油工业是把来源丰富的石油转化成众多的化工材料及产品;绝大多数西药是通过各种途径合成的有机物;我国资源丰富的中草药,长期以来用于治疗各种疾病,有机化学工作者通过提取、分离,搞清楚其有效成分,以便达到更有效的利用或合成的目的;农业上使用的肥料、植物生长激素、除草剂、杀虫剂、昆虫信息激素等,大量是合成的有机物;军事工业上所用的炸药、毒气等大多数是有机物;香料工业中很多合成香料已代替天然香料,还合成了很多新型香料;感光材料如彩色胶卷中所用的染料;液晶显示的材料均是有机物;等等。本世纪40年代新兴的从简单有机物合成高分子化合物的技术,使人类开始进入了征服材料的时代,目前世界上合成的高分子化合物如合成纤维已经超过了天然生产的棉、毛、丝、麻,合成橡胶已超过天然橡胶,塑料制品到处可见。

人类重要的食物如蛋白质、淀粉是一类天然生物高分子,对这类物质的合成目前尚无能为力。我国在1965年合成了一个相对分子质量最小的蛋白质——胰岛素,在人类认识生命的过程中,起着很大的作用,因为人体内有多种蛋白质和其它生物高分子控制着生命的现象,如遗传、代谢等,胰岛素的合成意味着人类对生命探索的长途上迈了一小步。有机化学与生物学、物理学等学科密切配合,预计将来在征服疾病如癌症、精神病,控制遗传,延长人类的寿命等方面起巨大作用。

以上看到,合成有机化学显示了无比的威力,但是合成的物质有些是有毒的,在合成的同时使江、湖、河、海和空气也遭到严重的污染。因此有机化学又面临另一个迫切的问题,即能否把有

害的分子变为有用和无毒的分子,能否从废物中回收有用的原料。这些问题,有些已得到解决,从整体看来,工作还刚刚开始,还有待继续努力。

生命科学与有机化学密切有关,如果说 21 世纪是生命科学光辉灿烂的时代,那末化学学科(包括有机化学)通过与生物学科结合,同样也是光辉灿烂的。由于生命过程是许多生物分子间发生各种化学反应以及所引起的物质和能量转换的结果,所以可以认为从分子水平认识生命过程是认识的基础。近年来从分子水平研究生命现象,使生命科学的研究及其应用得到了迅速发展,化学的理论、观点和方法在整个生命科学中起着不可缺少的作用。过去人们认为研究生命科学时,化学只是提供合成材料、分离、分析和结构的测定,而生命科学发展到今天,化学还要进一步为其提供理论、观点和方法。即将化学理论和方法移植过来,并用观察生命现象的结果去提高它们,使之成为生命科学的理论和方法。生命科学正在向化学不断提出质疑和挑战,现有的化学理论、观点和方法已不敷应用,要注意从生命现象中的分子和原子运动变化规律中总结出新的理论,再来指导认识生命的科学实践。

有机化学与人类生活关系如此密切,因此也可看到有机化学的任务是艰巨的。

### 1.3 研究有机化合物的过程

#### 1. 提纯

在研究某一种化合物之前,一般要求提纯,因为常常有很多杂质混在一起,必须使用各种方法将这些杂质除去。提纯方法很多,现在只把最常用最有效的方法加以简单地介绍。

(1) 结晶: 很多有机物是固体,具有一定的结晶形状,如有杂质,可以利用它和杂质在某一溶剂内的溶解度不同,进行提纯,如果选择不出一种适当的溶剂,可用混合溶剂进行结晶,当然混合溶剂必须彼此混溶。纯有机物的熔点往往在一度或两度区间之内。

(2) 蒸馏: 纯有机物有恒定的沸点,因此,可通过蒸馏和分馏的方法来提纯。蒸馏就是把一种物质变为蒸气,然后把蒸气移到别处,使它冷凝再变为液体或固体。如果被蒸馏的物质在沸腾时是相当稳定的,可以在常压下进行蒸馏;如果在沸腾时会分解成其它物质,则进行减压蒸馏。蒸馏与减压蒸馏不仅可以把不挥发的杂质分离出去,也可以将不同沸点的挥发性混合物分开。若混合物各组分沸点比较接近,用蒸馏法很难提纯,这时必须使用分馏柱。应用分馏柱来使几种沸点相近的混合物进行分离的方法,称为分馏。

(3) 升华: 某些固体物质不经过熔化,而直接变为蒸气,冷凝又变为固体,这个过程称升华。当一个固体物质很难溶于任何溶剂或不能用结晶的方法提纯时,有时可以采用升华的方法。升华也可以在减压下进行。

(4) 抽提及层析法: 抽提也是提纯有机物常用的一种方法,当一个物质分配在两种彼此不能混溶的溶剂中,在每一溶剂中所含的物质取决于这个物质在这两种溶剂中的分配率(或称分配系数)。假若分配系数等于 1,就意味着这个物质在这两种溶剂中的含量是相等的,此时就无法用简单的抽提方法把一个物质从一种溶剂抽提到另一溶剂中。同样,如几个物质在某种溶剂体系中分配系数差别不大,也就比较难以把它们一一分开。实验室中常用的分液漏斗(图 1-1)是原

始的但还是常用的一种重要抽提仪器,这种仪器的缺点是需要较大量的原料,此外,分配效率也不高。现在根据这个基本原理,设计出各种层析方法,把分离提纯的手段发展到一个很高的水平,可以把微克数量级的物质迅速地一一分开,并且加以鉴别,这是分离提纯方法上的一次革命。假若没有这种方法的发现,稀有的体内物质的研究决不会取得今天的成就,所以一门科学的发展往往是某一方法的发现起着特别重要的作用。



图 1-1 分液漏斗

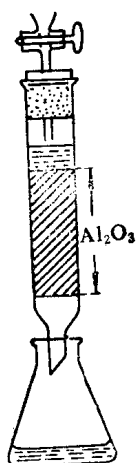


图 1-2 色谱柱装置

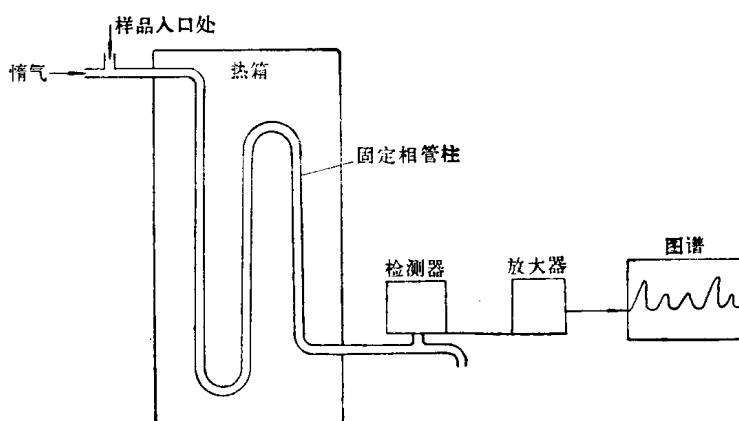


图 1-3 气相色谱示意图

层析法的西文名称应译为色层分析法,因为最早是在分离植物色素的工作中发现这个方法的。茨维特(Tsvet, M. S.)利用吸附剂对某些结构相似的色素的吸附能力不同,把它们一一分开。常用的吸附剂是特制的硅胶、氧化铝等。如将吸附剂装在一个玻璃管内(称固定相),如图1-2,然后把要进行分离的有机色素的溶液慢慢地滴入这个管子内,再用一个适当的溶剂(称流动相,层析中将流动的溶剂称为层析剂或展开剂)冲洗(或称洗脱),由于吸附能力不同,最难吸附的色素在管内最下部或甚至完全不被吸附而流出管外。各种不同的有色物质经过冲洗后,即形成一个有几个色带的柱子(因此这种分离法又称为柱色层分析),把这些色带一一分开,再用适当的溶剂,把被吸附的物质从吸附剂上抽提下来,往往可得到纯的物质或部分分离的物质。后来这种方法用适当的检测方法(如薄板层析)配合,可用于无色化合物的分离,是目前实验室中普遍使用的有效的提纯分离方法。现在层析已成为一门学科,发展出各种方法,下面仅就最重要的简略讨论一下。

气相层析(气相色谱):这一方法是利用物质在气相和液相之间的不同分配。如把几毫升气体或少量可以挥发的液体注入一个装满了涂有一层不挥发油液膜的担体的柱内(图1-3),将这个柱子保持一定的温度,同时压入一种惰性气体(通常是氮或氩),让液体样品汽化,挥发的样品和惰性气体混合在一起通过这个长柱时,即进行气-液分配,因此尽管样品中各组分的分配系数差别不大,但是通过多次分配也可以把它们分离开。出来的气体通过检测器将其转化为电讯号在记录仪上记录下来,并自动画出一个由多种物质组成的图谱(图1-4),在图中A是一个假峰,由于注射样品时带入一点空气而给出的信号,B,C,F是对称的单峰,相当于完全分离的组分,G,H,I和D,

*E*代表部分分离的组分。气相色谱用量少,只需 $\sim 0.1 \mu\text{L}$ 样品就可,具有分离效果好、灵敏度高( $10^{-6}\sim 10^{-12}\text{g}$ )等优点,如与数据处理装置联用,能自动给出色谱分离后的数据如时间、含量等。目前已有制备型气相色谱,这为从复杂的混合物中进一步分离纯组分提供了有力的工具。

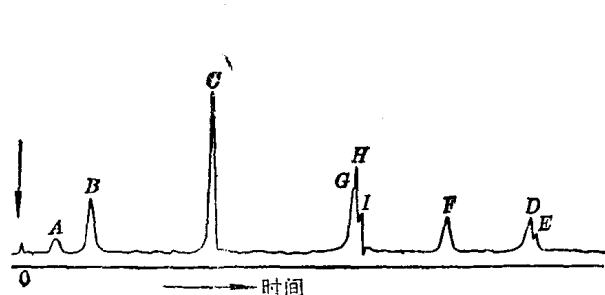


图 1-4 气相色谱图

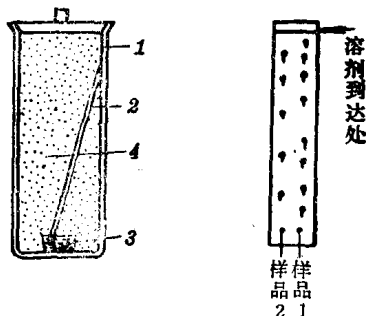


图 1-5 薄板层析图

1—色谱缸; 2—薄层板; 3—展开剂; 4—展开剂蒸气

**薄板层析:** 这是近年来实验室内最常用的一种分离、鉴定方法。它的原理和柱层析差不多,不同的是将吸附剂如硅胶、氧化铝等铺在一块玻璃板上作为固定相,在玻璃板下端点上要分析的样品,然后将它插到一个作为流动相的层析剂中,使流动相向上移,即将到达顶点时,把薄板取出,干燥后显色或用紫外光照射,显出板上的斑点。图 1-5 所示是在一个玻璃板上同时进行两个样品的层析。样品 1 分成八个点,样品 2 分成五个点,但每一个点并不就是代表一个单一组分,在更准确的条件下一个点可能还可进一步分离成两三个点。一般不纯的物质显出来的斑点不圆,并且拖一个长的尾巴。每一个点移动的距离用比移值  $R_f$  来表示:

$$R_f = \frac{\text{溶质移动的距离}}{\text{层析剂移动的距离}}$$

$R_f$  值愈大,吸附的力量愈弱。在同一溶剂体系内, $R_f$  值相同的两个斑点,很可能是同一物质。薄板层析也可用于分离几毫克~几百毫克中的一个组分。此法的优点是不需要特殊设备,样品用量少,快速灵敏,目前在实验室中进行一个化学反应时往往用它来跟踪检查反应进行的程度。

**高压液相色谱:** 这是继气相色谱发展起来的一种快速分离技术。它使用高效的填充柱,高压的输液泵,高灵敏度的检测器、数据处理装置及自动收集装置。与经典的层析相比,在高压条件下,将大大提高分离速度及分离效力,检测灵敏度可达  $10^{-8}\sim 10^{-10}\text{g}$  左右,这种方法还可一次进样数克达到制备的目的。

## 2. 分析

通过上述方法提纯一种物质,并经物理常数鉴定,证明它确实是一个纯化合物后,下一步的工作就是测定该化合物是由哪些元素所组成,然后再准确地测定各元素的百分含量。

(1) **元素定性分析:** 有机化合物所含元素除碳外,多数有氢和氧,许多分子中也含氮、硫及卤素等。最简便的定性方法是把少量样品放在火上灼烧,如很容易着火,就证明分子中大概含有氢。也可把样品和氧化铜一起放在试管内灼烧,如管壁上部结有水珠,也证明样品中含有氢;把放出来的气体通到石灰水内,产生白色沉淀,就证明有二氧化碳产生,也即样品中含有碳,因为氧

化铜能把有机物中的碳和氢氧化成二氧化碳和水。

除碳、氢、氧外，其它常见的元素一般可以用钠熔法测定。把少量的样品和金属钠熔融，如有氮、卤素、硫等元素，就分别变为氰化钠、卤化钠和硫化钠。然后用无机定性法测定。譬如在熔融后浸出的溶液内加几滴醋酸铅，如生成黑色的硫化铅沉淀，就证明样品内含有硫。

在实验室里，通常用简便的贝尔斯坦(Beilstein, F.)法测定卤素。把一根纯铜丝放在无黄光的火焰上烧红，然后把要分析的化合物少许粘在热的铜丝上，再在火焰上灼烧，假若有卤素存在，即发生绿色的火焰，这是由于形成了具有挥发性的卤化铜的缘故。

有机化合物中是否含有氧，现无简便的方法测定，通常是在定量分析元素时确定。若样品中含有其它元素的百分数的总和等于 100，则表明该化合物中不含氧；若小于 100，则氧的百分数就等于 100 减去其它所有元素的百分数的总和。

现在经常用红外光谱(参看第八章)、核磁共振谱(参看第八章)、紫外光谱(参看第十一章)中吸收峰位置以及质谱(参看第十一章)中的同位素峰、碎片峰等间接地证明该化合物中某种元素的存在。

在确定一个样品是由什么元素组成以后，就需要准确地测定元素的百分比，通常测定的元素是碳、氢和氮。

(2) 碳和氢的定量分析: 有机化合物中碳和氢的定量分析是按李比希(Liebig, J. von, 1831)的方法进行的。准确的碳氢分析是有机化学史上的一个重要事件，对有机化学的发展起着不可估量的作用。此法的原理是将准确称量的样品放在一根燃烧管里，用红热的氧化铜氧化，然后再将有机化合物经彻底“燃烧”后生成的二氧化碳及水，用纯的氧气流分别赶到烧碱石棉剂(ascarite, 附在石棉上粉碎的氢氧化钠)及高氯酸镁的吸收管内，前者将排出的二氧化碳变为碳酸钠，后者将水吸收变为含有结晶水的高氯酸镁，这两个吸收管所增加的质量分别表示生成的二氧化碳和水的质量，由这些数据即可计算分子中碳和氢的含量，因此碳氢分析是用同一样品进行的。

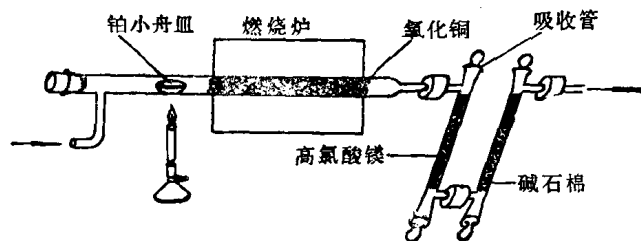


图 1-6 定量分析碳氢的仪器装置示意图

燃烧管是由一个硬质的玻璃管制成的，装入粒状氧化铜，达到如图 1-6 所示的位置，把氧化铜填满。管子的左端装入一个盛有经过准确称量的样品的白金小舟皿。把管子的一端和吸收管连好，另一端和氧气瓶相连，装有氧化铜的一段管子放置在燃烧炉内。先把氧化铜烧至红热，同时通入氧气。然后再把舟皿中的样品徐徐加热，舟皿中的有机物受热后或者分解或者汽化，遇到红热的氧化铜即被氧化成水及二氧化碳，被氧气流排至吸收管中。等吸收完毕后，再称吸收管的质



量,即分别得到二氧化碳和水的质量。若样品中除含碳、氢、氧外还含有其它的元素,仪器的装置需稍加改变,即可不影响碳氢分析的结果。如样品中含氮,会产生氧化氮,被吸收在烧碱内,因此就会影响分析的结果,在这种情形下,可在燃烧管内放入一个铜丝的卷子,铜可把氧化氮还原成氮,这样就不影响分析的结果。分析的准确度的界限一般为  $\pm 0.2\%$ 。

有机物经燃烧后,碳和氢的百分含量可按照下式计算:

$$\text{碳在原样品中的百分数} = \frac{12 \times 100 \times \text{称得二氧化碳的质量}}{44 \times \text{取样的质量}}$$

$$\text{氢的百分数} = \frac{2 \times 100 \times \text{称得水的质量}}{18 \times \text{取样的质量}}$$

习题 1-1 2.4mg  $C_4H_{10}O$  按上述定量分析应产生多少  $CO_2$  及  $H_2O$ 。

(3) 氮的定量分析: 氮的定量分析是按照杜马(Dumas, J. B. A., 1830)的方法进行的。分析的原理和碳、氢的测定相同,也是把有机物彻底“燃烧”,氮变为氮气,用二氧化碳气流把它排到一个装满了浓氢氧化钾溶液的带有刻度的管子内,即所谓的量氮计(图 1-7)内。二氧化碳被氢氧化钾吸收后,所余气体的体积即为氮气的体积,然后计算样品中的含氮量。

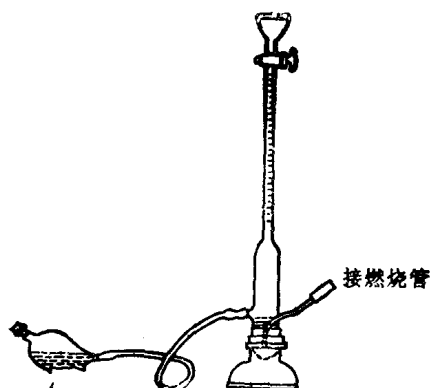


图 1-7 量氮计

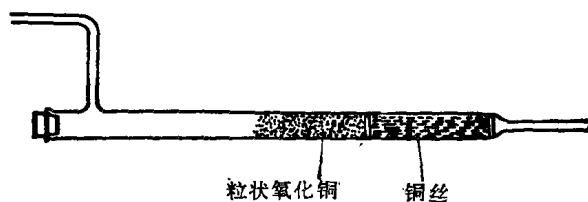


图 1-8 定氮时所用的燃烧管

定氮时所用的燃烧管内填充氧化铜与金属铜(图 1-8),前者为氧化剂,后者为还原剂。在分解反应进行过程中,样品中的氮除了变成氮气外,还有一部分生成氮的氧化物,被金属铜还原为氮气。在称好的样品上覆盖一层氧化铜粉末,放在燃烧管中。管的右端和量氮计相连,左端和二氧化碳发生器相连。先用二氧化碳气流将燃烧管中的空气彻底排出,然后把量氮计的上部旋塞打开,将梨形瓶提高,使量氮计装满氢氧化钾溶液,然后关上旋塞,降低梨形瓶。先将粒状氧化铜烧到红热,再把样品和氧化铜粉末烧热。燃烧后所产生的氮气收集在量氮计内。在“燃烧”中所生成的氧化氮被红热的铜还原成氮气。最后通入二氧化碳气流将残留在管中的氮气一并赶到量氮计内。由氮气的体积,就可计算样品中含氮的百分率。

习题 1-2 2.5 mg  $C_4H_5N$  经燃烧定量分析后,计算产生的  $CO_2$ ,  $H_2O$  及  $N_2$  的质量。

现在分析 C, H, N, O, S 的含量,除称量样品用人工操作外,其它一切均自动给出元素的百分含量。C, H, N 分析可用同一样品进行。