

全国高等医药院校试用教材

(供医学、儿科、口腔、卫生专业用)

医用基础化学

下 册

吉林医科大学 主编

人民卫生出版社

R313

5

· 2

3

全国高等医药院校试用教材

(供医学、儿科、口腔、卫生专业用)

医用基础化学

下 册

主编单位

吉林医科大学

编写单位

上海第一医学院 上海第二医学院

中国医科大学 四川医学院

吉林医科大学 重庆医学院

湖北医学院

人民卫生出版社

目 录

第十三章 有机化合物概述	1
第一节 有机化合物的特点	1
一、分子结构的复杂性.....	1
二、有机化合物的可燃性.....	3
三、有机化合物的熔点.....	3
四、有机化合物的溶解性.....	3
五、有机化合物的不导电性.....	3
六、有机化合物的反应速度.....	3
七、有机化合物的反应产物.....	3
第二节 研究有机化合物的步骤和方法	4
一、分离和提纯.....	4
二、元素的定性和定量分析.....	5
三、实验式、分子式和结构式的确定.....	5
第三节 有机化合物的分类	9
一、以碳链骨架分类.....	9
二、以官能团分类.....	10
第十四章 开链烃	12
第一节 烷烃	12
一、甲烷的结构.....	12
二、烷烃的同系列和通式.....	14
三、烷烃的同分异构现象.....	15
四、烷烃的命名法.....	17
五、烷烃的物理性质.....	19
六、烷烃的化学性质.....	20
七、几种常用的烷烃混合物.....	21
第二节 烯烃	21
一、乙烯的结构.....	21
二、烯烃的同分异构现象.....	23
三、烯烃的命名法.....	23
四、烯烃的物理性质.....	23
五、烯烃的化学性质.....	24
第三节 二烯烃	27
一、二烯烃的结构类型.....	27
二、丁二烯-1,3的结构.....	28
三、二烯烃的命名法.....	29
四、二烯烃的加成反应.....	29
第四节 炔烃	30
一、乙炔的结构.....	30

二、炔烃的同分异构现象和命名法	31
三、炔烃的物理性质	31
四、炔烃的化学性质	31
第十五章 闭链烃	34
第一节 脂环烃	34
一、脂环烃的命名	34
二、脂环烃的化学性质	34
三、环己烷的立体异构现象	36
四、萆烷、薈烷、蒗烷和蒐烷（茨烷）	39
第二节 芳香烃	41
一、苯的结构	41
二、苯同系物的异构现象和命名	43
三、芳香烃的化学性质	45
四、苯环的取代定位法则	47
第三节 多环芳香烃	49
一、萘	49
二、蒽和菲	51
三、致癌烃	52
第四节 芳香烃的来沅	52
一、煤	52
二、石油	53
第十六章 烃的卤代物	55
第一节 烃卤代物的分类和命名	55
一、烃卤代物的分类	55
二、烃卤代物的命名	56
第二节 烃卤代物的制备、化学性质及重要代表物	56
一、烃卤代物的制备	56
二、烃卤代物的化学性质	56
三、重要的烃的卤代物	58
第十七章 醇、酚、醚	61
第一节 醇	61
一、醇的结构和分类	61
二、饱和一元醇	62
三、多元醇	69
四、醇的重要代表物	70
第二节 酚	73
一、酚的分类和命名	73
二、酚的电子结构	74
三、酚的化学性质	74
四、重要的酚	77
第三节 醚	79
一、醚的分类和命名	79

二、醚的一般性质	79
三、乙醚	80
第四节 硫醇和硫醚	80
一、硫醇的结构和性质	80
二、硫醚的结构和性质	81
第十八章 醛、酮、醌	84
第一节 醛和酮	84
一、醛和酮的结构	84
二、醛和酮的命名	84
三、醛和酮的制备	85
四、醛和酮的化学性质	85
五、个别醛和酮	94
第二节 醌	96
一、醌的结构	96
二、醌的命名	97
三、重要的醌类化合物	98
第十九章 有机酸	101
第一节 脂肪族羧酸	101
一、脂肪族一元羧酸	101
二、脂肪族多元羧酸	106
三、顺反异构现象	108
第二节 芳香族羧酸	112
一、芳香族羧酸的命名	112
二、芳香族羧酸的制备	112
三、芳香族羧酸的化学性质	112
四、重要的芳香族羧酸	113
第三节 磺酸	113
一、磺酸的结构	113
二、磺酸的化学性质	114
三、磺胺类药物	114
第二十章 羧酸衍生物	119
第一节 酰卤与酸酐	119
一、酰卤和酸酐的结构和命名	119
二、酰卤和酸酐的生成	120
三、酰卤和酸酐的化学性质	120
四、酰卤和酸酐的代表物	121
五、酚酞、萤光素和汞溴红	122
第二节 酯	123
一、酯的命名	123
二、酯的生成	124
三、酯化反应的历程	125
四、酯的化学性质	125

五、蜡·····	126
第二十一章 取代羧酸 ·····	128
第一节 羟基酸·····	128
一、羟基酸的结构和分类·····	128
二、羟基酸的异构现象和命名·····	129
三、羟基酸的性质·····	129
四、个别羟基酸·····	131
第二节 酮酸·····	134
一、酮酸的结构和命名·····	134
二、酮酸的化学性质·····	134
三、个别酮酸·····	134
四、酮式-烯醇式互变异构现象·····	137
第三节 旋光异构现象·····	138
一、旋光异构现象的概念及其在医学上的意义·····	138
二、偏振光和旋光性·····	139
三、旋光度和旋光度的测定·····	140
四、产生旋光异构现象的原因·····	141
五、旋光异构体的数目·····	143
六、旋光异构体的构型——D、L及R、S的命名法·····	144
第二十二章 脂类及甾族化合物 ·····	149
第一节 油脂·····	149
一、油脂的组成·····	149
二、油脂的物理性质·····	151
三、油脂的化学性质·····	151
四、油脂的乳化·····	152
第二节 磷脂和籽脂·····	154
一、卵磷脂·····	155
二、脑磷脂·····	156
三、神经磷脂·····	156
四、糖脂·····	157
第三节 甾族化合物·····	157
一、甾族化合物的结构·····	157
二、甾族化合物的种类·····	161
第二十三章 碳水化合物 ·····	168
第一节 单糖·····	168
一、葡萄糖的结构·····	169
二、果糖的结构·····	173
三、单糖的旋光异构体·····	174
四、单糖的物理性质·····	175
五、单糖的化学性质·····	175
六、重要的单糖·····	179
第二节 寡糖·····	183

一、二糖·····	183
二、三糖·····	186
三、血型物质中的寡糖·····	187
第三节 多糖·····	187
一、多糖的结构·····	187
二、重要的多糖·····	188
第二十四章 含氮的有机化合物 ·····	195
第一节 胺类·····	195
一、胺的分类和命名·····	195
二、胺的制备·····	196
三、胺的化学性质·····	196
四、重要的胺及其衍生物·····	199
第二节 重氮化合物和偶氮化合物·····	200
一、重氮化合物的结构·····	200
二、重氮盐的化学性质·····	201
三、偶氮化合物和颜色·····	202
第三节 酰胺和脲·····	205
一、酰胺的结构和化学性质·····	205
二、尿素的结构和化学性质·····	206
三、脲·····	207
第二十五章 杂环化合物 ·····	210
第一节 杂环化合物的分类和命名·····	210
一、杂环化合物的分类·····	210
二、杂环化合物的命名·····	210
第二节 五元杂环·····	213
一、五元杂环化合物的结构和化学性质·····	213
二、重要的五元杂环化合物及其衍生物·····	217
第三节 六元杂环·····	221
一、六元杂环的结构和化学性质·····	221
二、重要的六元杂环化合物及其衍生物·····	222
第四节 苯稠杂环和稠杂环·····	223
一、苯稠杂环·····	223
二、稠杂环·····	225
第二十六章 氨基酸、蛋白质和核酸 ·····	228
第一节 氨基酸·····	228
一、氨基酸是蛋白质水解的最终产物·····	228
二、氨基酸的分类和命名·····	229
三、氨基酸的结构与构型·····	232
四、氨基酸的理化性质·····	233
五、氨基酸的分离与鉴定·····	236
第二节 肽·····	238
一、肽的组成和命名·····	238

二、多肽结构的测定·····	239
三、多肽的合成·····	240
第三节 蛋白质·····	241
一、蛋白质的元素组成·····	241
二、蛋白质的分类·····	241
三、蛋白质的结构·····	243
四、蛋白质的理化性质·····	245
五、蛋白质的分离与提纯·····	257
第四节 结合蛋白质·····	257
一、血红蛋白·····	258
二、核蛋白·····	258
第二十七章 中草药化学成分 ·····	266
第一节 中草药中常见的化学成分·····	266
一、生物碱·····	266
二、甙类·····	268
三、挥发油·····	272
四、氨基酸和蛋白质·····	275
五、鞣质·····	276
六、树脂·····	278
七、碳水化合物·····	278
八、有机酸·····	279
九、植物甾醇·····	280
十、植物色素·····	281
第二节 中草药中化学成分的一般提取分离方法·····	282
一、提取方法·····	283
二、分离方法·····	284
第三节 化学成分的鉴定·····	284
一、物理常数的测定·····	284
二、分子式的测定·····	285
三、结构式的测定·····	285
第四节 中草药有效成分研究法应用示例·····	285
一、有效成分的提取分离·····	285
二、有效成分鹤草酚的鉴定·····	286
三、化学合成·····	286
第二十八章 医用高分子化合物 ·····	288
第一节 概述·····	238
一、高分子化合物的一般概念·····	288
二、高分子化合物的合成方法·····	289
三、高分子化合物的分类和命名·····	291
第二节 高分子化合物的物理性质和化学性质·····	292
一、高分子化合物的物理性质·····	292
二、高分子化合物的化学性质·····	294

第三节 高分子化合物在医学上的应用·····	296
一、几种常用的医用高分子材料·····	296
二、医学上几种常用的高分子试剂·····	300
附录	
一、化学用字表·····	305
二、常用化学名词中英文对照表·····	309

第十三章 有机化合物概述

有机化合物种类繁多，数以千万计，远远超过无机化合物，无机化合物则只有几万种。科学实验证明，有机化合物分子中都含碳元素，其中绝大多数还含氢元素，有些还含氧、氮、卤素、硫及砷等元素。因为有机化合物分子中的氢原子往往可被其它原子或原子团所取代，而衍生出来许许多多的其它有机化合物，所以有机化合物即是碳氢化合物和它的衍生物。而有机化学则是研究碳氢化合物和它的衍生物的化学。因有机化合物分子中都含有碳元素，故通常有机化合物也简称为碳化合物；随之有机化学也就是研究碳化合物的化学。

第一节 有机化合物的特点

科学实验大量事实证明，有机化合物与无机化合物之间，没有绝对的界限。例如：可以由无机化合物合成有机化合物，也可以由有机化合物分解成为无机化合物，二者是互相变化，互相联系的。但是，由于碳元素在周期表中处于特殊位置，即第二周期第四族，这就决定了有机化合物具有某些特点。其主要特点分述如下：

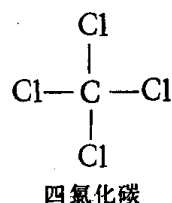
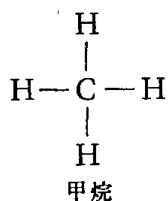
一、分子结构的复杂性

有机化合物的分子结构比较复杂。所谓分子结构，系指分子中各个原子的结合方式，以及它们在空间的排列次序。

有机化合物的分子结构与无机化合物相比，具有如下的特点：

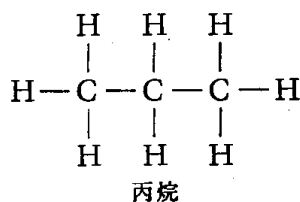
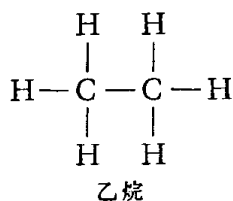
(一) 碳元素的化合价

在有机化合物分子中，碳元素总是以四价状态出现。例如：碳原子可以同四个氢原子结合成为甲烷，也可以同四个氯原子结合成为四氯化碳。

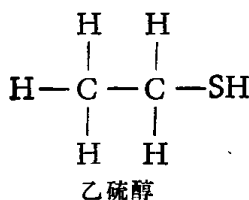
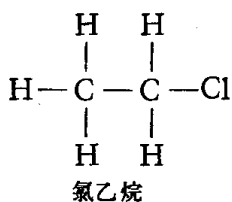
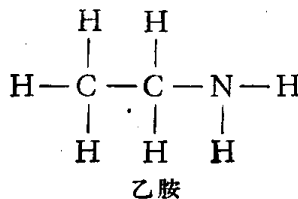
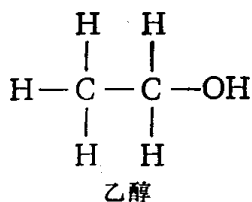


(二) 有机化合物分子中的化学键

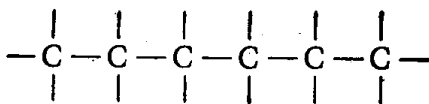
有机化合物分子中的原子一般以共价键结合。如上所述，碳是第二周期第四族元素，因此，它不象周期表中借左边的、或借右边的元素，容易失去或获得电子，变成正离子或负离子。也就是说，碳原子失去四个电子或获得四个电子都比较困难，即难以形成正离子或负离子的离子型化合物。因此，当它同其它原子相结合时，通常以共用电子对的方式形成共价键。例如：



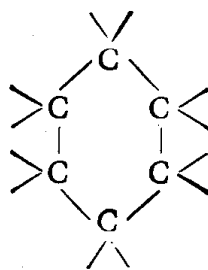
1. 碳与其它原子的结合 在有机化合物分子中，碳除同氢以共价键结合外，还同氧、氮、卤素、硫及砷等元素的原子以共价键结合。例如：



2. 碳原子间的结合方式 碳原子相互间以共价键结合，形成链状或环状化合物。例如：

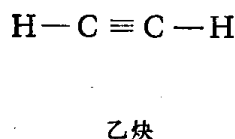
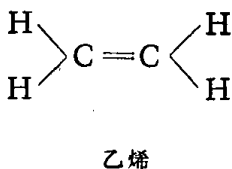
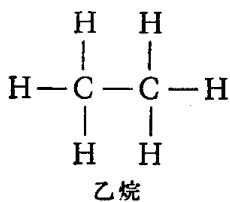


碳链



碳环

3. 碳原子间的共价键 在有机化合物分子中，碳原子间可以形成碳碳单键 (C—C)、碳碳双键 (C=C)、碳碳三键 (C≡C)。例如：

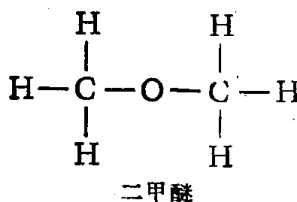


(三) 有机化合物的异构现象

所谓异构现象，系指分子的组成相同，即分子式相同，但分子中原子的排列次序或空间位置不同，当然性质也不相同，而产生一些不同化合物的现象。

有机化合物同无机化合物比较，有机化合物普遍存在异构现象。异构现象中包括结构异构、几何异构和旋光异构等等，它是有机化合物的一个重要特点，也是促成有机化合物数目繁多的主要原因。这种异构现象在无机化合物中是比较罕见的。

例如：乙醇和二甲醚都具有 C₂H₆O 的分子式，但其结构式和性质都不相同，前者在常温下为液体（沸点 78.5℃）；而后者在常温下则为气体（沸点为 -23.6℃）。二者互为同分异构体。其结构式表示如下：



这仅是结构异构现象的一例，在以后的各章内容中还会迁到其它的一些异构现象。

二、有机化合物的可燃性

有机化合物一般易于燃烧，在燃烧时，若有机化合物中只含碳、氢两种元素时，其最终产物是二氧化碳和水。因此，在实验室里往往利用此性质来区别有机化合物和无机化合物。有机化合物被加热后即变黑（此现象叫做碳化），若继续加热，最后可完全烧尽，不尚残渣。但大多数的无机化合物不能产生碳化或烧尽现象。因此，也经常利用二者燃烧性质的不同，在有机分析中，检查有机化合物中是否含有无机化合物。

三、有机化合物的熔点

有机化合物在常温、常压下，呈气体、液体或固体。固体有机化合物的熔点一般在 400°C 以下；而无机化合物的熔点则一般较高，例如氯化钠的熔点为 800°C ，氧化铝的熔点则高达 2050°C 。

有机化合物与无机化合物二者熔点之所以显著不同，就是因为大多数无机化合物固体结晶是由正、负离子互相交错排列而成，离子之间以静电引力互相吸引。若破坏这样引力强的离子排列，则必需较多的能量，因此，无机化合物的熔点较高。但是，固体有机化合物分子间的排列是以微弱的分子间引力吸引着，若破坏这样微弱的引力，使之变为熔化状态，则需要较少的能量，因此，有机化合物的熔点一般较低。

四、有机化合物的溶解性

有机化合物多难溶于水，但易溶于有机溶剂。因为水是一种极性甚强的溶剂，所以它对分子极性强的物质或离子化合物就易于溶解。因此，无机化合物多易溶于水；但难溶于极性弱的或无极性的有机溶剂。而有机化合物分子的极性一般较弱，或无极性，因此有机化合物多不溶于水或难溶于水；但易溶于有机溶剂。例如烃类化合物，其分子极性较弱或无极性，所以它们几乎不溶于水；而易溶于有机溶剂。此外，也有例外的情况，例如一些极性较强的有机化合物，如乙醇、葡萄糖等易溶于水，这是因为它们的分子中都含有羟基（ $-\text{OH}$ ），同水分子的结构甚为相似的缘故。因此，从实践中得出一条规律，即“结构相似者彼此互溶”。

五、有机化合物的不导电性

有机化合物在熔融或溶液状态下，一般不导电，例如：蔗糖、油脂等。但大多数的无机化合物由于它们是以离子存在的，所以具有导电性。

六、有机化合物的反应速度

由于有机化合物的反应，主要是在分子间进行的，所以一般反应速度较慢。当进行有机化合物反应时，一般需要数小时或数天，甚至更多的时间才能完成。因此往往借助光线、催化剂或加热等方法来加速反应的完成。例如：乙酸与乙醇在常温下需十六年才能完成反应，若加催化剂时，则几小时即可完成。但是，无机化合物的反应往往是离子型反应，反应速度较快。例如：银离子与氯离子互相反应时，立即生成难溶于水的氯化银沉淀。

七、有机化合物的反应产物

当进行有机化合物反应时，除具有主要反应外，常常伴随着付反应的产生。这是因为有机化合物的分子是由多原子组成的复杂分子，所以当它和其它试剂发生反应时，由于反应历程的多样化，致使反应不限于分子中某个原子或原子团上，分子中各个原子都

受到影响，发生反应。因此，有机化合物的反应产物常常是混合物，这就需要将此混合物进行分离和提纯。所以，分离和提纯是研究有机化合物一个不可缺少的重要手段，这一点同无机化合物离子间所进行的反应是不大相同的。此外，有机化合物反应产物的得率也往往受反应条件，如温度、溶剂和催化剂等的影响。

由于有机化合物反应产物的复杂性，所以当书写反应式时，经常只表示反应中的主要产物，同时在反应物与生成物之间用“→”表示。

总之，上述有机化合物的主要特点，基本上只反映了有机化合物的一般规律，如果我们掌握这些规律，就可以对有机化合物的结构和性质有个概括的了解，同时在学习中也便于对于具体的有机化合物的掌握。

必须指出，有机化合物的这些特点，同无机化合物相比，仅是相对的，并不是绝对的。例如：大多数的有机化合物易于燃烧，但个别的有机化合物如四氯化碳就不能燃烧，相反地它可作为灭火剂。又如有机化合物普遍存在异构现象，但如甲烷、乙烷等分子简单的有机化合物就不能产生同分异构现象。

第二节 研究有机化合物的步骤和方法

研究有机化合物的目的：一方面研究未知物质，以便发现新的化合物；另一方面研究已知物质，以便寻找有机化合物新的资源。无论是研究未知物质或已知物质，其最终目的都是为生产实践服务。

研究有机化合物的步骤很多，其中最主要的步骤，就是研究有机化合物的分子结构。其原因在于，有机化合物的各种性质如物理的、化学的性质，以及生理的作用等，都是以分子结构为基础的。研究分子结构的整个过程，包括有机分析方法和合成方法。特别近些年来，用物理方法进行有机化合物的分子结构研究，发展甚为迅速。例如：利用紫外吸收光谱、红外吸收光谱、核磁共振谱及质谱等物理方法，可以直接测出分子中原子或原子团的结合、排布情况，它们对于研究有机化合物的分子结构起了相当大的作用。因此，目前使用这些物理方法，进行有机化合物的分子结构研究，可以说是不可缺少的工具。

研究有机化合物的整个程序中，先决条件就是获得纯物质，即将不纯的混合物，经过分离、提纯，得到纯的、单一的化合物。否则，测定分子结构是无意义的。

从物质的分离、提纯开始，一直到分子结构的测定，整个过程的详细步骤，可分为：
(1)分离、提纯；(2)物理常数的测定；(3)元素的定性、定量分析；(4)确定实验式；(5)测定分子量；(6)确定分子式；(7)官能团的定性及定量；(8)原子排布及原子间结合的测定；(9)确定结构式；(10)通过合成证明结构式的正确性。

整个过程可分以上十个步骤，但仅就其中的主要步骤，及其主要方法简单介绍如下：

一、分离和提纯

来自自然界的天然产物或人工合成的有机物质，一般都混存杂质，所以在进行化学分析之前，必须进行分离和提纯。

分离、提纯有机物质的方法甚多，在此不能一一详细讨论。一般分离、提取固体有机物质，最常用的方法是重结晶法；对蒸气压较高的，也可用升华法。对液体物质常用蒸馏法和萃取法。但是，近年来，由于层析法发展很快，分离、提纯物质的效果迅速提高。

此外，在分离、提纯有机物质时，也常用离子交换法，凝胶过滤法和反流分布法等等。

有机化合物的纯度检查：将物质分离、提纯后，还必须检查该物质是否达到所要求的纯度。一般测定物质的物理常数来验证物质的纯度，固体物质测其熔点；液体物质测其沸点；此外根据情况，还可以测定物质的比旋光度和折光率等。

二、元素的定性和定量分析

(一) 元素的定性分析

得到纯度较高的有机化合物后，即可进行元素的定性分析。如前所述，有机化合物中常见的元素有碳、氢、氧、氮、卤素、硫及磷等。其分析方法：一般利用有机化合物分子多为共价键结合的特点，先将有机化合物与氧化铜粉末混合加热后，或与金属钠熔融，使其分解变为无机化合物，然后再以分析无机化合物的方法鉴定有机化合物中含有的各种元素。

(二) 元素的定量分析

通过有机化合物的元素定性分析，了解其中含有的元素之后，还需了解这些元素的含量，即必须进行元素的定量分析。有机化合物中各元素的含量测定，目前多采用微量分析方法。称重物质时使用微量分析天平（此种天平的载重为 20 克，灵敏度为 1 微克）。元素定量分析的方法有许多，在此仅就主要的几种元素介绍如下：

1. 碳和氢的定量 当进行碳和氢的定量分析时，使用特殊的燃烧装置，在燃烧管中加入样品和干燥氧化铜，经灼烧后，氢被氧化后生成的水吸收于氯化钙管中，碳被氧化生成的二氧化碳吸收于碱石灰管中，然后由样品的用量和生成水，二氧化碳的重量，通过换算，即可求出样品中碳和氢的百分含量。

2. 氧的定量 一般采取间接的方法，即根据元素定量分析总的结果推算氧的含量。定量分析的结果表明，样品中含有其它元素的总量为 100% 时，即认为样品中不含氧；若不足 100% 时，由 100% 减去其它元素的含量，其差数则为氧的含量。另外，也有直接定量氧的方法，但一般很少应用，故从略。

3. 氮的定量 同氢、碳的定量相似，也使用燃烧装置，但另外还得使用氮素计。氮素计是一种内装氢氧化钾溶液，并附有刻度的细长玻璃管。氮的定量分析原理：即样品与干燥氧化铜在燃烧管中被燃烧后，所生成的二氧化碳、水蒸气和氮的氧化物等气体，再通过灼热的铜网后，氮的氧化物被铜还原，即生成游离的氮气。再使此氮气通过氮素计，此时水蒸气和二氧化碳等气体即被氢氧化钾溶液吸收，氮气逸出液面。由氮素计的刻度即可量出氮的体积，然后再由氮的体积换算出氮的重量，最后再推算出样品中氮的含量。

4. 卤素的定量 有机化合物中常见的卤素有氯、溴、碘三种元素，其定量方法常采用吸附指示剂法。此法即将含氯、溴或碘的有机化合物在充满氧气的燃烧装置中燃烧，使其分解，其中的卤素变成游离的卤素或卤化氢气体。然后，再用适当的吸收剂吸收这些燃烧产物，使之变成卤化物，按卤素种类不同，选择适当的指示剂，以容量分析方法进行卤素的定量。

三、实验式、分子式和结构式的确定

(一) 实验式的确定

所谓实验式，即是最简单的化学式，它只表示分子中各种元素的原子数目的简单比例关系。实验式是由元素定量分析的结果，从其实验的数据而确定的。例如：乙醇的元素定量分析结果：C 为 52.14%；H 为 13.13%；O 为 34.73%。其实验式可通过下列计算求出：

元素百分率	原子量	原子数比
C: 52.14	$\div 12.01 = 4.34$	$4.37 \div 2.17 = 2$
H: 13.13	$\div 1.008 = 13.02$	$13.02 \div 2.17 = 6$
O: 34.73	$\div 16 = 2.17$	$2.17 \div 2.17 = 1$

因此，乙醇的实验式应是 C_2H_6O 。

此外，为了测得的实验式正确起见，往往将欲测物质制成一些它的衍生物，然后进行衍生物的元素定量分析，再确定衍生物的实验式。从此衍生物的实验式再来验证所测化合物的实验式是否正确。在天然有机化合物如中草药化学成分的研究中，经常利用这种方法，以获得正确的实验式。

(二) 分子量的测定及分子式的确定

所谓分子式，即不仅表示分子中各组成元素的原子比例，而且还表示原子的总数。因此，确定化合物的实验式后，还必须确定化合物的分子式。化合物的分子式有时和实验式相同，但有时是实验式的几倍。所以，在确定分子式之前必须确定分子量。

分子量的测定：目前常用质谱仪来测定分子量，其优点是操作迅速、精密度高、测定的数据可靠。另外，还用冰点下降、沸点上升和蒸气密度等方法。

分子式的确定：根据测得的分子量，即可由实验式确定分子式。例如：通过一系列的测定，乙醇的分子量为 46，而按照乙醇的实验式 C_2H_6O 所计算的原子总量也是 46，因此乙醇的分子式应为 C_2H_6O 。又如测定葡萄糖的实验式为 CH_2O ，测得的分子量为 180，这样葡萄糖的分子式应为其实验式的 6 倍，即 $C_6H_{12}O_6$ 。

(三) 结构式的确定

如前所述，结构式不仅表示分子中原子的种类和数目，而且更重要的是表示分子中各原子的结合方式和在空间的排列次序。

确定结构式的方法，主要有物理方法和化学方法，并且经常二者结合起来进行。

1. 物理方法 目前测定有机化合物分子结构最常用的物理方法即是一些光谱分析，这些分析方法都是借助精密仪器来进行的。其优点是分析速度快、样品用量少、准确度高，此外能直接确认分子中所含的原子或原子团，以及它们的结合方式、在空间的排布情况（即立体结构），它不仅能定性，有的还能进行定量分析。因此，近一、二十年来，对有机化合物分子结构的确定，光谱分析的应用越来越广泛。测定分子结构最常用的光谱分析有紫外吸收光谱、红外吸收光谱、核磁共振谱及质谱等。现将光谱分析有关的基本知识简单介绍如下：

(1) 紫外吸收光谱：紫外线的波长范围为 100~400 纳米（即毫微米，以 nm 表示），紫外线又可分为远紫外区（100~200 nm）和近紫外区（200~400 nm）。一般所使用的紫外分光光度计测定的波长范围即在近紫外光区域。

光线是一种电磁波，当分子吸收较高能量的电磁波时，即引起了分子中电子的激发，由基态跃到激发态（此过程一般叫做“跃迁”），此时所形成的吸收光谱叫做电子光谱，紫外吸收光谱即属于电子光谱。

紫外吸收光谱中吸收峰的波长和吸收强度都与化合物的电子结构状态发生密切关系。当有机化合物分子中含有一些双键的基团，如 $C=C$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=N$ 等时，在紫外吸收光谱中即出现特征的吸收峰，因此紫外吸收光谱多用于测定不饱和有机化合物的分子结构。

测定紫外吸收光谱时，取样品 1~2 毫克，以适当溶剂配成稀溶液后即可测定。紫外吸收光谱的表示方法：光谱中的曲线表现有起伏的峰谷，最大吸收峰用“ λ_{max} ”、波长用“nm”来表示，位于图谱中的横坐标。一般用克分子消光系数“ ϵ ”来表示光的吸收强度，图谱中的纵坐标常用光密度表示（也可由光密度换算成克分子消光系数 ϵ ）。例如：测定对-甲基苯乙酮的紫外吸收光谱的结果： λ_{max}^{MeOH} 252 nm， ϵ 12,300，即表示对-甲基苯乙酮在 252 纳米处出现最大吸收峰，此最大吸收峰的克分子消光系数为 12,300，MeOH 表示使用的溶剂为甲醇。其紫外吸收光谱图表示如下：

紫外吸收光谱的应用：由于各种不同的有机化合物在紫外吸收光谱中出现特征的最大吸收峰，以及此最大吸收峰的克分子消光系数。因此，它正如物质的其它物理常数一样，借助紫外吸收光谱的数据，可以定性有机化合物。相同的化合物具有相同的紫外吸收光谱图；但具有相同的紫外吸收光谱图，其结构并不一定相同。因此，往往在测定紫外吸收光谱的同时，还应配合其它方法的测定。此外，

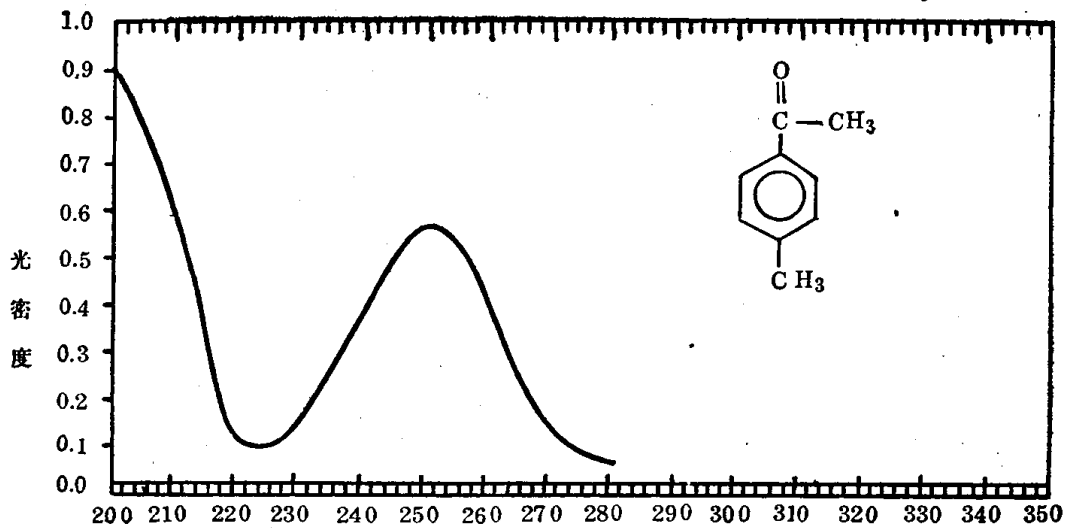


图 13-1 对-甲基苯乙酮的紫外吸收光谱图(波长 nm)

紫外吸收光谱还可以测定有机化合物的含量。

对测定有机化合物分子的取代基团，紫外吸收光谱不如红外吸收光谱那样有效。但其操作比较简单，如上所述，既可定性，又可定量，因此，目前仍广泛应用紫外吸收光谱来分析有机化合物，在医学领域的科研工作中也常使用紫外分光光度计，进行紫外吸收光谱的测定。

(2) 红外吸收光谱：有机化合物的红外吸收光谱主要是由分子中原子振动而引起的，因此红外吸收光谱又叫做振动光谱。在波长 2~15 微米 (μ) 的红外吸收光谱，对测定有机化合物的分子结构最为有用。

测定红外吸收光谱时使用红外分光光度计。一般取样品 1~5 毫克，液体样品可直接涂在氯化钠片上，固体样品常与溴化钾混合压成片，也可用氯仿、四氯化碳等溶剂溶解后配成溶液，进行测定。

红外吸收光谱的表示方法：光谱图的横坐标表示波长，一般用微米 (μ) 或用波数 (ν 单位为 cm^{-1}) 表示。波数是波长的倒数，例如波长为 2 微米时，波数即是 $5,000 \text{ cm}^{-1}$ 。纵坐标以透射百分率 (T%) 表示。红外吸收光谱的吸收峰在光谱图上形成“谷”，这一点与紫外吸收光谱图是不相同的。例如：苯甲酸钠的红外吸收光谱图中，出现的 3060 、 1599 、 714 、 673 cm^{-1} 等吸收峰，表示苯基； 1549 、 1415 cm^{-1} 表示羧基离子。其红外吸收光谱图表示如下：

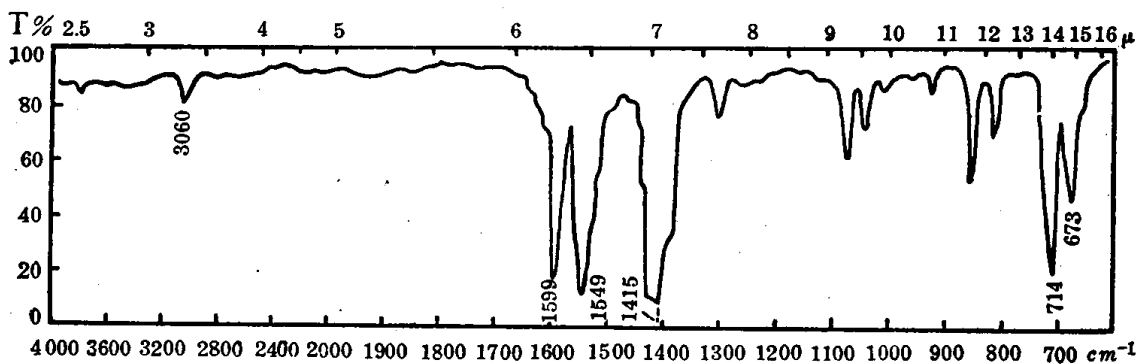


图 13-2 苯甲酸钠的红外吸收光谱图

红外吸收光谱的应用：红外吸收光谱主要用于鉴定有机化合物分子中的基团，其应用甚为广泛。所有的有机化合物都有它们的特征吸收峰。例如：在短波长的位置上，即所谓官能团区域，如羟基、羰基及氨基等重要官能团的吸收峰都在此处出现。在光谱的中间区域，一般叫做指纹区，此区域出现的吸收峰特别复杂，当与其它区域的吸收峰结合分析时，对鉴定分子结构特别有意义。分析红外吸收

光谱图时，可借助专门书籍对照进行分析，对已知物质的分析比较简单，但对未知物质的分析则比较复杂。

(3) 核磁共振谱：核磁共振谱是将欲测样品放在一定强度的磁场里，通过无线电波的照射，吸收能量而产生的。这种吸收是由分子中所含的氢原子而引起的，因此分析有机化合物含氢原子的情况，即可应用核磁共振仪来测定。因为氢是组成有机化合物的主要元素，所以，若能测定出来分子中全部或大部分氢原子的情况，那么就便于分析有机化合物的整个分子结构了。

核磁共振谱的表示方法：与紫外、红外吸收光谱不同，它不用固定的波长来表示，而常以四甲基硅烷（缩写为 TMS）中氢原子的吸收峰为原点，测出各峰与原点的相对距离，此相对距离叫做“化学位移”，以周/秒为单位，一般用“ δ ”来表示。例如：乙酸乙酯的不同吸收峰位置，即表现了氢原子在整个分子中的结合情况，如出现了“ $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ ”、“ $-\text{CH}_3$ ”、“ $-\text{CH}_2-$ ”等三个吸收峰。其核磁共振图表示如下：

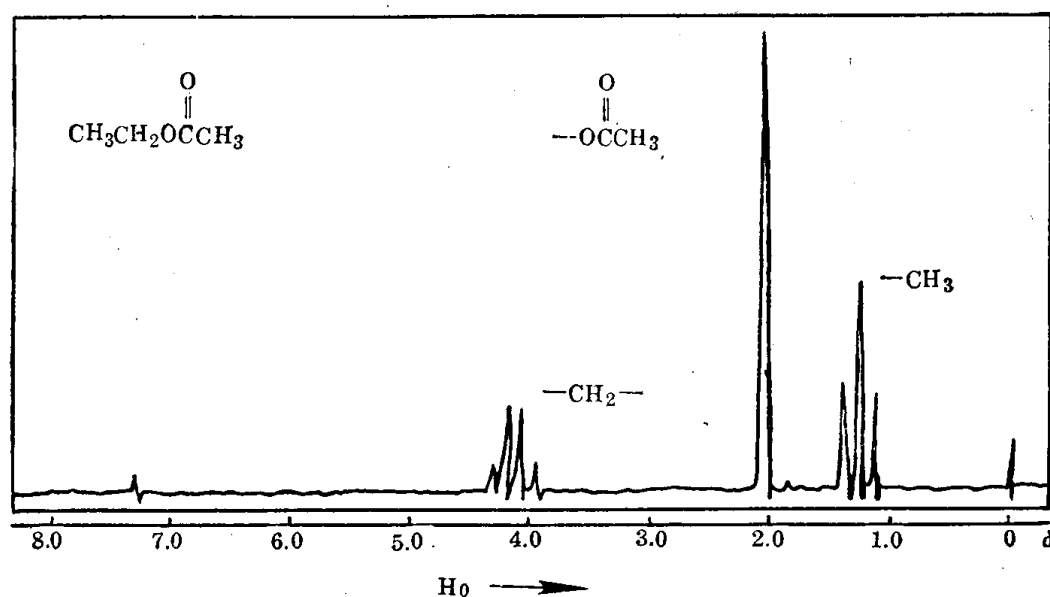


图 13-3 乙酸乙酯的核磁共振图

测定核磁共振谱时，一般需样品 40~100 毫克，为了排除溶剂中氢原子的干扰，常用重氢氯仿（ CDCl_3 ）、重氢丙酮（ CD_3COCD_3 ）等作为溶剂，因为重氢（D）原子不产生核磁共振谱。

(4) 质谱：当气体分子或固体、液体的蒸气分子，受电子流冲击后，使其失去电子（一般失去一个电子）而形成正离子时，同时又在电场、磁场的作用下，由于一些离子（分子离子及碎片离子等）的质量不同，所以被分开排列成谱，这就是质谱。

分子离子及碎片离子：当分子受电子流冲击后失去一个电子即产生分子离子，它所形成的峰就是分子离子峰。分子离子继续在电子流的冲击下，又进一步裂解而产生碎片离子，由碎片离子所产生的峰则是碎片离子峰。这两种峰在质谱图中是经常出现的。

质谱的表示方法：质谱图的横坐标表示质量（m）与电荷（e）之比，简称为质荷比，以“ m/e ”表示。当电荷等于 1 时，质荷比即表示离子的质量数。纵坐标表示各种离子的相对含量，即峰的高度。在书籍或期刊中的质谱图，常常用一条直线来代表一个离子峰（如图 13-4 所示）。分子离子峰以“ M^+ ”表示，一般出现在质量最高的位置上，一般有机化合物的分子离子峰较强，其质荷比就是该化合物的分子量。例如：图 13-4 中所表示的 6-甲基-8-羟基香豆素，右端最强峰的质荷比（ m/e ）为 176，此即为该化合物的分子量。其质谱图表示如图 13-4。

质谱的应用：常用质谱测定有机化合物的分子量，此外根据实践总结出来的规律，从质谱图中出现碎片离子的情况，可以分析有机化合物的分子结构。还有高分辨的质谱仪能从分子离子峰的质量数