

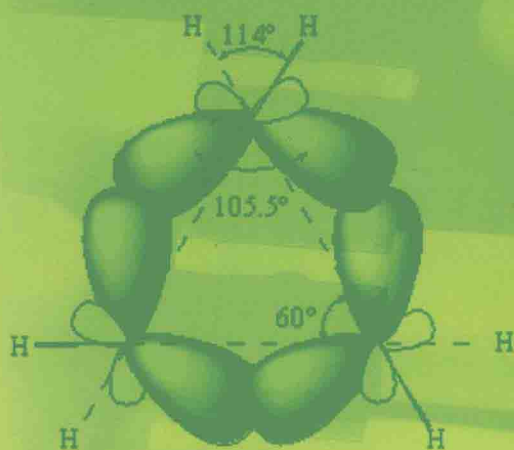
高等学校“十三五”规划教材

有机化学

马军营 郭进武 主编

Organic
Chemistry

第二版



化学工业出版社



高等学校“十三五”规划教材

河南科技大学教材出版基金资助项目

有机化学

(第二版)

马军营 郭进武 主编

刘泽民 张景会 王峻岭 田欣哲 牛睿祺 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《有机化学》是根据教育部化学类专业教学指导委员会和大学化学课程教学指导委员会对有机化学内容的基本要求编写而成的。全书按照绪论、烷烃和环烷烃、烯烃和炔烃、芳香烃、旋光异构、卤代烃、醇酚醚、醛酮、羧酸及其衍生物、含氮和含磷有机物、杂环化合物和生物碱、油脂和类脂、碳水化合物、氨基酸和蛋白质、有机波谱分析基础等十五章内容进行编排，并给出了相应有机物的英文名称。每一章都附有习题，书后附有参考答案，以便读者加强和巩固所学内容。

本书可作为化学、应用化学、化学工程与工艺、生命科学、环境科学、高分子化学、临床医学、护理学、法医学、医学工程、制药、食品科学、农学、林学、动物科学等学科学生的教材及供化工、化学技术与管理工作者参阅。

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学/马军营, 郭进武主编. —2 版. —北京: 化学工业出版社, 2016. 1
高等学校“十三五”规划教材
ISBN 978-7-122-25861-8

I. ①有… II. ①马…②郭… III. ①有机化学-高等学校-教材 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 299131 号

责任编辑: 宋林青
责任校对: 蒋 宇

装帧设计: 史利平

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷: 北京市振南印刷有限责任公司
装 订: 三河市宇新装订厂
787mm×1092mm 1/16 印张 20½ 字数 529 千字 2016 年 3 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 39.80 元

版权所有 违者必究

前言

2010年,编者根据教育部关于化学与应用化学的基本教学内容要求,参考全国“面向21世纪课程教材”有机化学研讨会指定的《有机化学》课程体系和教学内容改革方案,结合编者多年的教学实践与经验,吸收和融入当时国内外教材的优点,经内容精选和认真组织编写了《有机化学》。该书出版以来,成为我校临床医学、法医学、农学、林学、动物科学及食品科学等近化学化工专业的教材,也成为部分院校相关专业师生的参考教材,受到了许多师生的高度评价。

此次再版是为了给广大师生提供一本特点更突出、内容更科学、编排更合理的大学本科通识课程教材。在编写过程中,编者始终坚持通俗易懂与简明实用并重,力求体现“经典与创新”的有机结合。

与第一版相比,本书的主要变化如下:

1. 所有章节、节和标题(包括图表)等均以中英双语方式编写,并在第一版基础上进一步扩充了有机物名称和专业术语名称的英文对照范围,使学生在学有机化学专业知识的同时,初步提高化学科技英语素质,以便与后期的专业课双语教学进行良性衔接。

2. 补充部分章节中涉及有机物的“来源或制备”等内容,并将该内容统一调整至相应章节中的“重要化合物”之前。

3. 针对部分读者的意见和建议,对书中个别内容进行了特别审校和订正。

本书内容是按70个学时编写的,由于各专业和各学科对《有机化学》的教学内容和教学时数有不同的要求,因此,在使用本教材时各学校可根据专业特点和教学时数,对内容进行取舍。

参加本书修订的老师有:郭进武(第一、二、三章),刘泽民(第四、五章),马军营(第六、七、十五章),田欣哲(第八章),牛睿祺(第十一、十二章),张景会(第九、十章),王峻岭(第十三、十四章)。本书由马军营教授和郭进武教授任主编,由马军营教授统审定稿。

在本书的修订过程中,得到了河南科技大学教材出版基金委员会、教务处、化工与制药学院的领导及专家等的大力支持和帮助,并提出了许多宝贵意见和建议,在此表示衷心谢意。

限于编者的水平,疏漏和不妥之处在所难免,恳请读者批评指正,不吝赐教。

编者于河南洛阳

2015年8月

第一版前言

本书是根据教育部化学和应用化学专业基本教学内容要求，并参考全国“面向 21 世纪课程教材”有机化学研讨会指定的《有机化学》课程体系和教学内容改革方案进行编写的。

本书根据作者多年的教学经验，吸取了近年来国内外教材的优点和精髓，认真组织、精选内容、细心编写而成。内容的编写以“基础”和“创新”为突破点，以价键理论、电子效应和立体效应为主轴，以结构和性质之间的内在关系为基础，阐述了有机化学的基础知识和基本理论，比较全面地反映了有机化学的最新技术和最新进展。为分散难点，编排时把反应历程和动态立体化学的内容分散到各章节进行介绍。在内容安排上既兼顾与中学化学、大学化学和后续课程的衔接，又突出与相关专业和学科之间的联系。

本书共 15 章，包括五大部分内容。第一部分为基础知识和基本原理；第二部分为各类化合物的分类、命名、结构、性质、制备和应用；第三部分为天然有机化合物及次生物质；第四部分为有机化合物的波谱；第五部分为习题。全书基本上是按官能团的分类进行编排的。

由于各专业和各学科对《有机化学》的教学内容和教学时数有不同的要求，本书是按 70 个学时编写的，在使用本教材时各学校可根据专业特点和教学时数，进行取舍。为检验学生对知识点的掌握情况，每章后均附有大量习题，其中有 * 者为提高型。

考虑到现今学生的英语基础普遍较好，为满足学生高年级毕业设计（论文）和后续学习的需求，在有机化合物的命名中，给出了相应的英文命名方法和名称。

本书是河南科技大学教材出版基金资助项目，参加本书编写（按章节顺序）的有：郭进武（第一章～第三章），刘泽民（第四章～第六章），马军营（第六章、第七章、第十五章），顾少华（第八章、第十一章、第十二章），张景会（第九章、第十章），王峻岭（第十三章、第十四章）。

本书由马军营教授、郭进武副教授任主编，由马军营教授整理定稿。

在本书编写过程中，得到了河南科技大学教材出版基金委员会、教务处、化工与制药学院的领导和专家的大力支持和帮助，并提出了许多宝贵的意见和建议；同时参阅和借鉴了国内外有机化学教材的有关内容，不再一一列出，在此编者深致谢意。

限于编者的水平，疏漏和不妥之处在所难免，恳请读者批评指正，不吝赐教。

编者于河南洛阳
2010 年 8 月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 有机化合物和有机化学	1
第二节 有机化合物的特点	1
第三节 共价键的类型与属性	2
一、共价键的类型	2
二、共价键的属性	3
第四节 研究有机化合物的方法	5
第五节 有机酸碱概念	6
第六节 有机化学反应类型	6
一、共价键的均裂	7
二、共价键的异裂	7
第七节 有机化合物的分类	7
一、按碳架分类	7
二、按官能团分类	8
习题	9
第二章 烷烃和环烷烃	10
第一节 烷烃	10
一、烷烃的通式和结构	10
二、碳原子和氢原子的类型	11
三、烷烃的构造异构	12
四、烷烃的命名	13
五、烷烃的构象	16
六、烷烃的物理性质	17
七、烷烃的化学性质	19
八、烷烃的制备方法	21
九、常见的烷烃化合物	21
第二节 环烷烃	22
一、环烷烃的分类和命名	22
二、环烷烃的结构	23
三、环烷烃的异构现象	23
四、环烷烃的物理性质	26
五、环烷烃的化学性质	27
六、环己烷	28
习题	28

第三章 烯烃、炔烃和二烯烃	30
第一节 烯烃和炔烃	30
一、烯烃和炔烃的结构	30
二、烯烃和炔烃的异构现象	33
三、烯烃和炔烃的命名	33
四、烯烃和炔烃的物理性质	36
五、烯烃和炔烃的化学性质	37
六、亲电加成反应机理	41
七、马氏规则的理论解释	42
八、烯烃和炔烃的制备方法	43
九、乙烯和乙炔	44
第二节 二烯烃	44
一、二烯烃的分类和命名	44
二、1,3-丁二烯的结构	45
三、共轭体系及共轭效应	45
四、共轭二烯烃的化学性质	48
五、1,3-丁二烯	49
习题	49
第四章 芳香烃和非苯芳香烃	51
第一节 单环芳香烃	52
一、单环芳香烃的异构现象和命名	52
二、苯的结构	54
三、单环芳香烃的物理性质	55
四、单环芳香烃的化学性质	55
五、亲电取代反应历程	58
六、苯环上亲电取代的定位规律	59
七、苯及其同系物的来源和制法	63
八、重要芳香族化合物	64
第二节 稠环芳香烃	66
一、萘	66
二、蒽	68
三、菲	69
四、其他稠环芳香烃	69
第三节 非苯芳香烃	69
一、休克尔规则	70
二、非苯芳香烃	70
习题	71
第五章 旋光异构	73
第一节 物质的旋光性	73

一、偏振光	73
二、旋光性与比旋光度	73
第二节 旋光性与分子结构的关系	75
一、手性和手性分子	75
二、对称因素与手性分子的判据	76
第三节 含一个手性碳原子化合物的旋光异构	77
一、对映体和外消旋体	77
二、旋光异构体构型的表示方法——费歇尔投影式	78
三、旋光异构体构型的标记方法	79
第四节 含两个手性碳原子化合物的旋光异构	82
一、含两个不同手性碳原子化合物的旋光异构	82
二、含两个相同手性碳原子化合物的旋光异构	82
第五节 环状化合物的旋光异构	83
第六节 不含手性碳原子化合物的旋光异构	84
一、丙二烯型化合物	84
二、联苯型化合物	85
第七节 外消旋体的拆分(阅读材料)	85
一、外消旋体拆分的概念	85
二、外消旋体拆分的方法	86
第八节 烯烃亲电加成反应的立体化学	88
习题	89
 第六章 卤代烃	 92
第一节 卤代烷烃	92
一、卤代烷烃的分类和命名	92
二、卤代烷烃的物理性质	94
三、卤代烷烃的化学性质	95
四、亲核取代反应的立体化学	103
五、消除反应中的立体化学	105
六、卤代烃的制备	106
七、重要化合物	107
第二节 卤代烯烃和卤代芳烃	108
一、卤代烯烃和卤代芳烃的分类和命名	108
二、烷基结构对卤原子化学性质的影响	109
三、重要化合物	110
习题	110
 第七章 醇、酚、醚	 113
第一节 醇	113
一、醇的分类和命名	113
二、醇的物理性质	115
三、醇的化学性质	116

四、多元醇的化学性质	121
五、醇的制备	122
六、重要化合物	123
第二节 酚	125
一、酚的分类和命名	125
二、酚的物理性质	126
三、酚的化学性质	126
四、酚的制备	129
五、重要化合物	130
第三节 醚	130
一、醚的分类和命名	130
二、醚的物理性质	131
三、醚的化学性质	132
四、环醚和冠醚	133
五、醚和环氧化合物的制备	134
六、重要化合物	134
第四节 硫醇、硫酚和硫醚	135
一、硫醇和硫酚	135
二、硫醚、亚砷和砷	136
习题	137
 第八章 醛酮醌	 139
第一节 醛和酮	139
一、醛和酮的结构	139
二、醛和酮的分类和命名	140
三、醛和酮的物理性质	142
四、醛和酮的化学性质	143
五、醛和酮的制备	151
六、重要的醛和酮	152
第二节 醌	154
一、醌的结构和命名	154
二、醌的物理性质	155
三、醌的化学性质	155
四、重要的醌类化合物	156
习题	157
 第九章 羧酸及其衍生物和取代酸	 160
第一节 羧酸	160
一、羧酸的分类和命名	160
二、羧酸和羧酸根的结构	162
三、羧酸的物理性质	162
四、羧酸的化学性质	163

五、羧酸的制备	168
六、重要的羧酸	168
第二节 羧酸衍生物	169
一、羧酸衍生物的命名	169
二、羧酸衍生物的物理性质	170
三、羧酸衍生物的化学性质	171
第三节 取代酸	178
一、羟基酸	178
二、羧基酸	182
三、互变异构现象	184
习题	185
第十章 含氮和含磷有机化合物	188
第一节 胺	188
一、胺的分类和命名	188
二、胺的结构	189
三、胺的物理性质	190
四、胺的化学性质	191
五、胺的制备	196
六、重要化合物	196
第二节 重氮盐和偶氮化合物	197
一、重氮盐	197
二、偶氮化合物	199
三、有机化合物的颜色与分子结构的关系	199
第三节 硝基化合物	201
一、硝基化合物的结构	201
二、硝基化合物分类和命名	201
三、硝基化合物的物理性质	202
四、硝基化合物的化学性质	202
第四节 含磷有机化合物	203
习题	204
第十一章 杂环化合物和生物碱	207
第一节 杂环化合物	207
一、杂环化合物的分类和命名	207
二、五元杂环化合物	209
三、六元杂环化合物	214
四、稠杂环化合物	217
第二节 生物碱	220
一、概述	220
二、重要的生物碱	221
习题	223

第十二章 油脂和类脂化合物..... 225

第一节 油脂..... 225

一、油脂的组成和命名..... 225

二、油脂的物理性质..... 227

三、油脂的化学性质..... 227

第二节 类脂化合物..... 229

一、磷脂..... 229

二、蜡..... 231

三、糖脂..... 231

四、磷脂与细胞膜..... 232

五、甾族化合物..... 233

第三节 肥皂和表面活性剂..... 238

一、肥皂..... 238

二、表面活性剂..... 239

习题..... 240

第十三章 碳水化合物..... 242

第一节 单糖..... 242

一、单糖的结构..... 243

二、单糖的物理性质..... 247

三、单糖的化学性质..... 247

四、重要的单糖及其衍生物..... 251

第二节 二糖..... 254

一、非还原性二糖..... 254

二、还原性二糖..... 254

第三节 多糖..... 255

一、纤维素..... 256

二、淀粉..... 256

三、黏多糖..... 257

习题..... 257

第十四章 氨基酸 蛋白质 核酸..... 259

第一节 氨基酸..... 259

一、氨基酸的结构、分类和命名..... 259

二、氨基酸的物理性质..... 260

三、氨基酸的化学性质..... 260

四、氨基酸的制备..... 263

第二节 多肽..... 264

一、多肽的组成和命名..... 264

二、多肽结构的测定..... 265

三、多肽的合成..... 267

第三节 蛋白质	267
一、蛋白质的组成、分类和功能	267
二、蛋白质的结构	268
三、蛋白质的性质	269
第四节 核酸	271
一、核酸的组成	271
二、核酸的结构	273
三、核酸的生物功能	274
习题	275
 第十五章 有机波谱分析基础	 276
第一节 电磁波谱的概念	276
第二节 红外光谱	277
一、分子的振动形式和红外光谱	277
二、有机化合物基团的特征吸收	278
三、红外谱图解析实例	279
第三节 核磁共振谱	280
一、核磁共振现象与核磁共振谱	280
二、化学位移	281
三、自旋偶合和自旋裂分	284
四、 ^1H NMR 谱解析举例	288
第四节 紫外吸收光谱	291
一、紫外光谱的基本概念	291
二、紫外光谱图	292
第五节 质谱	293
习题	294
 部分习题参考答案	 298
 参考文献	 315

第一章 绪 论

(Introduction)

第一节 有机化合物和有机化学

(Organic Compounds and Organic Chemistry)

有机化合物 (organic compounds) 最初是指来源于动植物体内的化学物质。由于这类物质与生命有着密切的关系, 并认为它们是具有“生命力”的, 不能人工合成。故将其赋予“有机”含义, 以示不同于来自矿物中的无机化合物。1828 年, 德国化学家沃勒 (Wöhler) 首次在实验室中人工合成了有机化合物尿素 (urea, NH_2CONH_2)。这一发现不仅提供了同分异构现象——尿素与异氰酸铵 (NH_4NCO) 同分异构——的早期事例, 成为有机结构理论的实验证明, 同时, 也强烈地冲击了“生命力论”, 促使了此后关于乙酸 (acetic acid)、脂肪 (fat)、糖类物质 (carbohydrates) 等一系列有机合成的成功。

大量的实验研究表明, 有机化合物的分子中都含有碳 (carbon), 多数含有氢 (hydrogen), 此外, 也常含有氧 (oxygen)、氮 (nitrogen)、卤素 (halogen)、硫 (sulphur) 和磷 (phosphorus) 等元素。于是, 就把只含有碳和氢两种元素的化合物称为碳氢化合物 (carbureted hydrogens) 或烃 (hydrocarbons), 而把含有其他元素的化合物看作是碳氢化合物的衍生物 (derivatives)。因此, 有机化合物可以定义为碳氢化合物及其衍生物。不过, 有些含碳的化合物如 CO 、 CO_2 及碳酸盐等因其性质与无机物相似而划归无机化合物。

有机化学 (organic chemistry) 是研究有机化合物的组成、结构、性质、合成方法、应用及其变化规律的一门学科。

第二节 有机化合物的特点

(Characteristics of Organic Compounds)

在有机化合物分子中, 碳原子不仅可以与氢、氧、氮、卤素、硫及磷等原子以共价键 (covalent bonds) 相连, 而且碳原子与碳原子之间也可以共价单键 (single bond)、双键 (double bond) 或叁键 (triple bond) 相连, 形成含有不同碳原子数的各种链状化合物 (chain compounds) 或环状化合物 (cyclic compounds)。因此, 尽管所组成的元素种类并不多, 但其数目却十分惊人, 多达千万种, 并且还不断有新的有机化合物诞生, 而无机化合物的数目仅有几十万种。总体来看, 有机化合物主要有以下特点。

(1) 可燃性 (Flammability) 大多数有机化合物的热稳定性较差, 易燃烧。这与分子中含有碳和氢有关。如甲烷 (methane)、乙炔 (acetylene)、酒精 (ethylalcohol) 及纤维素 (cellulose) 等。而无机化合物一般不易燃烧。

(2) 低熔点 (Low melting point) 有机化合物在常温下为气体、液体或低熔点固体,

其熔点一般在 400°C 以下。如环己烷的熔点为 6.4°C ，醋酸的熔点为 16.6°C ，这是由于在有机化合物分子中，原子之间主要以共价键相连，分子间作用力 (intermolecular forces) 比较弱。因此，仅需较少的能量即可使其熔化。而在无机化合物晶体中，由于离子之间存在着作用力很强的静电引力 (electrostatic attraction)，需要较高的能量才能将其破坏，故其熔点较高。如氯化钠的熔点为 800°C ，氧化铝的熔点为 2050°C 。

(3) 难溶于水 (Poor water solubility) 大多数有机化合物难溶于水或不溶于水，而易溶于弱极性或非极性的有机溶剂。

(4) 不导电 (Non-conducting) 由于大多数有机化合物为非电解质 (non-electrolytes)，故在溶液中或在熔融状态下都是不良导体 (poor conductors)。

(5) 反应速率慢 (Slow chemical reaction speed) 大多数有机化学反应速率较慢，通常需以加热、加压、加催化剂或光照等方式以提高反应速率，并且往往伴随有副反应 (side reactions)，生成多种产物的混合物。

(6) 异构现象多 (Variety of isomerism) 有机化合物中普遍存在着各种各样的异构现象 (isomerism)，如碳链异构 (carbon chain isomerism)、位置异构 (positional isomerism)、官能团异构 (function group isomerism)、构象异构 (conformational isomerism)、顺反异构 (*cis-trans* isomerism) 及旋光异构 (optical isomerism) 等。而无机化合物很少有异构现象。

第三节 共价键的类型与属性

(Classes and Properties of Covalent Bonds)

一、共价键的类型 (Classes of covalent bonds)

按成键时原子轨道 (atomic orbitals) 重叠方式不同，共价键可分为 σ 键和 π 键两种 (表 1-1)。

1. σ 键 (σ bond)

成键原子轨道沿着键轴 (bond axis) 方向以“头碰头”的形式重叠所形成的共价键叫做 σ 键。其特点是轨道重叠部分沿键轴呈圆柱状对称分布 (symmetric distribution)，两原子核间电子云密度 (electron cloud density) 最大，且两个成键原子能以键轴为旋转轴自由旋转。 s 轨道、 p 轨道、 sp^3 杂化轨道、 sp^2 杂化轨道和 sp 杂化轨道自身或任何二者之间均可重叠形成 σ 键。

2. π 键 (π bond)

两个相互平行的 p 轨道以“肩并肩”的形式重叠形成的共价键叫做 π 键。其特点是轨道重叠部分对称分布于 σ 键轴线的上方和下方，且成键的两个原子不能自由旋转。

例如，在乙烯 (ethylene) 分子中，当两个碳原子之间的 σ 键由 sp^2 杂化轨道以“头碰头”方式形成后，未参与杂化的 $2p$ 轨道因垂直于 σ 键轴，就只能采取“肩并肩”的方式重叠，形成 π 键。

一般而言，共价单键是 σ 键；共价双键中，一个是 σ 键，另一个只能是 π 键；共价叁键中，则有一个 σ 键和两个 π 键。

表 1-1 σ 键和 π 键的特点比较
(The characteristics comparison of σ bond and π bond)

类别 Class	σ 键 σ bond	π 键 π bond
形成	“头碰头”正面重叠,重叠程度大	“肩并肩”平行重叠,重叠程度小
存在	可以单独存在	不能单独存在,只能与 σ 键共存
分布	沿键轴呈圆柱形对称分布	对称分布于 σ 键所在平面的上下
性质	①键能较大,较稳定 ②成键原子可沿键轴自由旋转 ③受原子核束缚大,不易极化	①键能较小,不稳定 ②成键原子不能沿键轴自由旋转 ③受原子核束缚小,容易极化

二、共价键的属性 (Properties of covalent bonds)

共价键的属性包括键长、键角、键能及键的极性等。它们是阐述有机化合物结构和性质的基础。

1. 键长 (Bond length)

键长是指分子中两个成键原子核之间的距离,单位为 pm ($1\text{pm}=10^{-12}\text{m}$)。例如, H_2 中两个 H 原子核间距离为 74pm,即表示 H—H 键的键长是 74pm。一些常见共价键的键长见表 1-2。

表 1-2 常见共价键的键长
(Data of selected bond lengths)

共价键 Bond	键长/pm Bond length	共价键 Bond	键长/pm Bond length
H—H	74	C—Br	194
C—H	109	C—I	214
C—C	154	C=C (烯烃)	134
C—N	147	C=C (苯环)	139
C—O	143	C=O	122
C—F	141	C $\equiv$ C	120
C—Cl	176	C $\equiv$ N	116

2. 键角 (Bond angle)

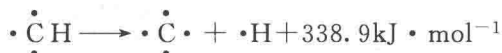
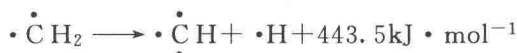
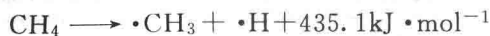
在多原子分子中,一个原子与另外两个原子所形成的两个共价键之间的夹角,称为键角 (bond angle)。键角和键长都是表征分子几何构型 (geometrical configuration) 等的重要参数。如 CH_4 中 H—C—H 的键角为 $109^\circ 28'$,键长为 109pm,因此, CH_4 的几何构型是正四面体。又如 H_2O 中 H—O—H 的键角为 $104^\circ 45'$,其几何构型为“V”形, NH_3 中 H—N—H 为 107° ,其几何构型为三角锥形。

3. 键能 (Bond energy)

在标准状态下 (25°C , 100kPa),使单位物质的量的气态双原子分子离解为气态原子所需要的能量,称为该双原子分子共价键的离解能 (dissociation energy) 或键能 (bond energy),单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

对于双原子分子,其离解能等于键能。对于多原子分子,其离解能则不等于键能。例

如, CH_4 中有 4 个等同的 C—H 键, 但每个键的离解能是不同的:



CH_4 中 C—H 键键能为上述 4 个 C—H 键离解能的平均值 ($415.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。键能是表征共价键稳定性大小的重要参数, 即键能越大, 键越稳定。一些常见共价键键能见表 1-3。

表 1-3 常见共价键的键能
(Data of selected bond energy)

共价键 Bond	键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ Bond energy	共价键 Bond	键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ Bond energy
C—H	415	C—Br	285
C—C	347	C—I	218
C—N	305	C=C	611
C—O	360	C≡C	837
C—S	272	C=O	736
C—F	485	C=N	749
C—Cl	339	C≡N	880

4. 键的极性和极化 (Polarity and polarization of covalent bonds)

(1) 键的极性 (Bond polarity) 根据共享电子对是否发生偏移, 共价键可分为非极性共价键和极性共价键。当两个相同元素的原子以共价键结合时, 由于电负性 (electronegativity) 相同, 两个原子间的共享电子对不发生偏移, 即正负电荷中心重合, 因此, 这种共价键没有极性, 故称为非极性共价键 (non-polar bond)。如 H_2 、 O_2 、 N_2 等分子中的共价键均为非极性共价键。当两个不同原子之间形成共价键时, 由于电负性不同, 使得共享电子对偏向电负性较大的原子, 即正负电荷中心不能重合, 因此, 这种共价键具有极性, 故称为极性共价键 (polar bond)。如 HCl 中的 H—Cl 键、 CH_4 中的 C—H 键等都属于极性共价键。对于极性共价键来说, 其极性的主要取决于成键的两个原子的电负性之差, 差值越大, 极性越大。

共价键的极性大小可以用偶极矩 (dipole moment) 来标度, 符号为 μ 。偶极矩是指正负电荷中心的距离 d 与正或负电荷中心上的电量 q 的乘积, 即

$$\mu = d \cdot q$$

式中, μ 的单位为 $\text{C} \cdot \text{m}$ (库伦·米)。在实验中直接测出来的是整个分子的偶极矩, 键的偶极矩是根据分子的偶极矩计算出来的平均值。偶极矩越大, 共价键的极性就越大。共价键的极性是影响有机化合物分子的极性及理化性质的重要因素。一些常见共价键的偶极矩见表 1-4。

表 1-4 常见共价键的偶极矩
(Dipole moments of common covalent bonds)

共价键 Bond	$\mu/10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$ Dipole moment	共价键 Bond	$\mu/10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$ Dipole moment
C—H	1.33	H—N	4.37
C—N	3.83	H—O	5.00
C—O	5.00	H—S	2.26
C—Cl	7.67	H—Cl	3.43
C—Br	7.33	H—Br	2.60
C—I	6.67	H—I	1.26

(2) 键的极化 (Bond polarization) 在外界电场 (通常为极性的试剂和极性的溶剂) 影响下, 共价键的极性发生改变的现象称为键的极化 (polarization of covalent bond)。极化使极性键的极性更强, 非极性键具有暂时极性。成键原子电子云流动性越大, 键的极化度就越大。例如, 碳卤键的极化度顺序为 $\text{C—I} > \text{C—Br} > \text{C—Cl} > \text{C—F}$ 。

第四节 研究有机化合物的方法

(Research Methods of Organic Compounds)

无论是从天然资源中提取或者是工业生产、实验室合成的有机化合物都不可能直接得到纯净物。因此, 首先必须对所得到的产品进行分离提纯, 然后再进行分析和鉴定。一般而言, 研究有机化合物的方法主要包含以下几个步骤, 即分离提纯、元素分析、相对分子质量测定和分子结构鉴定等。

1. 分离提纯 (Separation and purification)

分离提纯有机化合物的基本原理是利用被提纯物质与杂质的物理性质 (如沸点、溶解度、分配系数、分子量及吸附性等) 的差异, 选择适当的实验手段将杂质除去。其方法主要有蒸馏 (distillation)、重结晶 (recrystallization)、升华 (sublimation)、萃取 (extraction) 和色谱 (chromatography) 等。必要时, 通过测定化合物的物理常数 (如熔点或沸点) 等方法检验纯度。

2. 元素分析 (Elemental analysis)

元素分析包括定性分析 (qualitative analysis) 和定量分析 (quantitative analysis)。定性分析的目的在于鉴定某有机化合物是由哪些元素组成的。其主要方法是将试样分解, 使元素转变成离子, 再利用化学或物理方法进行定性分析。定量分析是测定各元素的含量和最小比例以确定该化合物的实验式。

实验式是最简单的化学式, 表示组成化合物分子的元素种类和各元素间的最小个数比。例如, 某含 C、H、O 三种元素的未知物, 经燃烧分析实验测定该未知物中碳的质量分数为 40.00%, 氢的质量分数 6.66%, 氧的质量分数 53.34%。该未知物的实验式可如下计算:

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{40.00}{12.01} : \frac{6.66}{1.01} : \frac{53.34}{16.00} = 1 : 2 : 1$$

其实验式为 CH_2O 。

实验式仅表示分子中各元素间的原子个数比, 一般不代表分子中实际所含原子的个数。因此, 实验式不能代表化合物的分子式。只有测定了相对分子量后, 才能确定化合物的分子式。分子式与实验式是倍数关系。

3. 相对分子质量测定 (Determination of relative molecular mass)

相对分子质量是指化学式中各原子的相对原子质量的总和, 即分子量 (formula