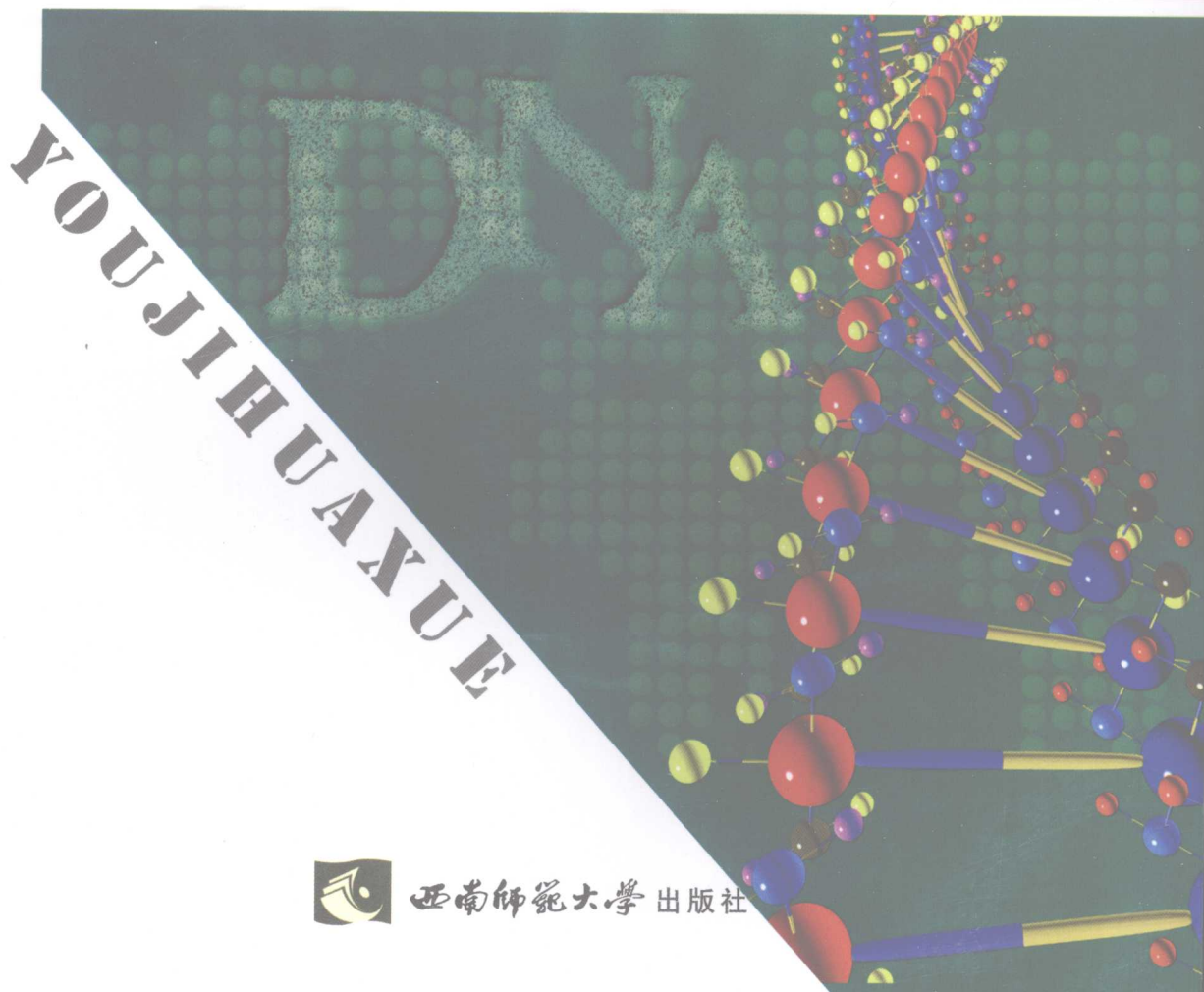




21世纪高职高专系列规划教材

主编 沈 萍 李炳勇

有机化学



西南师范大学出版社

21 世纪高职高专系列规划教材

有机化学

主 编 沈 萍 李炳勇

副主编 付 杨 赵艳霞 吴士宝

江苏工业学院图书馆
藏书章

西南师范大学出版社

内容简介

本书结合化工、制药、生物等专业特点对有机化学知识的需要,采用按照官能团体系对化合物分类编写而成。教材注重与后继专业课程的衔接,突出了重要化学反应及反应产物在化工和生物工程中的应用性。在编写中力求做到符合教学规律,内容层次分明,便于教师教学,学生阅读复习。每章开头编有学习简介和学习目标,结尾都有本章小结,有利于读者对知识点的掌握,便于提高学习效率。在每章小结之后又安排了习题,符合教学规律,方便教师课堂安排练习,从而起到测试和巩固知识的作用。

另外,在每章之后都有一定的阅读材料,主要介绍有机化学在新材料、能源、环境、生命科学等方向的进展,或者在化学领域做出了突出贡献的科学家,以帮助同学在学习基本化学知识的同时,了解科技发展的前沿信息,激发同学们学习科学、热爱科学的兴趣。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/沈萍,李炳勇主编. —重庆:西南师范大学出版社,2008.7

21世纪高职高专系列规划教材

ISBN 978-7-5621-4147-1

I. 有… II. ①沈… ②李… III. 有机化学—高等学校:技术学校—教材 IV. 062

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第097617号

21世纪高职高专系列规划教材

有机化学

主 编:沈 萍 李炳勇

副 主 编:付 杨 赵艳霞 吴士宝

策 划:周安平 卢 旭

责任编辑:杨光明

特约编辑:刘俊杰

封面设计:辉煌时代

出版发行:西南师范大学出版社

地址:重庆市北碚区天生路1号

邮编:400715 市场营销部电话:023-68868624

网址:<http://www.xscbs.com>

经 销:全国新华书店

印 刷:北京市彩虹印刷有限责任公司

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:13.75

字 数:257千

版 次:2008年7月 第1版

印 次:2008年7月 第1次印刷

书 号:ISBN 978-7-5621-4147-1

定 价:23.00元

编写说明

作为高等教育的重要组成部分,高等职业教育是以培养具有一定理论知识和较强实践能力,面向生产、面向服务和管理第一线职业岗位的实用型、技能型专门人才为目的的职业技术教育,是职业技术教育的高等阶段。目前,高等职业教育教学改革已经从专业建设、课程建设延伸到了教材建设层面。根据国家教育部关于要求发展高等职业技术教育,培养职业技术人才的大纲要求,我们组织编写了这套《21世纪高职高专系列规划教材》。本系列教材坚持以就业为导向,以能力为本位,以服务学生职业生涯发展为指导思想,以与专业建设、课程建设、人才培养模式同步配套作为编写原则。

从专业建设角度,相对于普通高等教育的“学科性专业”,高等职业教育属于“技术性专业”。技术性专业的知识往往由与高新技术工作相关联的那些学科中的有关知识所构成,这种知识必须具有职业技术岗位的有效性、综合性和发展性。本套教材不但追求学科上的完整性、系统性和逻辑性,而且突出知识的实用性、综合性,把职业岗位所需要的知识和实践能力的培养融会于教材之中。

从课程建设角度,现有的高等职业教育教材从教育内容上需要改变“重理论轻实践”、“重原理轻案例”,教学方法上则需要改变“重传授轻参与”、“重课堂轻现场”,考核评价上则需改变“重知识的记忆轻能力的掌握”、“重终结性的考试轻形成性考核”的倾向。针对这些情况,本套教材力求在整体教材内容体系以及具体教学方法指导、练习与思考等栏目中融入足够的实训内容,加强实践性教学环节,注重案例教学,注重能力的培养,使职业能力的培养贯穿于教学的全过程。同时,使公共基础类教材突出职业化,强调通用能力、关键能力的培养,以推动学生综合素质的提高。

从人才培养模式角度,高等职业教育人才的培养模式的主要形式是产学结合、工学交替。因此,本教材为了满足有学就有练、学完就能练、边学边练的实际要求,纳入新技术引用、生产案例介绍等来满足师生教学需要。同时,为了适应学生将来因为岗位或职业的变动而需要不断学习的情况,教材的编写注重采用新知识、新工艺、新方法、新标准,同时注重对学生创造能力和自我学习能力的培养,力争实现学生毕业与就业上岗的零距离。

为了更好地落实指导思想和编写原则,本套教材的编写者既有一定的教学经验、懂得教学规律,又有较强的实践技能。同时,我们还聘请生产一线的技术专家来审稿,保证教材的实用性、先进性、技术性。总之,该套教材是所有参与编写者辛勤劳作和不懈努力的成果,希望本套教材能为职业教育的提高和发展做出贡献。

这就是我们编写这套教材的初衷。

前 言

近几年来,我国的高职高专教育发展迅猛,但是与之相应的高职高专教育教材建设却落后于高职高专教育发展的需求,尤其合适的专业基础课程的教材少之又少。

因此,我们编写了与之相适应、并能充分体现高职特点和能力的此套教材。本书以2000年教育部发布的最新高职高专学校《有机化学》教学大纲为基本要求,结合化工、制药、生物等专业特点对有机化学知识的需要,采用按照官能团体系对化合物分类编写而成。本书内容突出了以下特点:

1. 实用性。教材中为了适应高职类教育,适当淡化和删减了理论性偏深或实用性不强的内容,降低了起点和难度,注重与后继专业课程的衔接,突出了重要化学反应及反应产物在化工和生物工程中的应用性。例如,对反应机理做了淡化处理,仅对比较重要的反应简要介绍了反应历程;而对现代化学工业中应用较广的反应及反应产物则着重描述。尽量体现高职高专教材以“实用为主,够用为度,应用为本”的特点。

2. 条理性。本书在编写中力求做到符合教学规律,内容层次分明,便于教师教学,学生阅读复习。每章开头编有学习简介和学习目标,每章结束编有本章小结,有利于读者对知识点的掌握,提高学习效率。

3. 学练结合。在每章的命名和性质这两部分之后都安排了相应的随堂练习,可以边学边练,符合教学规律,方便教师课堂安排练习,起到了测试和巩固知识的作用。

另外,在每章之后都有一定的阅读材料,主要介绍有机化学在新材料、能源、环境、生命科学等方向的进展,或者有关在化学领域做出了突出贡献的科学家,以帮助学生们在学习基本化学知识的同时,了解科技发展的前沿信息,激发学生们学习科学、热爱科学的兴趣。

本书主编为沈萍和李炳勇。编写章节为沈萍编写第一章绪论、第二章烷烃、第三章不饱和烃;武汉职业技术学院生物工程系赵艳霞参与编写其中的第四章芳香烃、第六章醇酚醚、第八章羧酸及其衍生物、第九章含氮化合物、第十章杂环化合物、第十一章对映异构;武汉职业技术学院生物工程系付杨编写第五章卤代烃、第七章醛和酮、第十二章碳水化合物、第十三章氨基酸,蛋白质和核酸、附录实验部分;武汉职业技术学院轻工与纺织学院吴士宝编写第十四章合成高分子化合物简介。

编 者

2008.5

目 录

第一章 绪论	1
第一节 有机化学的含义和发展现状	1
第二节 有机化合物的一般特点及其分类	2
[习题]	7
第二章 烷烃	9
第一节 烷烃的结构和命名	9
第二节 烷烃的同分异构现象	13
第三节 烷烃的物理性质	15
第四节 烷烃的化学性质	16
第五节 脂环烃	18
第六节 烷烃的来源和制法	22
[习题]	24
第三章 不饱和烃	27
第一节 烯 烃	27
第二节 二烯烃	34
第三节 炔 烃	36
第四节 重要的不饱和烃及其制法	38
[习题]	42
第四章 芳香烃	45
第一节 芳烃的分类与来源	45
第二节 单环芳烃	47
第三节 苯环上取代反应的定位规律	54
第四节 重要的稠环芳烃	55
[习题]	58
第五章 卤代烃	60
第一节 卤代烃的分类、命名及同分异构现象	60
第二节 卤代烷	61
第三节 卤代烯烃和卤代芳烃	66
第四节 重要卤代烃及相关卤代烃的制法	67
[习题]	70

第六章 醇、酚、醚	71
第一节 醇	71
第二节 酚	78
第三节 醚	83
第四节 硫醇和硫醚	88
[习题]	89
第七章 醛和酮	91
第一节 醛和酮的结构、分类和命名	91
第二节 醛、酮的物理性质和化学性质	93
第三节 醛、酮的制备和重要的醛、酮	99
[习题]	103
第八章 羧酸及其衍生物	105
第一节 羧酸	105
第二节 羧酸衍生物	113
[习题]	119
第九章 含氮化合物	121
第一节 硝基化合物	121
第二节 胺	126
第三节 重氮和偶氮化合物	133
[习题]	136
第十章 杂环化合物	138
第一节 杂环化合物	138
第二节 重要的五元杂环化合物及其衍生物	139
第三节 重要的六元杂环化合物	146
[习题]	149
第十一章 对映异构	151
第一节 物质的旋光与对映异构	151
第二节 对映异构体的表示方法	154
[习题]	159
第十二章 碳水化合物	161
第一节 碳水化合物的含义及分类	161
第二节 重要的糖类化合物	162
[习题]	168
第十三章 氨基酸、蛋白质和核酸	169
第一节 氨基酸	169

第二节 蛋白质	174
第三节 核酸	177
[习题]	180
第十四章 合成高分子化合物简介	181
第一节 基本概念	181
第二节 高分子化合物的特性	184
第三节 高分子化合物的合成	185
第四节 重要的合成高分子化合物	186
[习题]	192
附 录	193
实验一 有机化学实验基本技能(一)	193
实验二 有机化学实验基本技能(二)	197
实验三 蒸馏及沸点的测定	200
实验四 重结晶及过滤	203
实验五 环己烯的制备	204
实验六 苯甲酸乙酯的制备	205
实验七 阿司匹林的合成	206
实验八 肉桂酸的制备	207
参考文献	210

第一章 绪 论

有机化学是研究有机化合物的来源、制备、结构、性能、应用以及有关理论和方法学的科学,是化学学科的一个重要的分支。有机化合物就是碳氢化合物及其衍生物。

本章将主要介绍有机化合物的结构、有机化合物的天然来源与分类、有机化合物基本特性、有机化学工业发展以及展望,并在此基础上做到:了解有机化学的发展历史和前景;了解有机化合物的结构特点,熟悉有机化合物的性质;了解有机化合物分类,并掌握有机化合物的结构书写方式;了解有机化学工业发展现状与前景,掌握有机化学的学习方法。

第一节 有机化学的含义和发展现状

一、有机化合物的含义

有机化合物一般来自于自然界中动植物体内,比如粮食、油脂、糖、棉花、橡胶、色素等,它们和人类生活关系非常密切。而且大量研究表明,所有的有机化合物中都含有碳元素,大量的化合物中都含有氢元素,此外还有氧、氮、硫、磷等。一般地,有机化合物被看作是碳氢化合物,或者是其衍生出来的化合物。

18 世纪末期,人们开始由动植物取得一系列较纯的有机物质。1828 年,德国化学家乌勒首次人工用氰酸铵合成了尿素。随后化学家陆续合成了一系列的有机化合物,如油脂、燃料等。我国科学家在 1965 年合成具有生物活性的蛋白质——牛胰岛素。

19 世纪初至中期有机化学成为了一门学科,建立了经典的有机结构理论。

20 世纪的有机化学,从实验方法到基础理论都有了巨大的进展,显示出蓬勃发展的强劲势头和活力。世界上每年合成的近百万个新化合物中约 70% 以上是有机化合物。其中有些因具有特殊功能而用于材料、能源、医药、生命科学、农业、营养、石油化工、交通、环境科学等与人类生活密切相关的行业中,直接或间接地为人类提供了大量的必需品。与此同时,人们也面对着天然的和合成的大量有机物对生态、环境、人体的影响问题。展望未来,有机化学将使人类优化使用有机物和有机反应过程,有机化学也将会得到更迅速的发展。

二、有机化学的发展前沿和研究热点

有机化学的迅速发展产生了不少分支学科,包括有机合成、金属有机、元素有机、天然有机、物理有机、有机催化、有机分析、有机立体化学等。下面重点介绍生物有机化学分支学科,使我们了解有机化学的发展前沿和研究热点。

生物有机化学的主要研究对象是核酸、蛋白质和多糖三种生物大分子及参与生命过程

的其他有机化合物分子。它们是维持生命机器正常运转的最重要的基础物质。

(1)核酸是信息分子,负担着遗传信息的储存、传递及表达功能。近十年来对核糖核酸的研究发现,除上述功能之外,它还显示出独特的催化活性,即有着酶一样的作用。这大大加深了对核酸和蛋白质这两类重要生命基础物质的性质和相互关系的认识。核酸研究的深入发展,深刻揭示了DNA复制、转录、RNA前体加工、蛋白质生物合成过程中的相互关系,从而让我们了解许多疾病的病因与核酸的相关性,为核酸在医学上的应用开拓了广阔的前景。

(2)全新蛋白质是蛋白质研究中的一个新领域。国际上正在尝试按化学、生物、催化等性质的需要合成新的蛋白质分子,对酶蛋白和膜蛋白的研究和模拟将起到重要作用。

(3)多糖也是生物体内的重要信息物质。目前多糖研究侧重于分离、纯化、化学组成及生物活性测定等方面。对多糖的溶液构象、空间结构与功能的关系都还未深入研究。要深入研究多糖结构和功能的关系,首先必须在将其分离、分析和合成方法上有所突破。

(4)模拟酶的研究。模拟酶的主客体分子间的相互识别与相互作用已取得了可喜的进展。此外在酶的模拟方式上最近出现了所谓催化性抗体的新策略,这种设想有可能创造出新型、高效、高选择性催化剂。

(5)生物膜化学和细胞信号传导的分子基础是生物有机化学的另一个重要研究领域,对医学、卫生、农业生产均会产生深远的影响。

第二节 有机化合物的一般特点及其分类

有机化学的研究对象是有机化合物。早期化学家把从生物体(植物或动物)中获得的物质定义为有机化合物。虽然现在绝大多数有机物已不是从天然的有机体内取得的,但是由于历史和习惯的关系,仍保留着“有机”这个名词。下面就简单地介绍一下有机化合物的性质特点和结构特点。

一、有机化合物的一般特点

1. 对热不稳定,容易燃烧

除了 CCl_4 等极少数例外,有机化合物一般都很不稳定,受热容易分解,也很容易燃烧。而且大多数有机化合物燃烧后变成气体。

2. 熔点较低

有机化合物的熔点较低,一般在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,只有极少数超过 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

3. 难溶于水,易溶于有机溶剂

除酒精等少数例外,大多数有机化合物难溶或不溶于水,易溶于酒精、乙醚、丙酮、汽油或苯等有机溶剂。

4. 反应速率比较慢

有机化学反应时常采用加热、加催化剂或用光照等手段,以加速反应。一般来讲,温度每增加 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应速率就提高 $1\sim 2$ 倍。

5. 副反应较多

有机化学反应常伴随有副反应的发生。若一个有机化学反应的产量能达到理论产量的60%~70%,那就算是比较高产了。

二、有机化合物的结构特点

有机化合物的结构决定了性质,而且有机化合物的结构、性质和无机化合物有着很大的不同,因而表现出不同的特点。

1. 碳原子都是四价的

有机化合物的碳原子在周期表中第四主族元素,最外层有四个价电子,可以形成四个化学键,所以碳原子是四价的,但碳原子也有二价。

2. 碳原子同其他原子都是以共价键结合

碳原子在化合物中同其他原子结合成键时,是以共用电子对的形式来获得较稳定的电子构型的,即碳原子以共价键与其他原子结合。当然,碳原子也可以共价键同碳原子本身结合,即形成碳碳单键、碳碳双键、碳碳三键或成环、成链。

3. 有机化合物的结构形式

结构指化合物分子中各原子的结合方式、连接次序和空间排布,它包括构造、构型和构象三层含义。

有机化合物结构的多样性是有机化合物结构的主要特点,并且有机化合物中普遍存在同分异构现象。所谓同分异构现象(简称异构现象),是指分子组成相同(即分子式相同),但分子结构不同,性质不同的不同化合物的现象。因此,仅用分子式表示有机化合物是不够的,一般用构造式表示有机化合物。构造式是用短线和元素符号表示分子中各原子的结合方式和连接顺序的化学式,通常使用的结构式有短线式、缩简式和键线式,见表1-1。

表 1-1 有机化合物常用的结构表示方法

短线式	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $	丁烷
缩简式	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	丁烷
键线式		戊烷

三、共价键的断裂和有机化学反应类型

有机化合物发生化学反应时,总是伴随着某些化学键的断裂和新的共价键的形成。共价键的断裂有两种方式。

1. 均裂

成键的一对电子平均分给两个原子或原子团,生成两个自由基。在有机反应中,按均裂进行的反应叫做自由基反应,如下所示:



2. 异裂

成键的一对电子在断裂时分给某一原子和原子团,生成正负离子。在有机反应中,按异裂进行的反应叫做离子型反应,如下所示:



离子型反应又分为亲电反应和亲核反应。亲电反应是指:由在反应过程中接受电子的试剂(即亲电试剂)进攻而引发的反应;亲核反应是指:由在反应过程中能提供电子而进攻反应物中带部分正电荷的碳原子的试剂(即亲核试剂)而引发的反应。

四、分子间的作用力

1. 偶极——偶极作用(又叫取向力)

偶极——偶极作用是指一个极性分子的偶极矩正端与另一个极性分子的偶极矩负端间的相互吸引作用,这种作用力存在于极性分子中。

2. 色散力

当两个非极性分子比较接近时,虽然其偶极矩为零,但是分子中电荷的分配不是很均匀,在运动中可以产生瞬时偶极矩(瞬时偶极矩之间的相互作用称色散力)。色散力没有饱和性和方向性,其大小与分子的极化率和分子的接触表面的大小有关。色散力不仅在非极性分子中存在,而且在极性分子中也存在,对于大多数分子来说,这种作用力是主要的。

3. 氢键

当氢原子与氟、氧、氮原子相连时,因为氟、氧、氮原子的吸收电子能力很强,使氢原子带部分正电,它可以与另一个氟、氧、氮原子的未共用电子产生静电的吸引作用而形成氢键。因为氢原子很小,只能与两个负电性的原子结合,而且两个负电性的原子距离愈远愈好,因此氢键具有饱和性和方向性,其键角大都接近 180° 。氢键也可以看作是偶极——偶极作用力的一种。

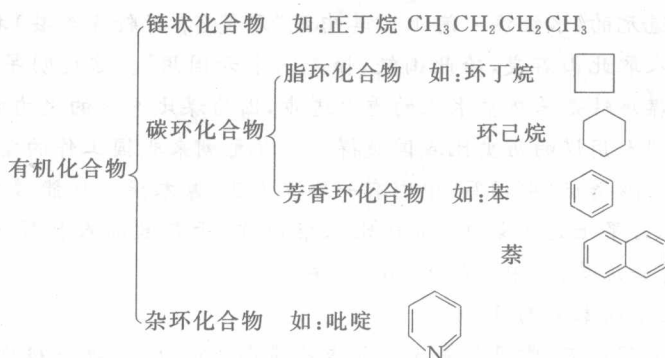
分子间的作用力对有机化合物的熔点、沸点和溶解度的影响:

- (1) 分子极性愈大,偶极——偶极作用愈大,沸点愈高。
- (2) 如果分子极性相同,则相对分子质量愈大,色散力愈大,故沸点随相对分子质量升高而升高。
- (3) 如果分子极性相同,相对分子质量也相同,则分子间接触面积大的,色散力大,沸点高。
- (4) 如果相对分子质量接近,分子内 O—H 键或 N—H 键愈多,则形成氢键愈多,沸点愈高。
- (5) 非离子型化合物遵守“相似相溶”原则,即极性强的分子与极性强的分子相溶,极性弱的分子与极性弱的分子相溶。

五、有机化合物的分类

有机化合物种类繁多、数目庞大(已有七百万种,且还在不断增加),但组成元素少(C, H, O, N, P, S 等)。一般可以根据碳架和官能团的不同而进行分类。

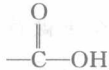
1. 按碳架的不同分类



2. 按官能团分类

所谓官能团是指能决定化合物特性的原子或原子团。按照所含官能团的不同,有机化合物可以分为:烃、卤代烃、醇、酚、醚、醛、酮、羧酸等(如表 1-2)。

表 1-2 主要的官能团及其结构

官能团	名称	官能团	名称
	双键		羰基
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	三键		羧基
$-\text{OH}$	羟基	$-\text{CN}$	氰基
$-\text{X}(\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$	卤原子	$-\text{NO}_2$	硝基
$-\text{O}-$	醚基	$-\text{NH}_2$ ($-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$)	氨基
	醛基	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺酸基

阅读材料

碳 的 史 话

碳在地球上的含量不多,大概占地壳总量的 1%,可是它在自然界所起的作用却非常重要,可以说没有碳就没有生命,所以人们也常说它是一切生命的基础。碳在自然界有三种不同的形态分别是:闪烁着各色光芒的金刚石、灰黑色的石墨和黑褐色的煤炭。

一、古代对煤的利用

在三种碳中,煤自古以来就是重要的燃料。在世界上中国人用煤最早,且有悠久的历史。从文献记载和考古发掘来看,早在汉代就已经用煤了。《汉书·地理志》说:“豫章郡出石,可燃为薪。”豫章郡在今江西省南昌附近,这里所说的可燃为薪的石头,其实就是煤,可见那时煤已用于群众的日常生活。新中国成立以后的考古证实:山东平陵汉初的冶铁遗址中发现了煤;河南巩县铁生沟汉代冶铁遗址发现了煤块、煤饼和煤渣;1975 年,河南郑州古来

镇西汉中晚期至东汉的冶铁遗址中,再次发现加工过的煤饼。文献上明确记载用煤炼铁见于北魏地理学家酈道元的《水经注·河上》,其中说“屈茨(今新疆库车县)北二百里山,夜则火光,昼日但烟,人取此山石炭,冶此山铁,恒充三十六国用”。这说明早在魏晋时期我国已用煤炼铁。而用煤炼铁是冶炼技术上的重大进步,因为煤比木炭的火力强而持久,可以得到更高的温度。欧洲人用煤的历史比我国晚得多。在元朝来我国工作的意大利人马可·波罗,回国后所写的一部《游记》中描写:中国有一块黑石头,像木柴一样能够燃烧,火力比木柴强,从晚上燃到第二天早上还不熄灭,价钱比木柴便宜,于是欧洲人把煤当作奇闻来传颂。他们到18世纪才开始炼焦,比中国晚了500多年。

二、金刚石和石墨的本来面目

金刚石是一种天然矿石,常见的是无色的或略带颜色的晶体,也有极少是黑色的。由于金刚石的硬度极大,反光性强,因此是很贵重的宝石,也是极有价值的技术材料。印度自古以来就以出产金刚石著名,那里的金刚石主要是从沙里采来的。后来巴西、非洲和前苏联也先后发现金刚石沙地。石墨也是一种天然矿石,柔软、滑腻,轻轻摩擦就能留下痕迹,颜色从黑到钢灰色。西伯利亚有著名的石墨矿床,叶尼塞河流域也有丰富的石墨矿层。虽然人们很早就知道这种矿石的存在,但它们究竟是由什么东西构成的,直到18世纪后期才搞清楚。

世界著名的物理学家牛顿(Newton, I. 1642~1727),曾怀疑金刚石是一种可燃物质,后来法国化学家马凯尔(Macquer, P. J. 1718~1784)和卡德(Cadet, I. C. 1731~1799)做过金刚石在空气中用高温使其燃烧的实验,但仍不明白燃烧的真相,只感到它的燃烧是很惊奇的。1772年,化学家拉瓦锡同他们联合重做这个实验,证明金刚石如不和空气接触,即使加强热也不能使它燃烧。拉瓦锡决心研究金刚石燃烧后究竟变成了什么东西。他用玻璃瓶倒立在水上或汞上,瓶上装满空气或氧气,再把金刚石放在瓶中的支架上,用大聚光镜对它加热。金刚石燃烧的结果表明,无论在水上或汞上,燃烧后生成的气体都能使石灰水产生白色沉淀,但用汞时瓶中气体的体积不变,用水时气体体积有所减小。于是得知所生成的气体是二氧化碳,金刚石是碳素的一种结晶体,据后来的研究得出,金刚石只有当熔化的岩石在30个大气压下才能结晶出来,有时候生成金刚石的压力竟高达6万个大气压。这样大的压力只能在地面下60~1000 km的深处存在。岩石要从这样深的地方冒出地面的可能性是很小的,所以金刚石在自然界里非常稀少。在很早以前,开采到的当时最大的一颗金刚石,叫做超级金刚石,重194 g。1906年开采出的更大的一颗金刚石,叫做非洲之星,重605 g。通常的金刚石超过2 g就很稀罕,价值也很高。

年轻的化学家舍勒,对两种物质都感兴趣:一种是软锰矿(即二氧化锰),另一种是石墨。当时化学家还无法将这两种东西区别开,就笼统地把它们都叫做黑苦土。舍勒用软锰矿同盐酸作用,制得了氧气。在1779年,根据石墨燃烧的实验结果证实,石墨也是由碳组成的。虽然它们都是碳,但由于石墨同金刚石的晶形不同,所以具有许多不同的性质。直到1841年化学家贝采里乌斯才提出同素异形体这个术语,说明同一种元素能够以各种不同的单质形式存在的现象。当时他发现并进行研究过的同素异形体,除碳以外还有硫和磷。

三、人造金刚石的诞生

1773年,拉瓦锡将金刚石放在氧气中燃烧的实验之后100多年,法国化学家莫瓦桑(Moissan, H. 1852~1907)想利用氟代烃分解反应以制取金刚石,结果得到的是无定形碳。1890年,法国化学家多布里(Daubree, G. A. 1814~1896)研究含金刚石的陨石和地壳形成

过程,指出金刚石必须在高温高压下形成,而且从金刚石的性质考虑,它们可能是在液体中形成的,或者至少是在柔韧的环境下形成的。1892年,法国化学家弗里德尔(Friedel, C. 1832~1899)向法国科学院提出的报告中,介绍他从美国亚利桑那州发现的陨石中找到了许多微细的金刚石。于是莫瓦桑又研究陨石和陨铁,发现其中除含有金刚石以外,还含有石墨和无定形碳。

他还研究了南非和巴西含有金刚石的岩石,也发现了石墨,同时还发现金刚石矿物中含有铁。经过这些研究,莫瓦桑产生了这样的推论:石墨和无定形碳可以作为人造金刚石的原料;金刚石是在含铁的环境下形成的,它可能从含碳的铁中结晶出来。于是他采用这样的方法:在电炉中将石墨坩埚里的金属铁加热,使它熔化,而且使熔化的铁为碳所饱和。然后把熔化的铁倾之冷水中,含碳的铁在固化时会像水变成冰时一样发生膨胀,在迅速冷却过程中,含碳的铁总是外层金属先固化,等到内部金属开始固化时,就会在金属内部产生高压。在这种条件下,一部分碳就结晶成黑色的金刚石。然后用不同的酸处理固化的铁块,除了金刚石以外,其他的物质都被溶解,最后只留下黑色的金刚石。1893年2月6日,莫瓦桑向科学院报告了初步试验的结果,引起了各方面的轰动。第二天,各种报刊都在头版用大号字体登出了莫瓦桑的名字。有的人作了各种预言,有的人则盘算着能赚多少钱,一股人造金刚石的狂热震撼了世界。百万富翁焦急不安,因为人造金刚石一旦投入生产,就会使他们破产。而那些没有金刚石的人则梦想自己也能很快地制造出各式各样的金刚石。然而,这一切都跟实际情况有很大的差距。随后,他虽然改进了实验设备,摸索出不少新的方法,提高了原料的用量,但是并没有得到令人满意的结果。人造金刚石不仅颗粒小,而且色泽深暗。那时有一颗最大的接近无色的小晶体,其直径还不足1 mm。可是人们却把它作为最贵重的珍宝收藏在卢浮宫里,并命名为“摄政王”,使它跟宫里的那颗世界上最大的金刚石——库林南相媲美。库林南是1905年在南非发现的,重621.2 g,体积为 $10 \times 5 \times 6(\text{cm}^3)$ 。

直到1955年,化学家本迪(Bundy, F. P.)等用镍等金属为催化剂,使用 $2\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 和7万个大气压下的设备,使石墨转化为金刚石的试制成功。美国电气公司于1957年、瑞典通用电气公司于1962年投入工业生产。此后,美国通用电气公司应用晶种的触媒法,以金刚石粉为碳源溶解于熔融金属铁镍之中,借助反应室中适当的温度梯度,把碳输送到高压釜反应室中温度较低处的金刚石晶种上,并在晶种上沉积出晶层。这种方法在大约6万个大气压和 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,几天之内长出0.2 g左右的宝石级优质人造金刚石。在20世纪70年代,又采用爆炸法生产金刚石。这种方法是利用TNT和黑索金等炸药引爆后产生强烈的冲击波和在几微秒的瞬间产生的几十万个大气压及高温使石墨转化为金刚石。此外还有用气相法、液相外延生长法、气相固相外延生长法、常压高温生产金刚石的。由于天然金刚石不能满足工矿业的需要,人造金刚石的世界年产量在逐年增长。据统计,1967年为2.4 t,1968年为4.4 t,1969年已达到6.0 t。

摘自初化家园教学网

[习 题]

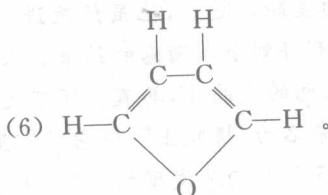
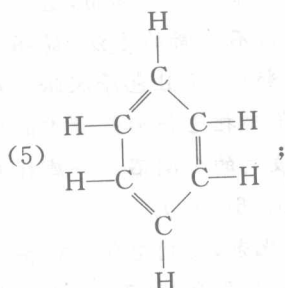
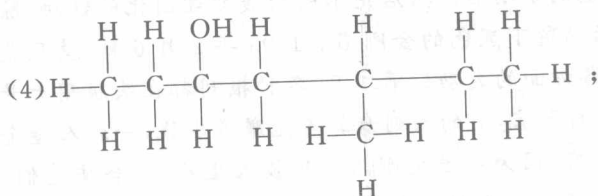
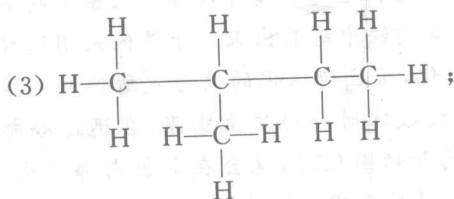
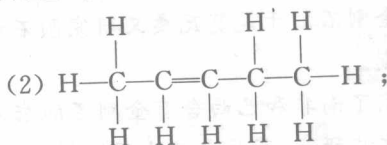
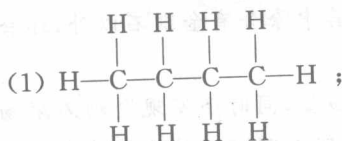
1-1 问答题:

- (1)你身边有哪些物质是有机化合物?试举两例,并说明有机化合物有何特点。
- (2)有机化合物的结构特点是什么?

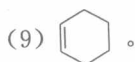
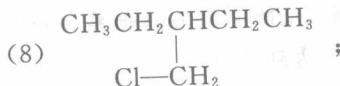
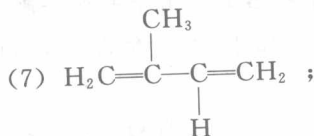
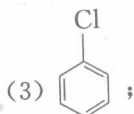
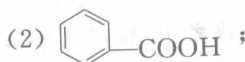
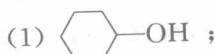
(3) 共价键有几种断裂方式?

(4) 什么叫同分异构现象?

1-2 用缩简式或键线式表示下列化合物的构造式:



1-3 将下列化合物按官能团分类:

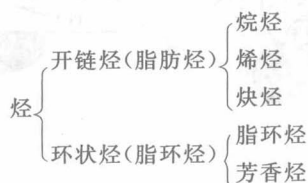


第二章 烷 烃

烷烃是分子内只含有 C—H 键和 C—C 键的饱和烃,而且这两种键都是 σ 键。由于 σ 键比较牢固,因此烷烃具有较大的化学稳定性,但在一定的条件下也可以发生一些化学反应。

本章主要介绍烷烃的基本概念、命名规则、物理性质、化学性质以及在实际中的应用。学习本章之后应做到:了解烷烃基本物理性质;掌握烷烃的同分异构体以及命名规则;熟悉基本的化学反应类型,掌握其在实际生产中的应用;了解烷烃的来源、制法以及用途。

只有碳、氢两种元素组成的有机化合物叫做碳氢化合物,简称烃。烃有如下分类:



在开链烃中,如果分子之中的碳除碳碳单键相连外,碳的其他价键都为氢原子所饱和的烃叫做烷烃,也叫做饱和烃,其通式为 C_nH_{2n+2} 。

第一节 烷烃的结构和命名

一、烷烃的结构

烷烃中最简单的化合物是甲烷,分子中只有一个碳原子和四个氢原子,分子式为 CH_4 。下面以甲烷为例讨论其结构。

实验测算得到甲烷分子为正四面体结构,碳原子处于四面体的中心,四个 C—H 键是完全等同的(如虚线所示),彼此间的键角为 109.5° ,其正四面体结构如图 2-1 所示。

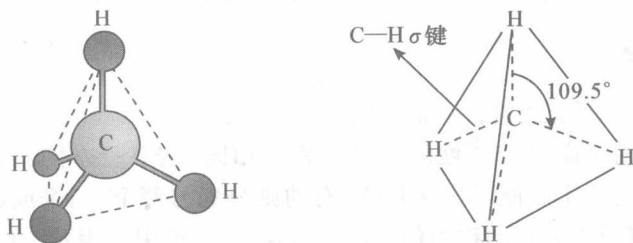


图 2-1 甲烷的正四面体结构

这里面 C—H 键都是 σ 键, σ 键的特点是键比较牢固,成键的电子云呈圆柱形对称,成键的原子可以绕键轴相对自由地旋转,如图 2-2 所示。