

987

062-43
G64(2)

高等师范专科学校教材

有机化学

第二版

谷亨杰 吴泳 丁金昌 编



A0932086

高等教育出版社

内容提要

本版与第一版相比总体框架未作大的变动,只调整和合并了部分章节,删去了陈旧和重复的内容,提高了起点。本次修订还吸收了近10年来学科发展和教学改革的新成果。

改动较大的章节有:烷烃和环烷烃合为一章,烯烃、炔烃和二烯烃合为一章,这样可把脂肪烃的结构、命名集中叙述。第一版的羧酸及其衍生物一章内容庞杂,本次修订将其中的油脂、表面活性剂等内容抽出来,与萜类、甾族和磷脂合为一章——类脂化合物。有机合成一章的内容并入羧酸一章中成为一节。有机化学机理内容分散在有关章节论述,有利于学生接受和理解。

本书作为师专化学系学生的教材使用,也可供其他院校相应专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/谷亨杰等编. —2版. —北京:高等教育出版社, 2000. 7

ISBN 7-04-008523-2

I. 有… II. 谷… III. 有机化学 IV. 062

中国版本图书馆CIP数据核字(2000)第18133号

有机化学(第二版)

谷亨杰 吴泳 丁金昌 编

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市东城区沙滩后街55号

电 话 010-64054538

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

邮政编码 100009

传 真 010-64014048

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 高等教育出版社印刷厂

开 本 787×1092 1/16

印 张 31

字 数 760 000

版 次 1990年10月第1版

2000年7月第2版

印 次 2000年7月第1次印刷

定 价 25.90元

凡购买高等教育出版社图书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请在所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

第一章 绪 论

§ 1-1 有机化合物和有机化学

一、有机化合物和有机化学的涵义

有机化学是一门研究有机化合物的化学。有机化合物简称有机物,它大量存在于自然界,和人类生活有着极为密切的关系。人们对有机化合物的认识是随着生产实践和科学研究的不断发展而逐渐由浅入深的。最初,有机化合物是指从动植物体内取得的物质,它的性质与来源于矿物的无机物质不同,由于动植物体内的物质和生命有着密切的关系,所以有机化合物的涵义是“有生机之物”^[1]。

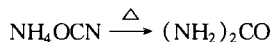
随着有机元素分析技术日益成熟,发现有机化合物都含有碳元素,绝大多数含有氢元素,不少有机化合物还含有氧、氮、硫、磷、卤素等元素。于是葛梅林^[2](Gmelin L)把含碳的化合物称为有机化合物,把有机化学定义为研究碳化合物的化学。但有些碳化合物如一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐、金属氰化物(如 NaCN)及氰酸盐(如 NH_4OCN)等,具有典型的无机化合物的性质,仍属于无机化合物的研究范围。后来,随着化学结构理论的建立,肖莱马^[3](Schorlemmer C)从化学结构观点提出:有机化合物是碳氢化合物以及从碳氢化合物衍生而得的化合物。因此,有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。

二、有机化学的产生和发展

自从地球上有人类生命以来,人类就本能地与各种有机物打交道。早在古代,人们为了生活和生产上的需要,就学会从自然界的动植物中提取和应用有机物。我国在夏、商时代(公元前 2205—1766 年)就会酿酒、制醋;周朝能利用麦芽浸出液使米变成麦芽糖;汉朝发明造纸并已知道由甘蔗制糖;汉书中还有关于延安和玉门石油的记载。荀子谓“青出于蓝而胜于蓝”,用化学的语言来说,就是指由兰草提取靛青(即靛蓝)。虽然人类使用有机物的历史已很长久,但这些物质都不是纯净的有机物,对纯净有机物的认识是比较近代的事情。恩格斯说:“科学的发生和发展一开始就是由生产决定的。”有机化学当然不例外。18 世纪初随着资产阶级在欧洲兴起,以使用机器为特点的大工业迅速发展起来,这样就需要大量的化学材料,有机化学正是在这样的社会需要的推动下产生和发展起来的。

18 世纪末期,分离技术进展很快,人们开始从动植物中提取许多较纯的有机物。例如,从尿中取得纯的尿素(1773 年),从酸牛奶中取得乳酸(1780 年),从鸦片中取得吗啡(1805 年)等。当时,人们主要从事的工作是从动植物中提取有机物。随着纯净有机物的数目增多和元素分析技术的发展,测定了不少有机物的组成,这对于人类认识有机物无疑是一个重要的阶段。由于 19 世纪初期自然科学受到一种传统唯心主义思想的支配,认为有机物是在生物体内“生命力”的影响下产生的,用人工方法由无机物合成有机物是不可能的,这种“生命力论”曾一度牢固地统治着有机化学界,极大地阻碍了有机化学的发展。1828 年,维勒(Wöhler F)发现蒸发氰酸铵溶液很

容易得到能从哺乳类动物尿中分离而得的尿素^[4]。



尿素的人工合成提供了从无机物人工合成有机物的一个例证,但维勒这一成果没有得到他的老师柏齐利乌斯(Berzelius L L)和其他一些化学家的承认。直到 19 世纪中叶,许多化学家陆续合成了不少有机物。例如,1845 年柯尔伯(Kolbe A)合成了醋酸,1854 年柏赛罗(Berthelot M)合成了油脂等以后,人们才确信人工合成有机物是完全可能的。从此,有机化学就进入了合成的时代。1850—1900 年,人们以煤焦油为原料,合成了以染料、药物和炸药为主的大量有机化合物。

随着有机分析和有机合成的迅速发展,积累了丰富的有机化合物的实验事实和数据。为了深入认识有机化合物,就需要对有机物分子结构进行研究。1858 年凯库勒(Kekulé F A)和古柏尔(Couper A S)在研究许多碳化合物以后,两人独立地指出有机化合物分子中碳原子都是四价的,且碳与碳之间可以互相结合成碳链,这一概括奠定了有机化合物结构的基础。1861 年布特列洛夫(Butlerov A M)运用了碳四价的概念,首次提出了化学结构的概念,认为化学结构是分子中以一定数目彼此结合的原子之间的相互关系和结合方式,绝大多数有机化合物具有固定的结构,结构规定了化合物的物理特征和反应行为;而该化合物的结构又是从其性质推导出来的。1865 年,富有想像力的化学家凯库勒为苯确定一个单双键交替的六个碳原子的平面环状结构,从而解决了苯及其衍生物的结构问题。1874 年范特霍夫(van't Hoff J H)和勒贝尔(Le Bel J A)分别提出了碳四面体构型学说,从而建立了分子的立体概念。这时经典的有机化学结构理论已基本建立。到了 20 世纪初,路易斯(Lewis G N)提出了共价键的概念,解释了原子的电子可以配对成键。20 世纪 30 年代量子力学原理和方法引入化学领域,出现价键理论、分子轨道理论等,从而解释了共价键的本性。20 世纪 60 年代又发现了分子轨道对称守恒原理,从而使有机化学的理论化取得了巨大的进展。

20 世纪三四十年代开始,物理方法如 X 射线衍射、红外光谱、核磁共振光谱及各种色谱技术等等的引用,大大提高了有机物的分离和分子结构测定的效率。现在许多天然产物都可以在实验室中合成,例如,维生素、叶绿素、吗啡、某些碳水化合物、蛋白质等。我国于 1965 年成功地合成了世界上第一个具有生物活性的蛋白质——牛胰岛素^[5],1981 年我国又人工合成了相对分子质量约 26 000,具有与天然转移核糖核酸完全相同的化学结构和生物活性的酵母丙氨酸转移核糖核酸^[6]。有机化学家们不仅努力合成与天然物完全相同的分子,还用天然物分子作为模式,改造出许多新型分子,使其某种特性远远超过天然分子。近年来,有机化学家正在探索新的高效制备途径,如酶模拟化学等,另外,正积极利用电子计算机进行有机合成的设计工作。

三、有机化合物的特征

有机化学作为化学学科的一个重要分支,主要是由于有机化合物数量繁多,并且在性质上具有与典型无机化合物不同的特征。

有机化合物目前已超过 1000 万种,并以每年近 30 万种的速度继续增长。有机化合物的数量如此之多,首先是因为碳原子相互结合的能力很强。一个有机化合物分子中碳原子的数目少的只有一二个,多的可达几千、几万个。碳原子可以互相结合成碳链或碳环。此外,碳原子数目相同的分子,因碳原子连接的方式和次序不同,可以组成各种各样的化合物,例如,丁烷(C₄H₁₀)

有两种异构体。这种分子式相同而结构不同的化合物称为同分异构体,这种现象称为同分异构现象。它在有机化合物中是普遍存在的,这是有机化合物数目众多的主要原因。而无机化学中这种现象较少。

有机化合物与典型的无机化合物比较,在性质上存在明显的差异^[7]。有机物一般可以燃烧,而大多数无机物都不易燃烧;有机物的熔点低,一般不超过 400℃,而无机物通常难以熔化;大多数有机物难溶于水,易溶于非极性或极性小的有机溶剂中,而很多无机物却相反;有机物反应速率比较慢,往往需要通过加热、加催化剂或光照等手段来加速反应,且副反应较多,而大多数无机物的反应为离子反应,瞬间即完成。必须强调,上述有机物的共同性质是对大多数有机物而言,并不是绝对的。个别有机物如四氯化碳不但不易燃烧,而且可用作灭火剂。

四、有机化学的重要性

有机化学是一门基础学科,是有机化学工业的理论基础,它与人民的生活、工农业生产和国防建设等都有着密切的关系。现在,生活和工业上越来越多的合成材料来自有机化学工业。随着有机化学和有机化学工业的发展,人们不断地利用新资源,合成新物质。例如 19 世纪后期至 20 世纪初期,有机化学工业的主要原料是煤,而现在石油已成为主要原料。又如 20 世纪 40 年代新兴的合成高分子技术,使人类开始进入征服材料的时代。

有机化学的研究,对于人们认识复杂的生命现象、控制遗传、征服顽症等都有重要作用。如作为生命现象的物质基础——蛋白质、核酸等都是有机分子。近年来,有机化学在生物学等学科的密切配合下,对这些复杂有机分子的结构、性能和合成的研究都有了很大的进展。有机化学对其它学科的发展也起着重要作用,尤其是生物学,如生物化学是有机化学和生物学相结合的一门学科,现在能从分子水平上研究许多生物问题。

当前,我国正在进行四个现代化的建设,四化的关键是科学技术的现代化,而基础科学又是科学技术现代化的理论基础。有机化学既然是一门基础学科,我们必须掌握这门学科的基本知识、基本理论和基本规律,为现代化建设服务。

§ 1-2 共价键的一些基本概念

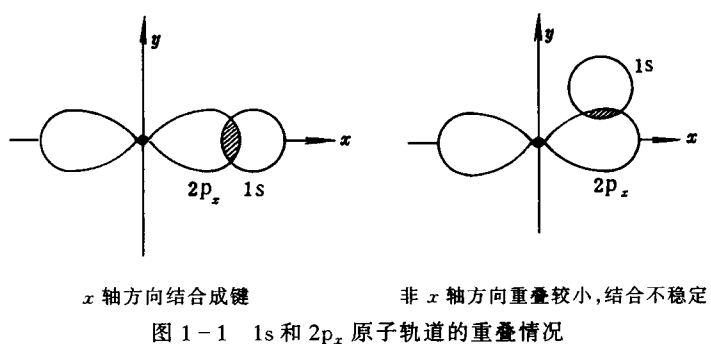
有机化合物是含碳的化合物,碳原子位于周期表第二周期第四主族,最外层有四个电子,它和其它元素形成化合物时,必须失去四个电子或者接受四个电子才能成为惰性气体的电子结构。但是这样做都比较困难,因此碳采取了另一种成键形式,即碳原子与其它原子通过共享电子来获得稳定的电子构型,也就是说,碳原子最显著的特点是以共价键与其它原子结合。对共价键本质的解释,目前最常用的有价键理论和分子轨道理论。

一、共价键的本质

1. 价键理论

价键理论认为,共价键的形成是由于成键原子的原子轨道相互重叠或者说是电子配对的结果。两个原子如果都有未成键的电子,并且自旋相反就能配对,也就是原子轨道可重叠形成共价键。原子轨道的重叠使成键两原子之间电子出现的概率增加,电子云密度增大,这样就增加了成键两原子核的吸引力,减小了两核之间的排斥力,因而降低了体系的能量。原子轨道重叠程度越大,所形成的共价键就越牢固。

按价键理论观点,成键的电子只定域于成键的两个原子之间。原子的未成对电子既经配对成键,就不能再与其它未成对电子配对了,所以共价键具有饱和性。一般情况下,原子的未成对电子数等于它的化合价数或价键数。共价键还具有方向性,即原子轨道重叠时遵守最大重叠原理。为了使原子轨道重叠最大,只有在原子轨道的一定方向,即在电子云密度最大的方向(即键轴方向),才能得到最大的重叠,而形成稳定的分子。例如,1s原子轨道和2p_x原子轨道,由于p_x电子的原子轨道在空间具有一定的取向,只有在x轴方向上,即2p_x原子轨道中电子云密度最大的方向处重叠,才可以结合成稳定的共价键。如图1-1。



现代价键理论包括轨道杂化概念,将在后续章节中介绍。

2. 分子轨道理论

分子轨道理论是从分子的整体出发考虑问题的,认为共价键的形成是成键原子的原子轨道相互作用,而重新组合成整体分子轨道的结果。分子轨道是电子在整个分子中运动的状态函数,用波函数(ψ)来描述。求解波函数(ψ)是困难的,通常采用近似解法,其中最常用的方法是把分子轨道看成是原子轨道的线性组合,这种近似的处理方法叫做原子轨道线性组合法,简称 LCAO 法 (Linear Combination of Atomic Orbital)。任何数目的原子轨道可以组成同样数目的分子轨道。例如,两个原子轨道可以线性组合成两个分子轨道,其中一个分子轨道是由两个位相相同的原子轨道相互叠加而形成的,其能量比原来两个原子轨道的能量都低,叫成键轨道。而另一个分子轨道是由两个位相不同的原子轨道相互作用而形成的,由于位相不同,波函数的符号相反,相互作用的结果,使两个原子核之间的电子云密度减少,所以能量比原来两个原子轨道的能量高,叫反键轨道。如图1-2。

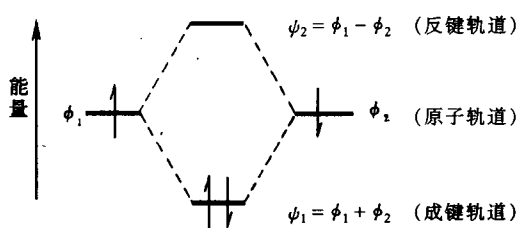


图 1-2 两个氢原子轨道组成两个氢分子轨道

每个分子轨道(ψ)具有一个相应的能量(E),与原子轨道一样,分子中电子可根据能量最低原理、保里(Pauli)原理和洪特(Hund)规则来排列。虽然分子轨道理论对共价键的描述更为确切,但由于价键理论的定域描述比较直观、易于理解,因此在有机化学中使用较多的还是价键理论,只有在一些具有明显离域的体系中才用分子轨道理论。

二、共价键的参数

1. 键长

在分子中两个成键原子核之间斥力和吸引力相平衡时的距离称为**键长**^[8],单位为 nm。表 1-1 列出了一些共价键的键长。但应注意,同一类型的共价键的键长,在不同化合物的分子中可能稍有差别,例如, $\text{CH}_3\text{—CH}_3$, $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$, $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{CH}$ 分子中 C—C 单键的键长分别为 0.154 nm、0.151 nm、0.146 nm。这是由于键在分子中不是孤立的,它们受到整个分子的相互影响。

表 1-1 一些共价键的键长

键	键长/nm	键	键长/nm
C—H	0.109	C=C	0.134
C—C	0.154	C≡C	0.120
C—N	0.147	N—H	0.103
C—O	0.143	O—H	0.097
C—Cl	0.177	C=O	0.122
C—Br	0.191	C≡N	0.116

2. 键角

在分子中某原子与另外两个原子形成两个共价键之间的夹角称为**键角**。键角反映了分子的立体形状。在不同化合物分子中,由相同原子形成的键角也有差别,如图 1-3。这是由于分子中各原子或基团相互影响的结果。

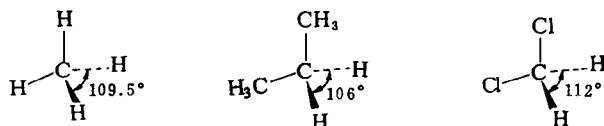


图 1-3 某些分子的键角

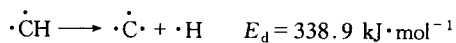
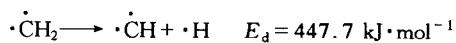
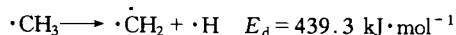
3. 键能

将两个成键原子拆成原子状态时所需要吸收的能量称为**键能**(ΔH)。在双原子分子中,共价键的能量就是在 0.1 MPa 和 25℃ 下,使 1 mol 气态分子解离成气态原子所需要的能量,也就是**键的解离能**。共价键断裂时必须吸热, ΔH 为正值。共价键的键能越大,键越牢固。例如:



每摩气态氯分子解离成气态氯原子时需要吸收 242.5 kJ 的能量。

在多原子分子中,**键能**是指同类型键解离能的平均值,它与键的解离能并不一致。例如,甲烷分子中四个 C—H 键的解离能(E_d)是不相同的。



而 C—H 键键能为 $(435.1 + 439.3 + 447.7 + 338.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 4 = 415.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。表 1-2 列出了一些共价键的键能。

表 1-2 一些共价键的键能

键	键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	键	键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
C—H	415.3	C=C	610.0
C—C	345.6	C≡C	835.1
C—N	304.6	F—F	154.8
C—O	357.7	Cl—Cl	242.5
C—F	485.3	Br—Br	188.3
C—Cl	338.9	I—I	150.6
C—Br	284.5	H—F	564.8
C—I	217.6	H—Cl	431.0
N—H	390.8	H—Br	368.2
O—H	462.8	H—I	298.7

4. 共价键的极性和诱导效应

(1) 共价键的极性 两个相同原子形成的共价键,电子云对称地分布在两个原子核之间,这样的共价键没有极性;不相同原子形成的共价键,由于成键原子的电负性不同,即吸引电子的能力不同,使电子云靠近电负性较大的原子一端,这样的键具有极性。在分子中电负性较大的原子一端带部分负电荷(一般用 δ^- 表示),电负性较小的原子一端带部分正电荷(一般用 δ^+ 表示),例如, $\text{H}_3\text{C}^{\delta+}-\text{Cl}^{\delta-}$ 。表 1-3 列出了一些元素的电负性值。

表 1-3 一些元素的电负性

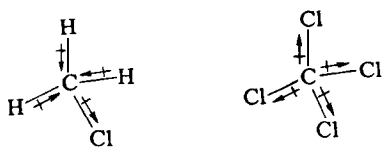
元 素	电负性	元 素	电负性
H	2.2	F	4.0
C	2.5	Cl	3.0
N	3.0	Br	2.9
O	3.5	I	2.6
S	2.5	P	2.2

键的极性是以键矩(μ)来量衡的。键矩为正、负电荷中心的电荷量[q 单位为 C(库仑)]与正负电荷中心之间的距离(d , 单位为 m)的乘积。

$$\mu = q \cdot d$$

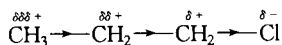
μ 的单位为 $\text{C}\cdot\text{m}$ (库仑·米)^①。键矩具有方向性,通常规定其方向由正到负,用箭头($\rightarrow$)表示。
例如, $\text{H}-\text{Cl}$, $\mu = 3.44 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$ 。

在双原子组成的分子中,键的极性就是分子的极性,键矩就是分子的偶极矩。而在多原子组成的分子中,分子的偶极矩是指分子中各个键的键矩的向量和。例如,一氯甲烷分子的偶极矩为 $6.24 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$ ($\text{C}-\text{Cl}$ 键的键矩为 $7.60 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$),为极性分子;四氯化碳分子的偶极矩为零,为非极性分子。



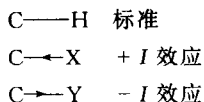
—氯甲烷 $\mu = 6.24 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$ 四氯化碳 $\mu = 0$

(2) 诱导效应 在有机分子中,极性共价键中成键电子的偏移,不只局限于两个成键原子之间,它可以通过静电诱导作用影响到分子中不直接相连的原子,使分子中电子云密度分布发生一定程度的改变。例如,1-氯丙烷分子中由于氯原子的电负性大于碳原子,使得 $\text{C}-\text{Cl}$ 键的共用电子对向氯原子偏移,用 $\rightarrow$ 表示电子偏移的方向,于是氯原子带有部分负电荷,以 δ^- 表示, C_1 带有部分正电荷,以 δ^+ 表示。 C_1 原子又通过静电诱导作用使 C_1-C_2 键的共用电子对向 C_1 原子偏移,使 C_2 上带有部分正电荷,因其较 δ^+ 小,故 C_2 上带部分正电荷用 $\delta\delta^+$ 表示。同理, C_2 原子又通过静电诱导作用使 C_2-C_3 键的共用电子对向 C_2 原子偏移,使 C_3 带有更少的正电荷,用 $\delta\delta\delta^+$ 表示。



这种由于成键原子电负性不同所引起的,电子云沿键链按一定方向偏移的效应叫诱导效应(Inductive effect),一般以 I 表示。诱导效应是一种静电作用,为永久性效应,它在分子链传递中迅速减弱,一般经过 3 个原子以后就可以忽略不计了。

在有机化学中诱导效应的方向是以 $\text{C}-\text{H}$ 键为标准,比氢电负性小的原子或基团叫供电子基,由它引起的诱导效应叫正诱导效应,通常用 $+I$ 表示;比氢电负性大的原子或基团叫吸电子基,它所引起的诱导效应叫负诱导效应,通常用 $-I$ 表示。

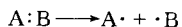


在有机分子中,表示 $+I$ 效应的主要是烷基(R)和带负电荷的基团,如 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{COO}^-$ 等;表现 $-I$ 效应的有 $-\text{X}$ (卤素), $-\text{NO}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ 和带正电荷的基团,如 $-\text{NR}_3^+$ 等。

① μ 的非 SI 单位用德拜(Debye)表示,简写为 D。 $1\text{D} = 3.335 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$ 。

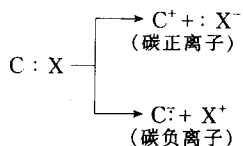
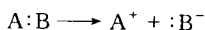
三、共价键的断裂方式和有机反应类型

有机化合物发生化学反应时,总是伴随着一部分共价键的断裂和新的共价键的生成。共价键的断裂可以有以下几种方式。一种方式是成键的一对电子平均分给两个原子或原子团。



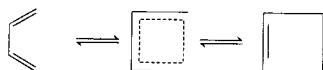
这种断裂方式称为均裂。均裂结果产生的带有不成对电子的原子或原子团称为自由基(或称游离基)。例如 $\cdot\text{CH}_3$ 叫甲基自由基。自由基性质非常活泼,能继续引起一系列反应。由自由基参与的反应叫做自由基反应。自由基反应一般在光、热或引发剂的作用下发生。

共价键断裂的另一种方式是不均匀裂解,也就是在键断裂时,两原子间成键的一对电子完全转移到其中的一个原子上,产生正离子和负离子。



这种断裂方式叫做异裂。有机化合物异裂产生的有机离子有碳正离子或碳负离子。碳正离子、碳负离子和自由基都是有机反应过程中产生的活性中间体,化学性质非常活泼,往往在生成的瞬间就参加反应。由共价键异裂产生离子而进行的反应称为离子型反应^[9]。离子型反应一般在酸、碱或极性物质催化下进行。

近几十年来,人们在有机反应中又发现一类反应,它们不受溶剂极性的影响,不被酸或碱所催化,亦不受引发剂的影响,反应时共价键的断裂和生成,是经过多中心环状过渡态协同地进行,这种反应称为周环反应(又称协同反应)。例如:



§ 1-3 研究有机化合物的一般过程

研究天然存在或人工合成的有机化合物,一般要经过下列步骤。

一、分离提纯

研究一个新的有机化合物,必须保证该化合物是纯净的。但天然存在或合成的有机物往往与很多杂质混在一起。因此研究有机化合物首先遇到的问题是分离提纯。分离提纯的方法很多,固体有机物常用重结晶法、升华法等,液体有机物可用蒸馏法等。此外,近代发展起来的色谱法现已被广泛应用。

二、检验纯度

纯净的有机化合物具有固定的物理常数(如熔点、沸点、密度、折射率等),因此通过测定有机化合物的物理常数就可以检验其纯度。例如,纯的固体有机化合物具有固定的熔点,且熔点距很小。也可用色谱法判断其纯度。

三、实验式和分子式的确定

提纯后的有机化合物,需要知道它是由哪些元素组成的,各自占多少比例,以求出该化合物

的实验式,再测定其相对分子质量,就可确定它的分子式了。

通常采用钠熔法等来确定有机物的元素组成,这就是有机元素定性分析。然后进行有机元素定量分析,求出各元素所占的比例,通过计算便能得到它的实验式。

例如,某有机物中含有 C、H、O,其质量分数为: $w_C = 52.20\%$, $w_H = 13.00\%$, 氧的质量分数用差量法得到

$$w_O = (100 - 52.20 - 13.00)\% = 34.80\%$$

各元素的质量分数除以相应的相对原子质量,就得出各元素原子数目的比例。

$$C = \frac{52.20}{12} = 4.35 \quad 4.35/2.18 \approx 2$$

$$H = \frac{13.00}{1} = 13.00 \quad 13.00/2.18 \approx 6$$

$$O = \frac{34.80}{16} = 2.18 \quad 2.18/2.18 = 1$$

该有机物的实验式为: C_2H_6O 。

实验式仅表明组成该分子各元素原子的相对数目比,并不表示该化合物分子的大小,为了确切知道一个有机分子所含各元素原子的总数,还需测定其相对分子质量。假若我们测出上述有机物相对分子质量为 46,则其分子式为:

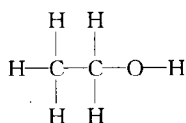
$$(C_2H_6O)_n = 46$$

$$(12 \times 2 + 1 \times 6 + 16 \times 1)n = 46 \quad n = 1$$

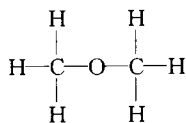
即它的分子式就是实验式 C_2H_6O 。

四、构造式的确定

分子式确定以后,对有机分子的认识并没有完全得到解决。因为具有同一个分子式的有机化合物往往不止一个,这种现象就是我们前面提到的同分异构现象。例如已知乙醇的分子式为 C_2H_6O ,在满足碳四价、氢一价、氧二价的条件下,我们可以写出如下两种不同的构造式(I)和(II)。



(I)



(II)

如何确定有机化合物的结构呢?确定有机化合物的结构的方法有化学法和物理法。20世纪50年代前,只能用化学方法确定有机化合物的结构,即通过各种化学反应来确定分子中可能存在的基团,这是一项相当繁琐的工作。例如乙醇能与金属钠作用放出氢气,1 mol C_2H_5OH (乙醇)可放出 $1/2$ mol 的 H_2 ,即每个乙醇分子中,只有一个氢原子可以被置换。这一性质表明了乙醇分子中被置换出来的氢原子和其它五个氢原子是不同的,这个氢原子在乙醇分子中占有特殊的位置。而构造式(II)并不符合这一事实,因为它的六个氢原子都处在相同地位。在构造式(I)中,有一个氢原子是通过氧原子和碳原子结合的,这个氢原子受氧原子的影响,它比分子内其它氢原子活泼,比较容易被置换,所以乙醇的构造式可初步确定为(I)。

近年来,应用了物理方法以后,如红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱、质谱、X射线衍射等方

法,能准确、迅速地确定有机化合物的结构。例如,乙醇的核磁共振谱中,有三种共振信号,这说明乙醇分子中有三种质子处于不同的地位,而构造式(Ⅱ)中的质子都处于相同地位,显然不符合这一事实。在构造式(Ⅰ)中甲基质子(CH_3-)、亚甲基质子($-\text{CH}_2-$)及羟基($\text{O}-\text{H}$)中的质子处于不同地位,经过分析就可确定乙醇的构造式为(Ⅰ)。无论是物理方法或化学方法都各有一定的局限性,因此在实际工作中,物理方法和化学方法常要结合运用,以便更有效地确定一个有机化合物的结构。

现在研究一个有机化合物并不一定经过上述全过程,一些纯净的有机化合物通过几种光谱的联用可以直接进行结构的测定。

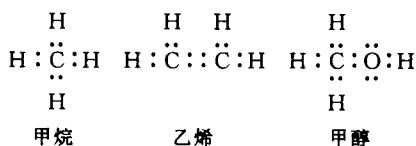
§ 1-4 有机分子结构和构造式的写法

有机分子结构包括分子的构造、构型和构象。构造是分子中各原子相互连接的方式和次序,它是解决结构的首要问题。构型和构象的问题,将在下一章中介绍。

构造式的表示法常有以下几种。

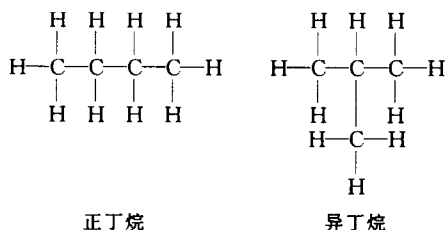
一、电子式

用元素符号和电子符号来表示化合物构造的化学式叫做电子式,也叫路易斯式。书写时用一对电子表示单键,用两对电子表示双键,未成键电子也要表示出来。例如:

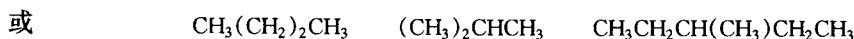
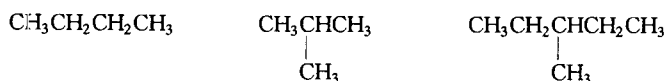


二、价键式

用元素符号和价键符号表示化合物构造的化学式叫做价键式。书写时用一短线表示一根共价键,各元素的原子必须满足各自的化合价,即碳四价,氧二价,氢一价等。例如:



上述价键式表示法也叫蛛网式,书写较麻烦,通常用简写式表示,简写时可省去价键符号,侧链可写在括号内。其规则是,除左端连有相同基团时,加括号写在所连碳前面外,其它碳原子所连的侧链均写在所连碳后面的括号内。例如:



三、键线式

把碳、氢元素符号省略,只写出碳原子的锯齿形骨架的表示法,叫键线式。书写时碳、氢以外

的原子及基团不能省略。例如：

价键式： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

键线式：



§ 1-5 有机化合物的分类

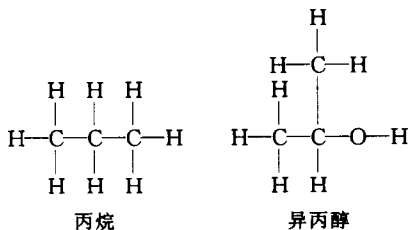
有机化合物的数目庞大，为了系统地进行研究，对有机化合物进行分类是非常必要的。通常采用的分类方法有两种。一种是以碳路为基础，另一种是以官能团为基础。

一、按碳架分类

按碳架(碳路)不同，有机化合物可以分为三类。

1. 开链化合物

这类化合物中碳原子之间互相结合成链状，两端张开不成环，故称开链化合物。例如：

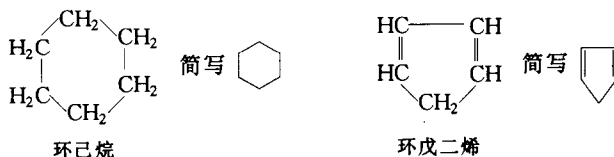


由于长链状化合物最初是在油脂中发现的，所以开链化合物也称脂肪族化合物。

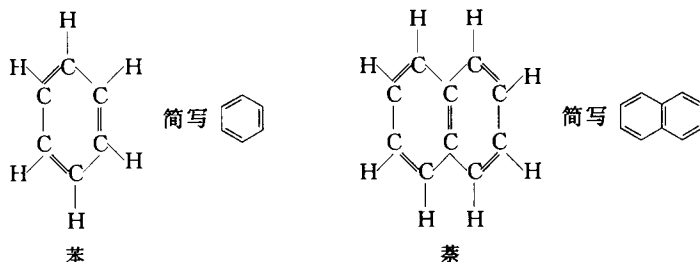
2. 碳环化合物

这类化合物中碳原子相互连接成环状的结构。按碳环的结构，它们又分为两类。

(1) 脂环族化合物 这类化合物可看作是开链化合物连接闭而成碳环，其性质和脂肪族化合物相似，故称为脂环族化合物。例如：

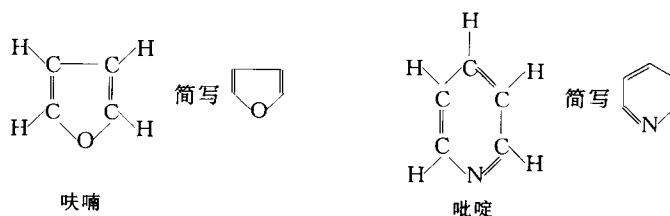


(2) 芳香族化合物 这类化合物大多含有六个碳原子组成的苯环，其性质与脂肪族化合物不同，因最早发现的几个化合物都带有芳香味，故称芳香族化合物。例如：



3. 杂环化合物

这类化合物中成环原子是由碳和其它杂原子如 O, N, S 等共同构成的, 故称为杂环, 含有杂环的有机化合物称为杂环化合物。例如:



按碳架进行分类, 虽然在一定程度上反映了各类有机物的结构特征, 但还不能完全反映这些化合物的性质。例如, 开链化合物和脂环化合物的性质是相似的, 二者可作为一类, 统称脂肪族化合物。

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, 含有相同官能团的有机化合物具有相类似的性质, 因此把它们归为一类进行研究是比较方便的。常见有机化合物的类别和官能团见表 1-4。

表 1-4 常见有机物的类别和官能团

化合物类别	官 能 团	名 称
烯烃	>C=C<	双键
炔烃	$\text{—C}\equiv\text{C—}$	叁键
卤代烃	—X (F, Cl, Br, I)	卤素(卤原子)
醇和酚	—OH	羟基
醚	C—O—C	醚键
醛和酮	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \end{array}$	羰基
羧酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—OH} \end{array}$	羧基
胺	—NH_2	氨基
硝基化合物	—NO_2	硝基
偶氮化合物	—N=N—	偶氮基
硫醇和硫酚	—SH	巯基
磺酸	$\text{—SO}_3\text{H}$	磺基

本书主要按官能团分类, 分别介绍各类有机化合物。

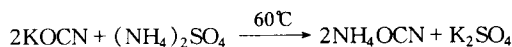
附 注

[1] 柏齐利乌斯(1779—1848)是瑞典化学家, 他于 1808 年首先提出有机化学的名词。当时认为有机化合物只能在生物的细胞中受一种特殊力量的作用才产生出来, 这种神妙莫测的力量就称为“生命力”。显然, 这种力量是超出人力之外的, 因此就认为人工合成有机物质是不可能的。

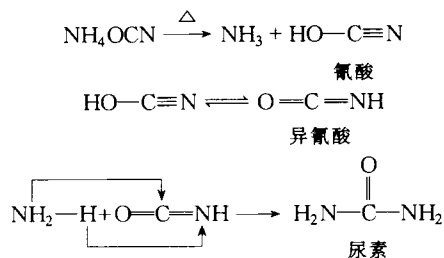
[2] 葛梅林(1788—1853)是德国化学家, 发现了牛磺酸、玫瑰酸、血红素等, 编写过《化学手册》。他于 1848 年提出“只有碳是有机化合物的基本元素”。这一定义得到凯库勒等人的支持。

[3] 肖莱马(1834—1894)是一位共产主义战士,同时又是一位优秀的化学家。他在曼彻斯特与恩格斯相识,经恩格斯介绍在伦敦与马克思相识,并很快成为亲密的朋友。他以研究脂肪烃为起点,再扩展到烃的含氧衍生物,于1874年提出有机化合物可以看作是碳氢化合物以及从碳氢化合物衍生而得的化合物。

[4] 尿素是由氰酸钾和硫酸铵反应制得的。首先是由氰酸钾和硫酸铵反应生成氰酸铵。



氰酸铵加热时按下述过程生成尿素。



[5] 胰岛素是动物胰脏中称为兰氏岛组织的 β -细胞分泌的一种蛋白质激素,在生理上肩负着糖代谢的调节以及脂肪的利用等功能。20世纪20年代发现了胰岛素的存在,并确定了它与糖尿病的关系,1955年Sanger等报道了牛胰岛素的 α 、 β 链结构,接着又报道了猪、羊等多种动物的胰岛素结构。不同种属的胰岛素除个别氨基酸残基有差别外,基本骨架相同,均有由A、B两种多肽链以—S—S—键互相连结在一起,相对分子质量约6000,牛胰岛素的结构在氨基酸和蛋白质一章中介绍。

[6] 酵母丙氨酸转移核糖核酸简称酵母丙氨酸 tRNA,是酵母菌细胞内肩负着将丙氨酸搬运转移,并渗入到蛋白质合成中去的核糖核酸。酵母丙氨酸 tRNA 含有 76 个单核苷酸构成的双链结构,除含有常见的四种 A、G、C、U 碱基的核苷酸外尚有七种稀有核苷酸。1965 年美国学者 Holley 首先测得它的核苷酸排列顺序,也是人类第一次阐明了一个核酸类大分子的序列结构。我国学者自 1968 年着手研究其人工合成,经 13 年艰苦努力,于 1981 年 11 月完成其全合成工作。这是我国 1965 年 9 月完成牛胰岛素人工全合成之后,在生命科学研究领域中取得的又一重大成果。

[7] 为什么有机物具有这些特性呢?这主要是由有机物分子内部的结构所决定的。我们知道,典型的无机物是离子化合物,因此易溶于极性溶剂——水中。无机物溶解时,形成可以自由移动的正、负离子,故在水溶液中反应速率很快。有机物都含有碳元素,其中碳的氧化数绝大多数都未到+4,所以大多能燃烧产生 CO_2 。有机物是共价化合物,分子和分子之间的吸引力是一种比离子间静电引力小得多的范德华力,所以熔点低且易挥发。有机分子极性较弱或者没有极性,故不溶于水,也不能解离成离子,无论在水溶液中或熔融状态,都不导电。有机反应不是离子反应,而是靠分子之间相互碰撞才能发生,由于有机分子比无机离子大得多,运动缓慢,再加每次碰撞并不是都能发生反应,因此一般有机反应速率慢,时间长,产生副反应的机会多,产率不高。

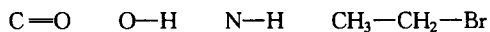
[8] 两个原子形成共价键,是由于成键原子借助于原子核对共用电子对的吸引而连在一起的。但是两核之间又有斥力,使两个原子不能无限靠近,而保持一定的距离。这两种方向相反的力相互竞争的结果,使两核之间的距离时远时近,这种变化叫键的伸缩振动。所以键长严格地说应是两核之间最远距离和最近距离的平均值,或者说是两核之间的平衡距离。

[9] 有机化学中的离子型反应不同于无机物的离子反应。它一般是发生在极性分子之间,通过共价键的异裂形成一个离子型的中间体而完成的。

习 题

1. 试回答:(1)有机化合物和无机化合物有哪些不同的地方,为什么?(2)为什么有机化合物的数目比无机物多?

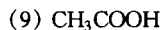
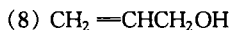
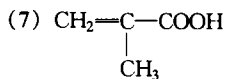
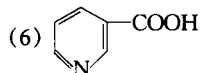
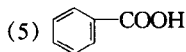
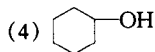
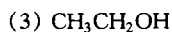
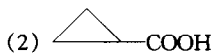
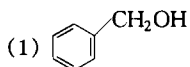
2. 根据电负性数据,用 δ^+ 或 δ^- 标明下列键或分子中带部分正电荷和部分负电荷的原子。



3. 某有机物含 C、H 和 S,燃烧后得到 2.64 g 二氧化碳,1.64 g 水,1.92 g 二氧化硫,试求它的实验式。

4. 某氨基酸经分析,它的元素的质量分数为碳 46.38%、氢 5.90%、氮 27.1%,相对分子质量为 158 ± 3 ,求该氨基酸的实验式和分子式。

5. 下列化合物按官能团区分,哪些属于同一类化合物? 称为什么化合物? 若按碳架分类,哪些同属于一类,属于哪一类?



6. 区别下列各组概念:

- (1) 键能和键的解离能;
- (2) 离子型反应和离子反应;
- (3) 构造式和结构式。

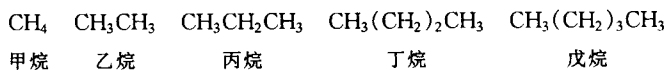
第二章 烷烃和环烷烃 自由基取代反应

分子中只含碳和氢两种元素的有机化合物叫做碳氢化合物,简称烃(音听 ting)。烃是有机化合物的母体,其它有机化合物可以看作是烃分子中的氢原子被其它原子或基团取代后得到的衍生物。根据烃分子中碳原子间的连接方式,可分为开链烃和环烃。

§ 2-1 烷烃的同系列和同分异构现象

一、烷烃的同系列

烷烃中最简单的是甲烷,分子式为 CH_4 。甲烷以后依次为乙烷、丙烷、丁烷等,随碳原子数目逐渐增多,可以得到一系列的烷烃。例如:



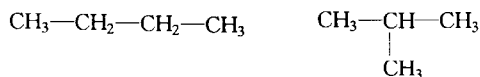
从上述构造式不难看出,从甲烷开始,每增加一个碳原子,就相应地增加两个氢原子。因此,烷烃的通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 。这些构造相似,组成上相差一个或多个 CH_2 ,并具有同一通式的一系列化合物称为同系列。同系列中的各化合物互称为同系物,相邻的同系物在组成上相差一个 CH_2 , CH_2 就称为同系列的系差。

有机化合物中除了烷烃同系列外,还有其它同系列,同系列是有机化学的普遍现象。同系列的概念对我们学习和研究有机化合物是非常重要的,因为同系物具有相类似的化学性质,只要研究几个典型的、有代表性的化合物的性质之后,就可以推知其它同系物的一般化学性质,这为有机化合物的研究提供了方便。但是,在运用同系列概念时,除了掌握其共性外,还要注意它们的个性,特别是同系列中的第一个化合物。

二、烷烃的同分异构现象

在有机化合物中,分子式相同,而构造不同的化合物称为构造异构体,这种现象称为构造异构现象。

烷烃中甲烷、乙烷、丙烷只有一种化合物,没有异构现象。但是从丁烷开始就出现异构体,丁烷(C_4H_{10})有两种,一种是直链的,叫正丁烷;另一种是带支链的,叫异丁烷。它们的构造式如下:



正丁烷(沸点 -0.5°C)

异丁烷(沸点 -11.7°C)

正丁烷和异丁烷是由于碳架排列不同而引起的,所以这种构造异构又称为碳架异构。

烷烃分子中,随着碳原子数目的增加,构造异构体的数目增加得很快。例如戊烷(C_5H_{12})有 3 种构造异构体,而已烷(C_6H_{14})有 5 种,庚烷(C_7H_{16})有 9 种,辛烷(C_8H_{18})有 18 种。正确而迅速地推导和书写构造异构体是学习有机化学的一项基本功。现以己烷为例,把书写要点介绍如下: