

上篇 有机化学解读、解析和解答

第1章 绪 论

一、内容解读

(一) 要点

1. 共价键与有机化合物的分子结构

(1) 共价键的类型 由于成键原子的原子轨道之间重叠方式不同,形成了两种不同类型的共价键: σ 键和 π 键。有机化合物分子中的共价单键为 σ 键,共价双键和三键中除了有 σ 键外,还有 π 键。 σ 键较牢固,成键的两原子可绕 σ 键轴相对旋转; π 键比 σ 键活泼, π 键的存在限制了成键原子间的相对旋转。原子间成键方式不同,会造成共价键断裂的方式和难易程度不同,这一点对掌握各类有机化合物的化学性质极为重要。

(2) 杂化轨道的类型 涉及有机化合物中C,O,S,N,P,X(卤素)等原子的杂化轨道类型主要有 sp^3 , sp^2 , sp 三种。不同杂化状态碳原子的成键能力顺序为 $sp>sp^2>sp^3$,其电负性大小顺序为 $sp>sp^2>sp^3$ 。

(3) 共价键的属性 共价键的属性包括键长、键角、键能、键的极性和可极化性等。共价键的属性可反映出有机化合物分子共价键强度、立体形状、成键原子吸引电子的能力和受到诱导时改变键极性的能力以及分子的化学反应活性。共价键的偶极矩、分子的偶极矩可分别用来量度键极性的方向和大小、分子极性的方向和大小。

2. 分子间作用力与有机化合物的物理性质

(1) 分子间作用力 分子间作用力包括取向力、诱导力和色散力。此外,还存在一种与氢原子有关的特殊作用力——氢键。

(2) 分子间作用力与有机化合物的物理性质 共价型有机化合物的分子间作用力越大,沸点、熔点就越高,相对密度就越大;另外,分子的对称性也是影响有机化合物沸点、熔点和相对密度的重要因素。“相似相溶”对溶质在溶剂中的溶解性能来说,是极为有用的经验规律。

3. 有机化学反应

共价键的断裂方式是划分有机反应类型的依据之一;了解反应机理有助于解释有机化学反应的种种现象,便于理解和记忆。

4. 有机化合物结构与性质的关系

结构决定性质,性质又为结构的探索和确定提供线索和依据。有机化学的核心问题之一就是研究和掌握有机化合物的结构及结构与性质的关系,而有机化学近代结构理论在结构和性质之间架起了一座桥梁,“有机化合物的构性相关规则”则是阐明有机化合物结构与性质之间因果关系规律的重要工具。理解有机化学近代结构理论,把握住有机化合物分子结构特征及结构与性质的关系,是学好有机化学的极为重要的一个环节。

(二) 解读

1. 分子间作用力与有机化合物的物理性质

(1) 分子间作用力 分子间作用力也称为范德华力,包括取向力、诱导力和色散力。

① 取向力 极性分子之间存在取向力。极性分子存在固有偶极,由于固有偶极的取向产生的静电作用力称为取向力。分子极性越大,分子间距离越近,取向力就越大。

② 诱导力 极性分子之间、极性分子与非极性分子之间存在诱导力。在极性分子的固有偶极的诱导下,另一个极性分子或非极性分子产生诱导偶极,诱导偶极与极性分子固有偶极间的相互作用称为诱导力。分子极性越大,被诱导分子的变形性就越大;分子间距离越小,诱导力就越大。

③ 色散力 极性分子之间、极性分子和非极性分子之间、非极性分子之间存在色散力。分子中的电子和原子核的不断运动产生瞬时偶极,瞬时偶极间的相互作用称为色散力。分子的变形性越大,分子间距离越小,分子间接触表面积越大,色散力就越大。

(2) 氢键

① 形成氢键的条件 氢原子半径最小,且只有一个1s电子,当氢原子与电负性很大、原子半径又很小的原子(F、O和N等)以共价键相结合时,由于这些原子对成键电子的强烈吸引,使氢原子几乎变成裸露的质子而具有极强的吸电子能力,于是氢原子就可以与另一个电负性强、半径小且有未共用电子对的原子产生强烈的静电引力,这种吸引力就叫做氢键,通常用通式 $X-H\cdots Y$ 表示,X、Y代表F、O和N等原子。

② 氢键的特点 氢键具有方向性和饱和性。方向性:氢键在形成时,为减小X与Y电子云间的斥力,总是尽可能使这两个原子相距最远,从而使形成的

氢键更稳定。饱和性：由于 X 和 Y 的存在，会对另一个企图靠近的含 X 或 Y 的分子产生强烈的排斥作用，使 $X-H\cdots Y$ 上的这个氢原子不可能再形成第二个氢键。

③ 氢键的种类 分子间形成的氢键，称为分子间氢键；分子内形成的氢键，称为分子内氢键。分子内氢键不可能与共价键成直线排列，往往在分子内形成较稳定的多原子环状结构。例如：



包括分子间氢键在内的上述分子间作用力大小顺序为：氢键 $\gg$ 取向力 $>$ 诱导力 $>$ 色散力。非极性分子之间只存在色散力，极性分子与非极性分子之间除了色散力之外，还存在诱导力，而极性分子之间不仅存在这两种作用力，还存在取向力，符合形成氢键条件的极性分子之间又多一种氢键，所以在其他影响因素相同的前提下，能形成氢键的极性分子之间作用力最大。

(3) 分子间作用力与有机化合物的物理性质 沸点、熔点、相对密度、溶解度、折射率等物理性质对纯有机化合物来说，在一定条件下都有固定的数值，因此常把这些数值称为化合物的物理常数，这些物理常数在分离、纯化和鉴定有机化合物中起着重要的作用。在此仅就共价型有机化合物沸点、熔点、溶解度与分子间作用力的关系进行解读。

① 沸点 总的说来，共价型有机化合物的分子间作用力越大，沸点就越高。首先，分子间能形成氢键（即分子间能缔合），形成氢键的能力越强，则沸点就越高；其次，分子极性越大，沸点就越高；再次，当形成氢键的能力、分子极性相近时，相对分子质量越大，则分子间接触面就越大，沸点就越高；最后，若前三者均相近，那么分子链上的支链越少，分子接触面就越大，分子间距离就越小，沸点也就越高。

② 熔点 与沸点类似，共价型有机化合物的分子间作用力越大，熔点就越高。但同时必须考虑分子的对称性，因为对称性好的分子在晶体中排列得比较紧密，所以熔点较高。

③ 溶解度 共价型有机化合物的溶解过程是溶质分子间的作用力、溶剂分子间的作用力被溶质与溶剂分子间的作用力所替代，从而使溶质分子分散到溶剂分子中去的过程。因此，“相似相溶”对溶质在溶剂中的溶解性能来说，是极为有用的经验规律。如果用水作溶剂，那么与水分子形成氢键的能力越强，分子极

性越大,该有机化合物在水中的溶解度就越大。

只要掌握了分子间作用力与有机化合物物理性质之间的关系,就不难判断各类有机化合物之间、同类有机化合物之间物理性质的相似和不同之处及其变化规律。

2. 有机化学反应

(1) 酸碱理论

① Brönsted 酸和碱 能提供质子的物质称为酸,能接受质子的物质称为碱。用酸授予质子和碱接受质子的能力来衡量酸与碱的强度,酸与碱的反应实质就是质子的“授受”。

② Lewis 酸和碱 能接受电子对的分子或离子称为 Lewis 酸,包括有空轨道的中性分子、金属离子、正离子;能提供电子对的分子或离子称为 Lewis 碱,包括有未共用电子对的中性分子,负离子,含 π 键的烯烃、炔烃和芳香烃。用碱授予电子对和酸接受电子对的能力来衡量碱与酸的强度,碱与酸的反应实质就是电子对的“授受”。

(2) 有机反应试剂

① 亲核试剂 大多数有机反应都涉及富电子分子或离子与缺电子分子或离子之间的反应。反应过程中新键的形成往往发生在富电子分子或离子提供电子对的部位,这种富电子分子或离子称为亲核试剂。Lewis 碱就是亲核试剂。

② 亲核中心 亲核试剂分子中富电子的某一个原子或区域称为亲核中心。负离子的亲核中心是带未共用电子对的原子和负电荷,中性分子的亲核中心通常是带未共用电子对的原子或 π 键。

③ 亲电试剂 缺电子的分子或离子称为亲电试剂。Lewis 酸就是亲电试剂。

④ 亲电中心 亲电试剂分子中缺电子的某一个原子或区域称为亲电中心。正离子的亲电中心是带正电的原子,中性分子的亲电中心是官能团中缺电子的原子。

(3) 有机化学反应的类型

1) 按反应物和生成物的结构关系分类

① 取代反应 取代反应是指一个基团被另一个基团取代的反应。主要包括亲核取代、亲电取代和自由基取代。

② 加成反应 加成反应通常指在重键两端都形成新键的反应。

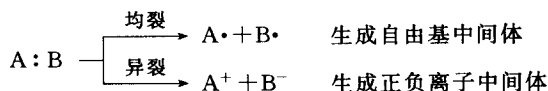
③ 消除反应 消除反应通常指从一个分子同时消去两个原子或基团而形成一个新的分子的反应。

④ 重排反应 重排反应是指分子内原子的成键顺序发生改变的反应。通常涉及某一原子或基团从分子中的一个原子迁移到另一个原子上。

⑤ 氧化还原反应 氧化反应和还原反应是同时发生的,而有机化学中通常是根据有机化合物被氧化或被还原将反应分为氧化反应或还原反应。

2) 按共价键断裂和生成的方式分类

共价键的断裂方式包括均裂和异裂:



① 自由基型反应 由化合物分子中的共价键发生均裂产生自由基中间体而引发的反应称为自由基型反应。

② 离子型反应 由化合物分子中的共价键发生异裂产生正负离子中间体而引发的反应称为离子型反应。根据反应试剂的不同,离子型反应又可分为亲电反应和亲核反应。

亲电反应:亲电试剂“亲近”(进攻)反应物中富电子的碳原子(即亲核中心)的反应称为亲电反应。反应的结果是在亲电试剂的亲电中心与反应物的亲核中心之间形成共价键。

亲核反应:亲核试剂“亲近”(进攻)反应物中缺电子的碳原子(即亲电中心)的反应称为亲核反应。反应的结果是在亲核试剂的亲核中心与反应物的亲电中心之间形成共价键。

由此可见,任何一个离子型反应都可看作是亲核试剂与亲电试剂之间的反应,所形成的共价键一定在亲核试剂的亲核中心和亲电试剂的亲电中心之间。

③ 协同反应 原有共价键的断裂和新共价键的形成相互协调地在同一步骤中完成的反应称为协同反应。协同反应只有一步基元反应,在反应过程中没有活性中间体生成,经过渡态(往往是环状过渡态)直接得到产物。

(4) 有机反应活性中间体 如果一个有机反应不止一个基元反应,即经过几步才能完成,则在反应过程中会生成活泼的、但比过渡态相对稳定的中间体,这些中间体称为活性中间体。常见的活性中间体有碳正离子、碳负离子和碳自由基。

① 碳正离子 绝大多数情况下,带正电荷的碳正离子的中心碳原子呈 sp^2 杂化状态,3 个 sp^2 杂化轨道与其他 3 个原子的轨道形成 σ 键,构成平面形结构。未参与杂化的 p 轨道垂直于该平面,是个空轨道。碳正离子中心碳原子的价电子层只有 6 个电子,是缺电子的亲电中心。

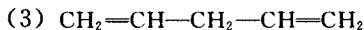
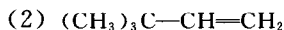
② 碳负离子 带负电荷的碳负离子的中心碳原子通常呈 sp^3 杂化状态,3 个 sp^3 杂化轨道与其他 3 个原子的轨道形成 σ 键,另一个 sp^3 杂化轨道有一对电子,构成棱锥形结构。碳负离子中心碳原子的价电子层有 8 个电子,是富电子的

亲核中心。

③ 碳自由基 带有未成对电子的碳自由基的中心碳原子通常为 sp^2 杂化, 3 个 sp^2 杂化轨道与其他 3 个原子的轨道形成 σ 键, 构成平面形结构。未参与杂化的 p 轨道垂直于该平面, 有一个未成对的电子。碳自由基中心碳原子的价电子层有 7 个电子, 属中性中间体。

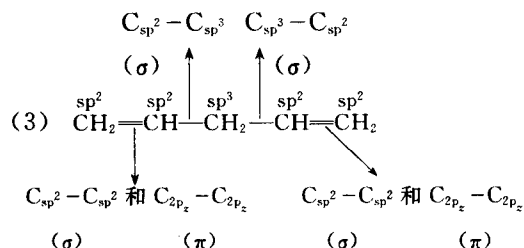
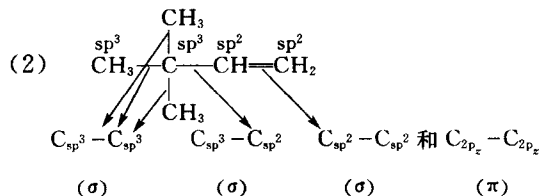
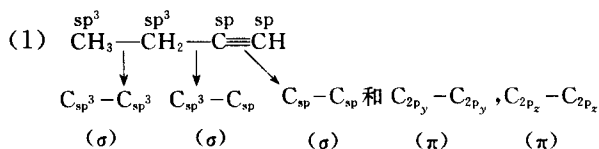
二、题例解析

题例 1-1 指出下列化合物中各个碳原子的杂化状态, 标明形成每个碳碳共价键的原子轨道及共价键的类型:



【思路】 有机化合物分子中的碳原子是以 sp^3 , sp^2 和 sp 三种杂化状态与其他原子成键, 所形成的共价键有 σ 键和 π 键, π 键不可能独立存在, 只能与 σ 键并存。此类题目可按以下思路判断: 若碳原子以 4 个单键与其他原子相连, 该碳原子为 sp^3 杂化, 而单键就是 σ 键; 若碳原子以 1 个双键和 2 个单键与其他原子相连, 该碳原子为 sp^2 杂化, 双键中有 1 个 σ 键和 1 个 π 键; 若碳原子以 1 个三键和 1 个单键或者通过 2 个双键与其他原子相连, 则该碳原子为 sp 杂化, 三键中有 1 个 σ 键和 2 个 π 键。

【解析】 依据上述思路, 解析如下:



题例 1-2 试用键的极性和可极化性的概念比较 C—F, C—Cl, C—Br 和 C—I 键极性强弱和共价键异裂的难易程度。

【思路】 解此类题目首先要掌握键的极性和可极化性的定义及区别,然后用无机化学中已掌握的相关知识: H—F, H—Cl, H—Br 和 H—I 键的极性和水溶液的酸性类推。

【解析】 在元素周期表中,同一主族的元素从上到下元素的电负性逐渐减小,原子吸引电子的能力趋弱,失去电子的能力趋强,原子半径逐渐增大。

键极性的强弱:对第ⅦA族的卤族元素来说,如果与卤原子形成共价键的原子相同时,键的极性从上到下依次减弱,因此 C—F, C—Cl, C—Br, C—I 键极性减弱次序与 H—F, H—Cl, H—Br, H—I 变化规律相同,即 $\text{C—F} > \text{C—Cl} > \text{C—Br} > \text{C—I}$ 。

共价键异裂的难易程度:对第ⅦA族的卤元素来说,如果与卤原子形成共价键的原子相同时,键的可极化性从上到下依次增大,所以在极性水分子这一外电场的影响下, H—X 键异裂的程度依次增大,给出质子的能力即酸性从强到弱的次序为: $\text{H—I} > \text{H—Br} > \text{H—Cl} > \text{H—F}$ 。同理, C—X 键异裂的程度从易到难的次序为: $\text{C—I} > \text{C—Br} > \text{C—Cl} > \text{C—F}$ 。

题例 1-3 试比较下列各组化合物沸点的高低:

(1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$

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

【思路】 从分子间作用力与沸点的关系入手,先考虑影响因素最大的氢键,其次是分子极性,再次是相对分子质量和分子间接触面积,最后是分子间距离。

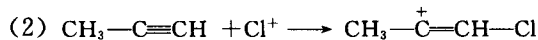
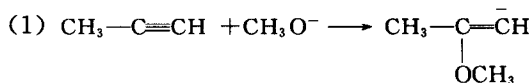
【解析】 能够形成分子间氢键的物质,沸点明显升高,且形成分子间氢键的能力越强,沸点越高。若形成分子间氢键的能力相当,则分子极性越大,沸点越高。如果形成分子间氢键的能力和分子极性均相当,就比较相对分子质量,相对分子质量越大,色散力越大,沸点越高。如果前三个因素都相当,则比较支链数目和分子间距离;支链数目越少、分子接触面越大、分子间距离越小,分子间作用力越大,沸点就越高。因此三组化合物沸点的高低次序比较如下:

(1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ (前者能形成分子间氢键)

(2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ (二者都不能形成分子间氢键,相对分子质量的影响超过分子极性)

(3) $(\text{CH}_3)_3\text{CH} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (二者都不能形成分子间氢键,分子极性相当,又是同分异构体,但后者为直链烷烃,没有支链,分子间接触面大于前者,分子间距离小于前者)

题例 1-4 试说明下列反应的类型和试剂的性质:



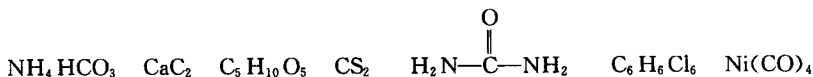
【思路】 依照有机反应的两种分类方法,根据反应前后反应物和活性中间体结构的变化以及共价键的断裂方式判断反应的类型和试剂的性质。

【解析】 根据反应前后反应物和活性中间体结构的变化判断,(1)和(2)属于加成反应,(3)属于取代反应;根据共价键的断裂方式判断,(1)和(2)属于离子型反应,(3)属于自由基型反应。另外,既然任何一个离子型反应都可看作是亲核试剂与亲电试剂之间的反应,那么如何界定一个离子型反应是亲核还是亲电的反应呢?答案就是以反应中最先与碳原子形成共价键的试剂为判断标准。因此反应(1)属于离子型亲核加成反应,因为与反应物丙炔三键碳原子形成共价键的是亲核试剂 CH_3O^- ,生成碳负离子中间体;反应(2)属于离子型亲电加成反应,因为与反应物丙炔三键碳原子形成共价键的是亲电试剂 Cl^+ ,生成碳正离子中间体;反应(3)属于自由基型取代反应,试剂 $\text{Br}\cdot$ 和生成的活性中间体 $\cdot\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ 都是自由基。

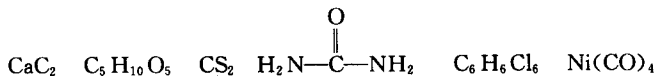
三、习题解答

(一) 问题解答

问题 1-1 下列物质中,哪些是有机化合物? 哪些是无机化合物?



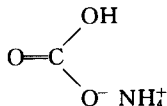
【解】 属于有机化合物的是:



属于无机化合物的是: NH_4HCO_3

【点评】 该题涉及的知识点是有机化合物的定义。判断一种化合物是否属于有机化合物,主要看分子中是否有碳碳、碳氢、碳氮、碳卤、碳硫和碳磷键。

NH_4HCO_3 的结构式为



其分子中不存在上述化学键,所以属于无机化合物;而 CaC_2 可以看作乙炔的钙盐,与水反应生成乙炔,因此属于有机化合物,反应式如下:



问题 1-2 下列物质中,哪些能溶于水? 哪些能溶于苯?

CH_3COOH (醋酸) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ (1-庚烯)

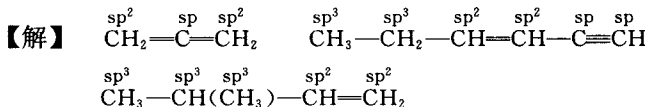
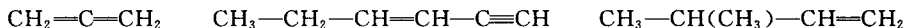
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ (硬脂酸) CCl_4 (四氯化碳) NH_4HCO_3 (碳酸氢铵)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ (丙酸钠)

【解】 能溶于水的物质是:醋酸、碳酸氢铵和丙酸钠;能溶于苯的物质是:1-庚烯、硬脂酸和四氯化碳。

【点评】 判断溶解度主要是依据相似相溶原理和分子间作用力与溶解度的关系。碳酸氢铵和丙酸钠属离子型化合物,与水分子间的亲和能力强,而醋酸分子中的羧基能与水分子形成氢键,且非极性基团(CH_3-)在分子中所占比例小,因此这3种化合物能溶于极性溶剂水。1-庚烯和四氯化碳属非极性分子,尽管硬脂酸分子中也有羧基,但因非极性基团 $\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}-\}$ 在分子中所占比例大,故属弱极性分子,所以这3种化合物只能溶于非极性溶剂苯。

问题 1-3 指出下列化合物中每个碳原子的杂化状态:



【点评】 碳原子的杂化状态对有机化合物的结构和性质起到至关重要的作用,应当熟练掌握。碳原子杂化状态的判断见题例 1-1。

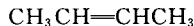
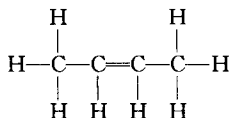
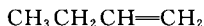
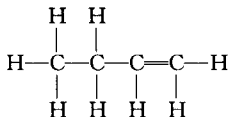
【思考】 丙二烯分子中 sp 杂化的碳原子与相邻两个 sp^2 杂化的碳原子形成的两个 π 键彼此在空间如何分布? 两个 $\text{CH}_2=$ 各自的 3 个原子所在的平面彼此在空间又如何分布?

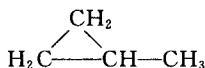
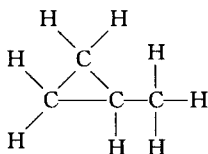
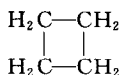
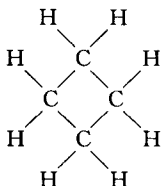
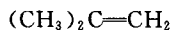
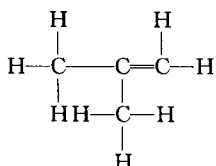
问题 1-4 用结构式的三种表示法写出 C_4H_8 的所有可能的结构式。

【解】 价线式

结构简式

键线式





【点评】 该题涉及两个知识点：同分异构体和构造式(教材上称之为结构式)的书写方法。

同分异构(结构异构)包括构造异构(指原子或基团相互连接的方式和次序)和立体异构(指原子或基团在空间的排列方式)。分子式为 C_4H_8 的构造异构包括开链单烯烃和环烷烃两类,对开链单烯烃还要考虑官能团位置异构和碳链异构,而环烷烃则涉及环上碳原子的数目和取代基的种类、位置、数目。

有机化合物构造式的书写方法主要有价线式、结构简式和键线式。其中最常用的是结构简式(也称为缩写式),这种写法是将相同的氢原子合并,并在其右下角注明氢原子的数目,对相同的基团也可合并,并加括号以示区别;一般情况下,竖直位置上的侧链加短线与主链相连,水平位置碳链之间不加短线,但重键应画出重键数。至于键线式,省去了碳和氢的元素符号,若碳与其他原子或基团结合,则写出该原子或基团的符号,不能省略;对链状化合物,碳碳键之间画成 120° 夹角,重键画法同结构简式。

【注】 教材上的结构异构是指构造异构,结构式是指构造式,不涉及构型异构和构象异构等立体异构。为了避免概念的混淆,本书沿用“构造异构”和“构造式”的提法。

问题 1-5 预测下列物质的酸碱性:甲醇(CH_3OH),甲胺(CH_3NH_2), H_3O^+ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

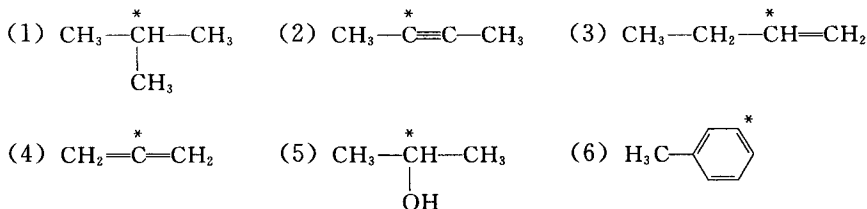
【解】 酸性次序为 $\text{H}_3\text{O}^+ > \text{CH}_3\text{OH} > \text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;碱性次序正好相反。

【点评】 根据 Brönsted-Lowry 酸碱质子理论,给出质子能力越强,其酸性

就越强,碱性就越弱。

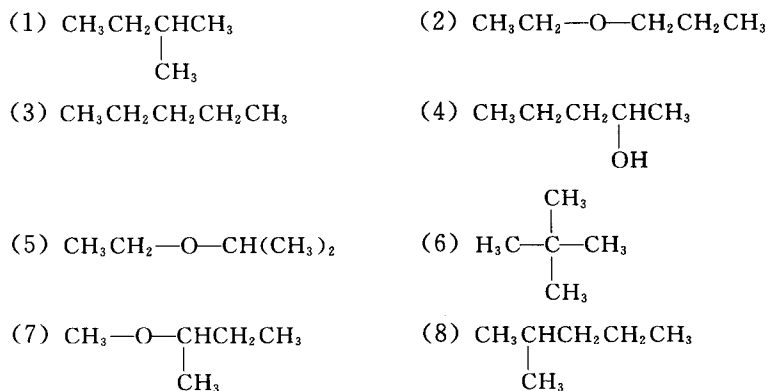
(二) 习题解答

1. 指出下列化合物中带“*”号碳原子的杂化类型:



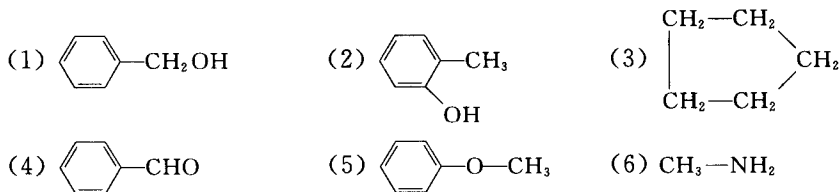
【解】 (1) sp^3 (2) sp (3) sp^2 (4) sp (5) sp^3 (6) sp^2

2. 指出下列化合物中哪些化合物互为同分异构体?



【解】 (1), (3), (6) 互为同分异构体; (2), (4), (5), (7) 互为同分异构体。

3. 下列化合物各属于哪一类化合物?



【解】 (1) 醇类 (2) 酚类 (3) 脂环烃 (4) 醛类 (5) 醚类 (6) 胺类

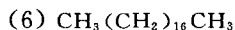
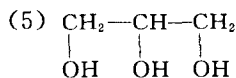
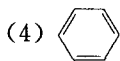
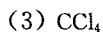
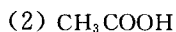
4. π 键是怎样构成的? 它有哪些特点?

【解】 π 键的成键方式: 成键两原子的 p 轨道沿着与键轴垂直的方向“肩并肩”重叠而形成。

π 键特点: ① 电子云呈平面对称; ② 与 σ 键相比, 其轨道重叠程度小, 对外暴露的态势大, 因而 π 键的可极化度大, 在化学反应中易受到亲电试剂的进攻而发生共价键的异裂; ③ 由于 π 键总是与 σ 键一起形成双键或三键, 所以其成键

方式必然限制 σ 单键的相对旋转。

5. 下列化合物哪些易溶于水？哪些难溶于水？



【解】 化合物(1),(2),(5)易溶于水；化合物(3),(4),(6)难溶于水。

6. 某化合物的实验式为 CH ，其相对分子质量为 78，试推算出它的分子式。

【解】 该化合物的实验式为 CH ，其中碳原子和氢原子个数之比为 1，其分子式应为 $(\text{CH})_n$ 。该化合物的相对分子质量为 78， $n = \frac{78}{12+1} = 6$ ，所以分子式为 C_6H_6 。

7. 某化合物的相对分子质量为 80，其元素组成为 C 45%，H 7.5%，F 47.5%。试推算出它的分子式。

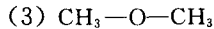
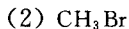
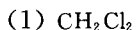
【解】 化合物中各元素原子的质量分数分别为 C 45%，H 7.5%，F 47.5%，其和是 100%，所以化合物中不含氧原子。

化合物中各元素原子数目之比：

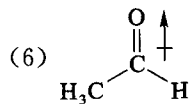
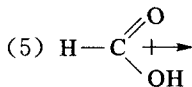
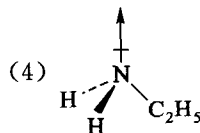
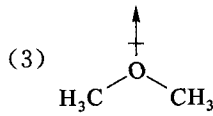
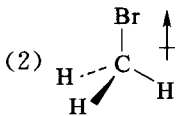
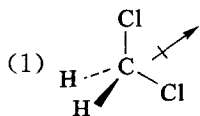
$$n(\text{C}):n(\text{H}):n(\text{F}) = \frac{45}{12.01} : \frac{7.5}{1.008} : \frac{47.5}{19.00} = 3.75 : 7.44 : 2.50 = 1.5 : 3.0 : 1.0 = 3 : 6 : 2$$

该化合物的相对分子质量为 80，所以实验式即为分子式： $\text{C}_3\text{H}_6\text{F}_2$ 。

8. 下列化合物是否有偶极矩？如果有，请指出方向。



【解】 这些化合物都有偶极矩，其偶极矩的方向表示如下：



第2章 波谱法在有机化学中的应用

一、内容解读

(一) 要点

1. 有机化合物的结构和吸收光谱

有机化合物分子吸收一定能量的电磁波,从基态跃迁到激发态,产生吸收光谱。不同结构的有机化合物分子,发生同一种运动状态的改变所需能量不同,对应的电磁波的频率或波长不同,吸收光谱的形状也不相同,从而产生不同结构分子的特征吸收光谱,这就是利用光谱技术测定分子结构的理论依据。

质谱虽不属于波谱范畴,但却能提供许多有关分子结构的信息,是结构测定必不可少的技术之一。

2. 波谱法在有机化学中的应用

(1) 紫外光谱(UV) 紫外光谱主要用来判断有机化合物分子中是否有共轭体系或某些官能团的存在,确定某些未知物的基本骨架,利用位移试剂对紫外光谱的影响确定化合物结构中某些官能团的位置,判断某些化合物的异构体、构型和构象,判断互变异构体的存在。

(2) 红外光谱(IR) 根据红外谱图中吸收峰的位置、强度以及形状可以判断有机化合物中某些官能团的存在和化合物的类别,也可利用已知物标准品的谱图和数据库提供的标准谱图鉴定已知化合物。

(3) ^1H -核磁共振谱(^1H NMR) ^1H -核磁共振谱图中不同环境质子的化学位移、共振峰强度积分比值和共振峰的裂分及偶合常数是解析谱图和推断有机化合物结构的重要参数。

(4) 质谱(MS) 质谱图中离子的质荷比和峰的相对强度是推断有机化合物的重要参数。

本章的重点是红外光谱和 ^1H -核磁共振谱在有机化学中的应用。若要测定某一有机化合物的结构,通常需要运用“四谱(UV, IR, NMR, MS)”技术,并对所得到的测定结果进行综合波谱解析,才能得出正确的结论。对结构复杂的有机化合物,必要时还要借助其他物理或化学的方法。

(二) 解读

1. 吸收光谱

物质吸收一定波长的电磁波,获得能量,从而引起分子中的原子、电子或原子核运动状态的改变,并导致电磁波的光强度下降。被分子吸收一定光能后的电磁波通过棱镜、光栅或射频接收器,便得到一组不连续的光谱,称为吸收光谱。连续测量所通过的电磁波的吸收强度,所得信号经放大后被记录下来,便得到吸收光谱图。所以吸收光谱的本质就是分子内不同质点的运动与电磁波相互作用的结果。

分子运动包括价电子运动、分子内原子在其平衡位置附近的振动、分子本身绕其重心的转动和原子核的自旋等。同种分子吸收不同波长范围的电磁波,引起不同运动状态的改变,每种运动状态从基态跃迁到激发态都对应一定能级,即电子能级、振动能级、转动能级和自旋能级,也就得到各自对应的吸收光谱:电子光谱、振动光谱、转动光谱和自旋光谱。例如,紫外和可见光谱是有机化合物分子吸收紫外-可见光后引起价电子或非键合电子能级的跃迁产生的;红外光谱是吸收红外光引起成键原子振动和转动能级跃迁产生的;而 ^1H -核磁共振谱则是分子中的 ^1H 原子核在吸收无线电波后引起核自旋能级的跃迁产生的。

2. 红外光谱

同一种有机官能团,可能出现在不同的化合物中。尽管如此,其红外吸收频率总是出现在图谱中的一定区域内,这表明某些官能团有比较固定的吸收频率,可以作为鉴定官能团的依据。因此,把这些吸收频率称为相应官能团的特征频率或特征吸收谱带。

有机化合物中各类官能团的特征频率可分为两个区域:波数为 $4\,000\sim 1\,300\text{ cm}^{-1}$ 的频率区域为特征频率区(也称为官能团区), $1\,300\text{ cm}^{-1}$ 以下的频率区域为指纹区。官能团的特征吸收谱带大多出现在特征频率区,主要包括含氢基团和重键原子的伸缩振动谱带,谱带较稀疏,对确定分子中官能团的存在有重要的作用。指纹区主要是各种单键的伸缩振动与各种弯曲振动吸收区。虽然指纹区谱带强度弱、数目多,一般难以分清各个谱带的归属,但谱带的形状受分子结构的影响很大,可以反映出分子结构上的微小差别,除对映异构外,每种化合物都会有些不同,就如同人的指纹一样。指纹区的吸收频率对用已知物鉴别未知物非常重要。

每个官能团都有几种振动方式,能发生红外吸收的每种振动一般产生一个相应的吸收峰,习惯上把这些相互依存又可相互佐证的吸收峰,称为相关峰。通过相关峰的互相佐证,可确认某一官能团的存在。例如 $-\text{CH}_3$ 的相关峰有碳氢键的伸缩振动: $\nu_{\text{C-H}}(2\,962\pm 10)\text{ cm}^{-1}(\text{s})$, $(2\,872\pm 10)\text{ cm}^{-1}(\text{s})$ 和面内弯曲振

动: $\delta_{\text{C-H}} 1470 \sim 1430 \text{ cm}^{-1}(\text{m}), 1380 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$ 。

应当注意的是:在有机化合物红外谱图中,当某个官能团的吸收峰不出现时,可以得出这个官能团不存在的结论,但如果出现,则只能说可能存在该官能团;在红外谱图的指纹区,并不是每个吸收峰都能得到解释,一般情况下在 $1400 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 处有许多不能肯定归属的吸收峰;要排除可能出现的非样品本身吸收的假谱带(例如水的吸收等)及微量杂质存在造成的红外光谱的变化。

3. ^1H -核磁共振谱

(1) 化学位移 有机化合物中的不同氢原子由于在分子中所处的化学环境不同,其外围电子在外加磁场的感应下会产生不同程度的屏蔽作用,使处于不同环境的氢核实际受到的磁场强度各不相同,因而在核磁共振谱的不同位置上出现吸收峰,即化学位移不同。利用特征质子的化学位移,可以判断质子的类型及在分子中所处的环境。

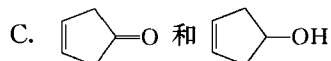
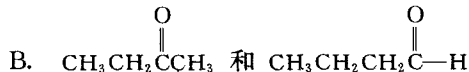
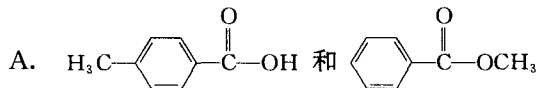
(2) 吸收峰强度 由于吸收峰的强度(用峰面积表示)与引起该吸收的质子数目成正比,所以在分子式已知的前提下,可根据各组吸收峰的强度比确定每组氢原子的个数。

(3) 自旋-自旋偶合和裂分 ^1H -核磁共振谱图中质子的共振信号并不总是单峰,相邻两组化学位移不同的氢核因自旋磁性会相互干扰(自旋偶合)而引起谱线增多(自旋裂分)。在一定条件下,受到 n 个同类型邻碳质子偶合影响的质子,其峰的裂分数为 $n+1$ 个,各裂分峰的强度比与二项式 $(a+b)^n$ 展开后的各项系数相同;若受到不同类型邻碳质子偶合影响时,则显示 $(n+1)(n'+1)\cdots$ 个峰。各组多重峰的中心为化学位移,大体上左右对称;裂分峰之间的间距称为偶合常数,互相偶合的质子,其偶合常数相等,所以偶合常数值可判断分子中质子之间的相互关系。

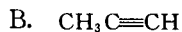
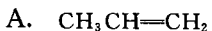
二、题例解析

题例 2-1 回答下列问题:

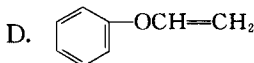
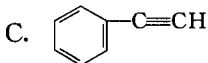
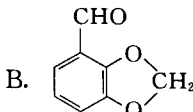
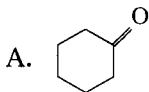
(1) 如何用红外光谱区别下列各组化合物?



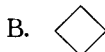
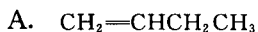
(2) 在下列化合物的 ^1H -核磁共振谱中,哪个甲基上质子的化学位移最大?



(3) 某化合物的红外光谱: 1700 cm^{-1} 有一强吸收峰, 3000 cm^{-1} 有一中强吸收峰。下列哪个构造式代表该化合物?



(4) 某化合物分子式为 C_4H_8 , ^1H -核磁共振谱: $\delta=1.65$ (6H, 二重峰), $\delta=5.30$ (2H, 四重峰)。下列哪个结构式代表该化合物?



【思路】 (1)和(3):从辨认化合物之间官能团的差异入手,利用红外光谱不同官能团的特征吸收频率加以区别,或用给定的吸收频率确定化合物的结构。

(2) 考察的知识点是 ^1H -核磁共振谱中被测化合物的结构对质子化学位移的影响:如果质子附近存在吸电子能力强的基团,会导致其周围电子云密度下降、所受到的局部屏蔽效应减小、核磁共振信号移向低场,从而使化学位移增大;基团吸电子能力越强、数目越多、与质子相距越近,该质子周围电子云密度下降的幅度就越大,所受到的局部屏蔽效应也就越小,化学位移增幅也就越大。

(4) 题中给定的化合物有两组 ^1H -核磁共振信号,一般情况下有几组不等价质子就有几组 ^1H -核磁共振信号,所以要想确定哪个结构式符合题目要求,首先必须确认哪个结构式中有两组不等价的质子,且一组有6个质子,另一组有2个质子;其次考虑每一组质子受邻碳质子自旋偶合影响共振信号的裂分数目。

【解析】 依据上述思路,解析如下:

(1) A. 两种化合物都有羰基,但含羧基化合物的红外光谱在 $3300\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ 处有 $\text{O}-\text{H}$ 键的伸缩振动,以此可区别羧酸和酯。

B. 两种化合物都有羰基,但含醛基化合物的红外光谱在 2820 cm^{-1} 和 2720 cm^{-1} 处有中强的双峰,该峰为醛基不饱和碳的 $\text{C}-\text{H}$ 键伸缩振动,以此可区别醛和酮。

C. 两种化合物都有碳碳双键,但前者有酮羰基,所以其红外光谱在 $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 有强吸收,属羰基 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动;而后者无羰基、有醇羟基,在 $3600\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ 有强吸收,属醇 $\text{O}-\text{H}$ 键的伸缩振动,以此区别二者。

(2) 从第1章要点1可知,不同杂化状态的碳原子电负性大小为 $\text{sp} > \text{sp}^2 >$

sp^3 , 而化合物 A 的甲基与 sp^2 杂化碳原子相连, 化合物 B 的甲基与 sp 杂化碳原子相连, 化合物 C 的甲基与 sp^3 杂化碳原子相连, 故化合物 B 的 1H -核磁共振谱中甲基上质子的化学位移最大。

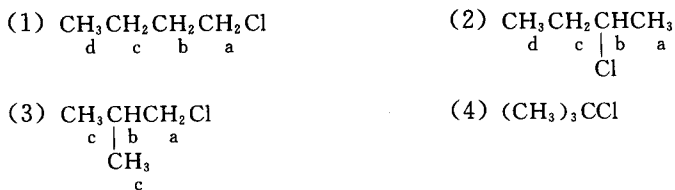
(3) 该化合物的红外光谱在 1700 cm^{-1} 处有一强吸收峰, 说明分子中含羰基, 因此答案 C 和 D 可以排除; 3000 cm^{-1} 有一中强吸收峰, 属苯环不饱和碳氢键的伸缩振动, 故正确答案是 B。

(4) 题中给定的 4 个答案中, 只有 D 符合要求。解此类题目时, 不但要确定正确答案, 而且要搞清楚其他化合物为什么不符合要求。从题目给出的化合物结构和 1H -核磁共振谱数据可知: 化合物 A 有 5 组不等价的质子, 化合物 B 只有 1 组, 化合物 C 有 3 组, 而化合物 D 有 2 组。同时, 因为化合物 D 分子对称, 其中 2 个甲基的 6 个质子完全等价, 受邻碳 1 个质子自旋偶合影响, 共振信号裂分成二重峰; 双键两个不饱和碳上连的 2 个质子虽然处于邻碳, 但由于完全等价, 彼此间有偶合但不裂分, 因此只受邻碳 3 个质子自旋偶合影响, 共振信号裂分成四重峰, 且这 2 个质子直接与 sp^2 杂化碳原子相连, 化学位移大于 2 个甲基的 6 个质子, 所以正确答案是 D。

例题 2-2 同分异构体 A、B 和 C 分子式为 C_4H_9Cl , 三者的 1H -核磁共振谱图中都不止一组峰, 其中 A 在 $\delta=3.4$ 处有二重峰, B 在 $\delta=3.5$ 处有三重峰, C 在 $\delta=1.0$ 处有三重峰(3H)、在 $\delta=1.5$ 处有二重峰(3H)。试推测化合物 A、B 和 C 的结构。

【思路】 先写出分子式符合条件的所有结构异构体, 然后根据 1H -核磁共振谱图确定 A、B 和 C 的结构。

【解析】 从分子式可知, 这 3 种化合物属卤代烷, 符合分子式的结构异构体有 4 种:



其中(4)的 1H -核磁共振谱图只有一组峰, 不符合条件。A 在 $\delta=3.4$ 处有二重峰, 该组质子的碳原子一定与氯原子直接相连(氯的电负性大, 使该组质子的共振信号移向低场, 化学位移增大), 且邻碳上有 1 个质子, 故化合物 A 的构造式是(3)。B 在 $\delta=3.5$ 处有三重峰, 该组质子的碳原子也与氯原子直接相连, 且邻碳上有 2 个质子, 故化合物 B 的构造式是(1)。化合物 C 的构造式不用推测就知道是(2): 构造式中有 2 个不对称的 $-CH_3$, 各为质子 a 和质子 d; 质子 a 离氯近、邻碳上 1 个质子, $\delta=1.5$, 二重峰; 质子 d 离氯远、邻碳上 2 个质子, $\delta=1.0$, 三