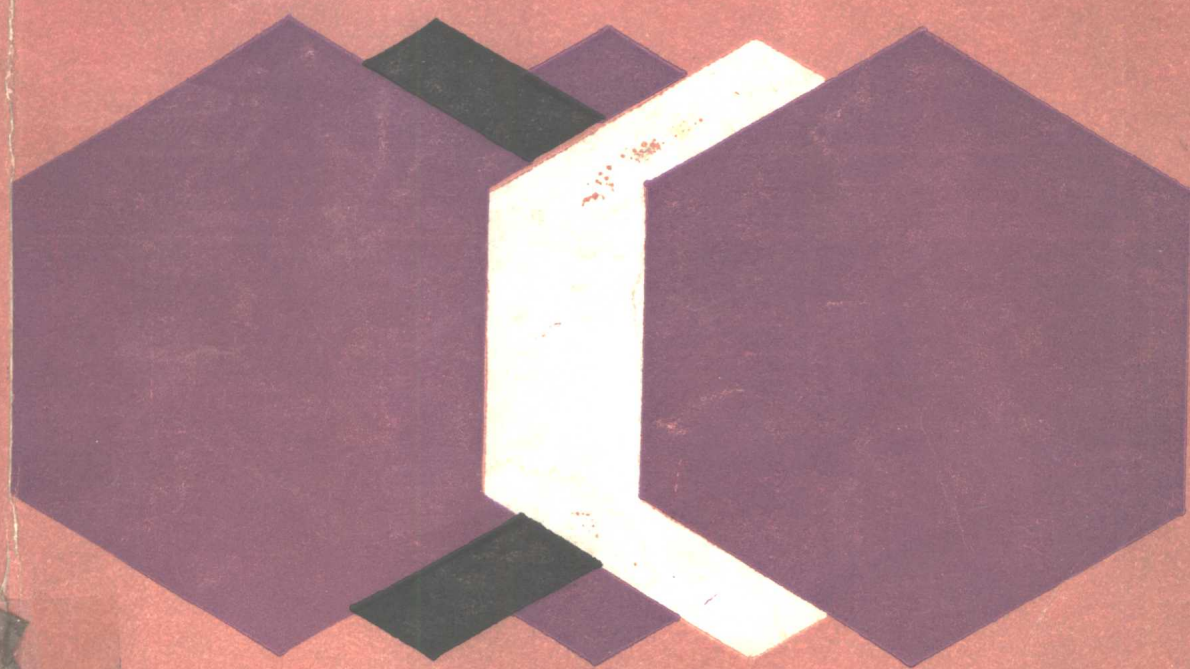


有机化学

参考资料

● 曾昭琼 主编

● 高等教育出版社



高等学校教学参考书

有机化学参考资料

曾昭琼 主编

梁致诚 李淑琰 杨世柱 岑仁旺

高等教育出版社

高等学校教学参考书
有机化学参考资料
曹昭琼 主编

高等教育出版社出版
新华书店上海发行所发行
河北省香河县印刷厂印装

开本 787×1092 1/16 印张 24 插页 1 字数 550 000

1989 年 5 月第 1 版 1989 年 5 月第 1 次印刷

印数 0001— 2,640

ISBN 7-04-002067-X/O·737

定价 5.50 元

前 言

由东北师范大学等五校合编的《有机化学》(第二版)问世以后,许多读者要求我们编写一本《有机化学参考资料》,作为配合五校合编教材的辅助读物。为了紧密配合教材,全书章次安排基本上与教材一致。

本书每章开头都写有提示和基本要求,提出一些从教学中归纳出的值得探讨的问题,均是本书编者的浅见。仅供使用东北师范大学等五校合编的《有机化学》教材的同行和学生参考。

此外,各章内容的安排大致分为补充与说明,化学家的介绍,参考书刊和补充习题四个部分。补充与说明是本书的重点,主要以近年来,我们通过教学、编写教材、全国有机化学教学经验交流会资料,以及来信来访等,搜集的大量教学上常遇到的一些疑难问题为素材而选择整理的。编写方式有一题一议,也有较系统的阐述。就内容来说,有的是关于教学方法的建议;有的是编写教材时限于基础课性质没有必要交待清楚的问题,现在稍加说明;还有一些属于提高性质的。其次,我们力求着重分析结构与性质的关系和重要反应的原理。化学家的介绍占了不少篇幅,但仅限于与教材有关的享有名望的化学家。众所周知,伟大的化学家都富有使人们仰慕和尊敬的事业心、科学态度和个人品质,本书仅为读者提供一些介绍性的内容。补充习题,根据各章内容及教材的习题量不同而作不同程度的增补,前面的几章少一些,后面各章有所增加,并附有部分参考答案。

基于上面所述,本书可供高等院校教师、学生及自学者阅读参考,对于中学化学教师也颇有参考价值。

本书初稿承黄文洪教授和马慰林教授主审。杜汝励教授、黄起鹄副教授和钟宝莲副教授参加审稿,提出了宝贵意见,我们作了认真的修改,谨致衷心感谢。

本书由曾昭琼主编,梁致诚、李淑琰、杨世柱和岑仁旺参加编写。各章的执笔人见章末的署名。北京师范大学化学系吴永仁教授应约为本书提供了二个有机试剂的进展简介。

当然,本书的资料还不是完备的,由于篇幅的制约无法求全。限于编者的水平,成稿仓促,错误和缺点恳请读者批评指正。

曾昭琼

1988年3月于广州

目 录

第一章 绪论1	6. 烷烃的化学性质.....23
[提示].....1	7. 烷烃的光氯化、溴化反应.....23
[基本要求].....1	8. 过渡态理论浅析.....24
一、补充与说明.....1	9. 活化能.....25
1. 有机化合物和有机化学的含义.....1	二、化学家的介绍27
2. 有机化学的诞生和发展.....2	1. 勒贝尔.....27
3. 路易斯结构式的写法.....3	2. 范特霍夫.....27
4. 共价键的本质和参数.....5	3. 武慈.....28
5. 关于研究有机化合物的步骤问题.....7	三、补充习题28
二、化学家的介绍7	第三章 烯烃30
1. 贝格曼.....7	[提示].....30
2. 葛梅林.....7	[基本要求].....30
3. 舍勒.....7	一、补充与说明30
4. 柏齐利乌斯.....8	1. 反应取向和活性.....30
5. 维勒.....8	2. 烯烃卤化反应中间体——卤鎓离子——及机理.....31
6. 李比希.....9	3. 碳正离子.....34
7. 贝泰罗.....10	4. 烯烃的氧化反应.....37
8. 凯库勒.....11	5. 烯烃的臭氧分解.....37
9. 库帕.....13	6. 超强酸.....39
10. 布特列洛夫.....13	7. 烯烃的光谱数据.....40
11. 肖莱马.....14	8. 烯烃的制备.....40
12. 路易斯.....15	9. BH_3 和 BF_3 均为缺电子化合物, 为什么 BH_3 不稳定性呢?.....41
13. 鲍林.....15	二、化学家的介绍42
三、补充习题16	1. 马尔柯夫尼柯夫.....42
(一) 习题的重要性.....16	2. 布朗.....42
(二) 补充习题.....17	三、补充习题43
第二章 烷烃18	第四章 炔烃和二烯烃45
[提示].....18	[提示].....45
[基本要求].....18	[基本要求].....45
一、补充与说明.....18	一、补充与说明45
1. 从一个简单的有机化合物的分子式写出它的异构体的构造式.....18	1. 炔烃在液氨中被碱金属还原问题.....45
2. 命名法.....18	2. 碳-碳叁键比碳-碳双键难于起亲电加成反应的问题.....46
3. 应用分子模型, 抓好锯架式和纽曼式写法的教学.....19	3. 炔烃的亲核加成.....48
4. 碳正四面体概念.....21	4. $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 的反应.....49
5. 直链烷烃的物理性质.....21	5. 碳负离子.....50

6. 法沃斯基炔烃重排反应	51
7. 炔烃与烷烃、烯烃的鉴定	52
8. 酸碱理论基础	53
二、化学家的介绍	54
1. 代尔斯	54
2. 阿尔德	55
三、补充习题	55
第五章 脂环烃	57
[提示]	57
[基本要求]	57
一、补充与说明	57
1. 环丙烷和环丁烷	57
2. 环戊烷的构象	59
3. 环己烷的构象分析	61
4. 一元取代环己烷的构象分析	63
5. 二元取代环己烷的构象分析	64
6. 大于环己烷的环	65
7. 脂环的合成	66
二、化学家的介绍	69
拜尔	69
三、参考书	69
四、补充习题	70
第六章 对映异构	74
[提示]	74
[基本要求]	74
一、补充与说明	74
1. 同分异构现象小结	74
2. 旋光现象和旋光性	76
3. 费歇尔投影式	79
4. 对称性	81
5. 对映异构中的几个概念	83
6. 手性碳原子构型的 <i>R/S</i> 标定法	84
7. 外消旋体的拆分	87
二、参考书刊	87
三、化学家的介绍	87
1. 威利森努斯	87
2. 费歇尔	88
3. 巴斯德	83
四、补充习题	88
第七章 芳香烃	91
[提示]	91
[基本要求]	91

一、补充与说明	92
1. 共轭论的要点	92
2. 芳香性概念的发展和芳香性的判据	93
3. 主要非苯芳香烃	96
4. 同芳香性	101
5. 苯环亲电取代反应历程	102
6. 芳香亲电取代反应	106
7. 取代基的定位规则	112
8. 哈默特方程	114
二、化学家的介绍	117
1. 法拉第	117
2. 傅瑞德尔	117
3. 克拉夫茨	118
4. 休克尔	118
5. 英果尔德	118
三、参考书刊	118
四、补充习题	119
第八章 现代物理实验方法的应用	120
[提示]	120
[基本要求]	120
一、补充与说明	120
1. 波谱法发展简史及其在有机化学中的地位和作用	120
2. 红外光谱法	122
(1) 基团与吸收波数关系的一般规律	122
(2) IR 识谱程序法	124
(3) 例题分析	124
3. 核磁共振谱法	126
(1) 磁各向异性效应	126
(2) 质子的化学等同与磁等同	128
(3) 例题分析	130
4. 质谱法简介	133
(1) 质谱产生的基本原理	133
(2) 质谱中离子的主要类型	134
(3) 质谱图	135
二、参考书	136
三、补充习题	137
第九章 卤代烃	146
[提示]	146
[基本要求]	146
一、补充与说明	146
1. S_N1 和 S_N2 反应的判断	146
2. 关于 S_N1 和 S_N2 立体化学特征的补充	152

3. 关于邻基参与作用	154
4. 亲核取代反应在有机合成上的应用	156
5. 格林那试剂	159
二、化学家的介绍	161
1. 瓦尔登	161
2. 格林那	161
三、参考书	162
四、补充习题	162
第十章 醇、酚、醚	167
[提示]	167
[基本要求]	167
一、补充与说明	167
1. 氢键的作用	167
2. 有关消除反应的补充说明	171
3. 亲核取代和消除反应的竞争	172
4. 硼氢化氧化反应	177
二、参考书	179
三、化学家的介绍	180
1. 卢卡斯	180
2. 扎依切夫	180
3. 麦尔外因	180
4. 威廉逊	181
5. 乌尔曼	181
四、补充习题	181
第十一章 醛和酮	187
[提示]	187
[基本要求]	187
一、补充与说明	188
1. 羰基的结构与反应活性	188
2. 羰基的亲核加成反应	190
(1) 与格林那试剂的反应	190
(2) 羟醛缩合反应	192
(3) 魏梯希反应	195
(4) 氧亲核反应	198
3. 醛酮的氧化还原反应	199
4. 安息香缩合反应	202
5. 对格拉穆规则作一些补充	203
6. 维路斯梅尔反应	206
二、化学家的介绍	207
1. 黄鸣龙	207
2. 康尼查罗	207
三、参考书刊	208
四、补充习题	209

第十二章 羧酸和羧酸衍生物	215
[提示]	215
[基本要求]	215
一、补充与说明	216
1. 羧酸衍生物的反应活性	216
2. 磺酰离子的应用举例	219
3. 硬软酸碱原理与两可亲核性	224
4. 羧酸及其衍生物的相互转化关系图解	226
5. 有机合成路线设计的基本知识	227
6. 甲酸的还原性	245
7. 油脂的酸败	246
二、参考书刊	247
三、补充习题	247
第十三章 含氮化合物	254
[提示]	254
[基本要求]	254
一、补充与说明	254
1. 含氮化合物的种类	254
2. 在脂肪族硝基化合物的互变异构中, 通常硝基式占绝对多数的问题	255
3. 胺的碱性	256
4. 胺的碱性在实验室的应用	257
5. 胺与亚硝酸反应机理	258
6. 苯胺的磺化反应在高温时主要产物为对氨基苯磺酸, 何故?	259
7. 胺的反应小结表	260
8. 胺的制备小结表	261
二、化学家的介绍	261
1. 盖布瑞尔	261
2. 加特曼	262
3. 库尔特斯	262
三、补充习题	262
第十四章 有机合成新方法二个有机试剂进展简介	267
I. 极性转换在有机合成上的应用	267
一、极性转换	267
二、1,3-二噻烷在有机合成上的应用	270
三、参考文献	275
II. 相转移催化反应	276
一、引言及原理	276
二、相转移催化反应在有机合成上的应用	279
三、三相催化反应	286
四、参考文献	283

III. 二个有机试剂进展简介	288	2. 前线轨道理论	347
一、甲烷三羧酸酯	288	3. 轨道能级相关图	348
二、双烯酮	291	4. 对称允许和对称禁阻	349
三、参考文献	297	5. 电环化反应	349
第十五章 游离基反应	298	6. 环加成反应	353
[提示]	298	二、化学家的介绍	359
[基本要求]	298	1. 伍德沃德	359
一、补充与说明	298	2. R·霍夫曼	360
1. 游离基反应的特点	298	3. 福井谦一	360
2. 几种游离基	299	三、参考书	361
3. 游离基的检定	302	四、补充习题	361
4. 游离基反应的特征	303	第十八章 碳水化合物	367
5. 游离基的产生	306	[提示]	367
6. 游离基取代反应	308	[基本要求]	367
7. 自动氧化反应	311	一、补充与说明	367
8. 游离基加成反应	313	1. 单糖结构的教 学 和 学 习	367
9. 游离基碎裂反应	317	2. 高碘酸被广泛地用于碳水化合物的结构阐明 上,为什么?	368
10. 游离基重排反应	318	3. α 、 β 构型的标定	369
二、参考书	322	4. 糖类化合物的哈沃斯式的书写法	370
三、补充习题	322	5. 葡萄糖的成脎反应机理	371
第十六章 杂环化合物	326	6. 哪一种淀粉是水溶性的?	372
[提示]	326	7. 蔗糖的结构式	372
[基本要求]	326	8. 光合作用研究的进展	372
一、补充与说明	326	9. 几种杂多糖	373
1. 呋喃、噻吩、吡咯的性质	326	二、化学家的介绍	374
2. 吡啶的性质	331	三、参考书刊	375
3. 杂环的结构与其水溶性的关系	334	第十九章 蛋白质和核酸	376
4. 含一个杂原子的五元杂环化合物的合成	335	[基本要求]	376
5. 含一个杂原子的六元杂环化合物的合成	337	第二十章 蒽类和甾类化合物	376
二、参考书	338	[基本要求]	376
三、补充习题	328	第二十一章 合成高分子化合物	377
第十七章 周环反应	344	[基本要求]	377
[提示]	344	第二十二章 金属有机化合物和含硫含 磷等化合物	377
[基本要求]	344	[基本要求]	377
一、补充与说明	344		
1. 分子轨道的对称性	344		

第一章 绪 论

[提示]

绪论课的目的是让学生了解开设这门课程的目的、内容和学习方法等。教师必须重视绪论课,想在短短的短时间内介绍好,不是一件容易的事,需用心安排好绪论课的内容。讲有机化学发展简史时,建议讲一些重要科学家的史料,体现出科学家献身于科学事业的无畏精神,使绪论课富有感染力和说服力,不然采用报帐的方法,将会枯燥无味。

本章所涉及的各类问题,仅仅是开始,均有待后面章节逐步加深认识。至于共价键的基本概念和参数则必须在本章学时内讲清楚,在讲授前,应指导学生复习无机化学中共价键理论。

[基本要求]

1. 了解有机化合物和有机化学的涵义。
2. 了解有机化学的发展简史。
3. 理解有机化合物的特点,从中弄清与无机化合物的主要区别。
4. 掌握共价键理论的要害、共价键的属性及重要参数。
5. 了解有机化合物的研究程序和方法。
6. 理解有机化合物的分类原则,掌握主要官能团的式子。

一、补充与说明

1. 有机化合物和有机化学的含义

这两个含义是学习本课程首先遇到的问题,对它的回答是随着时代的变迁、科学水平和人们思想认识的发展而有所前进。回顾十八世纪中,从动植物中新发现的化合物愈来愈多,通过有机分析,发现从植物和动物中提取出来的物质并没有本质上的区别,因此,化学家把它们合并为一类,与器官功能联系起来,采用“有机”一词命名。贝格曼(T. D. Bergman)于1777年将化学分为“无机”和“有机”两类。1808年瑞典化学家柏齐利乌斯首先使用“有机化学”这个名词,当时,把这两门化学分开的原因,还受盛行于科学界的物种不变,在化学界则为生命力论的支配。如柏齐利乌斯认为有机物只能来源于生物界,人工合成是不可能的。随着有机元素分析技术日益成熟,发现在有机物中只含为数有限的几种元素,所有的有机化合物都含有碳,多数的含有氢,其次为含有氧、氮、卤素、磷等,作为碳是最基本的元素,于是,葛梅林(Leopold Gmelin)在1848年认为有机化学是含碳的化学,此时,实验事实无情宣告,有机物不但可来源于生物体,也可以无机物为原料合成有机物,柏齐利乌斯的观点破产了,葛梅林的定义当然为人们所接受的,例如凯库勒和布特列洛夫等都欣然采用。至今,还有很多教材采用葛梅林的定义。随着化学结构理论的建

立,肖莱马把有机化学定义为:碳氢化合物及其衍生物的化学。从定义的内涵和外延来看,肖莱马的定义是大有可取之处的。

2. 有机化学的诞生和发展

有机化学作为一门学科诞生于十九世纪初。进入十八世纪,资产阶级在欧洲兴起,解放了生产力,使用机器为特点的大工业迅速发展起来,需要大量的化学制品和材料,有机化学正是在这样的社会需要的推动下发生和发展的。

(1) 有机化合物的提纯 代表人物为瑞典化学家舍勒。在舍勒辉煌的研究之前,人们只知道四种有机酸,这就是,由醋和蚂蚁分别蒸馏得到的醋酸和蚁酸,由安息香树胶和琥珀分别升华得到的安息香酸和琥珀酸。而舍勒分离出多种有机酸,为有机化学立下了汗马功劳。与此同时,不少化学家也进行了多方面的分离工作,如:

从尿中发现尿素(1773年, Rouelle);

从鸦片中分离出吗啡(1806年, Sertürner);

从植物叶中分离出叶绿素(1818年, Pelletier 及 Caventou);

从植物中分离出马钱子碱、番木鳖碱、辛可宁(约1820年, Pelletier, Caventou)。

从舍勒逝世到1800年,在研究新有机化合物方面进展不大,到了1820年人们对生物碱才有较明确的认识。

(2) 有机元素分析的发展 随着有机物的品种日益增加,势必要了解它们的组成。1781年,法国化学家拉瓦锡把他的燃烧理论应用于有机物的分析上,首次测定出一些有机物中含碳和氢,有的还含有氧。1814年柏齐利乌斯改进了分析方法。杜马提出氮的分析法,叫杜马定氮法。

特别值得着重提到的是德国化学家李比希,他进一步改进了分析方法,使碳氢分析成为精确的定量分析技术,并得到了许多有机物的分子式,也使有机分析得到进一步的发展。

分析工作结果表明,对有机物的认识,无疑是一个飞跃。

(3) 有机合成的功劳 生命力论认为,有机化合物是通过只存在于活体动植中的生命力产生的,在实验室里不能合成有机物。在酿啤酒或葡萄酒的作坊里,这种有机物能够变成其他有机物,但不能用组成它的元素来人工合成。

第一个站出来向生命力论挑战的是柏齐利乌斯的年轻学生德国的维勒,他早在大学时代就研究尿素。维勒深沉地思索:“如果在实验室中可以合成出这种有机物,那又为什么不能合成出别的有机物呢?根本无需什么‘活力’的存在。主张活力论的学者是不正确的,他们信奉‘活力’概念,只是为掩盖他们在深入研究有机合成的复杂过程方面所表现的无能。”(见名化学家小传,下册,15页),这个意见很尖锐。1824年,用无机物氰酸与氨水作用得氰酸铵,这是当时公认的。但维勒把这种物质加热竟然转变为白色结晶,经过四年细心研究,最后证实了它就是动物新陈代谢产物——尿素。

这使维勒感到无限幸福!他的实验结果给予长期统治地位的“理论”前所未有的冲击,宣告‘活力’是不存在的,有机物可以在实验里合成出来了,只要找到合成条件就行。恩格斯对维勒的这一著名实验给予很高的评价(可参阅《自然辩证法》,人民教育出版社,1971年版,第14页)。但

是,生命力论并不那么轻易退出历史舞台。当时维勒写信给老师柏齐利乌斯,而柏齐利乌斯则认为尿素不是真正的有机物,只是动物的排泄物。然而维勒这一功绩在化学史上,自然观、世界观的发展史上均为重大突破。维勒的观点,促进贝泰罗等合成了许多有机物,也促进了布特列洛夫于1861制得“甲醛糖”,发现了人工可以合成糖类,有机合成的功充分证实了人工合成有机物的可能性和真实性。

由于有机分析和有机合成得到了迅速的发展,积累了丰富的实践材料,对有机物有了较深入的感性认识,到十九世纪中叶,由丰富的感性认识,势必逐步提高到理性认识,形成了一些概念和理论。

(4) 有机化合物结构理论的建立 要建立有机化合物结构理论,首先要解决原子价。凯库勒于1860年在卡尔斯鲁厄的化学会议上,企图解决原子价问题,这次大会大概有140位化学家参加,如法国杜马、英国的富兰克兰德和罗斯科,德国化学家全体参加。还有俄国门捷列夫,意大利康尼查罗等。

在此可以围绕几个重大事件和有关核心化学家来介绍,例如:

凯库勒的工作、范特荷夫和勒贝尔碳正四面体学说、拜尔张力学说、肖莱马的工作。

现代的如我国胰岛素的合成,伍德沃德的工作。

在十九世纪中叶以后,对有机物的认识偏重于感性认识,在一部分化学家中产生经验论,片面机械地分析问题,对新事物不容易接受,肖莱马自觉地运用辩证唯物主义作为指导思想,批判继承前人的见解,对经验论作了批评。

有机化学的任务与学习,请阅读:邢其毅,化学通报,4,65(1985)。

(5) 煤焦油的利用 煤焦油是生产焦炭及煤气的副产品,在冶金工业上,需要大量的焦炭,生产焦炭时,有煤焦油和煤气生成。煤气在十八世纪末已作为城市和工厂的燃料和照明用。煤焦油最初是当作废物扔掉的,污染环境,造成公害。后来寻找它的用途,起初,煤焦油只作为木柴防腐,也有通过蒸馏,收集馏液作溶剂用。直到十九世纪初期,分离出苯等芳香族化合物之后,才开创了煤焦油的工业利用。

1825, 压缩油气得苯(Faraday);

1832, 由煤焦油中分离出萘(Dumas 及 Laurent);

进行萘及其衍生物的研究(Laurent);

1834, 苯和硝酸作用得硝基苯;

在煤焦油中察得苯胺、喹啉、吡咯及苯酚(Runge);

1836, 萘与硝酸作用制得醌(Laurent);

由萘氧化得苯二甲酸(Laurent);

1841, 从煤焦油中纯制苯酚(Laurent);

1849, 烃基苯胺的制得(A. W. Hofmann);

1858, 用四氯化碳处理苯胺得碱性品红——染料(A. W. Hofmann);

1860, 苯胺与碱性品红盐酸盐共热得苯胺蓝(A. W. Hofmann);

1865, 苯结构式的成立(Kekulé);

1866, 蔡结构式的成立(Erlenmeyer);

1868, 由蒽醌磺酸合成茜素(Caro, Graebe, Liebermann);

氢化芳香化合物的制备(Graebe, Baeyer, Berthelot)。

(6) 人工合成牛胰胰岛素成功 1965年9月, 人工合成牛胰胰岛素成功。这是世界上第一个合成的结晶蛋白质, 具有生物活性。它是由中国科学院上海生物化学研究所、上海有机化学研究所和北京大学等单位协作, 历时六年九个月完成的。

参考:

[1] 结晶胰岛素的全合成, 科学通报, 17(5), 241—271(1966)。

[2] 化学通报, 5, 1—26(1966)。

(7) 核糖核酸的合成 从1968年起, 由中国科学院北京生物物理研究所、上海生物化学研究所、上海有机化学研究所、上海细胞生物化学研究所、上海生物物理研究所、北大生物系协作完成人工合成酵母丙氨酸转移核糖核酸工作, 这种核糖核酸由76个核糖核苷组成。1979年底, 对其中一个片断——核糖四十一核苷酸合成成功, 1981年合成另外三十五个核苷酸, 至同年11月终于全合成成功。这是利用化学合成和酶促法结合的方法的全合成, 在当时国外只能合成出九核苷酸。1978年日本报道了三十一核苷酸合成出来, 所用的方法与我国基本雷同。

(8) 我国分离、测定天花粉蛋白质分子 中国中药天花粉能引产, 早已载入《本草纲目》中, 已从葫芦科植物栝楼根部提取出一种具有活性的蛋白质, 天花粉蛋白质是天花粉的有效成分, 用于中期妊娠引产有显著疗效, 对恶性葡萄胎、宫外孕、绒毛膜上皮癌均有独特疗效, 副作用小。我国科学工作者已分离、纯化、测定其分子量为24000, 由220个氨基酸残基组成。

参考:

[1] 汪绍福等, “天花粉蛋白质的研究”, 科学出版社, 北京, 1979。

[2] 金善炜等, 化学学报, 39, 917(1981)。

[3] 钱瑞卿等, 化学学报, 39, 927(1981)。

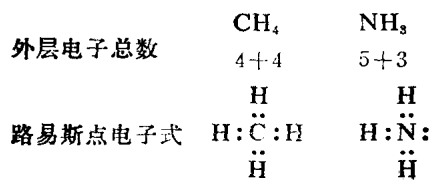
3. 路易斯结构式的写法

1916年路易斯提出八隅体学说, 共用电子对是为了使每一个原子的最外层轨道都形成惰性气体原子的稳定电子层结构, 两个原子间的共价键是共用电子对形成的, 双键、叁键分别是由共用两对、三对电子形成的。

一般可按下列程序写出:

(1) 决定是离子键还是共价键, 一般挥发性物质都是共价键化合物; (2) 根据其化学性质写出此化合物的骨架; (3) 计算价电子总数, 按“八隅规律”将电子纳入所提出的骨架中。

例如:



标出所有共用和未共用价电子的分子式,称为路易斯点电子结构式。常用短线代表分子中成键电子对,这种式子称为路易斯价键结构式。或简称为路易斯价键式,现称为构造式。

要求学生必须掌握构造式和拟三维结构式的书写能力。

4. 共价键的本质和参数

共价键的生成是由于原子相互接近时,原子轨道相互重叠变成分子轨道,核间电子密度增加,电子同时受到两个核吸引,能量降低。当核间距离逐渐缩小时,两个原子轨道的重叠逐渐增大,能量逐渐下降,当两个核进一步接近时,两核的正电荷相斥,又会使能量增加,当吸引力和排斥力达成平衡,这个距离就是键长。通过衍射、光谱等实验,已获得许多分子中成键原子间的距离。由实验结果表明,在不同分子中,两原子间形成相同类型的化学键时,键长相近,即共价键的键长有一定的守恒性。

根据键长数据可以获得原子的共价半径,例如C—C的键长为 0.154nm,取其一半即为碳原子的共价半径(0.077nm),反之,利用原子共价半径可以计算出键长数据。但:

(1) 异核原子间键长的计算值比实验值稍大,故需改正:

$$r_{A-B} = r_A + r_B - 0.09\Delta$$

式中 r_{A-B} 是计算的键长, r_A 和 r_B 分别为A原子和 B 原子的共价半径,其中 Δ 是 A 和 B 间的电负性差。

(2) 当键的性质改变时,键长也发生变化;有离域键时,键长也会改变,就不能用原子共价半径之和,所以根据键长可以了解键型变异情况。

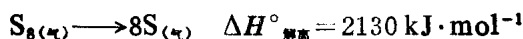
表 1-1 原子共价半径(单位 Å*)

共价单键										
H										
0.32										
Li	Be					B	C	N	O	F
1.34	0.90					0.82	0.77	0.75	0.73	0.72
Na	Mg					Al	Si	P	S	Cl
1.54	1.30					1.18	1.13	1.06	1.02	0.99
K	Ca	Sc	Ti	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
1.96	1.74	1.44	1.36	1.38	1.31	1.26	1.22	1.19	1.16	1.14
Rb	Sr	Y	Zr	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
2.11	1.92	1.62	1.48	1.53	1.48	1.44	1.41	1.38	1.35	1.33
Cs	Ba	La	Hf	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
2.25	1.98	1.69	—	1.50	1.49	1.48	1.47	1.46		
共价双键和三键										
	B	C	N	O	S	Se				
双键	0.71	0.67	0.62	0.60	0.94	1.07				
三键	0.64	0.60	0.55	0.55	0.87	—				

*: 1Å=0.1nm

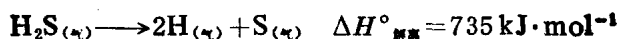
讲授共价键能时,要把共价键的解离能和键能的概念讲清楚。对于双原子分子,这两个量没有什么不同,而对多原子分子则不同了,键的解离能不能代表键能,因为等价键的逐级键的解

离能是相当不同的,教材中列举了甲烷的逐级键的解离能。等价键逐级键解离能平均值称为键能。键的解离能和键能是一个很有用的数据,把一个分子分解为组成它的全部原子时所需要的能量,应该是等于这个分子中全部化学键的解离能的总和,这样既可以从解离能求键能,也可以从键能粗略地计算解离能。例如:



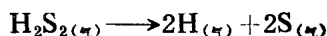
$$\therefore \text{S-S键能 } E = \frac{2130}{8} = 266 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

又如



$$E_{\text{S-H}} = \frac{735}{2} = 367 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由上面两个键能数据就可以估计出下列分子的解离能。



$$266 + 2 \times 367 = 1000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{实测值为 } 984 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

此外,还有成键能、绝对零度的键解离能和标准键解离能三个术语。标准键解离能的定义为:在 0.1MPa(1个大气压),25°C下,破坏 1 mol R_1R_2 (理想气体、标准态)为 R_1 , R_2 (理想气体标准态)时过程的焓变,称为 R_1R_2 中 R_1-R_2 键的标准解离能,通常用符号 D°_{298} 表示(上标“°”表示标准态,下标表示温度)。其次成键能、绝对零度的键解离能属于微观参量,原则上用量子化学方法求出。至于标准键解离能、逐级键解离能、平均键能均为表征宏观体热力学的参数,可由热力学数据求出,或先由量子化学方法推得微观结构数据,再经统计力学方法求出。若有需要请参阅:关于各种键能术语的含义及其相互关系,化学通报,7,51(1981)。

判断化合物的键是共价键还是离子键,按鲍林电负性标度计算,如果两元素之间电负性的差值大于 1.5 时,所形成的键大致为离子键,如果差值小于 1.5 时,则可能是共价键。电负性不同的原子之间的键,多少带有一些离子性。键的离子性(%)和键合原子之间的电负性差值之间,存在如下所示的关系:

鲍林是怎样求出元素的电负性值?他是基于键能和成键原子电负性之间有一个经验关系。以氯化氢为例说明:

$$D_{(\text{H-H})} = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$D_{(\text{Cl-Cl})} = 248 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$D_{(\text{H-Cl})} = 431 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

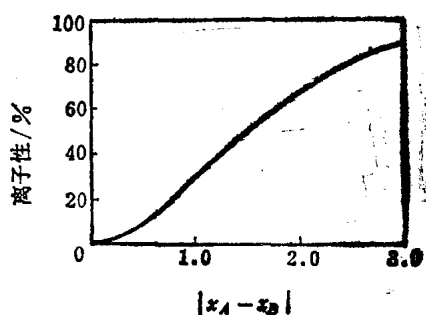
图 1-1 A-B 键的原子的电负性差值 $x_A - x_B$ 与键的离子性关系

先定义一个量 Δ_{HCl} 为 $D_{(\text{H-Cl})}$ 和 $D_{(\text{H-H})}$ 及 $D_{(\text{Cl-Cl})}$ 的几何平均值之间的差值。

$$\Delta_{\text{HCl}} = (431 - \sqrt{248 \times 436}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 102 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

然后

$$x_{\text{Cl}} - x_{\text{H}} = \sqrt{\Delta_{\text{HCl}} / 96.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$



其中, x_{Cl} 和 x_{H} 表示电负性, $96.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 是相当于每分子 1 eV 能量。

$$\therefore x_{\text{Cl}} - x_{\text{H}} = \sqrt{102/96.5} = 1.03$$

鲍林用 $x_{\text{H}} = 2.10$ 作为标度的基础, 所以

$$x_{\text{Cl}} = 2.10 + 1.03 = 3.13$$

这个电负性标度是 1932 年建立的。现在键能的数据已经更新了。

参考:

[1] [英] R. B. 海斯洛普著, 无机化学中的定量关系, 人民教育出版社, 56, 1978。

[2] 王广昌“电负性和价态”, 化学通报, 7. 39 (1983)。

5. 关于研究有机化合物的步骤问题

在绪论课中扼要介绍研究有机化合物的步骤, 让学生知道从一个未知物到一个已知物的大概研究过程, 需通过种种实验手段才能完成, 工作是细致而艰巨的。要树立物理方法和化学方法相辅相成的观点, 即鉴定法和结构分析法相结合。近年来波谱仪器分析方法尽管有了很大发展, 但也不能忽视化学鉴定法。既要看到它们之间的不同, 它们各自的作用, 也要看到它们之间的分工与联系, 鉴定对结构分析法只能起开路引导的作用, 是结构测定前的必要准备。对基础课来说还有另一层意义, 即通过鉴定培养学生讲究科学途径和掌握正确方法的良好习惯。

二、化学家的介绍

1. 贝格曼 (T. O. Bergman, 1735—1784, 瑞典化学家)

贝格曼是舍勒的友人, 研究过有机物如甘油等。他是著名的分析化学和矿物学家。编写过一些书。

2. 葛梅林 (L. Gmelin, 1788—1853, 德国化学家)

葛梅林是海德堡大学教授。发现铁氰化钾 (1822)、牛磺酸 (1824)、克酮酸及玫瑰酸 (1825)、血红素和胰酶 (与 Tiedemann 合作, 1826), 引入酯和酮的名称 (1848), 编写过大部头的《化学手册》。葛梅林说, “只有碳是有机化合物的基本元素。” “将有机化合物简单定义为碳化合物。” 凯库勒说: “因此, 我们把有机化学定义为碳化合物的化学。但这个定义没有表示出无机物与有机物的真正区别。对于我们这门学科, 人们给了它有机化学这一个历史悠久的名称, 而我们把它称为碳化合物的化学则更为方便。”

3. 舍勒 (Carl Wilhelm Scheele, 1742—1786, 瑞典化学家)

舍勒 1742 年生于当时瑞典波莫瑞尼亚的首府施特腊尔宋特。他生活在错误的燃素论在化学界盛行时代, 可是在实验方面却发现了很多新的实验事实。他十三岁起就在药房当学徒, 做药剂



瑞典化学家舍勒 (1742—1786)

师,学习化学,一直从事药物的提炼和配制工作,所以,积累了丰富的经验,加上他长期勤奋工作,发现了不少新物质。例如从酿酒副产物酒石中析离出酒石酸(1770),从酸牛乳中析离出乳酸(1780),从尿中析离出尿酸(1780),从酢浆草中析离出草酸(1776),从柠檬中析离出柠檬酸(1784),从苹果中析离出苹果酸(1785),从五倍子中析离出没食子酸(1786),将没食子酸加热又得到焦性没食子酸。当时舍勒主要是利用这些酸的钙盐和铅盐难溶于水的特性,令酸形成钙或铅盐沉淀下来,用无机酸酸化便得有机酸。又发现了酪蛋白(1780)和甘油(1783—1784)。舍勒还发现了氧,并发表了:燃素+火空气(氧)=热的论文。

他在1775年2月当选为瑞典科学院院士。瑞典科学院为了纪念这位科学家,铸造了一个座像,耸立在斯德哥尔摩的广场上,供人仰慕。

参考:

- [1] 袁翰青,化学教育,1,57(1983)。
- [2] 名化学家小传,科学普及出版社,上册,91,1981。
- [3] [英]J. R. 柏廷顿著,化学简史,商务印书馆,112,1979。

4. 柏齐利乌斯(Jöns Jacob Berzelius, 1779—1848, 瑞典化学家)

柏齐利乌斯是当时很有名望的化学家。1779年8月20日生于瑞典的瓦夫魏尔宗达,家境贫穷,15岁时白天在田间劳动,晚上当家庭教师,决心谋生挣钱,1797年,考上乌普萨拉大学医学系,还当家庭教师以及每逢星期日当临时工挣钱。1802年5月获得医学博士学位,在该学院当讲座义务助手,业余攻读化学。1806年任讲师,1807年成为教授。1835年,皇帝查理十四晋封他为男爵。他把厨房改建为实验室进行科学研究工作。

柏齐利乌斯的实验工作横跨许多领域。他发现铈土(1803, 1804发表)、硒(1818)、钍(1828, 1829发表),离析出硅(1810)、钽(1824)、锆(1825),证明化合定律和原子学说可用于无机化学也可以用于有机化学,制定出近代化学符号(1813),提出了电化二元论学说。他于1808年首先提出有机化学的名词,改进了有机元素分析方法。他还发现肌乳酸(1806)、丙酮酸(1835)。

柏齐利乌斯的主要特点是严密性与系统性,观察精确,描述清晰。他是生命力论的拥护者。

参考:

- [苏] 索洛维耶夫等,贝齐里乌斯传,商务印书馆,1964。

5. 维勒(Friedrich Wöhler, 1800—1882, 德国化学家)

维勒是因首先在实验室里从无机物合成了有机物——尿素而闻名于世。

他1800年7月31日生于德国法兰克福附近的埃施耳斯亥姆。1814年入中学后,成绩总是



瑞典化学家柏齐利乌斯(1779—1848)

不太好，原因是他热衷于化学实验和矿物的采集而忽视了课程的学习。维勒的启蒙教师是业余化学爱好者布夫大夫，他经常向布夫大夫借书，并且在一起做实验。

1820年考入玛尔堡大学医学院，次年，由于对葛梅林的崇敬而转学到海德堡大学，受葛梅林的劝阻，没有去听葛梅林的讲课，这样，维勒的一生没有听过大学化学课程，原来准备当医生，在葛梅林劝说下，1823年，跟柏齐利乌斯学习一年，继续做他的氰基化合物问题的研究。1824年回国，1825年，担任柏林工艺学校的教师，每周有八小时课，学校为他建立了一所实验室，在这期间，他分析过大量的矿物，制备出许多稀有金属化合物。

维勒在大学时代便致力于氰基化合物的研究，确定了异氰酸的组成，和李比希确定的雷酸结果一致，导致了对异构体的认识。

1825年他发表了题为《关于氰基化合物》的论文，在论文中说：“将氰气通入氨水中时，并未产生所预想的氰酸铵，而生成的是草酸铵和其他各种物质，其中发现有若干白色结晶物质”。经过三年的工作和考虑最后确定为尿素。

1828年2月，维勒写信给柏齐利乌斯说：“我必须告诉你的是，不经动物，不经肾脏便可以制成尿素。”柏齐利乌斯回信表示祝贺。但是他又说，尿素之类是介于有机物和无机物之间，维勒合成尿素的成功，并不能肯定地说由无机物合成有机物的可能性。当时，多数化学家也抱有同样的见解，而杜马和李比希等理论家对维勒的观点都表示赞许。他俩把维勒的实验结果的意义引伸为普遍意义进行宣传，给“生命力”论以狠狠的一击。

维勒与李比希的性格截然不同，李比希性急易怒，而维勒冷静，不喜争执，最初确因为确定雷酸银的组成辩论起来，1824年证实了两者在组成上是一样的以后，从1829年起开始交往，乃至合作共事，也许由于献身化学和追求真理是共同的愿望，才保持了44年的友谊，在化学史上堪称佳话。

维勒约于1835年后放弃了有机化学的研究，继续进行矿物分析工作。

参考：

[1] [日]原光雄著，近代化学的奠基者，科学出版社，173(1986)。

[2] 郭保章，化学教育，5，46(1987)。

6. 李比希(Justus Von Liebig, 1803—1873, 著名德国化学家)

李比希1803年5月11日生于德国黑森州达姆施塔特，父亲是经营药物原料的商人，设有一所制造染料和涂料的小作坊，最初当他父亲的助手，所以自幼便对化学产生兴趣，八岁入八年制学校读书，因热衷于化学工艺活动，忽视了希腊文等课程的学习，成绩不好，读至七年级时被退

