

有机化学

汪小兰编



高等教育出版社

有机化学

汪小兰编

高等教育出版社

有机化学

汪小兰 编

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷一厂印刷

开本787×1092 1/16 印张17 字数380 000

1988年8月第1版 1988年9月第1次印刷

印数 0 001—20 140

ISBN 7-04-000875-0/O·338

定价 3.35元

前 言

本书是根据 1983 年 8 月在哈尔滨召开的中学教师进修高师专科生物专业教学大纲编审会议上,经华南师范大学、北京师范大学及广州教育学院等校代表共同修改审订的“中学教师进修高等师范专科生物专业的有机化学教学大纲”编写的。在编写过程中,考虑到学时、实际需要以及有机化学基础知识的系统性,对大纲做了一些增删。

本书是在保证有机化学基本理论与系统的基础上,结合生物学科的实际需要,突出各类重要有机化合物的结构与性质的关系,并反映一些与工农业生产、生活、医药、轻工等方面有关的普通常识。有些内容完全可以自学而无需讲授。

书中虽没有涉及各类化合物的一般制法,但通过习题可以领会关于合成的重要性,在合成中需要考虑的问题以及官能团相互转化的关系。

全书分讲授及实验两部分。书后附有习题及部分习题的参考答案,可供自学者核对、检验实验中附有一些特殊试剂的配制方法,可供准备实验时参考。

为适应不同程度教师的需要,总的说来,讲授及实验的内容比大纲规定的稍多些。

本书手稿曾提请中学教师进修高等师范专科生物专业用《有机化学》电视卫星教材审稿会审阅,由上海教育学院王运武教授负责主审,参加审阅的还有乐梧梅(上海教育学院)、姜丽珠(大连教育学院)、陈迪炎(武汉教育学院)。会上对全稿进行认真审阅,提出了许多宝贵意见,在此表示衷心的感谢。

限于水平及对要求领会不深,错误及不妥之处,望读者批评指正。

汪小兰

1987.5.天津

目 录

讲 授 部 分

第一章 绪论	1
1.1 有机化学的研究对象	1
1.2 分子结构与化学键	2
1.2.1 共价键的饱和性和方向性	2
1.2.2 共价键的键参数	3
1.3 分子间的力	4
1.3.1 偶极-偶极作用	5
1.3.2 范德华力	5
1.3.3 氢键	5
1.4 有机化合物的一般特点	6
1.5 有机化学反应的基本类型	8
1.6 研究有机化学的方法	8
1.7 有机化合物的分类	9
1.7.1 开链化合物	9
1.7.2 碳环化合物	9
1.7.3 杂环化合物	10
第二章 饱和脂肪烃(烷烃)	12
2.1 同系列和同分异构	12
2.2 命名	13
2.2.1 普通命名法	13
2.2.2 系统命名法	13
2.3 烷烃的结构	14
2.4 乙烷和丁烷的构象	18
2.5 物理性质	21
2.6 化学性质	22
2.6.1 氯代	22
2.6.2 氧化和燃烧	23
2.7 自然界的烷烃	24
第三章 不饱和脂肪烃	25
I. 烯烃	25
3.1 乙烯的结构	25
3.2 命名和异构	26
3.3 物理性质	27

3.4 化学性质	28
3.4.1 加成反应	28
3.4.2 聚合	30
3.4.3 氧化	31
3.5 自然界的烯烃	31
II. 炔烃	31
3.6 乙炔的结构	32
3.7 命名和异构	33
3.8 物理性质	33
3.9 化学性质	33
3.9.1 加成反应	33
3.9.2 金属炔化物的生成	34
III. 双烯烃	35
3.10 1,3-丁二烯的结构	35
3.11 1,4-加成作用	36
3.12 异戊二烯和橡胶	37
第四章 环烃	38
I. 脂环烃	38
4.1 环烷的结构	39
4.2 环己烷及其衍生物的构象	40
4.3 脂环烃的性质	41
4.3.1 催化氢化	41
4.3.2 与溴的作用	42
II. 芳香烃	43
4.4 芳香烃的分类及命名	43
4.4.1 单环芳香烃	43
4.4.2 多环芳香烃	44
一、单环芳烃	45
4.5 苯的结构	45
4.6 物理性质	46
4.7 化学性质	46
4.7.1 取代反应	47
4.7.2 加成反应	49
4.7.3 氧化	49
4.8 苯环上取代基的定位规律	

(定位效应)	50
二、稠环芳烃	51
III. 煤焦油和石油	53
第五章 卤代烃	54
5.1 命名	54
5.2 物理性质	55
5.3 化学性质	56
5.3.1 卤原子的取代反应	56
5.3.2 消除反应	57
5.3.3 与金属镁的反应	57
5.4 不同类型卤代烃的活性	57
5.5 卤代烃的生理活性	58
5.6 重要代表物	59
5.6.1 三氯甲烷	59
5.6.2 四氯化碳	59
5.6.3 氯乙烯及聚氯乙烯	59
5.6.4 几种重要的含氟化合物	60
第六章 醇、酚、醚	61
I. 醇	61
6.1 命名	61
6.2 物理性质	62
6.3 化学性质	64
6.3.1 似水性	64
6.3.2 酯化	64
6.3.3 脱水	65
6.3.4 氧化或脱氢	66
6.4 重要代表物	66
6.4.1 甲醇	66
6.4.2 乙醇	67
6.4.3 乙二醇	67
6.4.4 丙三醇	68
6.4.5 环己六醇	68
II. 酚	68
6.5 命名	69
6.6 物理性质	70
6.7 化学性质	70
6.7.1 酸性	70
6.7.2 酚醚的生成	72
6.7.3 与三氯化铁的显色反应	72

6.7.4 氧化	72
6.7.5 芳环上的取代反应	73
6.8 重要代表物	74
6.8.1 苯酚	74
6.8.2 甲苯酚	75
6.8.3 苯二酚	75
6.8.4 萘酚	76
6.8.5 2,4,6-三硝基酚	76
III. 醚	76
6.9 命名	76
6.10 物理性质	77
6.11 化学性质	78
6.11.1 形成锌盐	78
6.11.2 醚键的断裂	79
6.11.3 形成过氧化物	79
IV. 硫醇、硫酚、硫醚	79
6.12 物理性质	79
6.13 化学性质	80
6.13.1 硫醇、硫酚的酸性	80
6.13.2 氧化	80
6.14 自然界的硫醇和硫醚	81
第七章 醛、酮、醌	82
I. 醛和酮	82
7.1 命名	83
7.2 物理性质	84
7.3 化学性质	85
7.3.1 羰基上的加成反应	85
7.3.2 还原	88
7.3.3 氧化	88
7.3.4 歧化反应	90
7.3.5 烃基上的反应	90
7.4 重要代表物	92
7.4.1 甲醛	92
7.4.2 乙醛及三氯乙醛	94
7.4.3 丙酮	95
7.4.4 苯甲醛	95
II. 醌	96
7.5 命名	96
7.6 性质	97

7.6.1 羰基的加成	97	9.2.1 酸性	119
7.6.2 烯键的加成	97	9.2.2 α -羟基酸的氧化	120
7.6.3 1,4-加成作用	97	9.2.3 α -羟基酸的分解反应	120
7.6.4 还原	97	9.2.4 失水反应	120
7.7 自然界的醌	98	9.3 自然界的醇酸	121
第八章 羧酸及其衍生物	100	9.3.1 乳酸	121
I. 羧酸	100	9.3.2 苹果酸	121
8.1 命名	100	9.3.3 酒石酸	122
8.2 物理性质	101	9.3.4 柠檬酸	122
8.3 化学性质	103	二、酚酸	122
8.3.1 酸性	103	9.4 水杨酸	123
8.3.2 羧基中羟基的取代反应	104	9.5 五倍子酸和五倍子丹宁	123
8.3.3 还原	105	II. 羧基酸	124
8.3.4 烃基上的反应	105	9.6 乙醛酸	124
8.4 重要代表物	106	9.7 丙酮酸	125
8.4.1 甲酸	107	9.8 乙酰乙酸	125
8.4.2 乙酸	107	9.9 乙酰乙酸乙酯的互变异构现象	126
8.4.3 苯甲酸	108	第十章 胺及含磷有机化合物	127
8.4.4 乙二酸	108	I. 胺	127
8.4.5 丁二酸	108	10.1 固氮及氮的循环	127
8.4.6 邻苯二甲酸	108	10.2 结构与命名	128
8.4.7 丁烯二酸	109	10.3 物理性质	130
II. 羧酸的衍生物	110	10.4 化学性质	131
8.5 命名	110	10.4.1 碱性	131
8.6 物理性质	111	10.4.2 烷基化	132
8.7 化学性质	111	10.4.3 酰基化	132
8.7.1 水解	111	10.4.4 磺酰化	133
8.7.2 醇解和氨解	112	10.4.5 与亚硝酸的作用	133
8.7.3 酯缩合反应	113	10.4.6 氧化	135
8.7.4 酰胺的酸碱性	114	10.5 重要代表物	135
8.8 自然界的羧酸衍生物	114	10.5.1 甲胺、二甲胺、三甲胺	136
III. 碳酸的衍生物	116	10.5.2 己二胺	136
8.9 尿素	116	10.5.3 胆碱	136
8.10 胍	117	10.5.4 苯胺	136
第九章 取代酸	118	II. 染料及指示剂	137
I. 羟基酸	118	10.6 颜色与结构的关系	137
一、醇酸	118	10.7 染料和指示剂举例	133
9.1 物理性质	119	10.7.1 甲基橙	139
9.2 化学性质	119	10.7.2 刚果红	139

10.7.3 酚酞	139
10.7.4 甲基紫和结晶紫	140
10.7.5 荧光素及曙红	141
III. 含磷有机化合物	141
10.8 分类	141
10.9 有机磷杀虫剂举例	143
第十一章 旋光异构现象	146
11.1 偏振光和旋光活性	146
11.2 旋光度和比旋光度	147
11.3 分子的手性与旋光活性	148
11.4 含一个手性碳原子的化合物	149
11.5 含两个不相同手性碳原子的 化合物	151
11.6 含两个相同手性碳原子的 化合物	152
11.7 环状化合物的立体化学	153
11.8 构型的标定	153
11.9 旋光异构体的性质	155
第十二章 碳水化合物	156
I. 单糖	157
12.1 单糖的构型	157
12.2 单糖的环形结构	160
12.3 物理性质	164
12.4 化学性质	164
12.4.1 氧化	164
12.4.2 成脎反应	166
12.4.3 差向异构化	167
12.4.4 莫利施试验	168
12.5 重要的单糖及其衍生物	168
12.5.1 D-核糖及 D-2-脱氧核糖	168
12.5.2 D-葡萄糖	168
12.5.3 D-果糖	169
12.5.4 D-半乳糖	169
12.5.5 D-甘露糖	169
12.5.6 维生素 C	169
12.5.7 氨基己糖	170
II. 糖苷	171
III. 双糖	173
12.6 还原性双糖	173

12.6.1 麦芽糖和纤维二糖	173
12.6.2 乳糖	174
12.7 非还原性双糖	174
IV 多糖	175
12.8 淀粉	175
12.9 糖元	177
12.10 纤维素	177
12.11 半纤维素	178
第十三章 脂类	179
I. 油脂	179
13.1 物理性质	181
13.2 化学性质	181
13.2.1 皂化	181
13.2.2 加成	182
13.2.3 干性	182
13.2.4 酸败	182
13.3 肥皂的组成及乳化作用	183
13.4 合成表面活性剂举例	184
13.4.1 阴离子型表面活性剂	184
13.4.2 阳离子型表面活性剂	184
13.4.3 非离子型表面活性剂	185
II. 蜡	185
III. 磷脂	186
IV. 萜	188
13.5 单萜	189
13.5.1 开链萜	189
13.5.2 单环萜	190
13.5.3 双环萜	190
13.6 倍半萜	192
13.7 二萜	193
13.8 三萜	193
13.9 四萜	194
V. 甾体化合物	196
13.10 胆固醇(胆甾醇)	196
13.11 7-脱氢胆固醇、麦角固醇和 维生素 D	197
13.12 胆酸	197
13.13 甾体激素(类固醇激素)	198
13.13.1 肾上腺皮质激素	198

13.13.2 性激素	199
13.14 强心苷、蟾毒与皂角苷	199
第十四章 杂环化合物	201
14.1 分类和命名	202
14.2 几种重要环系的结构与性质 ...	204
14.2.1 呋喃、噻吩、吡咯、吡啶等的结构 ...	204
14.2.2 呋喃、噻吩、吡咯、吡啶的性质 ...	205
14.3 与生物有关的杂环化合物及其衍生物举例	206
14.3.1 α -呋喃甲醛	206
14.3.2 叶绿素、血红素及维生素 B_{12} ...	207
14.3.3 吡啶、维生素PP、维生素 B_6	209
14.3.4 嘧啶的衍生物	210
14.3.5 吲哚及 β -吲哚乙酸	210
14.3.6 花色素——苯并吡喃的衍生物 ...	210
14.3.7 嘌呤及核酸	211
14.3.8 维生素 B_2 及叶酸	213
14.4 生物碱	215
14.4.1 烟碱	216
14.4.2 颠茄碱	216
14.4.3 麻黄碱	217
14.4.4 金鸡纳碱	217
14.4.5 喜树碱	217
14.4.6 吗啡碱	217
14.4.7 小蘖碱	218
14.4.8 咖啡碱	218

实验部分

I. 实验室的基本知识与要求	220
1. 实验须知	220
2. 安全问题	220
3. 玻璃仪器的清洗与干燥	221
4. 加热方法	221
II. 基本操作	223
实验 1 毛细管的制备	223
实验 2 塞子的配置与打孔	223
实验 3 熔点测定	224
实验 4 蒸馏	226
III. 官能团性质试验	228
实验 5 烃的性质	228
实验 6 醇、酚、醚的性质	229
实验 7 醛、酮的性质	230
实验 8 羧酸及其衍生物的性质	231
实验 9 胺和尿素的性质	232
实验 10 糖的性质	233
IV. 合成实验	235
实验 11 乙酸丁酯的合成	235
习题	236
部分习题参考答案	254

讲 授 部 分

第一章 绪 论

1.1 有机化学的研究对象

化学是研究物质的组成、结构、性质及其变化的一门科学。物质可以就其组成和性质分为无机物和有机物两大类。有机化合物大量存在于自然界,如粮食、油脂、丝、毛、棉、麻、糖、药材等,两千多年前,人们就知道利用和加工这些由自然界取得的有机物,例如,我国古代就有关于酿酒、制醋、制糖及造纸术等的记载。19世纪初,当化学刚刚成为一门科学的时候,由于那时的有机物都是从动植物——有生命的物体中取得的,而它们与由矿物界得到的矿石、金属、盐类等物质在组成及性质上又有较大的区别,更主要的是当时人们对生命现象的本质没有认识,因而便赋予有机化合物以一种神秘的色彩,认为它们是不能用人工的方法合成的,而是“生命力”所创造的。“有机”这个名称也就是由此而来的,意思是指“有生机之物”。随着生产斗争和科学实验的发展,不仅许多天然产物可以用人工方法合成,而且还可以将由石油或煤焦油中得到的许多简单的有机物,经过化学加工制成塑料、合成纤维、药物、人造橡胶以及染料、香料等工农业生产和人民生活的必需品。

如此包罗万象的有机物,在本质上的特点是它们都含有碳原子,所以现代有机化学的定义是“含碳的化合物的化学”,但一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐以及金属氰化物等含碳的化合物仍属无机化学研究范围。

有机化合物的另一个特点是数目繁多。已知的含碳化合物的数目远远超过由其它一百多种元素组成的化合物。例如,已知的由氧与氢两种元素组成的化合物至今只有两种—— H_2O 及 H_2O_2 ,而仅由碳和氢两种元素组成的有机物已知的就至少有 3000 种。

组成有机物的元素以碳和氢为主,许多分子中也常含有氧、氮、硫或卤素等其它元素,所以也常把有机化学叫做“碳氢化合物及其衍生物的化学”。

组成生物体的物质除了水和一些无机盐以外绝大部分是有机物,它们在生物体中有着各种不同的功能,例如,构成动植物结构组织的蛋白质与纤维素,植物及动物体中贮藏的养分——淀粉、肝糖、油脂,花、叶、以及昆虫翅膀上各种鲜艳的颜色,花或水果的香气,黄鼠狼放出的臭气,葱、蒜的特殊气味,昆虫之间传递信息的物质等等,都在有机化学的研究范围之内。

更为重要的是,在生物的生长过程中,包含着许多有机物的合成与分解的过程,正是这些连

续不断并且互相依赖的化学变化构成了生命现象。生物体中进行的这些化学变化与实验室中进行的有机反应在一定程度上有其相似性。借助于有机化学的研究方法,已经阐明了生物体呼吸作用的机理,糖、脂肪、蛋白质的代谢过程,激素、维生素在体内的作用及形成过程等。

近年来由于生物学的发展,对于复杂的生命现象的研究已进入分子的水平,也就是说将生命现象归结为分子的形成、运动及变化的过程,这些分子主要是有机分子,例如,作为生命现象的物质基础的蛋白质是结构极为复杂的有机高分子化合物。随着物理及化学方面的成就,对核酸、蛋白质等复杂分子结构的研究取得了很大的进展,人们已经了解到核酸及蛋白质在遗传信息传递的控制、高等动物的记忆活动等许多方面的特殊作用,都与它们的结构密切相关。彻底揭开蛋白质结构的奥秘,将对生物学的研究有着极为重要的意义。因此,研究有机化学的深远意义之一是在于研究生物体及生命现象。

1.2 分子结构与化学键

讨论分子结构就是讨论原子如何结合成分子、原子的连结顺序,分子的大小及立体形状以及电子在分子中的分布等问题。首先涉及到的就是将原子结合在一起的电子的作用,即化学键。

化学键有两种基本类型,就是离子键与共价键,离子键是由原子间电子的转移形成的,共价键则是原子间共用电子形成的。

各种元素的电负性不同,当两种元素的电负性相差极大时,则形成离子化合物较形成共价化合物为易。相同元素的原子形成的共价键没有极性。不同元素的原子形成的共价键,由于共用电子对偏向于电负性较强的元素的原子而具有极性。极性共价键实际上是离子键与共价键之间的一种过渡性的化学键。

无机物大部分是以离子键形成的化合物。如氯化钠是典型的离子化合物,在氯化钠晶体中,每一个钠离子被六个氯离子包围,同样,每一个氯离子又被六个钠离子包围着(见图 1-3)。“NaCl”这个式子,只代表在晶体中有等量的正离子(Na^+)及负离子(Cl^-),即只代表其组成而不是氯化钠的分子式。

1.2.1 共价键的饱和性和方向性

有机分子中的原子主要是以共价键相结合的。一般说来,原子核外未成对的电子数,也就是该原子可能形成的共价键的数目。例如,氢原子外层只有一个未成对的电子,所以它只能与另一个氢原子或其它一价的原子结合形成双原子分子,而不可能再与第二个氢原子结合,这就是共价键有饱和性。

量子力学的价键理论认为,共价键是由成键原子电子云重叠形成的,电子云重叠越多,则形成的共价键越稳定,因此电子云必须在各自密度最大的方向上重叠,这就决定了共价键有方向性。

共价键的饱和性和方向性决定了每一个有机分子都是由一定数目的某几个元素的原子按特定的方式结合形成的,所以它们不同于氯化钠晶体,每一个有机分子都有其特定的大小及立体形状。分子的立体形状与分子的物理、化学以至生理活性都有很密切的关系。有机化合物中的立体化学是近代有机化学的重要研究课题之一。

1.2.2 共价键的键参数

键长、键角、键能、键的极性表征共价键性质的物理量,叫做键参数。

(1) 键长 键长是指成键原子的核间距离。键长单位常以 nm(纳米, 10^{-9}m) 表示。

两个原子形成共价键,是由于两个原子借助于原子核对共用电子对的吸引而连系在一起的,但两个原子核之间还有很强的斥力,使两个原子核不能无限靠近,而保持一定的距离。实际上成键的吸引力与核间的斥力是相互竞争的,这就使得两核之间的距离有时较远,有时较近,这种变化叫做键的伸展振动。键长是两核之间最远与最近距离的平均值,或者说是两核之间的平衡距离。同一种键,在不同化合物中,其键长的差别是很小的,例如 C—C 键在丙烷中为 0.154 nm,在环己烷中为 0.153 nm。

(2) 键角 分子中某一原子与另外两个原子形成的两个共价键在空间所夹的角度叫做键角。键长与键角决定着分子的立体形状。在不同化合物中由同样原子形成的键角不一定完全相同,这是由于分子中各原子或基团相互影响所致。

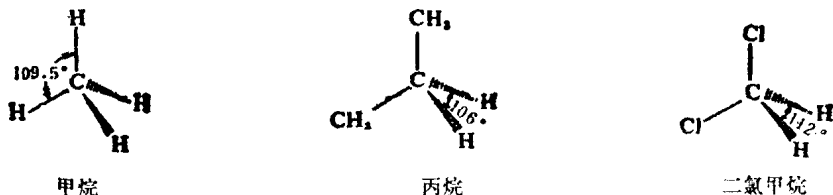


图 1-1 某些分子中的键角

由图 1-1 可以看出,每个分子中的中心碳原子与两个氢原子间的键角都不相同,但差别不是很大。

(3) 键能 原子结合成分子时要放出能量,相反地,如果将分子拆开成原子,则必需给以能量。对于双原子分子来说,将一摩尔气态的 AB 拆开成气态的 A 及 B 原子所需要的能量叫做 A—B 键的离解能。例如,将一摩尔氢分子离解成氢原子需要吸收 436 kJ [104.2 kcal , $1 \text{ kcal} = 4.184 \text{ kJ}$] 的热量,这个数值就是 H—H 键的离解能,通常就叫做键能。但对于多原子分子来说,键能与键的离解能是不同的。键的离解能是打开分子中某一个键所需的能量。例如甲烷有四个 C—H 键,每打开一个 C—H 键所需的能量,即四个 C—H 键的离解能不是完全相同的。而通常说的 C—H 键的键能是分子中所有 C—H 键的离解能的平均值。

键能是化学键强度的主要标志之一,它在一定程度上反映了键的稳定性,相同类型的键中,键能越大,键越稳定(见表 1-1)。

(4) 键的极性 由电负性差别较大的原子形成的共价键由于成键的电子对在电负性较强的原子周围出现的几率较大,而使得这样形成的键有极性,键的极性以键矩(或叫键的偶极矩)表示,偶极矩是一个向量,通常用 $\text{+} \text{-----} \text{---}$ 表示其方向,箭头指向的是负电中心,偶极矩越大,键的极性越强。对于双原子分子来说,键的偶极矩就是分子的偶极矩,但对于多原子分子来说,则分子的偶极矩是各键的偶极矩的向量和,也就是说多原子分子的极性不只决定于键的极性,也决定于各键在空间分布的方向,亦即决定于分子的形状。例如,四氯化碳分子中 C—Cl 键是极性键,

表 1-1 常见的共价键的键长与键能

键	键长/nm	键 能		键	键长/nm	键 能	
		kJ/mol	kcal/mol			kJ/mol	kcal/mol
C—H	0.1056—0.1115	413	98.7	C=C	0.1337±0.0006	610	145.8
C—N	0.1472±0.0005	304.6	72.8	C≡C	0.1204±0.0002	835	199.6
C—O	0.143±0.001	357.7	85.5	C=O	0.123±0.001	736.4	176(醛)
C—S	0.181(5)±0.001	272	65				179(酮)
C—F	0.1831±0.0005	485.3	116	C≡N	0.127	748.9	147
C—Cl	0.1767±0.0002	338.6	81	C≡N	0.1158±0.0002	880.2	212.6
C—Br	0.1937±0.0003	284.5	68	O—H	0.0960±0.0005	462.8	110.6
C—I	0.213±0.001	217.6	52	N—H	0.1038	390.8	93.4
C—C	0.1541±0.0003	345.6	82.6	S—H	0.135	347.3	83

但由于分子呈四面体型,4个氯原子对称地分布于碳的周围(图 1-2),分子的正电中心与负电中心重合,所以四氯化碳分子没有极性,而在水分子中 H—O—H 不在一条直线上,分子的正、负电中心不相重合,因此水是极性分子。

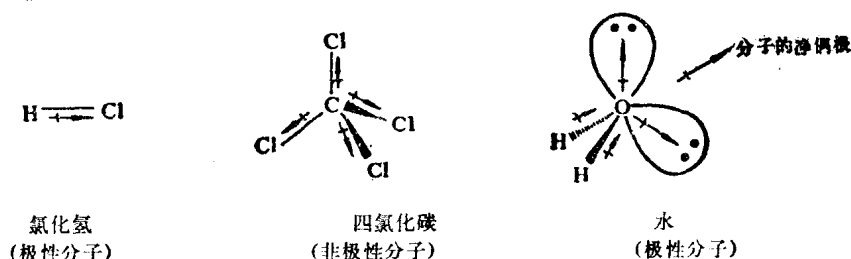


图 1-2 某些分子的偶极矩

应该指出的是,带有未共用电子对的分子,其未共用电子对也影响分子的偶极矩,如水分子的偶极矩为两个 H—O 键的偶极矩与由两对未共用电子对产生的偶极矩的向量和(图 1-2)。

键的极性是决定分子的物理及化学性质的重要因素之一。

1.3 分子间的力

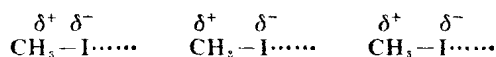
化学键是分子内部原子与原子间的作用力,这是一种相当强的作用力,一般的键能至少每摩尔有一百多千焦(几十千卡)。化学键是决定分子化学性质的重要因素。

除了高度分散的气体之外,分子之间也存在一定的作用力,这种作用力较弱,要比键能小一个数量级。分子间的作用力是决定物质物理性质(如沸点、熔点、溶解度等)的重要因素,对于生物体来说,分子间的作用力与细胞功能有着密切的关系。

分子间的作用力从本质上说都是静电作用力。主要来自于分子的偶极间的相互作用,分子间作用力主要分为以下三种。

1.3.1 偶极-偶极作用

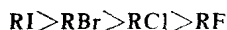
这种力产生于具有永久偶极的极性分子之间。例如 CH_3I 分子中在碘原子一端带有部分负电荷,而碳原子上带有部分正电荷,分别以 δ^+ , δ^- 表示,则一个分子带部分正电荷的一端便会吸引另一个分子的带部分负电荷的一端。这样,分子之间便会以正、负相吸定向排列,所以这种力也叫定向力。



1.3.2 范德华力

非极性分子中,由于电子的运动。在某一瞬间分子中的电荷分布可能不均匀,而产生一个很小的暂时偶极,这个暂时偶极又可影响周围分子产生暂时偶极,暂时偶极虽然会很快消失,但它又不断地出现,因此在非极性分子间由于暂时偶极的出现而产生一种极弱的引力,这种引力就叫做范德华力。

范德华力的大小与分子的极化率有关,所谓极化率是指一个中性分子由于邻近的具有永久或暂时偶极的分子的作用而产生偶极的能力。分子的极化率与分子中原子对电子结合的牢固程度有关。例如,相应的卤代烷中,以碘代烷的极化率最高。

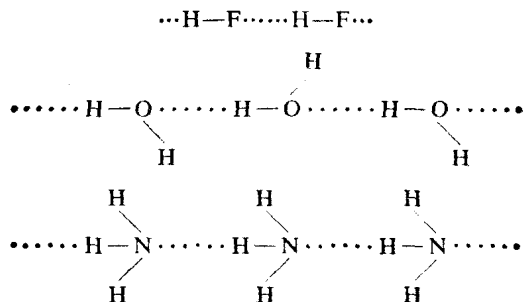


因为碘的原子半径最大,其外层电子距原子核最远,受原子核的吸引最小,故极化率最高。

范德华力的作用范围较小,只在分子间某些靠得很近的部分才起作用,也就是它和分子的接触面积有关,范德华力虽然很弱,但它在生物体中却起着相当重要的作用。

1.3.3 氢键

当氢原子与一个原子半径较小,而电负性又很强并带有共用电子对的原子 Y(Y 主要是 F, O 或 N) 结合时,由于 Y 的极强的拉电子作用,使得 H-Y 间电子密度主要集中在 Y 一端,而使氢显正性,这样,带部分正电荷的氢便可受另一分子电负性强的 Y 的吸引而与其未共用电子对以静电引力相结合,这种分子间的作用力叫氢键,氢键以虚线表示,如:



分子间借氢键结合在一起,叫做缔合。

氢键实际上也是偶极-偶极间作用力,它是分子间作用力中最强的,但也只不过约 21 kJ/mol

(5 kcal/mol)。

氢键不仅对物质的物理性质有很大的影响,而且对于蛋白质、核酸、多糖等许多生物高分子化合物的分子形状,生物功能等有着极为重要的作用。

1.4 有机化合物的一般特点

离子型化合物与共价化合物由于它们化学键的本质不同,所以在性质上有较大的区别。

以共价键形成的化合物,虽然有的具有极性,但不是离子型的物质,而是中性分子,分子之间只存在着较弱的分子间作用力,而不是正、负离子间的较强的静电引力。基于结构上的这种差异,有机物与无机物在物理性质(如熔点、沸点、溶解度等)方面有较大区别。总的说来,由离子形成的结晶具有较大的硬度,相当高的熔点及水溶性,这就是一般无机盐的通性。而有机化合物中液体较多,固体有机物的晶体较软,熔点较低,水溶性较差。

在晶体中,作为结构单元的质点是有规则的排列着的。例如,氯化钠晶体中,这种质点就是 Na^+ 及 Cl^- 。每一个离子都被六个具有相反电荷的离子包围着,它们彼此依靠较强的静电引力相互约束在一定的位上。当将晶体加热时,质点吸收的热能大到足以克服约束它们成规则排列的作用力时,这种有秩序的排列就被破坏,晶体便熔化而成液态。显然要克服离子间的较强的静电引力是需要相当高的温度的,如氯化钠的熔点是 800°C 。

对于非离子型的有机物晶体来说,作为结构单元的质点是分子,要克服分子之间的作用力不需很高的能量,所以一般有机物的熔点较低,大多在 300°C 以下。

离子化合物在液态时它的单元仍是离子,虽然它们排列得并不规则,而且运动比较自由,但正、负离子之间仍然相互制约着,所以要克服液态内这种作用力仍然需要相当的能量,如氯化钠的沸点就高达 1440°C 。而非离子型化合物在液态时其单元是分子,所以它们的沸点要比离子型化合物的低很多。在非离子型化合物中,极性分子间的作用力要比非极性分子强,所以极性分子的沸点较高,如乙醛(CH_3CHO)的沸点为 20.8°C 比和它分子量相同的非极性的丙烷($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 沸点 -42.2°C)要高63度。有机物的沸点最高不过 350°C 左右。一些高熔点或高沸点的有机物在加热到它们的熔点或沸点时,分子内部的共价键便开始断裂,分子分解。

“相似相溶”是物质溶解性能中的一个经验规律。其本质是极性强的化合物易溶于极性强的溶剂中,而弱极性或非极性化合物则易溶于弱极性或非极性的溶剂中。例如,氯化钠可溶于水,而不溶于汽油,但石蜡则不溶于水,而溶于汽油。物质的溶解过程是溶质分子间(或离子间)的作用力,被溶质与溶剂间的作用力所代替,从而溶质分散于溶剂中。

氯化钠溶于水是由于水是极性分子,它可以借助于偶极的力量去拆散氯化钠晶格,氯离子与钠离子分别被水分子以其偶极的正端或负端包围而分散于水中(图1-3),这种作用叫溶剂化。汽油是非极性分子,它不具备拆散离子晶格的能力,所以氯化钠不溶于汽油中。石蜡也是非极性分子,它不能拆散水分子与水分子间较强的氢键及偶极-偶极作用力,而代之以石蜡与水分子间较弱的分子间作用力,所以石蜡不溶于水,但汽油分子之间与石蜡分子之间的作用力相似,所以石蜡与石蜡分子之间的作用力可被汽油与石蜡之间的作用力所代替,从而可使石蜡分散于汽油中。乙醇可以与水互溶不仅由于它们都是极性分子,而且乙醇与水分子间还能形成氢键。

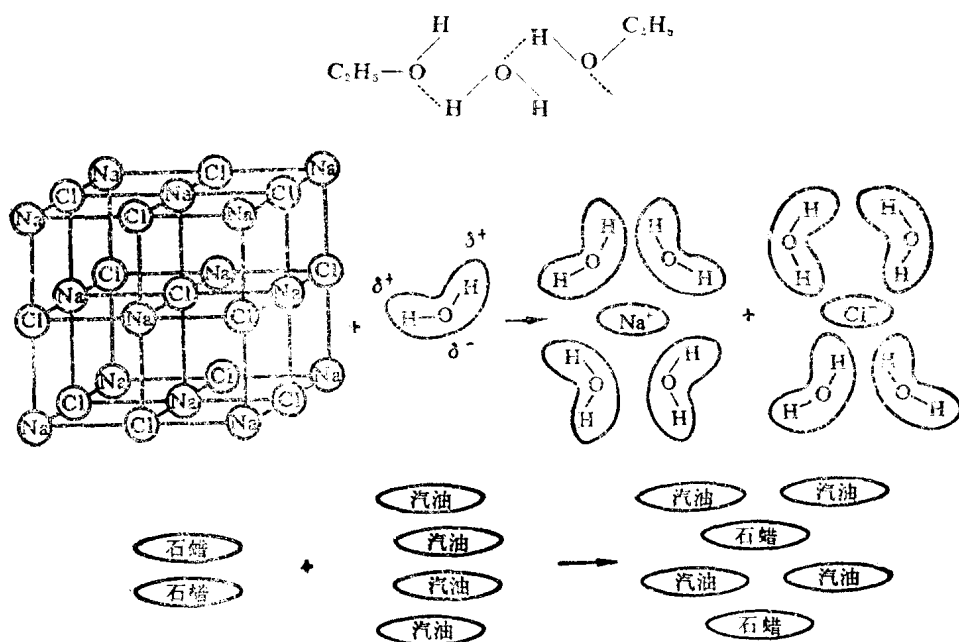
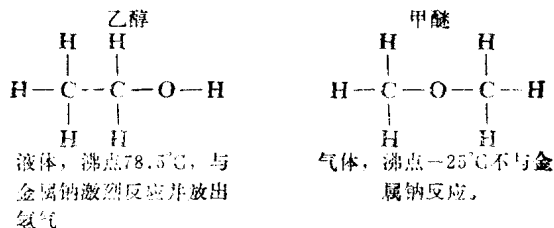


图 1-3 氯化钠在水中及石蜡在汽油中的溶解示意图

在化学性质方面,典型的离子化合物在水溶液中以离子存在,离子之间的反应速度快,例如, Ag^+ 遇 Cl^- 立刻形成氯化银沉淀;而大多数有机物以分子状态存在,分子之间发生化学反应,必须使分子中的某个键破裂才能进行。所以一般说来,大多数有机反应速度慢,需要一定的时间,有的可长达几十小时才能完成。此外,由于有机物分子大都是由多个原子形成的复杂分子,所以当与另一试剂作用时,分子中易受试剂影响的部位较多,而不是只局限于某一特定部位,因此在主反应之外,常伴随着不同的副反应,从而得到的产物往往是混合物,这就给研究有机反应及制备纯的有机化合物带来了许多麻烦。

有机物与无机物的另一点区别是有机物对热不稳定,受热后往往容易分解以至炭化而变黑,而多数无机物虽加热至几百度高温也无变化。此外,绝大部分有机物可以燃烧,燃烧时,分子中的碳变成二氧化碳,氢生成水;不含金属元素的有机物燃烧后不留残渣。所以常可通过灼烧试验来区别有机物与无机物。

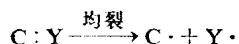
同分异构现象是有机化学中极为普遍而又很重要的问题。所谓同分异构是指具有相同分子式而结构不同的化合物,如乙醇与甲醚,具有相同的分子式 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$,但它们的结构全然不同。分子的结构决定分子的性质,乙醇与甲醚具有完全不同的物理及化学性质,它们分属于两类化合物。



1.5 有机化学反应的基本类型

化合物分子之间发生化学反应,必然包含着这些分子中某些化学键的断裂和新的化学键的形成,从而形成新的分子。

有机化合物绝大多数是共价化合物,以碳与其它非碳原子间共价键的断裂为例,共价键的断裂方式有两种,一种叫做均裂,也就是一个共价键断裂时,组成该键的一对电子由键合的两个原子各留一个:



另一种断裂方式是,成键的一对电子保留在一个原子上,这叫异裂:



断裂方式决定于分子结构和反应条件。

均裂产生的带单电子的原子(或基团)叫游离基(或自由基),异裂产生的则是离子。按均裂进行的反应叫游离基反应,按异裂进行的反应叫离子型反应。一般的有机反应多按这两种方式之一进行。

应该指出的是,不同于无机物的瞬间的离子反应,有机化学中的“离子型”反应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。这将在以后有关章节再加以讨论。

1.6 研究有机化学的方法

从事有机化学研究工作,不外由自然界取得或是用人工方法合成我们所需要的有机物,研究它们的性质,测定它们的结构等。但由自然界或是合成得到的有机物总是掺杂着许多其它物质的混合物,首先必须经过分离提纯,才能得到需要的物质。分离提纯的方法很多,根据不同的需要,可以选择重结晶、蒸馏、升华、层析等方法。得到了纯的有机物后,如果是未知物,则需要研究其物理、化学性质并确定其结构。结构的测定是相当复杂的,首先要通过元素定性及定量的方法求出未知物的分子式,更重要的是要知道分子中各原子的结合方式。这就要通过各种化学反应来确定分子中可能存在的基团;把它降解为比较简单的化合物,或制成某些衍生物与已知物进行比较;最后还要设计一定的路线去合成我们认为可能的结构的化合物,与被研究的未知物比较,以验证所得结构的准确性,所以这是相当繁琐的工作。近年来由于将近代实验物理方法应用于化学分析,给有机物结构的测定带来了比较简便而准确的方法。例如,利用红外光谱分析,可以确定分子中某些基团的存在;通过紫外光谱可以确定化合物中是否有共轭体系; ^1H -核磁共振谱可以提供分子中氢原子与碳或其它一些原子的结合方式;质谱分析可以推断化合物的分子量及结构等。但无论是物理方法或化学方法都各有一定的局限性,所以在实际工作中,物理和化学分析方法常要结合运用,才能确定一个物质的结构。因而从事有机化学研究,必须掌握合成及分析的手