

有机化学

杜宝山 温泽润 牛瑞珍 等编

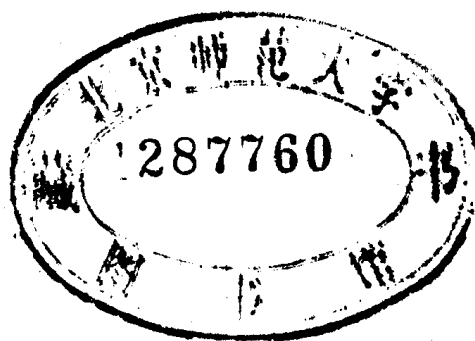
中央广播电视大学出版社

中央广播电视大学试用教材

有机化学

杜宝山 温泽润 牛瑞珍 等编

711/44/11



中央广播电视大学出版社

内 容 简 介

本书是根据中央广播电视大学化工(轻工)类教学计划的要求, 参照 1980 年审订的《高等工业学校有机化学教学大纲》(草案)编写的。

全书共分十八章。在各章中着重阐明有机化学的基本概念, 基础理论和基本反应。选材较为精炼。每章内穿插有思考题, 章后有习题, 书末附有部分习题的参考答案。

本书是中央广播电视大学化工(轻工)专业试用教材, 也可供职工大学和业余大学相应专业参考使用。

有 机 化 学

杜宝山 温泽润 牛瑞珍 等编

*

中央广播电视大学出版社出版

新华书店北京发行所发行

外文印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 26.125 千字 585

1985 年 1 月第 1 版 1985 年 6 月第 1 次印刷

印数 1—47,000

书号 13300·29 定价 3.60 元

前 言

本书是根据中央广播电视大学化工(轻工)及化学专业教学计划和要求制定的有机化学教学大纲编写的,其深广度及篇幅适合于大专水平。在编写过程中尽量照顾电视以及自学等特点。有机化学是化工(轻工)、化学类专业的一门重要基础课。因学时有限,本书以基本知识和基本原理为主,适当反映了新的化学观点和成就。

参加本书编写工作的有杜宝山(北京师范大学)、牛瑞珍、温泽润、王淑霞(以上中央广播电视大学)。全书由王传淑、吴永仁统稿并进行了仔细修改和定稿。

本书根据国际单位制,已将千卡/摩换算为千焦/摩。考虑到现行教科书、参考书使用单位情况,其它单位未作更动。望读者需要时,可按下列换算因子予以转换:

物 理 量	单位名称	符 号	相当的国际单位制
能 量	卡	Cal	4.184J(焦)
压 力 (压 强)	大 气 压	atm	101325 Pa(帕斯卡)
	毫米汞柱	mmHg	133.322 Pa
键 长	埃	Å	10^{-1} nm(纳米) (10^{-10} m)
偶 极 矩	德拜	D	3.336×10^{-30} c·m(库仑米)

限于水平,书中缺点错误在所难免,敬希读者提出指正。

编者

1984年9月

目 录

第一章 绪论	(1)
一、有机化学的研究对象	(1)
二、化学键	(3)
三、有机化合物的研究方法	(9)
四、有机化合物的分类	(11)
第二章 烷烃	(14)
一、烷烃的通式、同系列、异构现象	(14)
二、烷烃的命名方法	(18)
三、烷烃的结构	(22)
四、烷烃的性质	(29)
五、烷烃的来源及用途	(37)
第三章 烯烃	(42)
一、烯烃的结构	(42)
二、烯烃的异构现象	(45)
三、烯烃的命名方法	(47)
四、烯烃的主要来源及制法	(50)
五、烯烃的物理性质	(51)
六、烯烃的化学性质	(52)
第四章 炔烃和二烯烃	(70)
I 炔烃	(70)
一、炔烃的结构	(70)
二、炔烃的异构现象和命名方法	(73)
三、炔烃的物理性质	(73)
四、炔烃的化学性质	(74)
五、炔烃的制备	(80)
六、乙炔	(81)
II 二烯烃	(82)
一、二烯烃的分类与命名方法	(82)
二、共轭二烯的结构	(84)
三、1,3-丁二烯的性质	(86)
第五章 脂环烃	(92)
一、脂环烃的定义与命名	(92)
二、环烷烃的性质	(94)
三、环烯烃——共轭环二烯的双烯合成反应	(96)
四、环烷烃的结构与稳定性	(97)

五、环烷烃的立体化学	(100)
六、环烷烃的工业来源	(105)
第六章 芳香烃	(108)
一、芳香烃的分类	(108)
二、苯的结构	(109)
三、苯同系物的异构现象及命名	(111)
四、苯系芳香烃的物理性质	(112)
五、苯系芳香烃的化学性质	(112)
六、苯环上取代基的定位规律	(119)
七、稠环芳烃	(123)
八、芳烃的来源	(126)
第七章 卤代烃	(131)
一、卤代烃的分类	(131)
二、命名及同分异构现象	(131)
三、卤代烃的制法	(133)
四、卤代烃的性质	(134)
五、亲核取代反应历程与消除反应历程	(139)
六、卤代烯烃与卤代芳烃	(144)
七、重要的卤代烃及其用途	(146)
八、有机氟化物	(148)
第八章 醇、酚、醚	(152)
I. 醇	(152)
一、醇的结构、分类和命名	(152)
二、醇的制法	(154)
三、醇的物理性质	(157)
四、醇的化学性质	(158)
五、重要的醇	(162)
六、硫醇	(164)
II. 酚	(165)
一、酚的命名与分类	(165)
二、酚的物理性质	(166)
三、酚的化学性质	(167)
四、重要的酚	(172)
III. 醚	(173)
一、醚的命名法	(173)
二、醚的性质	(174)
三、醚的制法	(176)
四、环醚	(177)
第九章 醛和酮	(182)
一、分类和命名	(182)
二、醛、酮的制备	(184)

三、醛、酮的物理性质	(186)
四、醛、酮的化学性质	(186)
五、重要的醛、酮	(201)
第十章 羧酸	(207)
一、分类及命名	(207)
二、羧酸的来源及制备方法	(209)
三、羧酸的物理性质	(210)
四、羧酸的化学性质	(212)
五、重要的羧酸	(219)
第十一章 羧酸衍生物	(225)
I. 羧酸衍生物	(225)
一、酰卤	(225)
二、酸酐	(227)
三、酰胺	(229)
四、酯	(231)
II. 油脂、蜡及合成洗涤剂	(241)
一、油脂	(241)
二、蜡	(244)
三、合成洗涤剂	(245)
*III. 碳酸衍生物	(246)
第十二章 含氮化合物	(251)
I. 硝基化合物	(251)
一、硝基化合物的结构与命名	(251)
二、硝基化合物的性质	(252)
三、重要的硝基化合物	(257)
II. 胺	(259)
一、胺的分类、命名及结构	(259)
二、胺的性质	(261)
三、季铵化合物	(269)
四、胺的制备方法	(271)
III. 重氮和偶氮化合物	(273)
一、重氮化反应	(273)
二、重氮盐的性质	(274)
三、偶氮化合物和偶氮染料	(277)
IV. 腈	(279)
一、腈的物理性质和化学性质	(280)
二、腈的制备	(281)
第十三章 杂环化合物	(284)
一、杂环化合物的分类与命名	(284)
二、呋喃、噻吩与吡咯	(286)
三、吡啶	(291)

四、稠杂环化合物	(293)
五、生物碱	(296)
第十四章 光学异构	(299)
一、偏振光与旋光性物质	(299)
二、旋光仪与比旋光度	(300)
三、分子的对称性、手性与光学活性	(301)
四、含一个手性碳原子的化合物	(304)
五、含两个手性碳原子的化合物	(309)
六、环状化合物的立体异构	(311)
七、不含手性碳原子化合物的旋光异构	(313)
八、外消旋体的拆分	(314)
九、瓦尔登转化与外消旋化	(315)
第十五章 碳水化合物	(318)
一、碳水化合物的涵义及分类	(318)
二、单糖	(319)
三、二糖	(327)
四、多糖	(329)
第十六章 氨基酸、蛋白质、核酸	(333)
一、氨基酸	(333)
二、多肽	(337)
三、蛋白质	(341)
四、核酸简介	(346)
第十七章 合成高分子化合物	(353)
一、概述	(353)
二、高分子化合物的合成	(355)
三、高分子化合物的应用	(359)
第十八章 红外光谱与核磁共振简介	(365)
一、电磁波谱的一般概念	(365)
二、红外光谱	(366)
三、核磁共振谱	(375)

第一章 绪 论

学习要求

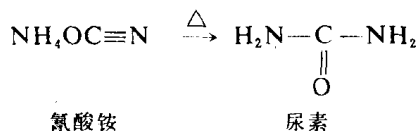
1. 了解有机化学及有机化合物的涵义,掌握有机化合物的特性。
2. 了解共价键理论。掌握原子轨道的概念,熟练掌握第二周期元素核外电子的排布(电子构型),掌握共价键属性。
3. 一般了解有机化合物的研究方法,熟练掌握以元素的百分含量确定有机化合物实验式与分子式的方法。
4. 了解有机化合物按碳架和官能团分类的方法,能识别常见的官能团。

一、有机化学的研究对象

(一) 有机化合物与有机化学

有机化学的研究对象是有机化合物。有机化合物遍布于我们生活的物质世界。人们吃的粮食,穿的衣服,用的物品,大多是有机化合物,它与我们人类的生活息息相关。

早在十八世纪初期,一些科学家便从生物体中分离提取了诸如酒石酸、苯甲酸、尿酸、乳酸、苹果酸、甘油等。十九世纪时,又对植物中提取的吗啡、叶绿素、奎宁、胡萝卜素进行了分析研究。当时的化学家为区别于源自无生命物质的无机化合物,将这种由有生命的生物体中获得的物质称为有机化合物。由于宗教思想的束缚和科学水平的限制,一些化学家赋予有机化合物以神秘的色彩,认为有机化合物是在“生命力”的作用下才生成的。其实,无机物与有机物之间并没有严格的界限,有机物也可以从无机物转变而来。这一点为尔后的许多科学家所证明。如1828年韦勒(Wöhler)在实验室里加热无机物氰酸铵时得到了有机物尿素:



可谓第一次由无机物获得了有机物。1845年韦勒的学生高尔伯(Kolbe)用碳、硫、氯气等无机原料制得了有机物醋酸。彻底动摇了“生命力”学说的怪诞理论。

既然生物来源并不是确定有机化合物的标志,那么它与无机化合物的本质区别是什么呢?人们通过研究,认识到有机化合物的组成元素并不多,主要是碳、氢,此外还有氧、氮、卤素等。在性质上也有许多与无机化合物不同的特征。

因此,有人提出有机化合物是含碳的化合物,有机化学即是研究碳化合物的化学。但CO、CO₂及碳酸盐不在此列,仍属无机化学研究范畴。稍后,又有人提出有机化合物主要是碳氢化合物及由它衍生的化合物,有机化学即是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。实际上,不少有机物

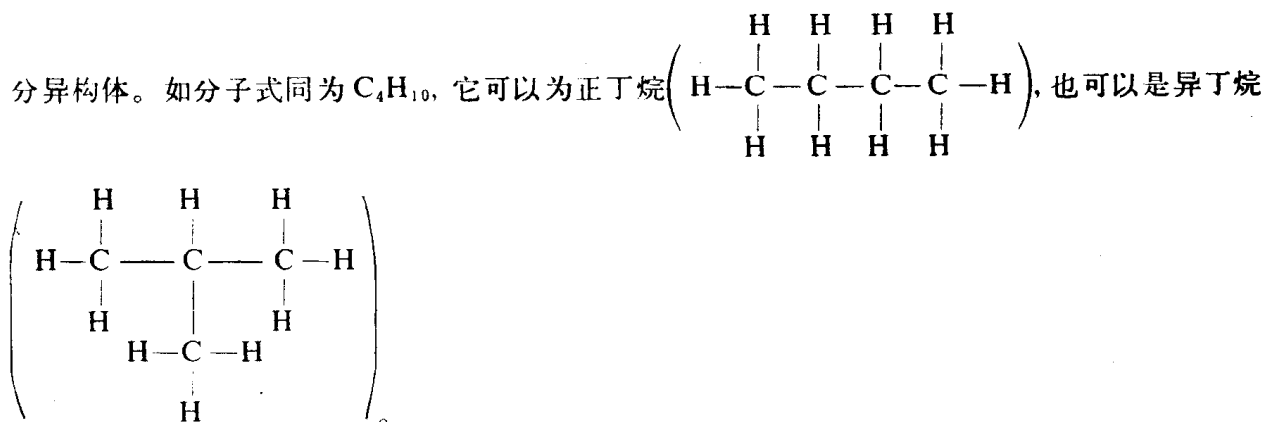
与烃类并没有直接的衍生关系。

这两个定义虽不完全确切，但从组成上基本概括了有机化合物的特征。有机化学作为一门独立的科学将近二百年了，它与无机化学过去没有，现在更是没有不可逾越的界限，“元素有机化学”等边缘学科的诞生即是最好的说明。

(二) 有机化合物的特点

1. 有机化合物数量多 前已述及，组成有机化合物的元素并不多，但是有机化合物的数量却很庞大，这是无机化合物与其无法比拟的。目前无机物只有五万余种，而有机物却有四百余万之多。现在仍在继续增长着。

有机化合物数量多的原因，首先是碳原子之间互相结合的能力很强，可以连结成很长的碳链，也可以连结成不同大小的碳环。其次是同分异构现象异常普遍。具有相同的分子组成，但可有许多异构体。人们把具有同一分子式，只是分子中各种原子的排列次序不同的化合物称为同分异构体。如分子式同为 C_4H_{10} ，它可以为正丁烷



2. 大多数有机化合物易于燃烧 作为燃料的煤和各种石油加工产品都是有机化合物，燃烧后产生二氧化碳和水，同时放出热量；与此相反，大多数无机化合物却不易燃烧。我们可以利用这一特性，用燃烧试验初步区分有机物与无机物。

当然，不能将这一特性绝对化，如四氯化碳是有机物，却不易燃烧，而能作灭火剂；黄磷是无机物，它在空气中却能自燃。

3. 绝大多数有机化合物的熔点较低 一般有机化合物的熔点在 $40-300^{\circ}C$ 之间，很少超过 $400^{\circ}C$ 。而无机物却高得多，像氯化钠这样常见的无机物，熔点高达 $808^{\circ}C$ 。这是由于有机物属于分子晶格。无机物多属于离子晶格或原子晶格。分子晶格是靠分子间的作用力；离子晶格和原子晶格是离子间和原子间的作用力。分子间的作用力比起后者要弱得多。

4. 一般有机化合物难溶于水，易溶于有机溶剂 极性较大的有机物如乙醇、乙酸等易溶于水，甚至可以任何比例与水互溶，而极性小的或非极性的有机物则难溶于水，却易溶于有机溶剂。遵从“相似溶于相似”的规则。无机化合物溶于有机溶剂者要少得多。

5. 有机反应速度慢且副反应多 无机反应多为离子反应，瞬间即可完成，且产物较简单。如



一般有机反应为分子反应，而且只是那些具有一定能量的分子才能发生反应，反应速度较

慢,通常按小时来计算反应时间。有机物分子发生反应时,往往可能有几个反应部位,伴有若干副反应,产物也就比较复杂了,造成主要产物的产率,很少能达到百分之百。

(三) 有机化学的任务

有机化学的研究对象是有机化合物,研究它的目的是掌握有机物的结构、性质及其变化的规律。为了认识有机物的结构和性质,在长期实践的基础上,建立了有机分析化学,有机结构理论。认识不是终极目的,认识它是为了改造它,利用它为人类谋福利。例如天然橡胶是橡胶树的胶乳,经过加工而得到的弹性体,经过分析,它是碳氢化合物,且可由异戊二烯在一定条件下聚合而成,现在我们可以工厂里用简单的原料——异戊二烯来合成“天然橡胶”了。人们后来又改变单体的结构,合成了氯丁橡胶、顺丁橡胶等新品种,弥补了天然橡胶在某些性能上的不足。

有机合成就是利用便宜易得的简单原料,通过一步或几步有机反应来制造某一新的有机物,它在有机化学中占有重要的地位。经过将近半个世纪的努力,有机合成已从实验室走向社会生产,建立了完整的有机化学工业体系,如三大合成(合成树脂,合成橡胶,合成纤维),三药一料(制药、农药、炸药和染料)等,它们在人民的生活和国民经济的发展中正发挥着巨大的作用。

有机理论的建立为发展有机合成奠定了基础,有机合成的发展又推动有机理论进一步提高。美国合成大师伍德沃德(Woodward)的精湛合成技巧,结出累累硕果,同时又使他有可能与量子化学家霍夫曼(Hoffmann)合作,提出了著名的轨道对称性守恒原理。这一理论的提出堪称为实验与理论相结合的典范。

有机化学研究的另一任务是为其它学科的发展提供理论基础。生物学、生物化学、医学、制药学等无不与有机化学密切相关。近年来,为从分子水平上去探究生命现象,相继建立了分子生物学、分子遗传学等就是一个生动的说明。我国科学工作者于一九六五年九月完成了牛胰岛素的全合成;又于一九八一年年底完成了酵母丙氨酸转移核糖核酸的人工合成,为揭露生命奥秘,防治疾病,造福于人类迈出了可喜的一步。现在理论有机化学和合成有机化学正面临自然界的挑战,它在科学技术革命中肩负着重任,展现了广阔无垠的前途。

二、化学键

从本质上讲,有机化学是研究共价键化合物的化学,大多数有机反应都意味着旧的共价键的破裂与新的共价键的形成。为此,有必要就共价键的理论和概念作一复习性地介绍。

(一) 原子轨道与电子构型

1. 原子轨道 原子是由原子核与电子两部分组成的,电子绕核作高速运动。核外电子的运动状态不像行星绕太阳旋转那样简单,需要用描述微观粒子运动的规律即量子力学来研究它。按量子力学的原理,我们不可能同时准确地测定电子在某一瞬间运动的速度和空间位置,因此无法画出它的运动轨迹。我们只能根据薛定谔(Schrödinger)方程来描述电子在某一区域出现的几率大小,在几率大的区域找到电子的机会就多,在几率小的区域找到电子的机会就少,这种电子运动出现的区域就粗略地称为原子轨道,实际就是电子轨道。在量子力学中用薛定谔方程的解、波函数 ϕ 来描述核外电子的运动状态。求解薛定谔方程是比较复杂的,不是本课程的任务。但有

一点需指出,量子力学认为求解薛定谔方程,确定电子运动的状态,必须在一限定的条件下,解得的 ϕ 才是合理的。因此提出以主量子数 n ,角量子数 l ,磁量子数 m 作为决定电子运动状态的参数,以自旋量子数 m_s 作为电子自旋运动的参数。不但求出的解是合理的并可形象地画出图形,如 ϕ_{1s} 和 ϕ_{2p} 的图形,1s轨道是球形,2p轨道是哑铃形(或称双球形)。

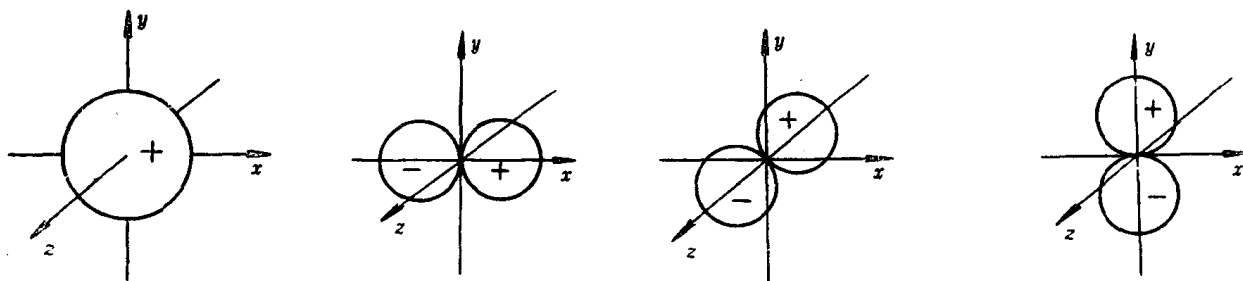


图 1-1 1s 和 2p 原子轨道界面图

图中的“+”“-”号是位相符号,代表在该坐标区域的波函数 ϕ 是正值或负值,绝不是表示正电荷与负电荷。

也可以用电子的几率密度 ϕ^2 ,即电子云概念来说明原子轨道。如果我们求得电子在某一瞬间在某区域内出现的几率,用一黑点表示,则黑点密集的区域表示电子出现的几率大,黑点稀疏的区域,表示电子出现的几率小,如1s电子电子云图:

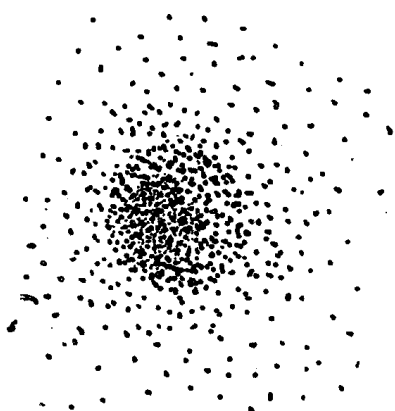


图 1-2 1s 电子电子云分布示意图

由图可见,1s电子离核近的几率密度大,离核远的几率密度小。电子云图与原子轨道的图象类似,但比它“瘦”些,且无正负号之分。

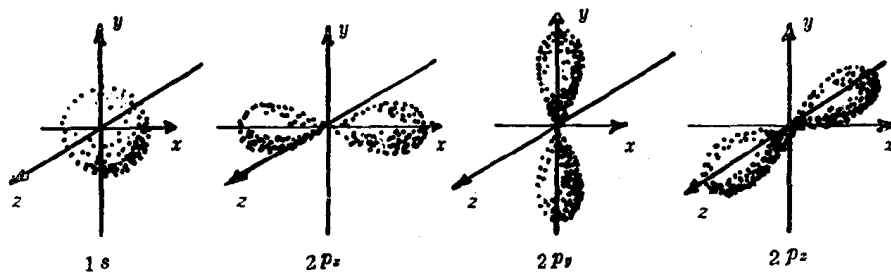


图 1-3 1s、2p 轨道的电子云(ϕ^2)图

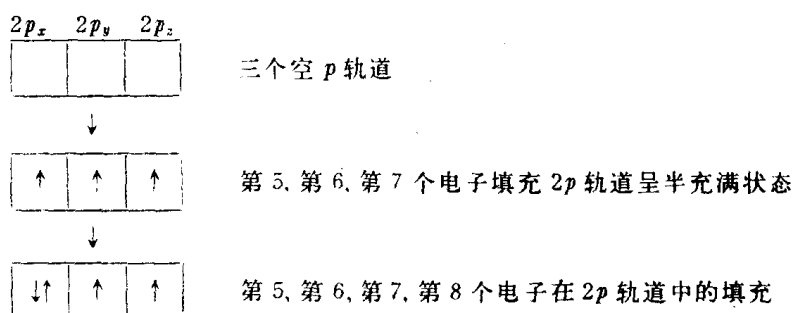
2. 原子的电子构型 一个原子的核外电子在各个轨道中的排布即为该原子的电子构型。这种排布或说填充是有一定规律的。

电子排布遵守如下规律:

(1) 保里(Pauli)不相容原理 在一个原子中不可能容纳四个量子数完全相同的电子。在一个原子轨道中只能容纳两个自旋相反的电子, 不能容纳自旋相同的电子。

(2) 能量最低原理 在遵守保里原理的前提下, 电子尽可能占据能量最低的轨道。电子首先进入能量最低的 $1s$ 轨道, $1s$ 轨道充满两个自旋相反的电子后, 再进入 $2s$ 轨道, $2s$ 充满后再进入 $2p$ 轨道……。

(3) 洪特(Hund)规则 能量相同的轨道常称作简并轨道。在简并轨道中排布电子时, 平行自旋的电子数目越多越稳定。例如在三个 $2p$ 轨道中, 电子先倾向于排列在三个轨道里, 并保持自旋平行, 待三个轨道半充满后才能进一步容纳电子成充满状态。



元素周期表中第一、第二周期电子排布情况如表 1-1 所示。

表 1-1 第一、第二周期元素的电子构型(基态)

元素	原子序数	电子构型
H	1	$1s^1$
He	2	$1s^2$
Li	3	$1s^2 2s^1$
Be	4	$1s^2 2s^2$
B	5	$1s^2 2s^2 2p_x^1$
C	6	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$
N	7	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$
O	8	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$
F	9	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$
Ne	10	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$

轨道全充满的原子才是稳定的,如惰性气体氦 He, 氖 Ne 等。实际上,除氦外,原子的最外层轨道充有 8 个电子即八隅体的电子构型才是稳定的,也就是化学惰性,反之,未充满的电子构型是不稳定的,是化学活泼的,总有夺取或释放出电子,或与其它原子(包括同类原子)共享电子以满足八隅体的稳定电子构型,这就是化学键问题产生的缘由。

(二) 共价键理论

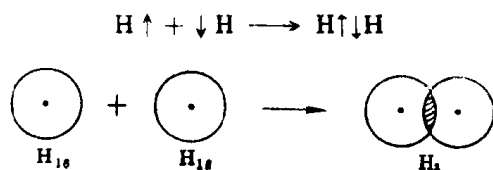
按电子转移或共享电子的不同,化学键主要分为离子键和共价键等。在有机化学中共价键是典型的化学键,因此我们在此仅复习和介绍共价键理论。

有机化学是碳化合物的化学,碳原子最显著的特点是以共价键与其它原子结合。从表 1-1 可看出碳原子最外层电子只有四个,属于未充满的不稳定电子构型,为达到稳定的电子构型,在通常情况下,碳原子是与其它原子共享电子来获得稳定电子构型。

关于共价键形成的理论,有价键法和分子轨道法两种量子力学处理方法。

1. 价键法 价键法认为共价键的形成是原子轨道重叠或说电子云交盖的结果,也就是两个自旋相反的单电子配对成键,在两个原子核间电子云密度较大,降低了两个核之间的正电排斥,增加了两个核对负电区域的吸引,整个体系能量降低,形成稳定的共价键。成键的电子只定域于成键的两个原子之间。

价键理论认为共价键具有饱和性。一个原子有几个单电子,便可和几个自旋相反的电子配对成键,这就是它的价数,不可能再多于它的单电子数。例如氢原子只有一个单电子,它只能是一价:



共价键还具有方向性,即原子轨道或电子云相重叠时遵守最大重叠原理。因为原子轨道重叠越多,此原子间的电子云密度也越大,所形成的共价键也越牢固。

鲍林(Pauling)提出的轨道杂化理论是价键理论的发展,将在后续章节中介绍。

2. 分子轨道法 分子轨道法与价键法不同,它是从分子整体出发来研究分子中每一个电子的运动状态的,它认为原子组成分子后,电子不再属于原子轨道,而是在整个分子轨道中运动,是离域的而不是定域的。分子轨道的波函数 ψ , 现在普遍采用原子轨道线性组合的近似解法求得。

对于分子轨道法本书不打算进一步介绍和应用,只要求读者了解与价键法的不同点就足够了。

(三) 共价键的属性

1. 键长 形成共价键的两原子核之间的距离称为键长,单位为 $\text{\AA}$ ($\text{\AA}$ (Angstrom) $1\text{\AA} = 10^{-8}$ 厘米)。不同原子形成共价键的键长是不同的(见表 1-2),而同一类型的共价键在不同化合物中往往略有差异,因为某一共价键是组成分子的一部分,它要受到分子其它部分的影响(见表 1-3)。

2. 键角 两个共价键之间的夹角就是键角,如甲烷中 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 的键角是 109.5° 。

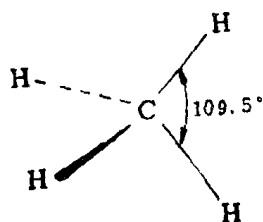


表 1-2 一些共价键的键长(Å)

键	键 长	键	键 长
C—H	1.09	C=C	1.34
C—C	1.54	C≡C	1.20
C—N	1.47	C=N	1.30
C—O	1.43	C=O	1.22
C—F	1.41	C≡N	1.16
C—Cl	1.76	N—H	1.03
C—Br	1.94	O—H	0.97
C—I	2.14		

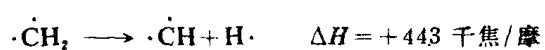
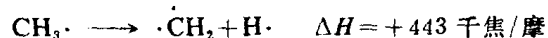
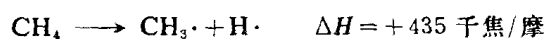
表 1-3 C—C 单键在不同化合物中的键长

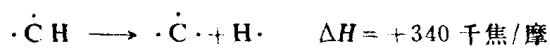
化 合 物	键长 (Å)
H ₃ C—CH ₃ ↑	1.54
H ₃ C—CH=CH ₂ ↑	1.50
H ₂ C=CH—CH=CH ₂ ↑	1.48
H ₃ C—C≡CH ↑	1.46
H ₂ C=CH—C≡CH ↑	1.43
HC≡C—C≡CH ↑	1.38

3. 键能 共价键形成时放出的能量,或共价键断裂时所吸收的能量即为键能。双原子分子的键能也就是它的键离解能。在 1 大气压下, 于 25°C, 1 摩尔的双原子分子(气态)离解为原子(气态)所需要的能量就是该分子的离解能。通常用焓变 ΔH 来表示。吸热为“+”,放热为“-”。例如:



多原子分子的每个共价键的离解能是不一样的, 因此多原子分子的键能与键的离解能是不可能一样的。如甲烷中每个 C—H 键离解时所需能量是不同的:





多原子分子中同类型共价键的键能是各个键离解能的平均值, 如 C—H 键的键能就可以取上列甲烷各个 C—H 键离解能的平均值:

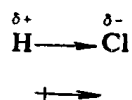
$$(435 + 443 + 443 + 340) / 4 = 415 \text{ 千焦/摩}$$

很显然, 共价键的键能越大, 表示该键越牢固。

表 1-4 一些共价键的键能

键	键能(千焦/摩)	键	键能(千焦/摩)
C—C	345	C—F	485
C—H	411	C—Cl	340
C—N	307	C—Br	286
C—O	361	C—I	218
O—H	464	N—H	391

4. 元素的电负性与键的极性 元素的电负性即是该元素原子在分子中吸引电子的能力。若为相同原子形成的共价键则为非极性键, 如 H₂ 等; 若为不相同的原子形成的共价键则为极性键,



因为各个原子的电负性不同, 成键的电子云总是或多或少地偏向电负性较大的原子, 如 HCl, 氯原子的电负性大于氢原子, 成键电子云偏向氯原子, 氯原子电子云密度大些, 带微量负电荷, 以 δ^- 表示, 氢原子的电子云密度小些, 带微量正电荷, 以 δ^+ 表示。组成某共价键的两原子, 电负性相差越大, 键的极性也越大。常见元素的电负性值及一些共价键的偶极矩(简称键矩)分别列于表 1-5 和表 1-6。

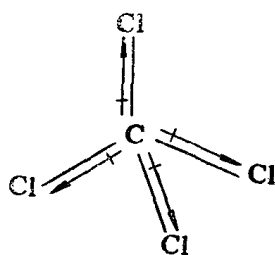
表 1-5 有机化合物中常见元素电负性值(鲍林值)

H	B	C	N	O	F
2.1	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
	Al	Si	P	S	Cl
	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
					Br
					2.8
					I
					2.5

表 1-6 一些共价键的键矩(D, 德拜)

键	键矩	键	键矩
C—H	0.4	C—N	1.15
N—H	1.31	C—O	1.5
O—H	1.50	C—Cl	2.3
S—H	0.68	C—Br	2.2
Cl—H	1.03	C—I	2.0

双原子分子的偶极矩与它的键矩是一致的,而多原子分子的偶极矩是它的各个共价键键矩的向量和,它的极性除了与其价键的键矩有关外,还与该分子的空间排布有关。如四氯化碳是由四个 C—Cl 键组成,但由于该分子的对称排布,整个分子的偶极矩为零。



偶极矩 $\mu = 0$

三、有机化合物的研究方法

人们对天然存在的有机化合物,或是实验室合成的有机化合物的研究,大多必须经过下列步骤。

(一) 分离提纯

天然有机物或合成有机物并非以纯净状态存在,因此研究有机化合物遇到的第一个问题是分离提纯。常用来分离纯化固体有机化合物的方法有重结晶法,升华法等。液体有机化合物可用蒸馏、分馏、减压蒸馏等。此外,目前广泛应用的层析法也是极有效的分离纯化方法。

(二) 检验纯度

纯有机化合物具有一定的物理常数,如熔点、沸点、比重、折光率等,因此我们可以利用物理常数的测定,来鉴定被分离纯化有机物的纯度。固体有机物常用熔点测定法,一般纯有机物的熔点间距在 $0.5-1^{\circ}$ 范围内,不纯的固体有机物熔点间距大且偏低。

液体有机物常用沸点测定法或折光率法。

(三) 实验式与分子式的确定

得到一个纯有机物之后,就需要知道它是由哪些元素组成的,各占多少比例,求出实验式,再测得分子量后就可以确定分子式了。

通常用钠熔法等确定元素组成,这就是元素定性分析。在此基础上可以进行元素定量分析,现在采用的方法仍是十九世纪李比希(Liebig)提出的燃烧法,即将有机物充分燃烧,完全转变为 CO_2 和 H_2O ,分别以吸附剂吸收,求出生成的 CO_2 和 H_2O 的重量,从而计算出该有机物所含碳、氢的比例。若无其它元素即可确定它的实验式。随着科学技术的进步,现在燃烧分析所需样品的数量已由 $0.25-0.5$ 克降至 $3-4$ 毫克左右,时间也大大缩短,且通过气相色谱和计算机处理,能直接读出所测元素的百分含量。

实验式仅表明组成该分子各元素原子的比例。由实验式求出分子式还得求出分子量。测定分子量的方法很多,如凝固点下降法,蒸气密度法等。现在可以用质谱仪准确地测定分子量了。因为分子量是实验式量的整数倍,所以很容易写出分子式。分子式才表明该分子所含各种元素原子的总数。