

技能型紧缺人才培养培训教材
全国卫生职业院校规划教材

供高职(五年制)护理、涉外护理、助产、检验、药学、药剂、卫生保健、康复、口腔医学、口腔工艺技术、社区医学、眼视光、中医、中西医结合、影像技术等专业使用

有机化学

(第二版)

主 编 蔡旭良
副主编 赵忠喜 王 虎
编 者 (按姓氏汉语拼音排序)

陈怀明 聊城职业技术学院
官 波 山东医学高等专科学校
刘凤玲 菏泽卫生学校
刘俊宁 山东医学高等专科学校
满红娜 营口市卫生学校
蔡旭良 聊城职业技术学院
宋春风 赤峰学院医学院
王 虎 玉林市卫生学校
魏剑平 天水市卫生学校
毋生平 晋中市卫生学校
谢德琼 四川省卫生学校
赵忠喜 三峡大学护理学院

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本教材为“技能型紧缺人才培养培训教材和全国卫生职业院校规划教材”之一,在认真总结第一版教材使用经验的基础上,按照官能团体系,将糖类、油脂、蛋白质和核酸等生命基础有机化学物质混合编修而成。全书充分体现了 21 世纪新教材的“贴近实践、贴近技能、贴近就业”的职业教育特点。

本教材共分两部分 11 章。第一部分为有机化学理论内容,包括链烃、环烃、卤代烃、醇、酚、醚、醛、酮、羧酸、羟羧酸、酮酸、立体异构、含氮有机化合物、生命中的基础有机化学物质和进入合成有机高分子时代等。第二部分为有机化学实验内容,包括有机化学实验基础知识、物理常数的测定和有机物的制备及分离纯化技术。本教材精选的 12 个实验能比较系统、全面地训练学生的基本操作技能。另外,本教材配有多媒体课件以方便教学。

本教材可供五年制高职护理、涉外护理、助产、检验、药学、药剂、卫生保健、康复、口腔医学、口腔工艺技术、社区医学、眼视光、中医、中西医结合、影像技术等专业学生使用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/綦旭良主编. —2 版. —北京:科学出版社,2008. 1
技能型紧缺人才培养培训教材·全国卫生职业院校规划教材
ISBN 978-7-03-020230-7

I. 有… II. 綦… III. 有机化学—高等学校:技术学校—教材
IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 001518 号

责任编辑:李 婷 李 君 / 责任校对:刘小梅

责任印制:刘士平 / 封面设计:黄 超

版权所有,违者必究。未经本社许可,数字图书馆不得使用

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003 年 8 月第 一 版 开本:850×1168 1/16

2008 年 1 月第 二 版 印张:12 1/2

2008 年 1 月第七次印刷 字数:338 000

印数:31 000—36 000

定价:24.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

技能型紧缺人才培养培训教材
全国卫生职业院校规划教材
五年制高职教材建设指导委员会委员名单

主任委员 刘 晨

委 员(按姓氏汉语拼音排序)

曹海威	山西医科大学晋中学院	邱大石	潍坊卫生学校
陈锦治	无锡卫生高等职业技术学校	任传忠	信阳职业技术学院
程 伟	信阳职业技术学院	申惠鹏	遵义医药高等专科学校
池金凤	聊城职业技术学院	孙 菁	聊城职业技术学院
丁 玲	沧州医学高等专科学校	田桂莲	聊城职业技术学院
范志刚	临汾职业技术学院	田锁臣	聊城职业技术学院
方 勤	黄山卫生学校	王 懿	酒泉卫生学校
冯建疆	石河子卫生学校	王静颖	聊城职业技术学院
傅一明	玉林市卫生学校	王品琪	遵义医药高等专科学校
顾承麟	无锡卫生高等职业技术学校	王秀虎	邵阳医学高等专科学校
桂 勤	惠州卫生学校	文润玲	宁夏医学院高等职业技术学院
郭家林	遵义医药高等专科学校	吴世芬	广西医科大学护理学院
郭素侠	廊坊市卫生学校	肖守仁	潍坊卫生学校
何从军	陕西能源职业技术学院	谢 玲	遵义医药高等专科学校
姜妹娟	淄博科技职业学院	徐正田	潍坊卫生学校
李 峰	信阳职业技术学院	严鹏霄	无锡卫生高等职业技术学校
李 召	武威卫生学校	阳 晓	永州职业技术学院
李惠兰	贵阳护理职业学院	杨明武	安康职业技术学院
李胜利	沧州医学高等专科学校	杨如虹	大连大学医学院
李新春	开封市卫生学校	苑 迅	大连大学医学院
梁爱华	吕梁市卫生学校	张瑞兰	沧州医学高等专科学校
刘海波	潍坊卫生学校	张少云	廊坊市卫生学校
刘宗生	井冈山大学医学院	张新平	柳州市卫生学校
马小允	沧州医学高等专科学校	钟一萍	贵阳护理职业学院
马占林	大同市第二卫生学校	周进祝	上海职工医学院
孟章书	聊城职业技术学院	周梅芳	无锡卫生高等职业技术学校
潘传中	达州职业技术学院	周亚林	无锡卫生高等职业技术学校
齐贵胜	聊城职业技术学院	朱建宁	山西医科大学晋中学院
蔡旭良	聊城职业技术学院		

第二版前言

进入 21 世纪,卫生职业教育的发展呈现出新的趋势。以“服务为宗旨、以就业为导向、以岗位需求为标准”的职业教育特性,对有机化学的课程建设提出了新的要求。因此,编写一本既能反映有机化学在卫生职业教育等领域的新成果和发展动态,又能体现出高职教育特色和专业特点的有机化学教材成为当务之急。

本教材(第二版)以技能型紧缺人才培养培训工程系列教改课程的建设第二版要求为依据,在认真总结第一版教材使用经验的基础上,按照官能团体系,将糖类、油脂、蛋白质和核酸等生命基础有机化学物质混合编修而成。具有如下特点:

1. 体系编排新颖,内容取材与专业息息相关。本教材将有机化学理论和实验两部分有机地融为一体,对脂肪烃进行了优化组合,突出了链烃与环烃之间的联系。内容的选择以“基础理论、基本知识和基本技能”为主,突出结构、性质和用途之间的关系,在保持学科系统性基础上,注重专业特点。增加了认识核酸和进入合成有机高分子化合物时代等与医学相关的内容,在各章节尽量选择与医学有关的重要化合物进行介绍。

2. 体现职业教育思想,突出实用性。本教材从学生的身心特点和认知、情感出发,适当淡化或删减了理论性偏深或实用性不强的内容,降低了知识的难度和广度,注重理论和实践相结合,紧紧围绕卫生职业教育的主体展开叙述和讨论,体现了高职教材“思想性、科学性、先进性、启发性、实用性”的统一。

3. 体现以学生为主体的教学思想,培养学生的学习能力。本教材的内容编排符合教学规律,做到由浅入深,层次分明。理论知识、化学结构和实验操作等内容附上现代化教学课件,加强学生的宏观认知;在每章节的开篇设有“学习目标”,使学生有的放矢地进行学习;每章中间配有“链接”与“案例”,为学生的学习搭建了“通畅、高速、立交”的课程系统,提高学生的学习兴趣;每章的后面附有“目标检测”,培养学生融会贯通、综合利用所学知识的能力。

4. 采用国际标准,配有多媒体课件,体现教材的科学性和先进性。全书采用了现行国家标准规定的术语、符号和单位并配有多媒体课件。课件的实验和理论内容完全与本教材吻合。课件的具体编排是教材中每一章以及实验内容都独立作为一个文件,充分体现了 21 世纪新教材的科学性和先进性。

5. 编写选学内容,增强可读性。教材部分章节中编写了专业性强、有一定趣味性的选学内容,如手性药物、卤代烃的生理活性、生物碱、核酸、生物酶及合成有机高分子方法等。使学生在掌握基本知识的同时进一步拓宽视野,激发学习兴趣。

全书按 54 学时编写,共分 11 章,其中,理论 37 学时、实践(12 个实验)14 学时、机动 3 学时。本书的编写得到了科学出版社和各编者学校的大力支持,在此表示感谢。由于编者水平和编写时间所限,不当之处在所难免,恳请广大读者批评指正。

编者

2007 年 4 月

第一版前言

在人类跨入 21 世纪之际,我国的职业教育也进入了一个蓬勃发展的时期。改革、创新和发展是这个时代的呼唤。本书就是根据面向 21 世纪全国卫生职业教育系列教改课程教材开发的要求编写的一本教科书,供全国职业卫生学校 5 年制护理、助产、检验、药剂、卫生保健、康复、口腔工艺、影像技术等相关医学专业的学生使用。

有机化学是卫生职业教育的一门文化基础课。本书在内容组织上,力求“贴近学生、贴近社会、贴近岗位”;在体系构建上,使基础模块、实践模块和选学模块互动融合,有机地结合为一体,容思想性、科学性、先进性和启发性于其中。同时,编者又依据培养目标,从学生的身心特点和认知、情感出发,适当淡化学科意识,降低知识难度和广度,着力于其适合卫生职业教育需要的有机化学基本知识和基本技能。努力体现其实用性、可读性和创新性。本教材通过“链接”与“接口”的“手拉手”互连,为学生的学习搭建了“通畅、高速、立交”的课程系统。在学生的发展过程中,教师只起指导作用,学生可以发挥能动性,自主选择,通过系统化学习,达成目标。在课程的学习过程中,学校应以现代教学理念和教学理论为指导,按照学生不同的心理特点与学习方法、学习习惯,引导学生组成不同的班级,选择合适的教师。教师应根据学生和教学内容,活用不同的教学模式、方法与手段,恰当处理课程系统内、外在联系,抓住重点和难点具体指导。学生通过容易学、有兴趣的教材的引导,主动与同学、教师互动学习,逐步获得专业能力、方法能力和社会职业能力,完成培养目标。

全书按 54 学时编写,共分 10 章,其中,理论 37 学时、实践(12 个实验)14 学时、机动 3 学时。各章节设有学习目标、目标检测,以帮助学生学习和检查目标达成度。本书的编写得到了全国卫生职业教学新模式研究课题组和各编者学校的大力支持,在此表示感谢。由于编者水平和编写时间有限,不当之处在所难免,恳请广大读者批评指正。

编者

2003 年 5 月

目 录

第1章 化学——人类进步的关键	(1)
第2章 链烃	(8)
第1节 烷烃	(8)
第2节 烯烃	(18)
第3节 炔烃、二烯烃	(27)
第3章 环烃	(37)
第1节 脂环烃	(37)
第2节 芳香烃	(40)
第4章 卤代烃	(46)
第1节 溴乙烷	(46)
第2节 卤代烃	(48)
第5章 醇、酚、醚	(53)
第1节 醇	(53)
第2节 酚	(61)
第3节 醚	(66)
第6章 醛、酮、醌	(69)
第1节 醛和酮	(69)
第2节 醌	(79)
第7章 羧酸、羟基酸、酮酸	(82)
第1节 羧酸	(82)
第2节 羟基酸、酮酸	(87)
第8章 立体异构	(93)
第1节 对映异构	(93)
第2节 构象异构	(98)
第9章 含氮有机化合物	(101)
第1节 硝基化合物	(101)
第2节 胺	(103)
第3节 酰胺	(112)
第4节 含氮杂环化合物	(116)
第5节 生物碱	(120)
第10章 生命中的基础有机化学物质	(124)
第1节 单糖	(124)
第2节 二糖	(130)
第3节 多糖	(132)
第4节 油脂	(134)
第5节 蛋白质	(138)
第6节 核酸	(145)
第11章 进入合成有机高分子时代	(151)
第1节 合成有机高分子化合物的基本方法	(151)



第2节 应用广泛的高分子材料	(155)
第3节 功能高分子材料	(159)
有机化学实验指导	(167)
实验一 有机化学实验基本知识	(167)
实验二 简单玻璃工操作和塞子钻孔	(171)
实验三 制取蒸馏水	(174)
实验四 烃、卤代烃的性质	(175)
实验五 醇、酚、醚的性质	(176)
实验六 醛、酮的性质	(177)
实验七 可燃“胶肫”的制作	(178)
实验八 胺、酰胺的化学性质	(179)
实验九 熔点的测定	(180)
实验十 葡萄糖、蔗糖、淀粉、纤维素的性质	(181)
实验十一 乙酸乙酯的制取、肥皂的制取	(182)
实验十二 蛋白质的性质	(183)
参考文献	(185)
有机化学(五年制)教学基本要求	(186)
目标检测单选题参考答案	(191)

第 1 章 化学——人类进步的关键



学习目标

1. 说出有机化合物和有机化学的概念
2. 举例说明有机化合物的结构特点
3. 知道有机化合物的分类
4. 简述有机化合物种类繁多的原因
5. 说出有机化合物和无机化合物的区别与联系
6. 学会常用化学手册等工具书和参考书的使用和查阅



案例 1-1

化学——人类进步的关键

“化学——人类进步的关键”这句话引自美国著名化学家、诺贝尔化学奖获得者西博格教授的一次讲话。也许我们对这句话的含义还知之甚少,相信学完本节课后一定会同意西博格教授的观点,对有机化学有一个全新的认识。

化学经历了史前的实用技术阶段到以原子-分子论为代表的近代化学阶段以及以现代科学技术为基础、物质结构理论为代表的现代化学阶段。

早期的化学只是一门实用技术,在这一方面我国走在世界的前列。我国的四大发明有两项是化学的成就;我国的烧瓷技术世界闻名;精美的青铜制品世上罕见。这些科学技术在世界人类的进步中发挥了重要的作用。

在对药物化学和冶金化学的广泛探究之下,产生了原子-分子学说,使化学从实用技术跨入了科学之门。在这一理论的指导下,人们发现了大量元素,同时揭示了物质世界的根本性规律——元素周期律。现代物质结构理论的建立,使物质世界的秘密进一步揭开,合成物质大量出现。

我国的化学工作者也做出了突出贡献。牛胰岛素的合成是世界上第一次用人工方法合成具有生命活性的蛋白质,为人类探索生命的秘密迈出了第一步。

化学理论发展促进了合成化学发展。化学与其他学科之间的渗透,促进了材料、能源等科学的发展。

材料是人类赖以生存和发展的物质基础,发展的每一阶段都是人类进步的重要里程碑。石器时代、青铜器时代、铁器时代都是以材料作标志。没有半导体材料就没有计算机技术;没有耐高温、高强度的特殊材料就没有航天技术;没有光导纤维就不会有现代通讯;没有合成材料,今天的生活还会这么丰富多彩吗?

思考分析:

1. 除了合成材料外,人类社会还有哪些问题需要化学解决呢?
2. 怎样才能运用化学知识研究和解决医学护理等实际问题呢?
3. 请学生根据本节课提供的素材和自己的体会,做主题为“化学对医学发展的作用”的一分钟演讲。
4. 化学对于人类社会的发展如此重要,应该如何学好化学呢?

一、有机化合物和有机化学

有机化合物和人类的关系非常密切,在人们的衣、食、住、行、医疗保健、工农业生产及能源

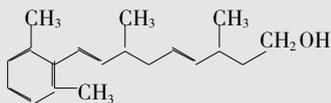




大自然中的有机合成——生源合成

全世界的有机化学家们每天都在实验室中辛勤地工作着,合成了一种又一种有机化合物。然而,最伟大的有机化学家的合成工作也远远比不上大自然这位“合成大师”。

生物体内就有一些化合物,如维生素 A:



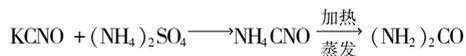
研究表明,生物体一般是以乙酸为基本原料,经过一个叫辅酶 A 的中间体而最终合成的。这种合成方式叫“生源合成”,是当今有机化学家和生物化学家都非常感兴趣的一门前沿学科。



材料和科学技术等领域都起着重要的作用。

最早人们把存在于生物体内的物质,例如糖、油脂、蛋白质等叫做有机物。还认为这类物质从非生物体中得不到,由非生物体中得到的叫无机物。并唯心地认为:只有在生命力的作用下生物体才能形成有机物。

直到 1828 年,德国化学家维勒(Wöhler)在实验室里制取氰酸铵时,第一次用人工方法制得了尿素。



氰酸钾 硫酸铵 氰酸铵 尿素

过去认为尿素只能从哺乳动物的尿液中提取,现在可以通过无机物氰酸钾和硫酸铵制出。以人工方法合成有机化合物,这是科学史上的一项伟大创举。可是这个重要的发现并没有立即

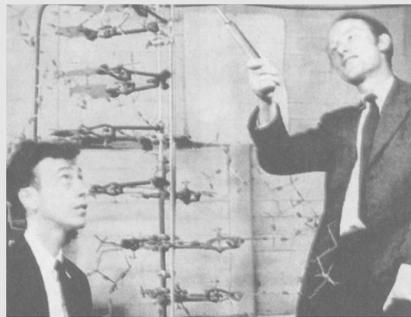
得到其他化学家的承认。然而,尿素的合成却动摇了“生命力”学说的基础。后来,许多科学家都致力于有机化合物的合成研究,而且,从无机物化合物合成有机物化合物的实验一再成功,使坚持“生命力”学说者遭到完全的失败。从此化学进入了一个以简单元素或简单化合物就可以制造出复杂的有机化合物的“有机合成化学”时代。

【演示实验 1-1】瓷盘中放一块冰,用镊子夹取一小块碳化钙放到冰上,并点燃反应后的产物。看到冰山着火,有明亮的火焰,并在空气中产生黑色漂浮物——碳黑。

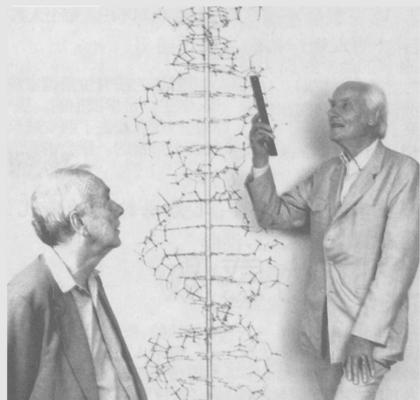
碳化钙跟水反应产生的可燃气体是乙炔,乙炔是一种有机化合物。可见,由无机化合物——碳化钙能够转化成有机化合物——乙炔。

科学家们能够把无机物制成成千上万的有机物,使人们清楚地认识到有机物和无机物之间并没有严格的界限,更没有不可逾越的鸿沟。从组成上看,元素周期表中的元素都能组成无机物,而在有机化合物中却只发现了为数有限的几种元素。在所有的有机化合物中都含有碳,多数含氢,其次含有氧、氮、卤素、硫、磷等。由此化学家们把含有碳元素的化合物称为有机化合物,简称有机物。研究有机物的组成、结构、性质、制备方法与应用的科学叫做有机化学。但是碳的氧化物及其水化物和碳酸盐、碳化物和硫氰化物,例如二氧化碳、一氧化碳、碳酸、碳酸钠、碳化钙、硫氰酸铵等,因为它们的分子结构和性质与无机化合物相似,还属于无机化合物,化学家们把它们放在无机物中去研究。无机化合物简称无机物,一般指组成里不含碳元素的物质。

我们伟大的祖国在 4000 年前就能酿制美



1953 年,年轻的沃森和克里克在 DNA 双螺旋结构模型前合影



半个世纪后沃森和克里克再次在 DNA 模型前合影





酒;在 3000 年前就能应用靛蓝染料;在 2200 年前就能应用石油和煤;在 1900 年前就会造纸;我国的陶瓷、漆器闻名世界;我国利用中草药治病历史悠久,500 年前李时珍著的《本草纲目》,是世界上第一部药物名著。而在 1965 年,我国在世界上首次合成了由 51 个氨基酸组成的具有生物活性的蛋白质——结晶牛胰岛素;到 20 世纪 80 年代,我国又在世界上首次合成了一种具有与天然分子化学结构相同和完整生物活性的核糖核酸。进入 20 世纪以后,人们又深入地探讨了和生命之根本有关的蛋白质、氨基酸、DNA 等。中国参与了“人类基因组测序”的全球化工程,我国科学家成功绘制了“人类基因组测序”中国卷,取得了令人瞩目的成就。

二、有机化合物的特点

为什么将有机化学作为一门独立的科学来研究呢?事实告诉我们,有机化合物和无机化合物这两类物质不论在数量上还是在性质上都存在着一定程度的差别,有机化合物有其自身的特点:

(一) 可燃性

绝大多数有机化合物都可以燃烧。例如棉花、汽油、液化气、天然气、油脂、酒精等。大多数无机化合物不能燃烧。

(二) 熔点低

有机化合物的熔点都较低,一般不超过 400°C 。常温下多数有机化合物为易挥发的气体、液体或低熔点的固体。而无机化合物的熔点都较高,例如氯化钠的熔点是 800°C ,氧化铝的熔点则高达 2050°C 。

(三) 溶解性

绝大多数有机化合物难溶于水,而易溶于有机溶剂。而无机化合物大多都能溶于水。

(四) 稳定性差

多数有机化合物不如无机化合物稳定。有机化合物常因温度、细菌、空气或光照的影响而分解变质。例如维生素 C 片剂是白色,若长时间放置会被空气氧化而变成黄色,失去药效。许多抗生素片剂或针剂常注明失效期,就是因为这个原因。

(五) 有机反应复杂、速度慢

有机化合物中各原子以共价键结合,所以反应速度慢。例如,氯乙烯在催化剂的作用下聚合成聚氯乙烯的反应,需要几小时才能完成,并且常伴有副反应发生,其产物常是混合物。无机化合物在水溶液中电离成离子,它们在水溶液中的反应能在瞬间完成。例如,在氯化钠溶液中滴入几滴硝酸银溶液立刻产生白色沉淀。

三、有机化合物的结构

有机化合物种类繁多,从自然界发现和人工合成的有机物已经超过 2000 万种,而且新的有机化合物仍在不断地发现或合成出来。其原因是有机化合物的分子结构与无机化合物的不同。

(一) 碳原子总是四价

碳原子有四个价电子,可以跟其他原子形成四个共价键。例如,甲烷 CH_4 、氯仿 CHCl_3 等分子中,碳原子总保持四价,并且这四价是等同的。在下列甲烷、氯仿的化学式中,一条短线代表一对电子,因此,可用下式表示甲烷和氯仿的分子结构,碳是四价的,而氯和氢是一价的。



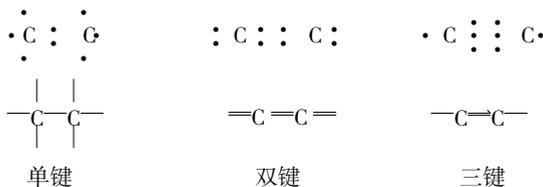


这种用短线来代表一对共用电子的图式叫做**结构式**。

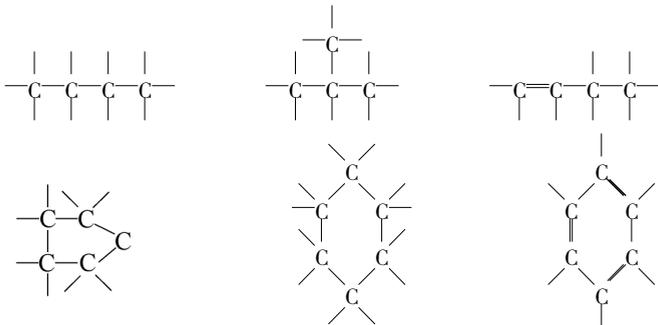
在这些化学式中,氢原子的位置在左边或右边,上面或下面是完全一样的,因为碳的四价是等同的。

(二) 碳原子自相结合成键

在有机物中,碳原子是四价的,不但能与氢原子或其他元素的原子相结合,而且碳原子之间也可以通过共价键相互结合,称为**自相结合**。两个碳原子之间共用一对电子形成的键称为**单键**;两个碳原子之间共用两对电子形成的键称为**双键**;两个碳原子之间共用三对电子形成的键称为**三键**。单键、双键、三键表示如下:



碳原子之间不但可以自相结合成长短不一的链状,而且还可以相互连接成各种不同的环状,构成有机化合物的基本骨架。例如:



谁的对?

在化学史上有这么一段故事。1822年,22岁的德国化学家维勒研究氰酸铵的组成,分析出其中含氧化银77.53%、氰酸(HCNO)22.47%,这是一种稳定物质。几乎同时,另一位年近20岁的德国化学家李比希在研究极不稳定且易爆的雷酸银时,发现其含氧化银77.53%、氰酸22.47%。

两种性质截然相反的物质竟会有一样的组成,难道错了吗?谁的对?他们决定面对面的讨论一番,看看到底是谁错了。

结果双方发现对方的测定与自己的测定都是正确的。于是他们决定去请教伟大的瑞典化学家贝采尼乌斯。面对两位得意门生,他亲自做实验,得到了相同的结果,于是他提出了一个崭新的概念——“同分异构”,即具有相同组成的分子,由于原子连接顺序的变化而表现出不同的性质。

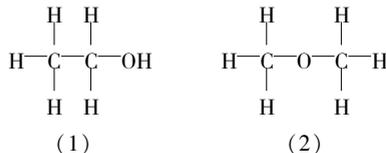
氰酸银的组成是 $\text{Ag}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$

雷酸银的组成是 $\text{Ag}-\text{O}-\text{N}\equiv\text{C}$

综上所述,在有机化合物中,碳原子的结合能力很强,既可以形成单键,也可以形成双键、三键;既可以形成链状,也可以形成环状,这是形成有机化合物种类繁多的原因之一。

(三) 同分异构现象

有机化合物的性质主要取决于结构。例如分子组成为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 的有机物,有两种不同的结构:



前者是乙醇,沸点是 78.3°C ,常温下是液体,能跟金属钠反应;后者是甲醚,沸点是 -23.6°C ,常温下是气体,不跟金属钠反应。像这种分子组成相同而结构不同的化合物,互称**同分异构体**,这种现象叫做**同分异构现象**。同分异构现象普遍存在于有机化合物中,这是有机化合





物种类繁多的另一个重要原因。

每一种同分异构体都有一定的结构,为了方便,常用结构简式(也叫示性式)表示。例如乙醇、甲醚的结构简式分别为



这种结构简式,不但能反映分子组成和结构,而且还能突出相应的官能团。决定一类有机化合物的化学特性的原子或原子团称为官能团。例如:烯烃的官能团是双键(=C=C=),乙醇的官能团是羟基(—OH)等。

四、有机化合物的分类

有机化合物种类繁多,为了便于研究,需要对其分类。常见的分类方法:一是根据碳原子的连接方式(碳的骨架)分类;二是根据官能团分类。

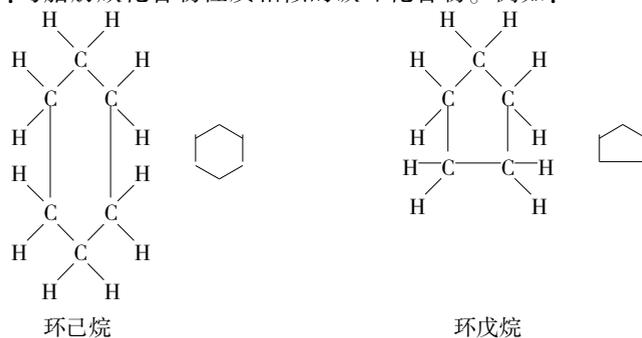
(一) 按碳骨架分类

1. 开链化合物 碳与碳或碳与其他原子之间结合成链状的有机化合物。由于它们最初是在脂肪中发现的,所以又称为脂肪族化合物。例如乙烷 CH_3CH_3 、乙醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 等。

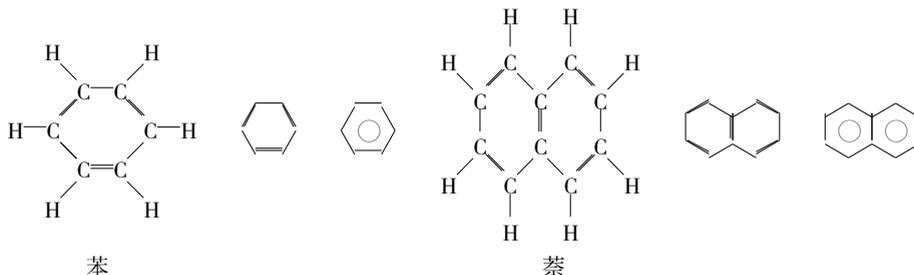
2. 闭链化合物 碳与碳或碳与其他原子之间结合成环状的有机化合物。根据分子中成环的原子种类不同,又分为碳环化合物和杂环化合物。

(1) 碳环化合物:分子中的环全部由碳原子组成。根据碳环结构不同,又分为脂肪族化合物和芳香族化合物。

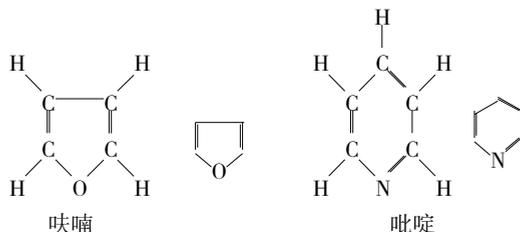
脂环族化合物:与脂肪族化合物性质相似的碳环化合物。例如:



芳香族化合物:含有苯环结构的化合物。例如:



(2) 杂环化合物:组成环的原子除碳原子外,还含有其他元素原子的化合物。例如:





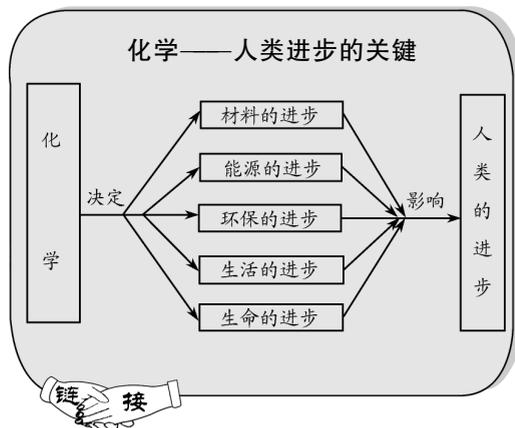
(二) 按官能团分类

按分子中所含官能团的不同,可将有机化合物分成若干类(见表 1-1)。

表 1-1 常见官能团及类别

化合物类别	官能团或特征结构	名称	化合物举例	名称
烯烃	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$	碳碳双键	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	乙烯
炔烃	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	碳碳三键	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	乙炔
卤代烃	$-\text{X}$ (F, Cl, Br, I)	卤素	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	氯乙烷
醇	$-\text{OH}$	醇羟基	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	乙醇
酚	$-\text{OH}$	酚羟基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	苯酚
醚	$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$	醚键	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	乙醚
醛	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$	醛基	CH_3CHO	乙醛
酮	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	酮基	CH_3COCH_3	丙酮
羧酸	$-\text{COOH}$	羧基	CH_3COOH	乙酸
酰胺	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{N}- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$	酰胺键	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOC}_2\text{H}_5$	乙酰苯胺
硝基化合物	$-\text{NO}_2$	硝基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	硝基苯
氨基化合物	$-\text{NH}_2$	氨基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	苯胺

五、有机化合物的研究方法



有机化合物的来源,一是天然产物,二是人工合成产物。两者难免掺杂着不同程度的杂质,因此,必须分离提纯,才能得到较纯的有机物。分离提纯常用的方法:重结晶、蒸馏、萃取、升华、层析、离子交换等。得到了纯的有机物之后,若是未知物,则需要研究它的物理、化学性质,最后确定它的结构。首先进行元素的定性、定量分析,确定元素的种类和含量,求出实验式。实验式是表示化合物分子中各元素原子的相对数目的最简式,不能确切表明分子的真实的原子个数。因此,要再根据测得的相对分子质量,确定

其分子式。利用近代物理学方法如光谱法、质谱法、磁共振法、X 射线衍射法等测出有机物的官能团和各原子在分子中的位置,结合其化学性质确定分子的结构式。例如:

实验测得某碳氢化合物中,含碳 80%、含氢 20%,若已知其相对分子质量是 30,求该化合物的分子式。

解:首先求实验式,即求化合物分子中各元素原子的数目(N)之比。

$$N(\text{C}):N(\text{H}) = \frac{80\%}{12} : \frac{20\%}{1} = 1:3$$

该化合物的实验式是 CH_3 。

再设该化合物分子中含有 n 个 CH_3 ,则:

$$n = \frac{M}{M(\text{CH}_3)} = \frac{30}{15} = 2$$

所以该化合物的分子式是 C_2H_6 。





色谱法

色谱法最先由俄国科学家茨维特(M. C. Цвѣт, 1872—1919)用来分离、提纯的植物色素。他在一根玻璃管的细端塞上一小团棉花,在管中充填碳酸钙粉末,让溶有绿色植物叶子色素的石油醚溶液自上而下地通过。结果植物色素便被碳酸钙吸附,分成三段不同的颜色,上段为绿色,中段为黄色,下段为黄绿色。他将碳酸钙吸附柱分段取出,并用乙醇洗脱,即得三种色素的溶液。经分析三种色素分别为绿色的叶绿素、黄色的叶黄素、黄绿色的胡萝卜素。茨维特把这种利用吸附剂对不同有机物吸附作用的不同,分离、提纯有机物的方法叫色谱法。可惜他的柱色谱实验(图1-1)当时并未引起人们的注意。直到25年后,德国化学家库恩(R. Kuhn, 1900—1967)在分离、提纯、确定胡萝卜素异构体和维生素的结构中,应用了色谱法,并获得1938年诺贝尔化学奖。

此后,色谱法成为化学家分离、提纯有机物不可缺少的方法。常用的吸附剂有碳酸钙、硅胶、氧化铝、活性炭等。20世纪40年代后,根据物质在两相(气—液、液—液等)间溶解性或吸附能力的不同,又相继发展了纸上色谱法、薄层色谱法、气相色谱法、液相色谱法等。

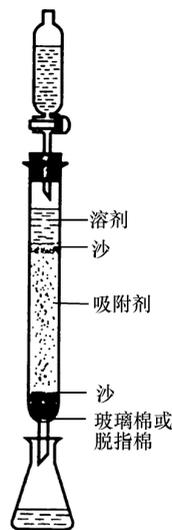


图1-1 柱色谱装置

有机化学的研究对象是有机化合物,在有机化合物中,碳原子是四价的。碳原子之间可以形成单键、双键和三键;可形成链状和碳环等。有机化合物种类繁多的原因是碳的多种连接方式、同分异构现象等。

小结



目标检测

一、名词解释

1. 有机化合物 2. 同分异构体

二、填空题

- 有机化合物指含_____的化合物。
- 有机物种类繁多的主要原因是_____和_____两种。
- 有机化合物的结构特点是_____。

三、单选题

- 下列物质中不属于有机物的是 ()
A. 氰化钠(NaCN) B. 醋酸(CH₃COOH) C. 乙炔(C₂H₂) D. 乙烯(C₂H₄)
- 当前在人类已知的化合物中,品种最多的是 ()
A. VA族元素的化合物 B. III B族元素的化合物
C. 过渡元素的化合物 D. IVA族元素的化合物

四、请你按官能团的不同对下列有机物进行分类

- CH₃CH=CH₂ _____
- HC≡CCH₂CH₃ _____
- CCl₄ _____
- CH₃CH₂COOH _____
- CH₃OH _____

五、简答题

- 简述有机化合物的结构特征。
- 某化合物由C、H两种元素组成,其中碳的质量分数为85.7%,在标准状况下,11.2L此化合物气体的质量是14g,求此化合物的分子式。
- 举例说明化学在人类生活进步中的作用。



第2章 链 烃

只由碳、氢两种元素组成的化合物叫作碳氢化合物,简称烃(hydrocarbon)。烃是其他有机化合物的“母体”,其他各类有机化合物则可视为它的衍生物(derivative)。

根据烃分子中碳原子之间连接形式的差异,可将烃分为链烃(chain hydrocarbon)和环烃(cyclic hydrocarbon)两大类。链烃分子的结构特点是其碳原子间连接成一条或长或短、首尾不相连的“链”状;而环烃的结构特点是分子中碳原子间首尾连接成闭合状态的“环”。

链烃分子中,根据碳原子之间化学键的不同,又可分为饱和链烃(saturated hydrocarbon)和不饱和链烃(unsaturated hydrocarbon)。饱和链烃又称烷烃(alkane),指碳原子之间彼此以单键相连的链烃。不饱和链烃指分子中含C=C双键或C≡C三键的链烃,包括烯烃(alkene)、炔烃(alkyne)和二烯烃(diene)等。

第1节 烷 烃



学习目标

1. 解释烃、烷烃、同系列、碳链异构的概念
2. 应用系统命名法对烷烃命名
3. 叙述烷烃的物理性质
4. 详述烷烃的化学性质
5. 说出甲烷的结构特点,理解烷烃的结构

变废为宝

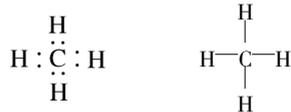
甲烷又名沼气,是沉积于池沼底部的植物残体在厌氧菌的作用下产生的。根据这一原理人们发明了用发酵法获得沼气的沼气池。沼气池用的原料是人畜的粪便、杂草和垃圾等,而产生的沼气可用于烧水、做饭、点灯、发电等,从而节约石油、煤炭和其他燃料。将沼气净化后得到的甲烷也可用来制取 CCl_4 和炭黑等化工原料;粪便、杂草和垃圾等经过沼气池发酵后,大部分寄生虫卵和病菌被杀死,改善了卫生条件,防止了传染性疾病的发生;粪便等在发酵过程中,其中的蛋白质分解为氨,最终转化为铵态氮肥,从而提高了肥效。



烷烃(简称烷)指分子中碳原子之间以单键(也称 σ 键)结合,其余价键都与氢原子相结合的一类开链烃。在烷烃分子中,氢原子数与碳原子数的比例达到最高值,故亦称饱和烃。

一、甲烷的分子结构

甲烷(CH_4)是最简单的烷烃,它是天然气、沼气、石油气的主要成分。甲烷的电子式、构造式分别为



甲烷的电子式 甲烷的构造式

上述甲烷分子的电子式、构造式,只能说明甲烷分子中碳、氢原子之间的连接方式和次序,

并不能反映出甲烷分子的空间构型。研究表明,甲烷分子是正四面体型,碳原子位于正四面体的中心,4个氢原子位于四面体的四个顶点,4个碳氢键都是相同的,如图2-1(a)所示。每2个相邻碳氢键之间的夹角(键角) $\angle\text{HCH}$ 均为 $109^\circ28'$,4个碳氢键的键长都是 $1.09 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。经测定,C—H键的键能是 413 kJ/mol 。





为了形象表示甲烷分子的立体结构,常用凯库勒(Kekule)模型(或球棒模型)和斯陶特(Stuart)模型(或比例模型)表示,见图2-1(b)、(c)所示。

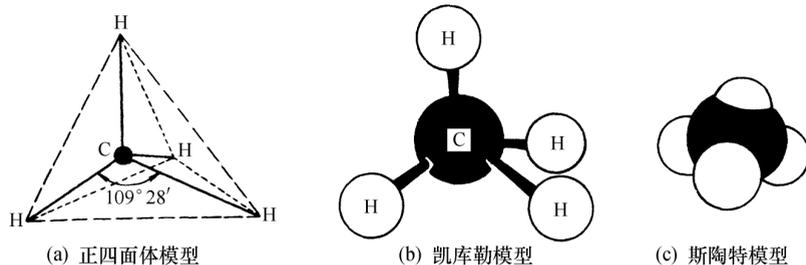


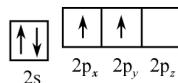
图2-1 甲烷分子的立体结构及其模型

如何解释甲烷分子的立体结构呢?

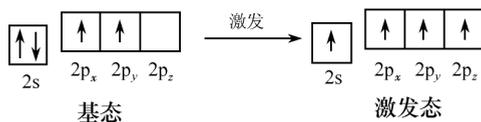
(一) 碳原子的 sp^3 杂化

我们知道,碳是形成有机化合物的主体元素,它位于元素周期表第2周期第IV A族。碳原子最外层(第二层)上有4个电子,当与其他原子结合时,既不易得电子又不易失电子,主要通过电子对共用与其他原子结合。因此,有机化合物分子中的化学键主要是共价键。

原子光谱研究得知,碳的4个价电子中,2s轨道上有一对成对电子,2p_x、2p_y轨道上各有一个单电子。如下图示:



若按未成键电子数目,碳原子只能是2价,换句话说,甲烷分子中碳原子只能结合2个氢原子。但实践证明甲烷等烷烃分子中碳原子都是4价而不是2价。为了解释这个问题,鲍林等人提出了原子杂化轨道理论。该理论首先假设:成键时,碳原子的一个2s电子吸收能量激发到2p_z轨道上,形成4个单电子,碳原子从基态变为激发态。如下图示:



激发后,碳原子就可以形成2个共价键。激发态碳原子的4个价电子分别占据1个2s轨道和3个2p轨道。由于s轨道和p轨道在能量大小、轨道形状(如图2-2所示)及空间伸展方向都是不相同的,若以这种状态成键,所形成的4个键不可能完全相同。

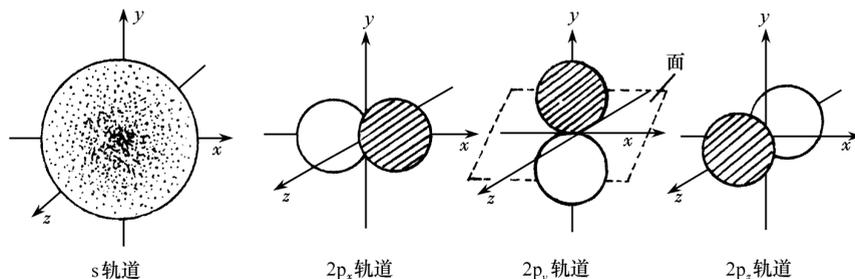
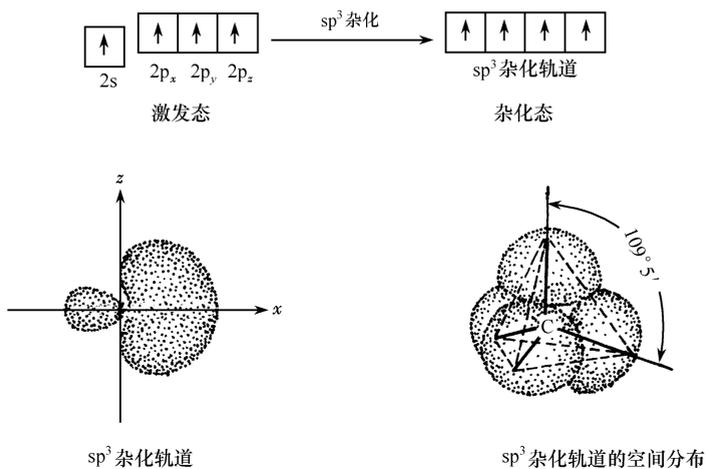


图2-2 s轨道及p轨道的空间形状





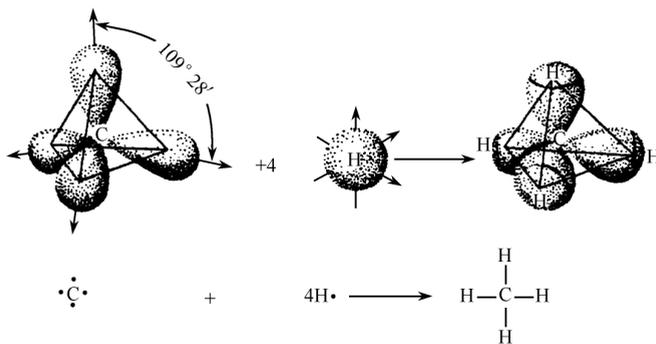
但实验证明,甲烷分子的4个碳氢键是完全相同的。为了解决这个矛盾,鲍林等人进一步提出了原子轨道的杂化。即碳原子的1个2s轨道、3个2p轨道重新组合形成4个能量完全相同的新轨道,称为 sp^3 杂化轨道,其能量介于2s轨道和2p轨道能量之间。某一原子的若干个不同类型的原子轨道重新组合,形成一组数目相等、能量相同的新轨道的过程,称为杂化;所形成的新轨道称为杂化轨道。甲烷等的这种碳原子杂化方式叫 sp^3 杂化。 sp^3 轨道杂化过程、杂化轨道形状及空间分布如图2-3所示。

图2-3 碳原子的 sp^3 杂化轨道

sp^3 杂化轨道形状既不是s轨道的球形,也不是p轨道的哑铃形,而是一头大一头小的不对称葫芦形,这样更有利于形成共价键时的轨道最大重叠。4个 sp^3 杂化轨道以碳原子为中心,大头伸向正四面体的4个顶点,4个 sp^3 杂化轨道之间夹角为 $109^\circ28'$,这样排布使4个 sp^3 杂化轨道尽可能彼此远离,电子云之间相互斥力最小,体系最稳定。

(二) 甲烷分子中的共价键—— σ 键

甲烷分子中的C—H键是由氢原子的1s轨道,沿着碳原子 sp^3 杂化轨道对称轴方向正面重叠(“头碰头”重叠)而成,这种共价键的成键电子云围绕两个成键原子的键轴对称分布,称为 σ 键(图2-4)。

图2-4 甲烷分子中的C—H σ 键形成过程

σ 键的特点是电子云对键轴呈圆柱形对称分布,成键两原子可以围绕键轴“自由”旋转而不影响电子云的分布和改变键的强度。所以, σ 键是一种比较稳定的共价键。

其他烷烃分子中所有的碳原子都是以 sp^3 杂化轨道形成C—C σ 键和C—H σ 键(图2-5)。



例如,乙烷分子中有 6 个 C—H σ 键和 1 个 C—C σ 键,彼此键角均为 $109^{\circ}28'$ 。

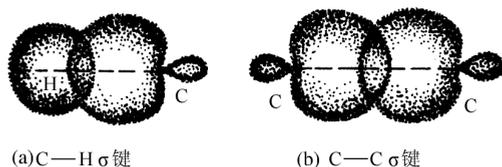
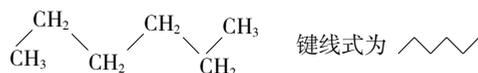


图 2-5 烷烃分子中 σ 键

正是由于所有烷烃分子的 C—C σ 键的键角也基本保持 $109^{\circ}28'$,所以它们的碳链立体形式不是直线形,而呈锯齿状。例如,己烷的碳链式表示如下:



杂化理论的创始人——鲍林

鲍林(Linus Pauling, 1901—1994)是美国化学家和物理学家。1922年毕业于俄勒冈州立大学,1925年在加州理工学院获得博士学位,随后前往欧洲,在著名的科学家玻尔、薛定谔、德拜的实验室工作,1927年回到加州理工学院,1931年升为教授。

20世纪以来,科学家们为圆满解释分子的成键问题作了大量的探索,提出了最初价键理论,解决了基本分子成键的饱和性和方向性问题。但是遇到了不少奇特的麻烦,如 CH_4 为正四面体构型, C_2H_4 为平面四边形, C_2H_2 为直线型等,这些试验事实无法解释。

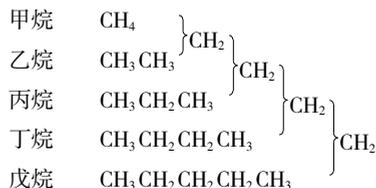
1928年的一个周末,鲍林先生闷闷不乐地呆在实验室里,一遍又一遍地用电子衍射的方法测定着甲烷和乙烷等的结构,试图从中找出解释的答案。这时他的老朋友闯了进来,看见他日渐消瘦的面容,便邀他共进晚餐,他被生拉硬拽地拖到了主人家里。不一会,一顿丰富的晚餐准备好了,只等主人调制美酒。主人从酒柜拿出4种不同颜色的酒,细心地按照一定的比例和顺序倒入4只酒杯中,然后在每一只酒杯的开口边缘上嵌一粒樱桃,五颜六色,煞是好看。他若有所思地瞧着,是被主人配酒的精湛技术折服了么?不是!他脑子里还在想实验室中的问题。突然,他若有所悟,要是将碳原子的4个轨道也进行“混合”,不也可以得到4个相同的新轨道么,然后将4个电子平均分配进去,就可以形成4个相同的价键了。想到这里,他不顾一切,发疯似的跑回了实验室。主人看见他离去的背影,又看了看桌子上的佳肴,忍不住摇了摇头。这一夜,他在实验室里,一会儿掏出笔在纸上划着,一会儿又做实验。好多天过去了,终于,鲍林创造性地提出了“杂化轨道理论”,成功地解释了甲烷、乙烯、乙炔分子的成键机制,使有机结构和化学键理论发展到了一个崭新的阶段。

鲍林在科学上的卓有成效的工作,使他荣获了1954年的诺贝尔化学奖;由于他对世界和平事业的杰出贡献,1962年他荣获了诺贝尔和平奖。他是目前为止,惟一在科学上和世界和平事业上,同时做出贡献,荣获诺贝尔奖的科学家。

二、烷烃的同系列和同分异构现象

(一) 同系列

烷烃中除了甲烷,还有乙烷、丙烷、丁烷、戊烷等一系列有机化合物。



以上一系列烷烃中,任意两个化合物之间在组成上都相差一个或几个 CH_2 原子团,且上述化合物都符合同一通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 。像以上这种结构相似,而在组成上相差一个或几个“ CH_2 ”原子团的一系列化合物,称为同系列。同系列中的化合物之间互称同系物。其组成上的差异“ CH_2 ”称为同系差。





同系列在有机化学中的重要性就在于同系物的性质一般来说是很相似的,尤其是高级同系物的性质。

(二) 烷烃的同分异构现象

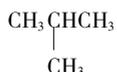
有机物的同分异构现象非常普遍,烷烃的同分异构现象主要有碳链异构和构象异构,本处只讨论前者。碳链异构指由于碳原子结合的顺序不同,从而产生直链的和带有支链的异构体的异构现象。烷烃中除甲烷、乙烷、丙烷没有碳链异构现象外,其余烷烃都有碳链异构现象。

例如:

丁烷的两种异构体:



正丁烷(沸点 -0.5°C)

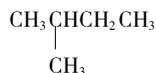


异丁烷(沸点 -12°C)

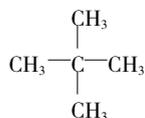
戊烷有三种异构体:



正戊烷(沸点 36.1°C)



异戊烷(沸点 28°C)



新戊烷(沸点 9.5°C)

随着烷烃碳原子数的增多,碳链异构体数目也增加。例如,己烷有 5 种,庚烷有 9 种,辛烷有 18 种,癸烷有达 75 种之多。

(三) 碳原子的类型

观察烷烃异构体的结构式,可以发现碳原子在碳链中所处的环境并不完全相同。为加以识别,通常把碳原子分为四类:

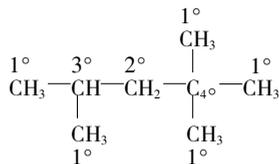
伯碳原子:只与一个另外碳原子相连的碳原子,也称一级碳原子,用 1° 表示。

仲碳原子:与两个另外碳原子相连的碳原子,也称二级碳原子,用 2° 表示。

叔碳原子:与三个另外碳原子相连的碳原子,也称三级碳原子,用 3° 表示。

季碳原子:与四个另外碳原子相连的碳原子,也称四级碳原子,用 4° 表示。

如下例所示:



与伯、仲、叔碳原子相连的氢原子分别叫做伯(1°)、仲(2°)、叔(3°)氢原子。四种碳和三种氢原子所处的环境不同,反应性能也有差别。

三、烷烃的命名

有机化合物数量庞大,结构复杂,如何正确命名是学习有机化学的重要内容之一。正确的名称不仅能表示有机物的组成,还能准确、简便反映其分子结构。

(一) 普通命名法

普通命名法又称习惯命名法,适用于直链和碳原子数较少的烷烃。根据我国文字特点,命名原则如下:



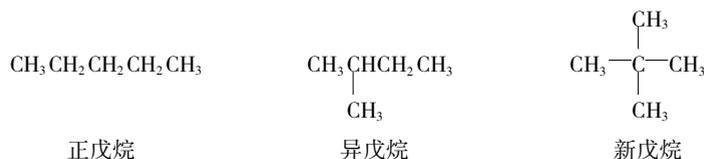


(1) 按分子中碳原子数目称为某烷,碳原子在十或十个以下用天干即甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸表示碳原子数。如表 2-1 所示。

表 2-1 几种烷烃的普通命名法

结构式	CH ₄	CH ₃ CH ₂ CH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃
碳原子数	1	3	6	13
名称	甲烷	丙烷	己烷	十三烷

(2) 为区分异构体,常用“正”、“异”、“新”等字来区别;“正”表示无任何支链存在的直链烷烃;“异”表示碳链链端第二个碳原子上有一个甲基支链;“新”表示碳链链端第二个碳原子上有两个甲基支链。例如:



(二) 烷基

烃分子去掉一个氢原子剩余的部分叫做烃基,以—R 表示。烷烃分子去掉一个氢原子剩余的部分叫做烷基,通式为 C_nH_{2n+1}—。其命名也为相应烷烃名去掉“烷”字加“基”字。例如:—CH₃称为甲基,—CH₂CH₃称为乙基。

常见的 1~4 个碳的烷基如表 2-2 所示。

表 2-2 1~4 个碳的烷基表

烷 烃		烷 基		
名称	结构式	名称	结构式	英文缩写
甲烷	CH ₄	甲基	—CH ₃	(Me)
乙烷	CH ₃ CH ₃	乙基	—CH ₂ CH ₃	(Et)
丙烷	CH ₃ CH ₂ CH ₃	正丙基	—CH ₂ CH ₂ CH ₃	(n-Pr)
		异丙基	—CH(CH ₃) ₂	(iso-Pr)
正丁烷	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	正丁基	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	(n-Bu)
		仲丁基	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	(sec-Bu)
异丁烷	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	异丁基	—CH ₂ CH(CH ₃) ₂ —	(iso-Bu)
		叔丁基	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 或 (CH ₃) ₃ C—	(ter-Bu)

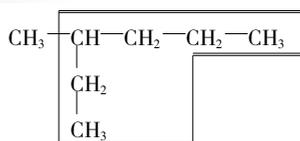
(三) 系统命名法

系统命名法是我国根据 1892 年日内瓦国际化学会议首次拟定的系统命名原则,以及国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)几次补充修改后的命名原则,结合我国文字特点而制定的命名方法。

原则如下:

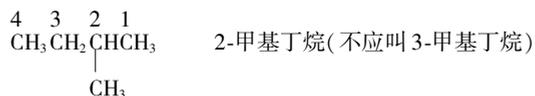
(1) 选择分子中最长的碳链作为“主链”,按主链所含碳原子数目称为“某烷”。例如:





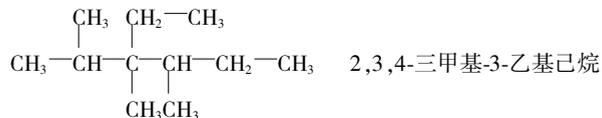
应选择六个碳原子的链为主链称为“己烷”(不应称为“戊烷”)

(2) 把支链作为取代基,从靠近取代基一端开始,用阿拉伯数字1,2,3,4…给主链碳原子编号,确定取代基的位置。并把取代基名称写在“某烷”前,取代基的位置写在取代基名称前,中间用短线隔开。例如:



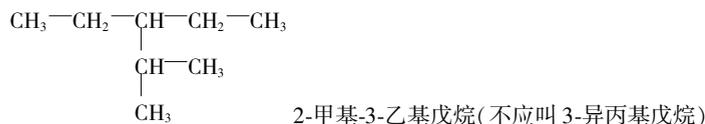
(3) 若含有几个不同的取代基时,把小的取代基写在前面,大的写在后面;如果含有几个相同的取代基时,把它们合并起来,取代基数目用中文数字二、三、四、……表示,写在取代基名称前,其位次必须逐个标明,位次之间用“,”号隔开。

例如:



(4) 如果有多条等长碳链均可作主链时,应选择取代基数目最多的为“主链”。

例如:



四、烷烃的物理性质

有机化合物的物理性质主要指化合物的聚集状态、颜色、气味、密度、溶解度、熔点、沸点和折射率等。这些性质中的密度、溶解度、熔点、沸点和折射率等,纯净的物质在一定条件下都有固定的值,常把这些数值叫做物理常数。物理常数对有机化合物的鉴定、分离、纯化等具有重要意义。例如:正戊烷在常压下的一些物理常数:沸点为 36.1°C 、熔点为 -129.7°C 、密度为 $0.6264\text{g}/\text{cm}^3$ 、折射率(n^{20}_D)1.3575(见表2-3)。

表 2-3 部分烷烃的一些物理常数

名称	结构式	沸点/ $^\circ\text{C}$	熔点/ $^\circ\text{C}$
甲烷	CH_4	-161.7	-18.26
乙烷	CH_3CH_3	-88.6	-172.0
丙烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-42.2	-187.1
正丁烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-0.5	-138.0
正戊烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	36.1	-129.7
异戊烷	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	28	-160
新戊烷	$(\text{CH}_3)_4\text{C}$	9.5	-17
正己烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	69	-95
异己烷	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	60	-154
新己烷	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$	50	-98





常温常压下, $C_1 \sim C_4$ 直链烷烃是气体; $C_5 \sim C_{16}$ 是液体; C_{17} 以上是固体。

直链烷烃的沸点随碳原子数的增加而升高, 同系物之间每增加一个 $-CH_2-$, 沸点约升高 $20 \sim 30^\circ C$ 。同数碳原子的直链烷烃沸点高于支链烷烃, 因为支链烷烃分子不能像直链烷烃那样紧密地靠在一起, 分子间距离增大, 分子间作用力减小了。

直链烷烃的熔点随分子量的增加而升高。但偶数碳原子的烷烃熔点增高的幅度比奇数碳原子的烷烃熔点增高的幅度要大些。因为偶数碳原子的烷烃呈锯齿状排列时, 末端的两个甲基处于相反位置, 具有较大对称性, 因而分子之间可以靠得更近, 分子间作用力更大, 含偶数碳原子的烷烃的熔点比奇数升高更多。

烷烃的密度随分子量的增加而增大, 且小于 1, 是所有有机化合物中最小的一种。因为烷烃的分子一般是非极性分子, 分子间作用力较弱, 分子间排列疏松, 单位体积容纳的分子数少, 故密度较低。

因为烷烃的分子一般是非极性分子, 又不存在形成氢键的结构, 根据“相似相溶”规律, 它不溶于水和强极性溶剂, 但溶于低极性或非极性溶剂中, 如苯、氯仿等。

五、化学性质



案例 2-1

善待生命

2005 年 7 月 11 日 2 时 30 分, 新疆阜康神龙煤矿发生一起瓦斯爆炸事故, 造成 83 人死亡, 4 人受伤。国家对小煤矿的“关井压产”曾多次发出整治通知, 但由于近期煤炭价格上扬, 致使一些煤矿矿主置工人生命安全于不顾, 在存在超能力生产、无煤矿企业安全生产许可证、违反管理规程等情况下, 暗中又恢复了生产。

在煤炭的形成过程中会产生瓦斯。瓦斯的主要成分是甲烷。

分析思考:

1. 请写出瓦斯爆炸主要反应的化学方程式。
2. 爆炸后, 矿井内 CO 气体的含量高达 10% 以上, 引起人体 CO 中毒。现场抢救 CO 中毒者, 应立即采取什么措施?
3. 你对此事有何看法?

烷烃分子中的 C—H 键和 C—C 键均为牢固的 σ 键, 对一般的化学试剂表现出很大的稳定性, 通常与强酸、强碱、强氧化剂、强还原剂和活泼金属都不发生化学反应。

【演示实验 2-1】 取一支洁净试管, 加入 $0.03 \text{ mol/L KMnO}_4$ 和 $1.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 各 1 mL, 滴加精制石油醚 4 滴, 振摇, 观察所发生的现象。

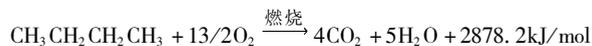
实验结果表明, KMnO_4 溶液的紫红色并无变化, 说明烷烃不与氧化剂 (KMnO_4 等) 反应, 即烷烃对一般的化学试剂表现出很大的稳定性。烷烃的稳定性也正是其应用的依据, 如石油醚常作为溶剂, 石蜡可作为药物基质等。

但烷烃的稳定是相对的, 在一定条件下, σ 键也可以断裂发生某些反应。

(一) 氧化反应

烷烃很容易燃烧, 燃烧时, 放出大量的热, 生成二氧化碳和水。

例如:
$$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{燃烧}} \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 878.6 \text{ kJ/mol}$$



烷烃碳原子数增加, 每摩尔烷烃完全燃烧产生的热量 (称为燃烧值) 也随着增加。沼气、天然气、液化石油气、汽油、柴油等的主要成分都是烷烃, 燃烧时可产生大量的热量, 它们都是重要的能源。



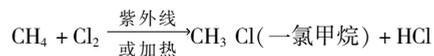


在有机化学中,常把反应过程中加氧去氢的反应称为氧化反应;反之,反应过程中去氧加氢的反应则称为还原反应。烷烃的燃烧属加氧过程,所以是氧化反应。

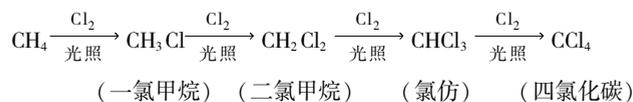
(二) 卤代反应

【演示实验 2-2】 制备好一集气瓶纯净的甲烷和氯气的混合气体,用玻璃片把瓶口盖好,放在光亮的地方(注意:不要放在日光直射的地方,否则会引起爆炸)。等待片刻,观察瓶内气体颜色的变化。

室温下,甲烷和氯气的混合气体在黑暗中长时间保存而不起任何反应。但把混合气体放在光亮的地方就会发生反应,黄绿色的氯气就会逐渐变淡。该变化的反应式如下:



甲烷的氯代反应较难停留在一取代阶段。一氯甲烷可继续氯代生成二氯甲烷、三氯甲烷(氯仿)和四氯化碳:

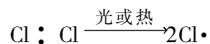


氯仿是一种麻醉剂(现很少用于临床),四氯化碳是一种高效灭火剂,二氯甲烷、氯仿、四氯化碳都是很好的溶剂。

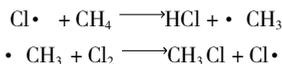
上述这种有机物分子里的某些原子或原子团被其他的原子或原子团所代替的反应叫取代反应(substitution reaction)。在光照或加热条件下,烷烃中氢原子被卤素原子取代的反应,称为卤代反应(halogenation)。

实验证明:甲烷的氯代反应为自由基链锁反应,即反应一旦引发,就会像一个链锁,一环扣一环进行下去。此类反应一般分为三个阶段:链引发、链增长、链终止。

1. 链引发 氯分子在紫外线或加热到 250 ~ 400℃ 时,氯分子吸收能量,发生共价键的均裂,产生两个带单电子的氯原子(这种带有单电子的原子或原子团叫自由基或游离基)。

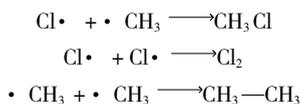


2. 链增长 氯原子(自由基)中的单电子有强烈的配对倾向,非常活泼。当它与甲烷分子碰撞,会夺取甲烷分子中的氢,形成氯化氢,同时甲烷变为一个甲基自由基。甲基自由基也很活泼,当它与氯分子碰撞时,夺取氯分子中的一个氯原子形成一氯甲烷,同时产生一个新的氯原子。



新的氯原子不断重复上述两个反应,像一个链锁,一环扣一环进行下去,故该反应又称自由基链锁反应。由于上述两个反应是一个链的传播过程,因此称为链的增长。

3. 链终止 随着反应的进行,体系中的自由基越来越多,自由基之间碰撞成分子的机会增加。



随着反应体系中自由基的减少直至消失,反应逐渐停止。

六、烷烃的来源和用途

烷烃主要来源于天然气、石油和煤的加工产物。其中石油是一种极其重要的资源,常有“工业的血液”之称。未经加工的石油称为原油,它的主要成分各种烃类。现代工业上,常根据不同的需要把石油进行分馏,可得到沸点不同的各种不同石油产品(如表 2-4)。





表 2-4 石油分馏产物及用途

分馏产物	主要成分(烷烃)	用 途
天然气	$C_1 \sim C_4$	燃料
石油醚	$C_5 \sim C_8$	溶剂
汽 油	$C_7 \sim C_{12}$	飞机或汽车燃料
煤 油	$C_{12} \sim C_{16}$	燃料或工业洗涤剂
柴 油	$C_{16} \sim C_{18}$	柴油机燃料
润滑油	$C_{16} \sim C_{20}$	润滑剂、防锈剂
液状石蜡	$C_{18} \sim C_{24}$	缓泻剂、溶剂、传温介质
凡士林	固体和液体的混合物	润滑剂、防锈剂、软膏基质
固体石蜡	$C_{25} \sim C_{34}$	蜡烛、蜡疗
沥 青	$C_{30} \sim C_{40}$	铺路、防腐、建筑材料

取代反应是烷烃的特征反应之一,是只有有机物才能发生的反应,与无机化学中的置换反应有本质区别(见下表)。

取代反应	置换反应
可与单质或化合物发生取代,生成物中不一定有单质	反应物和生成物中一定有单质
反应中无电子得失	反应中有电子得失
一般是分子之间的反应,受条件的影响	一般是在溶液中,离子参加反应
很多是进行不完全的,速率慢	一般是能进行完全的,速率快

小 结



目 标 检 测

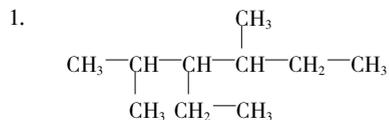
一、填空题

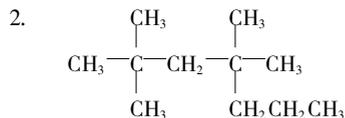
1. 甲烷的结构式为_____,电子式为_____。
2. 烷烃同系物分子中的碳原子数相差 n 个,其分子量相差_____。
3. 烷烃的分子通式为_____;含 7 个碳原子的烷烃的分子式为_____;含 28 个氢原子的烷的碳原子个数为_____。
4. 常温常压下,戊烷、十二烷、辛烷、丁烷的沸点高低次序是_____。

二、单选题

1. 下列物质中,可以跟甲烷发生化学反应是 ()
A. 溴 B. 强酸 C. 强碱 D. 高锰酸钾溶液
2. 分子量为 86 的烷烃的同分异构体有 ()
A. 3 种 B. 4 种 C. 5 种 D. 6 种
3. 异戊烷和新戊烷互为同分异构体的依据是 ()
A. 具有相似的化学性质 B. 具有相同的物理性质
C. 分子具有相同的空间结构 D. 分子式相同,碳原子的空间结构不同
4. 下列烷烃分子上的一个氢原子被氯原子取代后,不能产生同分异构代表的是 ()
A. 丙烷 B. 丁烷
C. 戊烷 D. 2,2-二甲基丙烷

三、命名下列化合物,并用 1° 、 2° 、 3° 、 4° 符号标出碳原子的类型





四、写出下列烷烃的结构式

1. 分子量为 72, 含有一个取代基的烷烃
2. 2-甲基丁烷
3. 2,2,3,3-四甲基-4,4-二乙基己烷

第 2 节 烯 烃



学习目标

1. 解释烯烃、顺反异构、加成反应的概念
2. 识别烷烃、烯烃命名的差异
3. 详述烯烃的化学性质
4. 应用烯烃的性质区分烯烃、烷烃或从烷烃中除去烯烃的杂质
5. 说出烯烃的结构特点及应用

分子中含有碳碳双键(C=C)的不饱和链烃,称为烯烃。其通式是 C_nH_{2n} , 若含一个 C=C 双键,称为单烯烃(简称烯烃);若含两个 C=C 双键,则称为二烯烃;若含 C=C 双键数为两个或两个以上,就称为多烯烃。C=C 双键是烯烃的官能团。

一、乙烯的分子结构

催熟水果

家里如果有青香蕉、绿橘子等尚未完全成熟的水果,要想把它们尽快催熟,可以把青香蕉等生水果和熟苹果等成熟的水果放在同一个塑料袋里,系紧袋口。这样,过几天青香蕉就可以变黄、成熟。这是因为水果在成熟的过程中,自身能放出乙烯气体,利用成熟水果放出的乙烯气体可以催熟生水果。



烯烃中最简单的是乙烯。分子式为 C_2H_4 , 结构式为 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 。实验表明,乙烯分子里的 C=C 双键的键长是 $1.33 \times 10^{-10} \text{ m}$, 经现代物理方法测定,乙烯分子中所有的碳原子和氢原子都分布在同一平面上。它们彼此之间的键角都约为 120° 。乙烯双键的键能是 615 kJ/mol , 实验测得乙烷 C—C 单键的键长是 $1.54 \times 10^{-10} \text{ m}$, 键能是 348 kJ/mol 。这表明 C=C 双键的键能并不是 C—C 单键键能的两倍,而是比两倍略少。因此,只需要较少的能量,就能使双键里的一个键断裂。

为了形象地显示出乙烯的分子结构,用其立体结构式和模型分别表示如下(图 2-6):

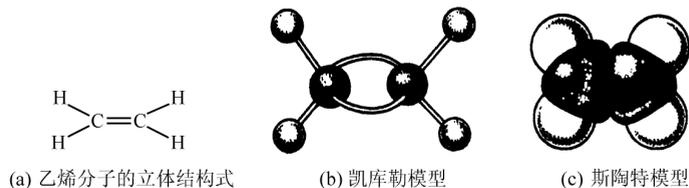


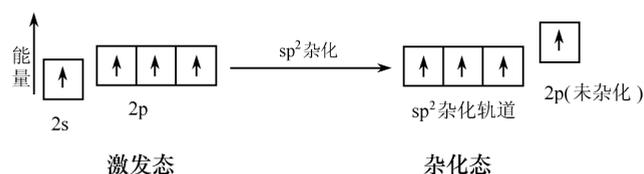
图 2-6 乙烯的立体结构式和模型





对于乙烯分子的空间结构,杂化轨道理论的解释是:

1. 双键碳的 sp^2 杂化 每个碳原子各以1个2s轨道和2个2p轨道发生杂化,形成3个能量、形状完全相同的 sp^2 杂化轨道,每个碳原子剩下1个未杂化的2p轨道。碳原子的 sp^2 杂化过程如下:



3个 sp^2 杂化轨道的形状与 sp^3 杂化轨道类似,只是略“胖”一点而已。3个 sp^2 杂化轨道的对称轴处于同一平面,并且以碳原子为中心,分别指向平面正三角形的3个顶点,3个 sp^2 杂化轨道间的夹角为 120° (图 2-7)。未参与杂化的 2p 轨道的对称轴垂直于 sp^2 杂化轨道所在的平面 (如图 2-8)。正是由于乙烯分子碳原子 sp^2 杂化,所以乙烯分子是一个平面分子。

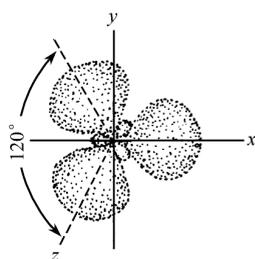


图 2-7 三个 sp^2 杂化轨道

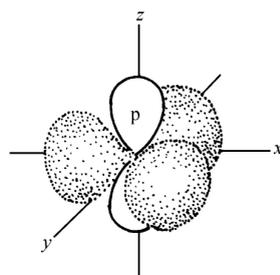


图 2-8 未杂化的 2p 轨道与三个 sp^2 杂化轨道

2. 碳碳双键的形成 乙烯分子成键时,每个碳原子的3个 sp^2 杂化轨道分别与2个氢原子的1s轨道和另1个碳原子的1个 sp^2 杂化轨道,沿轴相互重叠,形成4个 C—H σ 键,1个 C—C σ 键,且5个 σ 键在同一个平面内 (如图 2-9)。乙烯分子中每个碳原子的未参与杂化的 2p 轨道都垂直于5个 σ 键所在的平面,能彼此平行侧面 (“肩并肩”) 重叠成键,称为 π 键 (图 2-10)。构成 π 键的轨道称为 π 轨道, π 轨道中的电子称为 π 电子。任何双键都由一个 σ 键和一个 π 键组成。

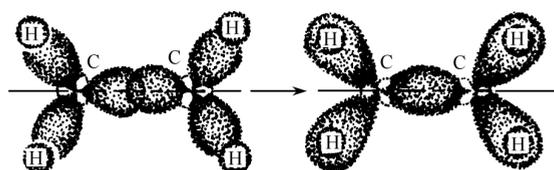


图 2-9 乙烯分子的 σ 键

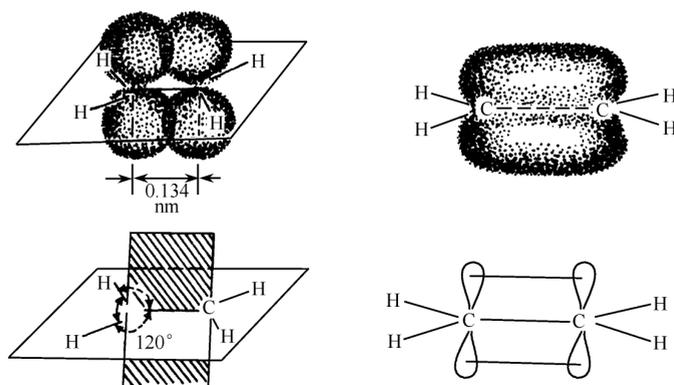


图 2-10 乙烯分子的 π 键





3. π 键的特征 由于 π 键是由 2 个 p 轨道侧面重叠形成,重叠程度比 σ 键小且分散,因此, π 键易断裂,这正是烯烃化学性质活泼的原因。 π 键比 σ 键活泼还可从其键能数据得到证实,实验测知:碳碳 σ 键键能是 348kJ/mol,碳碳 π 键键能 264.4kJ/mol,比 σ 键小。另外, π 键电子云对称分布于 C—C σ 键平面的上下,它没有轴对称,所以,以双键相连的碳原子,不能围绕对称轴旋转,因为旋转时两个未杂化的 2p 轨道就不能重叠, π 键便被破坏。 σ 键与 π 键的特点与区别见表 2-5。

表 2-5 σ 键与 π 键的特点与区别

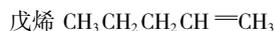
	σ 键	π 键
存在	可以单独存在,存在于任何共价键中	不能单独存在,只能与 σ 键共存
形成	成键轨道沿键轴重叠,重叠程度大	成键轨道平行侧面重叠,重叠程度小
性质	(1) 键能较大,较稳定 (2) 成键的两个原子可沿键轴自由旋转 (3) 电子云受核约束大,不易极化	(1) 键能较小,不稳定 (2) 成键的两个原子不能沿键轴自由旋转 (3) 电子云受核约束小,易极化

其他烯烃与乙烯结构大致相似,其中碳碳双键都是由一个 σ 键和一个 π 键组成。

二、烯烃的同系列和同分异构现象

(一) 烯烃的同系列及通式

烯烃中除了乙烯外,还有丙烯、丁烯、戊烯等一系列有机化合物。



以上一系列烯烃中,任意两个化合物之间在组成上都相差一个或几个 CH_2 原子团,且分子结构中都含有碳碳双键($\text{C}=\text{C}$),组成同系列,物质之间互称同系物。它比同数碳原子的烷烃少两个氢原子,故其分子通式为 C_nH_{2n} 。

(二) 同分异构

烯烃分子中由于存在双键,故它的同分异构体的数目比相应的烷烃多。主要有构造异构和顺反异构两种类型。

1. 构造异构 分子式相同,分子中原子间互相连接的方式与顺序不同所引起的异构现象,称为构造异构现象。例如:丁烯有三种构造异构体



1-丁烯

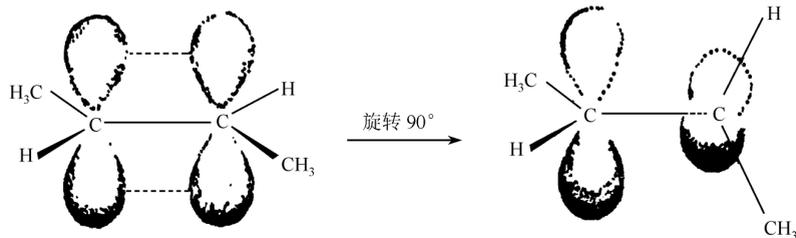
2-丁烯

2-甲基丙烯

(1) 式和(2)式为分子中碳碳双键(官能团)的位置不同所产生的异构现象,称为位置异构。

(2) 和(3)为碳链异构(同烷烃)。位置异构和碳链异构都属于构造异构。

2. 顺反异构 碳碳双键由一个 σ 键和一个 π 键组成, π 键是两个平行的 p 轨道侧面重叠产生的,当围绕碳碳双键旋转时,两个 p 轨道的平行关系遭到破坏,导致 π 键的削弱和破坏。如图 2-11 所示。

图 2-11 碳碳双键旋转两个 p 轨道的平行关系破坏, π 键断裂



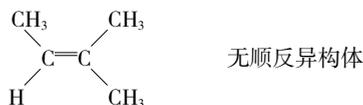
因此,围绕碳碳双键($C=C$)旋转是受阻的,与双键碳原子相连的原子或原子团在空间的排列是固定的。如2-丁烯的两个甲基(或两个氢原子)被固定在双键的同侧或异侧,其中两个相同的原子或原子团在双键的同侧的称为顺式;反之被称为反式。



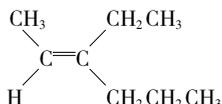
这种分子构造相同,只是由于双键旋转受阻而产生的原子或原子团的空间排列方式不同所引起的异构现象,叫做顺反异构。

并非所有含碳碳双键的化合物都有顺反异构体。能产生顺反异构体的化合物必须具备两个条件:一是分子中必须有限制旋转结构(碳碳双键或脂环);其二是至少有两个不能自由旋转的碳原子上边连有两个不同的原子或原子团。

例如:

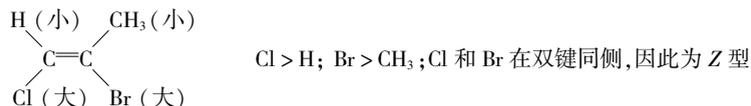


当双键碳原子上连接的四个原子或原子团都不相同时,就难于确定它是顺式还是反式。例如:

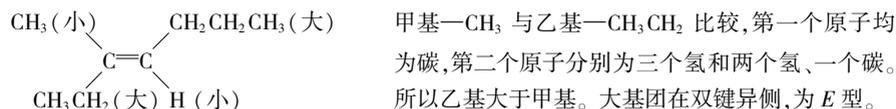


为解决这个问题,IUPAC 推荐使用 Z/E 命名法(Z 是德文 *zusammen* 的字头,词义是同侧; E 是 *entgegen* 的字头,词义为相反)。 Z/E 命名法是根据双键上每一个碳原子所连基团的“大小”顺序决定是 Z 型还是 E 型。当两个大的基团在双键的同侧,称为 Z 型;当两个大的基团在双键的两侧,称为 E 型。基团大小顺序如下:

(1) 根据双键碳上直接相连的原子序数大小确定基团“大小”顺序。原子序数大的为大基团,原子序数小的为小基团。如 $I > Br > Cl > S > O > N > C > H$

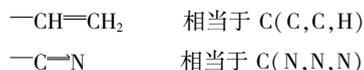


(2) 基团中直接与双键碳原子相连的两个原子相同,就向它所连接的其余几个原子延伸。比较这些原子的原子序数,若仍相同,继续向外延伸,直到比较出大小为止。如:



部分基团大小如下: $(CH_3)_3C- > (CH_3)_2CH- > CH_3CH_2CH_2- > CH_3CH_2- > CH_3-$

(3) 对于含有重键的原子团,把双键当作连有两个相同原子,三键当作连有三个相同原子进行比较。如:



三、烯烃的命名

烯烃的命名方法与烷烃相似,但由于碳碳双键的存在,因此比烷烃的命名复杂。其原则如下:

- (1) 选择含有双键的最长碳链为“主链”,并依照主链碳原子数目,命名为“某烯”。
- (2) 从靠近双键一端开始,给主链碳原子编号;把双键碳原子的最小编号写在“某烯”名称

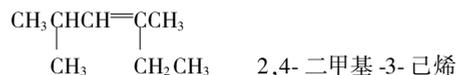




前,并用短线隔开。若双键正在中间,则从靠近取代基一端开始编号。例如:



(3)将取代基位置、数目和名称按简单到复杂的顺序依次写在烯烃名称前。如:



(4)如果结构式已明确给出 C=C 双键的两个碳原子上所连原子或原子团的空间伸展方向,在命名时则要标出其构型特点。如:



烯烃去掉一个氢原子后剩下的一价基团叫烯基。常见的烯基:



四、物理性质

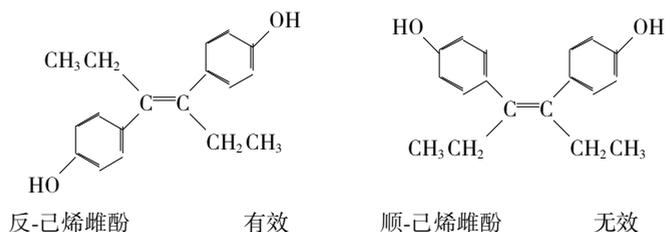
烯烃的物理性质与烷烃相似。常温常压下, C₂-4 的烯烃为气体, C₅-18 为液体, C₁₉ 以上为固体。烯烃均为无色,难溶于水,易溶于非极性或弱极性的有机溶剂,如苯、乙醚、氯仿、石油醚等。密度均小于 1。

烯烃的顺反异构体之间的物理性质有明显差异。如 2-丁烯的两种顺反异构体物理常数比较如表 2-6。

表 2-6 顺-2-丁烯与反-2-丁烯物理常数

名称	结构式	熔点/°C	沸点/°C	密度/(10 ³ kg/m ³)	折射率
顺-2-丁烯(顺)	CH ₃ CH=CHCH ₃	-138.9	3.7	0.6213	1.3931 ⁻²⁵
反-2-丁烯(反)	CH ₃ CH=CHCH ₃	-105.6	0.88	0.6042	1.3848 ⁻²⁵

顺反异构体两者间在生理活性上也有显著差异。例如,有一种雌激素——己烯雌酚,临床上用于治疗子宫发育不良、功能性出血和前列腺癌等。其反式异构体的生理活性是顺式异构体的 7~14 倍。



五、化学性质

烯烃的碳碳双键是由一个 σ 键和一个 π 键组成,其中的 π 键是由 p 轨道侧面重叠而成,重叠程度小,容易断裂,因此,烯烃的化学性质比烷烃活泼。

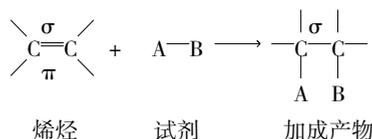
(一) 加成反应

加成反应(addition reaction)是烯烃的主要反应类型。它是指:在反应的过程中,烯烃双键

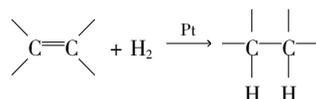




中的 π 键断裂,试剂的两个一价原子或原子团分别加到断开的 π 键上,形成两个新的 σ 键,生成饱和的化合物的过程。其含义用一个简明的反应式表示如下:



1. 催化加氢 烯烃在催化剂存在下与氢加成生成烷烃,称为催化加氢。常用的催化剂为金属铂(Pt)、钯(Pd)、镍(Ni)等金属细粉。



催化剂的作用是将烯烃和氢吸附在金属表面,使 π 键和 H—H 键松弛,降低活化能,使反应易于进行。图 2-12 为催化过程示意图。

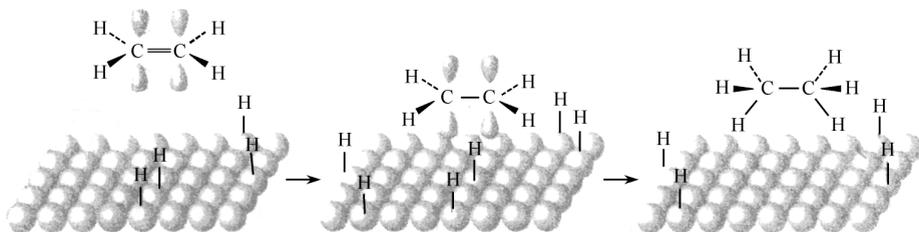


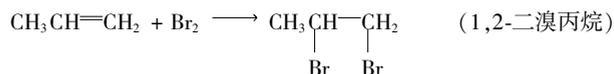
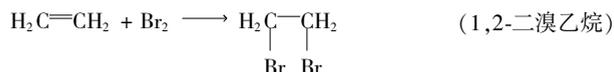
图 2-12 乙烯的催化加氢过程示意图

双键的催化加氢在油脂的氢化和药物合成中经常用到。氢化反应也是一类常见的有机还原反应。

2. 与卤素加成

【演示实验 2-3】 取一洁净试管,加入 2mL 松节油(主要成分为烯烃),滴加 10 滴溴的四氯化碳溶液,振荡,观察现象。

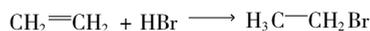
可以观察到,溴的四氯化碳溶液的红棕色很快消失,说明烯烃可以与溴发生反应。其反应属加成反应。如用乙烯和丙烯与溴的四氯化碳反应,反应式如下:



烯烃与溴的四氯化碳溶液作用时,溴的颜色消失,实验室常用此法检验烯烃。

其他卤素也可以与烯烃发生加成反应。但氟与烯的反应太快,产物复杂;碘与烯烃的反应活性太低,一般难于进行,所以一般烯烃与卤素的加成,指的是与氯或溴的加成。

3. 与卤化氢加成 烯烃可以与卤化氢反应生成卤代烷。



卤化氢的反应活性: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$

像乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)、丁二烯($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$)等对称烯烃,加成后的产物只有一种。但对于不对称烯烃,如丙烯,当它与不对称试剂如溴化氢 HBr 加成时,加成产物可能有两种。

