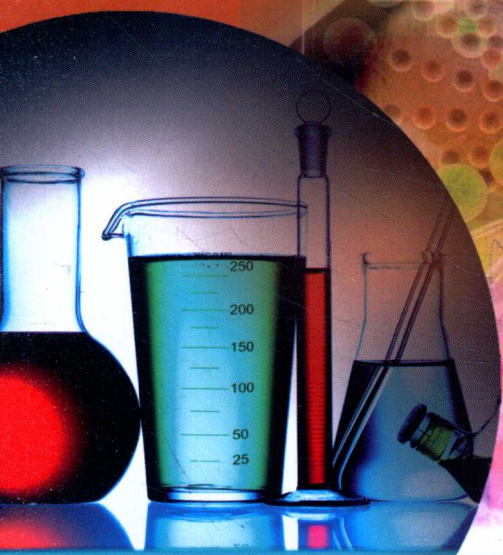




中国科学院教材建设专家委员会规划教材
全国高等医药院校规划教材

有机化学

付彩霞 王春华 主编



科学出版社

中国科学院教材建设专家委员会规划教材

全国高等医药院校规划教材

有机化学

主 编 付彩霞 王春华

副主编 姜吉刚 黄玉玲 王晓艳 王洪恩

编 委 (按姓氏笔画排序)

于秋泓 (辽宁医学院)

王春华 (滨州医学院)

王洪恩 (济宁医学院)

王晓艳 (滨州医学院)

付彩霞 (滨州医学院)

刘为忠 (滨州医学院)

张怀斌 (滨州医学院)

李银涛 (长治医学院)

姜吉刚 (滨州医学院)

黄玉玲 (滨州医学院)

科学出版社

北 京

内 容 简 介

有机化学以官能团为主线,介绍了与医学相关的基本概念、基本理论和基本反应。全书共十六章,内容包括烷烃、烯烃、炔烃、二烯烃、脂环烃、单环芳烃、多环芳烃、非苯芳烃、卤代烃、醇、酚和醚、醛、酮和醌、羧酸及衍生物、胺、重氮化合物、偶氮化合物、杂环化合物、糖、氨基酸、蛋白质、核酸等。章后附有阅读材料,涉及有机化学在医学、药学和生命科学领域中主要应用等内容,以利于开阔学生视野,激发学习兴趣,培养创新意识。

本教材可供临床医学、全科医学、医学影像学、麻醉学、口腔医学、护理学、预防医学、中医学、眼视光学等专业使用,也可供与化学有关专业的使用和参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学 / 付彩霞, 王春华主编. —北京: 科学出版社, 2016.1

中国科学院教材建设专家委员会规划教材·全国高等医药院校规划教材

ISBN 978-7-03-046709-6

I. ①有… II. ①付… ②王… III. ①有机化学—医学院校—教材
IV. ①062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 321853 号

责任编辑: 杨鹏远 胡治国 / 责任校对: 桂伟利

责任印制: 赵 博 / 封面设计: 陈 敬

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>

北京市文林印务有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 1 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2016 年 1 月第一次印刷 印张: 19

字数: 446 000

定价: 49.80 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

为适应我国高等医学教育改革和发展的需要,根据教育部对临床医学专业有机化学课程教学的要求和医学专业人才培养方案,以思想性、科学性、先进性、启发性和适用性为教材编写的基本原则,以提高医学教学质量、培养创新型人才为教材编写的指导思想,编写了这本有机化学教学教材。

本教材共十六章,按照以官能团分章的方式编排,第一章绪论,主要介绍了基本理论和基本概念;第二章对映异构,介绍了次序规则,对映异构体的结构和命名。第三章至第十二章系统地阐述了各类有机化合物的结构、命名、性质、反应机制及在医药上的应用;后四章分别介绍与医学、生命科学关系密切的生物分子,糖类、脂类、氨基酸、肽、蛋白质及核酸的化学结构和主要的物理、化学性质。在介绍化合物类型的章节中,都涉及化合物分类、命名、结构和化学性质。这种编排方式有规可循,合理性、系统性和科学性比较强,易于讲解和掌握。把基本概念、基本理论主要集中于前几章。

本教材在编写时的主要特点如下。

1. 内容少而精,删去了与中学化学、基础化学和生物化学重复的内容。删除了化合物的制备。加强了对有机反应机制、电子效应、有机反应类型等理论知识的阐述。
2. 教材把立体化学部分放到第二章,与其他教材比较有大幅度前提。立体化学提前为后续的章节的学习奠定基础。例如,命名化合物时,用到次序规则比较原子和基团大小、描述各类化合物的反应机制和合成等问题时,反复应用立体化学内容,这种编排既有助于加深理解和掌握立体化学内容,也有助于深入讨论和掌握后续内容。把顺反异构放到烯烃的命名中,使烯烃的命名更加完整化。
3. 化合物的命名同时列出了中英文名称,强化了有机化学英文专业词汇的学习。
4. 为了学生自学和巩固所掌握的知识内容,各章前有学习要求,每章节后有本章内容小结,指出本章的重点内容和主要反应,突出了重点,对学生的自主学习给予了有力指导。每章后有精选的习题,教材末附有习题参考答案。
5. 本教材第二章至第十六章后都有阅读材料,涉及多方面的内容,其目的是扩大知识面,增加学生的阅读能力,开阅读者视野,激发学生的学习兴趣。

本教材编委由滨州医学院付彩霞、王春华、姜吉刚、黄玉玲、王晓艳、张怀斌、刘为忠,济宁医学院王洪恩,辽宁医学院于秋泓和长治医学院李银涛组成,他们多年来一直从事有机化学的教学及研究工作,有丰富的教学经验。

本教材在编写过程中参考了国内外有关书刊中的相应内容,在此,向原著者表示感谢。得到了滨州医学院教务处和药学院领导的关心和大力支持,还有各位编委为保证本教材的质量所做的努力,在此,表示衷心的感谢。

由于本教材作者编写水平有限,书中难免存在不足之处,恳请各位读者批评指正。

编 者

2015年7月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 有机化合物和有机化学	1
第二节 有机化合物分子中的化学键——共价键	2
第三节 有机化学反应基本类型及条件	8
第四节 有机化合物的分类和表示方法	9
第五节 研究有机化合物结构的一般步骤和方法	12
本章小结	13
习题	13
第二章 对映异构	14
第一节 物质的旋光性	14
第二节 旋光性与分子结构的关系	16
第三节 含一个手性碳原子化合物的对映异构	18
第四节 含两个手性碳原子化合物的对映异构	23
第五节 不含手性碳原子化合物的对映异构	25
本章小结	27
习题	28
第三章 烷烃和环烷烃	30
第一节 烷烃	30
第二节 环烷烃	39
本章小结	43
习题	44
第四章 烯烃和炔烃	46
第一节 烯烃	46
第二节 炔烃	61
本章小结	67
习题	68
第五章 芳香烃	71
第一节 单环芳香烃	71
第二节 稠环芳香烃	80
第三节 芳香性的判断——休克尔规则	83
本章小结	85
习题	86

第六章 卤代烃	88
第一节 卤代烃的结构、分类和命名	88
第二节 卤代烃的物理性质	89
第三节 卤代烃的化学性质	90
第四节 不饱和卤代烃的取代反应	96
第五节 重要的卤代烃	98
本章小结	100
习题	101
第七章 醇、酚和醚	103
第一节 醇	103
第二节 酚	111
第三节 醚	114
第四节 硫醇和硫醚	118
本章小结	121
习题	123
第八章 醛、酮和醌	125
第一节 醛和酮	125
第二节 醌	136
第三节 重要的醛、酮、醌	138
本章小结	141
习题	143
第九章 羧酸及其衍生物	146
第一节 羧酸	146
第二节 羧酸衍生物	153
第三节 重要的羧酸及羧酸衍生物	157
第四节 碳酸衍生物	158
本章小结	160
习题	161
第十章 羟基酸和酮酸	164
第一节 羟基酸	164
第二节 酮酸	168
第三节 重要的羟基酸、酮酸	170
本章小结	173
习题	173
第十一章 含氮有机化合物	176
第一节 胺	176
第二节 重氮盐和偶氮化合物	182
第三节 生源胺类和苯丙胺类化合物	185
本章小结	187

习题	188
第十二章 芳香杂环化合物	190
第一节 杂环化合物的分类和命名	190
第二节 五元杂环化合物	192
第三节 六元杂环化合物	195
第四节 重要的芳香杂环化合物	198
第五节 生物碱	202
本章小结	207
习题	208
第十三章 糖类	210
第一节 单糖	210
第二节 二糖	219
第三节 多糖	221
本章小结	226
习题	227
第十四章 脂类	229
第一节 油脂	229
第二节 磷脂和糖脂	232
第三节 甾族化合物	235
本章小结	241
习题	242
第十五章 氨基酸、多肽和蛋白质	243
第一节 氨基酸	243
第二节 肽	247
第三节 蛋白质	250
本章小结	255
习题	256
第十六章 核酸	257
第一节 核酸的分类和化学组成	257
第二节 核苷和核苷酸的结构	259
第三节 核酸的结构	262
第四节 核酸的性质	265
本章小结	267
习题	268
习题参考答案	269
参考文献	292

第一章 绪 论

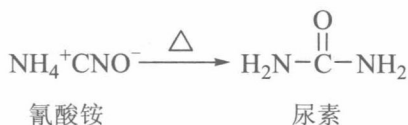
学习要求

1. 掌握有机化合物和有机化学的概念；杂化轨道理论；有机反应基本类型和条件。
2. 熟悉有机化合物的结构特点。
3. 了解有机化合物的分类和表示方法。

第一节 有机化合物和有机化学

有机化合物(organic compound)是含碳元素的化合物,其品种繁多、结构复杂,与人类的生产和生活密切相关。有机化合物中主要元素是碳元素和氢元素,其次是氧、氮、卤素、磷、硫等元素,所以更确切地说有机化合物是指碳氢化合物及其衍生物(compound of hydrocarbon and its derivatives)。有机化学是研究有机化合物的组成、结构、性质、反应、合成、反应机制及有关理论与方法的科学。

有机化合物与人们的衣食住行、生老病死都有着密切关系,人体本身的变化就是一连串非常复杂、彼此制约和彼此协调的有机化合物的变化过程。人们对有机化合物的认识过程是由浅入深、由表及里,并在此基础上逐渐发展成一门学科的。人们在生活和生产实践活动中,早已使用各种有机化合物,后来逐渐从动、植物中提取和加工得到各种有用的物质,如酒、糖、染料和药物。但是这些有机化合物还不是纯净的有机化合物。直到18世纪末随着工业技术的发展,人类才从动、植物中取得一系列较纯净的有机物,如1773年罗勒(Rouille)首次从哺乳动物的尿液中取得尿素。随后人们又从葡萄中得到酒石酸、从酸牛奶中得到乳酸等。但在相当长的历史时期内,人类获得的物质来源于无生命的矿物质或有生命的动、植物体,因而根据来源将物质分为无机化合物和有机化合物。当时人们认为只有具有“生命力”的动物、植物体才能制造有机化合物。1828年德国化学家魏勒(F. Wohler)在实验室中将无机化合物氰酸铵转化为有机化合物——哺乳动物的代谢产物尿素、1845年德国化学家柯尔柏(H. Kolber)合成了乙酸、1854年法国人柏赛罗(M. Berthelot)合成了油脂,这一切都证明了人工合成有机物是完全可能的,从而打破了只能从生命体中得到有机物的禁区,“生命力”论彻底被否定了,而有机化合物这一名词因习惯一直沿用至今。



有机化学是医学课程中的一门重要基础课,它为相关的后续课程奠定理论基础。研究医学的主要目的是为了防病、治病,研究的对象是人体。人体的组成成分除了水分子和一些无机离子外,绝大部分是有机化合物。例如,构成人体组织的蛋白质,与体内代谢有密

切关系的酶、激素和维生素，人体储藏的养分——糖原、脂肪等。这些有机化合物在体内的代谢过程，同样遵循有机反应的活性规律，以维持体内新陈代谢作用的平衡。为了防治疾病，除了研究病因以外，还要了解药物在体内的变化，其结构与药效、毒性的关系，这些都与有机化学密切相关。因此只有掌握了有机化合物的相关知识，才能认识生命物质的结构和功能，才能探测生命的奥秘。

有机化合物数目众多，性质各异，具有一些共同的特性。

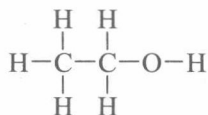
(1) 绝大多数有机化合物可以燃烧，完全燃烧时放出大量的热同时生成 CO_2 和 H_2O ，而多数无机化合物则不能燃烧，因此灼烧实验可以初步区别有机物和无机物。

(2) 有机化合物的熔沸点较低，常温下通常以气体、液体或低熔点的固体形式存在。

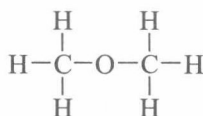
(3) 难溶于水，易溶于有机溶剂。

(4) 反应慢、副反应多，产物复杂。

(5) 普遍存在同分异构现象。例如，乙醇和甲醚的分子式都是 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ，但理化性质完全不同，是两种不同类型的化合物。两者的不同在于分子中的原子相互连接的顺序不同。具有相同的分子组成而结构不同的化合物，称为同分异构体(isomer)，这种现象称为同分异构现象。



乙醇



甲醚

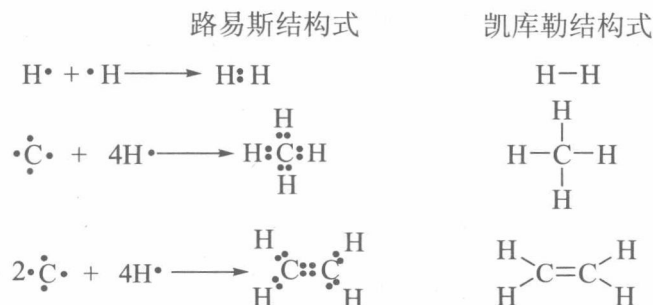
化合物中的原子或基团相互连接的顺序和方式称构造(constitution)。乙醇和甲醚的分子式相同，只是构造不同，称这种异构为构造异构(constitutional isomerism)。构造异构是同分异构中的一种，以后还会介绍其他类型的同分异构。同分异构现象是造成有机化合物数目众多的原因之一。

第二节 有机化合物分子中的化学键——共价键

有机化合物是含碳元素的化合物，碳原子最外层有四个价电子，通常通过其外层四个电子与其他原子的外层电子共用电子对，形成稳定的惰性气体的外层电子构型，生成稳定的分子。碳原子能够与其他碳原子通过单键、双键或三键相互结合形成各种链状或环状结构，碳原子还能与氢、氧、氮、硫、磷、卤素等其他元素的原子通过共价键相结合。共价键是有机分子中最典型的化学键。

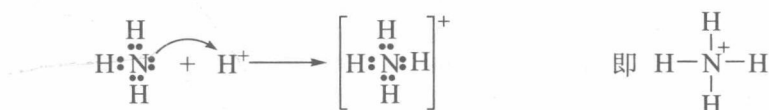
一、路易斯共价键理论

1916年化学家路易斯(G. N. Lewis)提出了经典的共价键理论：他认为元素的原子进行化学反应时，通过共用电子对的方式使每个原子周围都达到一个惰性气体结构，即最外层八个电子或两个电子，原子间的共用电子对即共价键。路易斯共价键理论又称为八隅体规则。有机化合物中各原子的结合都遵循八隅体规则，如



用电子对表示共价键的构造式称为路易斯式，路易斯式中的一对电子在凯库勒结构式中用短线表示。两个原子公用两对或三对电子，就形成双键或三键。

如形成共价键的一对电子是由一个原子提供的，称为配位键。例如，氨分子与氢离子结合生成铵离子时，由氨分子中的氮原子提供一对电子形成 N—H 共价键。



路易斯理论虽然有助于理解有机化合物的结构与性质的关系，但仍为一种静态理论，没有揭示共价键的本质，无法解释为什么共用一对电子就可以使两个原子结合在一起，无法解释单键、双键、三键的区别及分子的立体结构。

二、现代共价键理论

1927 年海特勒(W. Heitler)和伦敦(F. London)首先用量子力学的近似方法处理化学键的问题，计算氢分子中共价键形成时体系能量的变化。它成功的解释了为什么相互排斥的电子在成键后会集中在两个原子核之间，阐明了共价键的本质。其基本要点如下。①自旋方向相反的单电子配对形成共价键后，就不能再与其他原子中的单电子配对。因此，每个原子形成共价键的数目取决于该原子的单电子数。这就是共价键的饱和性。②成键原子的原子轨道相互重叠的越多，核间电子云密度越大，形成的共价键越稳定。这就是原子轨道的最大重叠原理。③共价键的形成必须尽可能地沿着原子轨道最大程度重叠的方向进行，这就是共价键的方向性。

共价键的饱和性和方向性决定了有机化合物的分子是由一定数目的原子按一定的方式结合而成，因此有机物的分子具有特定的大小和立体形状。例如，甲烷分子中的一个碳原子和四个氢原子构成的空间结构为正四面体型。

根据形成共价键时电子云重叠方式可以把共价键分成两种类型： σ 键和 π 键。

σ 键：由两个成键原子轨道沿着两个原子核间的键轴方向发生最大重叠形成的共价键叫 σ 键。 σ 键的特征是其电子云集中于两核之间围绕键轴呈圆柱形对称分布。

π 键：由两个相互平行的 p 轨道从侧面重叠形成的键称为 π 键。 π 键的电子云分布在键轴参考平面(节面)的上、下方，在节面上电子云密度几乎等于零。 σ 键和 π 键的主要特点见表 1-1。

表1-1 σ 键和 π 键主要特点

	σ 键	π 键
存在	可以单独存在	不能单独存在, 必须与 σ 键共存
生成	成键轨道沿键轴“头碰头”重叠, 重叠程度大	成键轨道“肩并肩”平行重叠, 重叠程度较小
性质	电子云受核约束力大, 键能较大, 较稳定, 不易极化; 成键的两个原子可以沿着键轴自由旋转	电子云受核约束力小, 键能小, 不稳定, 易被极化; 成键的两个原子不能沿着键轴自由旋转

三、碳原子的杂化轨道理论

碳原子基态电子排布式是 $1s^2 2s^2 2p^1 x^1 y^1$ ，最外层有两个未成对电子，根据价键理论碳原子应当是二价，可以与两个原子形成两个共价键，与有机化合物中碳原子四价和甲烷分子四面体结构等事实不符。1931 年，鲍林(Pauling)提出杂化轨道理论。杂化轨道理论认为，原子在形成分子时，形成分子的各原子相互影响，使得同一个原子内不同类型能量相近的原子轨道重新组合，形成能量、形状和空间方向与原来轨道不同的新原子轨道。这种原子轨道重新组合的过程称为杂化。形成的新轨道称为杂化轨道，杂化轨道的数目等于参与杂化的原子轨道数目之和，并包含原原子轨道的成分，杂化轨道的方向性更强，可以形成更稳定的共价键。

有机化合物中碳原子的杂化方式有以下三种。

(一) sp^3 杂化

碳原子在基态时的电子排布式是 $1s^2 2s^2 2p^1_x 2p^1_y$ ，成键时，碳原子 2s 上的一个电子激发到 $2p_z$ 空轨道上，形成 $1s^2 2s^1 2p^1_x 2p^1_y 2p^1_z$ ，然后 3 个 p 轨道与 1 个 s 轨道重新组合杂化，形成 4 个能量完全相同的 sp^3 杂化轨道。

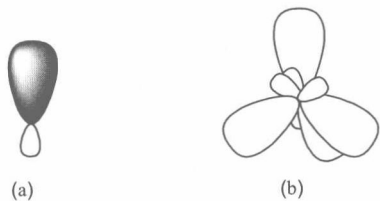
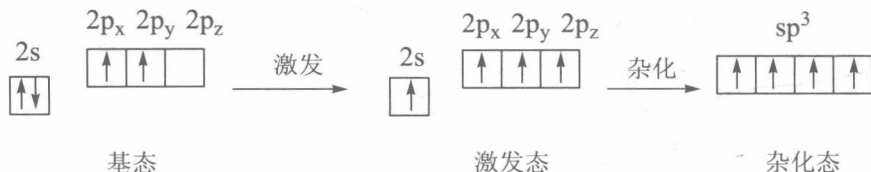


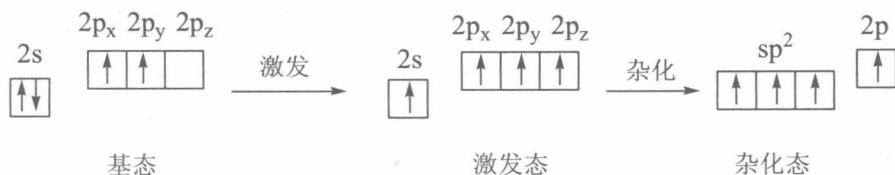
图 1-1 碳原子的 sp^3 杂化
(a) 单个 sp^3 杂化轨道; (b) 四个 sp^3 杂化轨道的空间分布

每个 sp^3 杂化轨道中有 $1/4$ 的 s 轨道和 $3/4$ 的 p 轨道成分, 其形状是一头大、一头小 [图 1-1(a)], sp^3 杂化轨道的形状为正四面体形。四个 sp^3 杂化轨道在空间的取向是指向四面体的顶点, 杂化轨道对称轴间夹角为 $109^\circ 28'$ [图 1-1(b)]。

当一个碳原子与其他四个原子直接键合时，该碳原子为 sp^3 杂化。烷烃和其他有机化合物中的饱和碳原子都是 sp^3 杂化。例如，甲烷、丙烷、异丁烷和氯仿分子中的碳原子均为 sp^3 杂化。

(二) sp^2 杂化轨道

碳原子激发态中的一个 2s 轨道和两个 2p 轨道重新组合, 形成三个能量相同的 sp^2 杂化轨道, 还剩余一个 p 轨道未参与杂化。



每个 sp^2 杂化轨道由 $1/3$ 的 s 轨道和 $2/3$ 的 p 轨道杂化组成, 这三个 sp^2 杂化轨道在同一平面上, 轨道间的夹角为 120° , 构成平面正三角形[图 1-2(a)]。碳原子余下一个未参与杂化的 $2p$ 轨道, 垂直于 sp^2 杂化轨道所处的平面 [图 1-2(b)]。

当一个碳原子与其他三个原子直接键合时, 该碳原子为 sp^2 杂化。一般双键碳原子均为 sp^2 杂化。例如, 乙烯、丙烯和甲醛分子中的双键碳原子均为 sp^2 杂化。

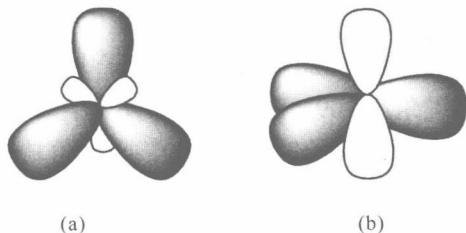
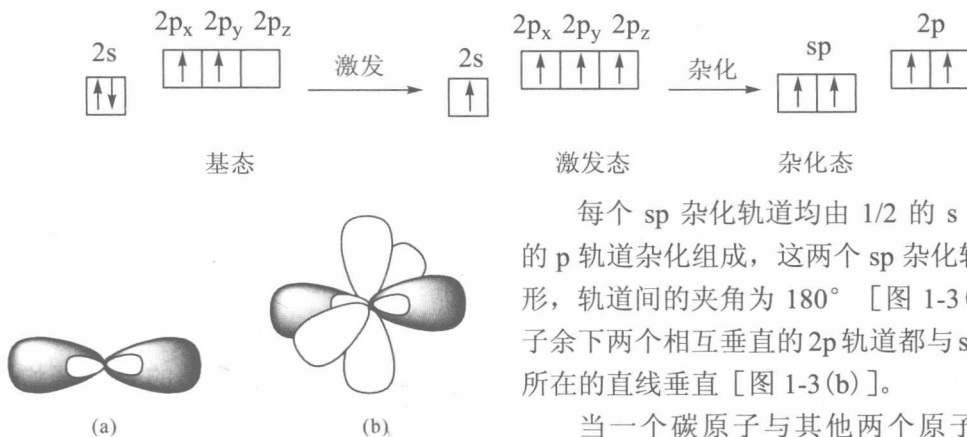


图 1-2 碳原子的 sp^2 杂化

(a) sp^2 杂化轨道; (b) sp^2 杂化轨道和未杂化的 p 轨道

(三) sp 杂化轨道

碳原子激发态中的一个 $2s$ 轨道与一个 $2p$ 轨道重新组合形成二个能量相同的 sp 杂化轨道, 余下两个未参与杂化的 $2p$ 轨道。



每个 sp 杂化轨道均由 $1/2$ 的 s 轨道和 $1/2$ 的 p 轨道杂化组成, 这两个 sp 杂化轨道呈直线形, 轨道间的夹角为 180° [图 1-3(a)]。碳原子余下两个相互垂直的 $2p$ 轨道都与 sp 杂化轨道所在的直线垂直 [图 1-3(b)]。

当一个碳原子与其他两个原子直接键合时, 该碳原子为 sp 杂化。一般三键碳原子均为 sp 杂化。例如, 乙炔和其他炔烃分子中碳碳三键的碳原子均为 sp 杂化。

图 1-3 碳原子的 sp 杂化

(a) sp 杂化轨道; (b) sp 杂化轨道和未杂化的两个 p 轨道

键的碳原子均为 sp 杂化。

四、共价键的属性

共价键的键能、键长、键角和键的极性统称为共价键的“键参数”, 是描述有机化合物结构和性质的基础。

(一) 键长

键长 (bond length) 是指分子中两个原子核间的平均距离。键长的单位常用 pm 表示。共

键角(bond angle)是指分子中两个共价键之间的夹角。例如,甲烷分子中两个 C—H 键的键角为 $109^{\circ} 28'$, 乙烯分子中两个 C—H 键的键角为 118° , 乙炔分子中一个 C—H 键与一个 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的键角为 180° 。键角是反映分子空间几何结构的重要因素。键角除了跟成键原子性质、结合方式等因素有关外,还跟原子所连基团大小等空间因素有关。

键能(bond energy)是指原子形成共价键所释放的能量或共价键断裂所吸收的能量。其单位为了 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。将分子中某一特定共价键断裂所需要的能量称为共价键的离解能(dissociation energy)。对于双原子分子,其键能就是离解能。例如,将一摩尔氢气分解成氢原子需要吸收 436kJ 热量,这个数值就是氢分子的键能,即离解能。但是对于多原子分子来说,键能与离解能是不同的。例如,一摩尔甲烷分子中的四个碳氢键依次断裂时,所需吸收热量是不同的。

$\text{CH}_4 \longrightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{H}\cdot$	435.1
$\cdot\text{CH}_3 \longrightarrow \cdot\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{H}\cdot$	443.5
$\cdot\dot{\text{C}}\text{H}_2 \longrightarrow \cdot\dot{\text{C}}\text{H} + \text{H}\cdot$	443.5
$\cdot\dot{\text{C}}\text{H} \longrightarrow \cdot\dot{\text{C}} + \text{H}\cdot$	338.9

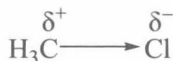
表1-2 一些常见共价键的键长和平均键能

共价键	键长/pm	键能 /(kJ·mol ⁻¹)	共价键	键长/pm	键能 /(kJ·mol ⁻¹)	共价键	键长/pm	键能 /(kJ·mol ⁻¹)
C—H	109	414.4	C—F	141	485.6	C—O	143	360.0
C—C	154	347.4	C—Cl	177	339.1	C—N	147	305.6
C=C	134	611.2	C—Br	191	284.6	C≡N	128	615.3
C≡C	120	837.2	C—I	212	217.8	C≡N	116	891.6
N—H	103	389.3	O—H	96	464.7	C=O	122	736.7(醛) 749.3(酮)

键能是表示共价键稳定程度的一种物理量。键能越大, 该键的强度越大, 断裂时所需能量也越大。

(四) 共价键的极性和极化度

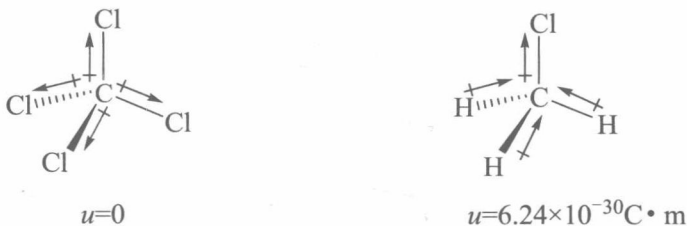
键的极性 (polarity of bond) 是由成键的两个原子之间的电负性差异而引起的。两个相同原子组成的共价键, 成键的电子云对称地分布在两核周围, 称为非极性共价键, 如 $\text{H}-\text{H}$ 、 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键等。当两个电负性不同原子形成的共价键时, 共用电子对会靠近成键原子中电负性较大的一方, 正负电荷中心不重合, 这种键具有极性, 称为极性共价键。例如, $\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$ 分子, 氯原子的电负性大于碳原子, 电子云偏向氯原子一端, 因此氯带部分负电荷, 常用 δ^- 表示, 碳带部分正电荷, 用 δ^+ 表示。



键的极性大小可用偶极矩 (键矩) μ 来表示。偶极矩是指正负电荷中心间的距离 d 与正电荷中心或负电荷中心电荷值 q 的乘积。

$$\mu = q \times d \quad \text{单位为库伦} \cdot \text{米} (\text{C} \cdot \text{m})$$

有机物分子中一些常见的共价键的偶极矩一般在 $(1.334 \sim 1.167) \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 之间。偶极矩具有方向性, 用 $\text{+} \longrightarrow$ 表示, 箭头指向负电荷一端。分子的极性由分子的偶极矩度量。双原子分子的偶极矩就是键的偶极矩。多原子分子的偶极矩是组成分子的所有共价键偶极矩的向量之和。例如:



在外界电场作用下, 共价键电子云的分布发生改变, 即分子的极性状态发生变化。这种在外界电场影响下, 共价键的极性发生改变的现象, 称为共价键的极化。不同的共价键受外界电场影响极化的难易程度是不同的, 这种键的极化难易程度称为极化度 (polarizability)。键的极化度除了与成键原子的结构和键的种类有关, 还与外界电场强度有关。成键原子的体积越大, 电负性越小, 核对成键电子的束缚越小, 键的极化度就越大; 成键原子的电子云流动性越大, 则键的极化度也越大。例如, 碳卤键的极化度顺序为 $\text{C}-\text{I} > \text{C}-\text{Br} > \text{C}-\text{Cl} > \text{C}-\text{F}$ 。

又如 π 键的极化度比 σ 键的大, 无极性的乙烯分子易与试剂作用发生加成反应, 就是因为乙烯分子中含有 π 键的缘故。

键的极化是在外电场的影响下产生的, 是一种暂时现象, 当去掉外界电场时, 共价键及分子的极性状态又恢复原状。

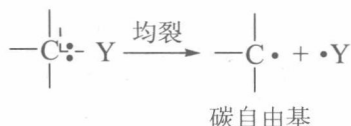
共价键的极性和极化性是共价键的重要性质之一, 是有机化合物具有各种性质的内在因素。

第三节 有机化学反应基本类型及条件

有机化合物中连接各原子的化学键几乎都是共价键，当发生反应时，必然存在旧键的断裂和新键的形成。共价键的断裂方式有两种：均裂和异裂。按共价键断裂方式的不同，有机反应又分为自由基反应和离子型反应。

一、自由基反应

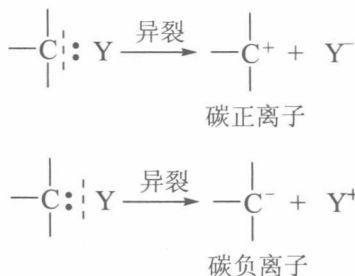
共价键断裂时，成键的两个电子平均分给键合的两个原子或原子团的断裂方式，称共价键的均裂。



带有单电子的原子或基团称为自由基(或游离基)，自由基是电中性的。多数自由基的寿命都很短，是活性中间体的一种。按共价键均裂进行的反应叫做自由基反应(free radical reaction)，也叫游离基反应。这类反应一般在光、热或过氧化物(ROOR)存在下进行。自由基反应又分为自由基取代反应和自由基加成反应。

二、离子型反应

共价键断裂时，成键的一对电子保留在一个原子或原子团上，从而产生正离子和负离子，这种键的断裂方式称为异裂。



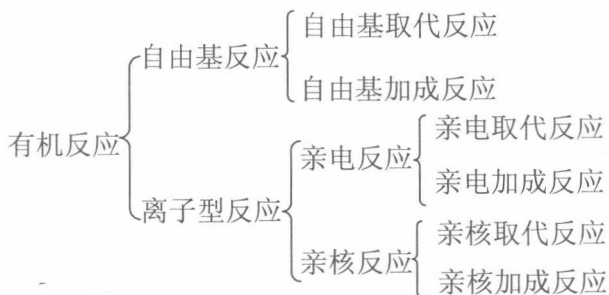
多数由异裂产生的正离子或负离子寿命都很短，也是反应活性中间体。按共价键异裂进行的反应称为离子型反应(ionic reaction)。它与无机化合物瞬间完成的离子反应不同。有机离子型反应一般发生在极性分子之间，通过共价键的异裂，形成正或负离子中间体而逐步完成反应。有机离子型反应又可以根据进攻试剂性质不同，分为亲核和亲电两种类型反应。

亲核反应(nucleophilic reaction)是由亲核试剂进攻反应物分子中电子云密度低的原子而引起的反应。亲核试剂包括负离子或带有孤对电子的分子(如 NH_3 、 H_2O 、 ROH 、 RNH_2 、

OH^- 、 CN^- 等), 亲核反应又分为亲核取代和亲核加成。

亲电反应(electrophilic reaction)是由亲电试剂进攻反应物分子中电子云密度高的原子而引起的反应。亲电试剂包括正离子或能接受孤对电子的分子(如 FeCl_3 、 AlCl_3 、 SO_3 、 BF_3 、 H^+ 、 Cl^+ 、 NO_2^+ 等), 亲电反应又分为亲电取代和亲电加成。

综上所述, 有机反应的类型归纳如下。



第四节 有机化合物的分类和表示方法

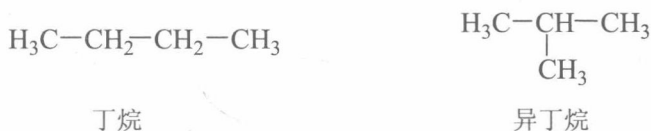
一、有机化合物的分类

有机化合物从结构上可以分两类: 一是按照构成有机化合物分子的碳骨架来分类; 二是按反映有机化合物特性的特定官能团或功能基来分类。

(一) 按碳骨架分类

根据碳的骨架可以将有机化合物分成以下三类。

1. 开链化合物(chain compound) 分子中, 碳原子相互连接成链状结构。由于长链的化合物最初是在油脂中发现的, 所以链状化合物又称为脂肪族化合物(aliphatic compound)。例如:

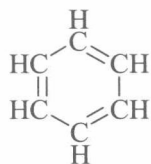


2. 碳环化合物 环状化合物(carbocyclic compound)分子中含有由碳原子组成的环, 根据碳环的结构特点, 它们又分为以下两类。

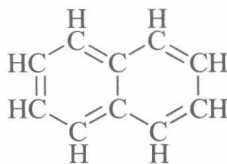
(1) 脂环化合物(alicyclic compound): 从结构上看是环状化合物, 但是性质与脂肪族化合物性质相似, 故称为脂环族化合物。例如:



(2) 芳香族化合物 (aromatic compound): 结构特点是分子中都有一个或多个苯环, 性质上与脂肪族有较大区别。例如:

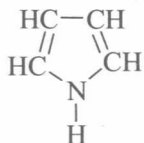


苯

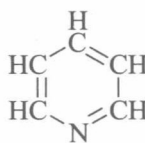


萘

3. 杂环化合物 (heterocyclic compound) 分子中的环是由碳原子和其他元素的原子 (如 O, N, S) 组成。例如:



吡咯



吡啶

(二) 按官能团分类

官能团 (functional group) 是指有机化合物分子中能代表该类化合物性质的原子或基团, 主要化学反应也与它有关。一般来说, 含有同样官能团的化合物化学性质基本相同, 因此将含有相同官能团的化合物归为一类。现将一些主要官能团的类别列于表 1-3 中。

表1-3 常见的一些官能团

化合物类别	官能团	名称	化合物举例	化合物名称
烯烃	$C=C$	碳碳双键	$H_2C=CH_2$	乙烯
炔烃	$C\equiv C$	碳碳三键	$HC\equiv CH$	乙炔
卤代烃	$-X (F, Cl, Br, I)$	卤素	CH_3CH_2Br	溴乙烷
醇	$-OH$	醇羟基	C_2H_5OH	乙醇
酚	$-OH$	酚羟基	C_6H_5OH	苯酚
醚	$\begin{array}{c} \quad \\ -C-O-C- \\ \quad \end{array}$	醚键	$C_2H_5OC_2H_5$	乙醚
醛	$\begin{array}{c} \\ -C-H \\ \\ O \end{array}$	醛基	CH_3CHO	乙醛
酮	$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \\ O \end{array}$	羰基	CH_3COCH_3	丙酮
羧酸	$-COOH$	羧基	CH_3COOH	乙酸
酯	$\begin{array}{c} \quad \\ -C-O-C- \\ \quad \\ O \end{array}$	酯键	$H_3C-C(=O)-O-C_2H_5$	乙酸乙酯
酰胺	$\begin{array}{c} \quad \\ -C-N- \\ \quad \\ O \quad H \end{array}$	酰胺键 (肽键)	$H_3C-C(=O)-N-C_6H_5$	乙酰苯胺
硝基化合物	$-NO_2$	硝基	$C_6H_5NO_2$	硝基苯
胺	$-NH_2$	氨基	$C_6H_5NH_2$	苯胺
硫醇	$-SH$	巯基	C_2H_5SH	乙硫醇
磺酸	$-SO_3H$	磺酸基	$C_6H_5SO_3H$	苯磺酸
磺酰胺	$-SO_2NH_2$	磺酰胺基	$C_6H_5SO_2NH_2$	苯磺酰胺