

博雅系列精品教材

全国高等医学院校规划教材

医用

有机化学

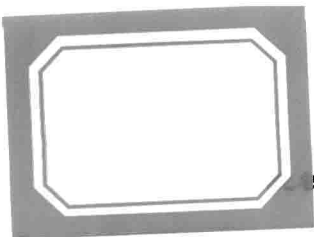
*Organic Chemistry for  
Higher Medical Education*

主编 刘永民

供临床、麻醉、影像、口腔、检验、  
预防、药学、护理等专业使用



第二军医大学出版社  
Second Military Medical University Press



博雅系列教材

# 医用有机化学

(供临床、麻醉、影像、口腔、检验、预防、药学、护理等专业使用)

主 编 刘永民  
副主编 朱松磊 徐 洲



第二军医大学出版社  
Second Military Medical University Press

## 内 容 提 要

本书根据医学等专业本科生的培养目标和要求进行编写,内容为生命科学类及相关专业学生必须掌握的有机化学的基本理论、基本知识和最新进展。除绪论外,全书分 15 章:开链烃、闭链烃、卤代烃、立体异构、醇酚和醚、醛酮和醌、羧酸及其衍生物、取代羧酸、含氮有机化合物、杂环化合物、糖类、脂类、氨基酸和蛋白质、核酸、有机波谱学简介。本书注重有机化学与医学、药学的结合。每章开头有本章学习目标,章后有本章小结、练习题,文后附有练习题参考答案,教师便于教,学生便于学。

本书可供高等医学院校的临床医学、临床药学、药学、麻醉学、影像学、检验、预防、口腔、全科医学、护理等专业作为基础化学教材,或教师教学参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

医用有机化学/刘永民主编. —上海:第二军医大学出版社,2013. 10

ISBN 978 - 7 - 5481 - 0669 - 9

I. ①医… II. ①刘… III. ①医用化学—有机化学—高等学校—教材 IV. ①R313

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 225530 号

出版人 陆小新  
责任编辑 画 恒 高 标

医用有机化学

主 编 刘永民

第二军医大学出版社出版发行

<http://www.smmup.cn>

上海市翔殷路 800 号 邮政编码: 200433

发行科电话/传真: 021 - 65493093

全国各地新华书店经销

江苏句容排印厂印刷

开本: 787×1 092 1/16 印张: 20.5 字数: 558 千字

2013 年 10 月第 1 版 2013 年 10 月第 1 次印刷

ISBN 978 - 7 - 5481 - 0699 - 9/R • 1468

定价: 46.00 元



# 本书编委会

主 编 刘永民  
副主编 朱松磊 徐 洲  
编 委 (按姓氏笔划为序)

朱松磊 徐州医学院  
朱晓彤 徐州医学院  
刘江琴 广东医学院  
刘明星 蚌埠医学院  
刘永民 徐州医学院  
李俊波 长治医学院  
张昌军 泰山医学院  
陈 天 扬州大学  
陈永正 遵义医学院  
罗人仕 赣南医学院  
赵云洁 温州医科大学  
徐 洲 徐州医学院  
曹亚玲 徐州医学院  
嵇学林 江苏大学  
谭晓虹 河北北方学院

# 前 言

化学一直是医学、药学和生物学的重要基础课。特别是 21 世纪以来,分子生物学、分子医学、蛋白组学、遗传组学和代谢组学等的相继出现和飞速发展,标志着生命科学研究已进入分子水平,因而化学的重要性日益突出。为适应课程改革和教学新形势的需要,我们学习研究了国内外化学先进教材,吸取了经验和成果,编写了这套医药院校用化学系列教材,《医用基础化学》、《医用有机化学》和《医用化学实验》共三本。前两本是理论课教材,后一本是实验课教材。

这套教材注重体现教材的基础理论、基本知识和基本技能的特点,坚持教材的思想性、科学性、先进性、启发性、适应性原则,根据教学要求,适应教学对象,尽量选材适当,条理分明、语句简洁,使教师好教,学生易学。

理论教材《医用基础化学》和《医用有机化学》每章由学习目标、章节正文、本章小结、练习题和练习题参考答案组成。内容上循序渐进、由浅入深、举一反三、触类旁通。实验教材《医用化学实验》分为实验绪论、基础实验、有机实验和附录四部分,内容上由验证性实验、设计性实验和探索性实验组成,部分实验有英文版,适于双语教学。

《医用有机化学》不计绪论,开链烃、闭链烃、卤代烃、立体异构、醇酚和醚、醛酮和醌、羧酸和衍生物、取代羧酸、含氮有机化合物、杂环化合物、糖类、脂类、氨基酸和蛋白质、核酸、有机波谱学简介。理论课学时安排可在 50~60 学时。

值该书出版机会,感谢江苏师范大学屠树江教授百忙中对全书文稿的认真审阅和宝贵建议!感谢第二军医大学出版社和徐州医学院学报编辑部的大力支持!

希望该书在教学实践中经起检验,发现错误和不足,请各位读者批评指正。

编 者

2013 年 5 月

# 目 录

绪 论 .....	( 1 )
第一章 开链烃 .....	( 9 )
第一节 烷、烯、炔的命名 .....	( 9 )
第二节 烷、烯、炔的结构 .....	( 13 )
第三节 同分异构现象 .....	( 15 )
第四节 烷烃的性质 .....	( 16 )
第五节 烯烃和炔烃的性质 .....	( 19 )
第六节 二烯烃 .....	( 25 )
本章小结 .....	( 29 )
练习题 .....	( 32 )
第二章 闭链烃 .....	( 35 )
第一节 脂环烃 .....	( 35 )
第二节 芳香烃 .....	( 40 )
本章小结 .....	( 54 )
练习题 .....	( 55 )
第三章 卤代烃 .....	( 59 )
第一节 卤代烃的分类和命名 .....	( 59 )
第二节 卤代烃的物理性质 .....	( 61 )
第三节 卤代烃的化学性质 .....	( 61 )
第四节 卤代烃环境污染物 .....	( 71 )
本章小结 .....	( 72 )
练习题 .....	( 73 )
第四章 立体异构 .....	( 76 )
第一节 顺反异构 .....	( 76 )
第二节 对映异构 .....	( 80 )
本章小结 .....	( 90 )
练习题 .....	( 91 )

<b>第五章 醇、酚和醚</b> .....	( 94 )
第一节 醇 .....	( 94 )
第二节 酚 .....	( 103 )
第三节 醚 .....	( 106 )
第四节 硫醇和硫醚 .....	( 108 )
本章小结 .....	( 110 )
练习题 .....	( 111 )
<b>第六章 醛、酮和醌</b> .....	( 114 )
第一节 醛、酮的结构、分类和命名 .....	( 114 )
第二节 醛、酮的性质 .....	( 116 )
第三节 重要的醛、酮 .....	( 124 )
第四节 醌 .....	( 125 )
本章小结 .....	( 127 )
练习题 .....	( 129 )
<b>第七章 羧酸及其衍生物</b> .....	( 132 )
第一节 羧酸 .....	( 132 )
第二节 羧酸衍生物 .....	( 142 )
本章小结 .....	( 147 )
练习题 .....	( 150 )
<b>第八章 取代羧酸</b> .....	( 153 )
第一节 羟基酸 .....	( 153 )
第二节 羧基酸 .....	( 159 )
本章小结 .....	( 164 )
练习题 .....	( 165 )
<b>第九章 含氮有机化合物</b> .....	( 169 )
第一节 胺 .....	( 169 )
第二节 重氮化合物和偶氮化合物 .....	( 178 )
第三节 酰胺及其衍生物 .....	( 181 )
本章小结 .....	( 185 )
练习题 .....	( 186 )
<b>第十章 杂环化合物和生物碱</b> .....	( 190 )
第一节 杂环化合物 .....	( 190 )
第二节 含氮五元杂环 .....	( 192 )

第三节 含氮六元杂环 .....	(196)
第四节 稠杂环 .....	(200)
第五节 生物碱 .....	(202)
本章小结 .....	(206)
练习题 .....	(208)
<b>第十一章 糖类 .....</b>	<b>(210)</b>
第一节 单糖 .....	(210)
第二节 二糖 .....	(220)
第三节 多糖 .....	(222)
本章小结 .....	(225)
练习题 .....	(227)
<b>第十二章 脂类 .....</b>	<b>(229)</b>
第一节 油脂 .....	(229)
第二节 磷脂和糖脂 .....	(233)
第三节 甾族化合物 .....	(236)
本章小结 .....	(241)
练习题 .....	(242)
<b>第十三章 氨基酸和蛋白质 .....</b>	<b>(244)</b>
第一节 氨基酸 .....	(244)
第二节 肽 .....	(250)
第三节 蛋白质 .....	(253)
本章小结 .....	(262)
练习题 .....	(264)
<b>第十四章 核酸 .....</b>	<b>(267)</b>
第一节 核酸的分类和组成 .....	(267)
第二节 核苷和核苷酸 .....	(269)
第三节 核酸的结构 .....	(271)
第四节 核酸的性质 .....	(276)
本章小结 .....	(277)
练习题 .....	(278)
<b>第十五章 有机波谱学简介 .....</b>	<b>(280)</b>
第一节 电磁波谱的基本概念 .....	(280)
第二节 紫外光谱 .....	(281)
第三节 红外光谱 .....	(282)



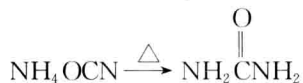
第四节 核磁共振谱(NMR) .....	(287)
第五节 质谱 .....	(293)
本章小结 .....	(294)
练习题 .....	(295)
<b>参考答案</b> .....	(297)
<b>参考文献</b> .....	(319)

# 绪 论

## 一、有机化合物和有机化学

从古至今,人们在日常生活、生产实践和科学研究过程中,积累了大量的从动植物有机体中提取和利用有机化合物的知识和技术。埃及在公元前 25 世纪,已经使用茜素、石蕊等天然染料;我国在公元前 21 世纪就能酿酒、制醋。到 18 世纪,这方面的知识积累得更多,很多重要的有机物如吗啡、尿素、草酸等都先后提取成功。有机物的大量发现,促进了物质科学分类的发展。当时人们把来源于岩石、土壤、海洋及空气中的一些物质,如矿石、金属、盐类等,叫做无机化合物或无机物;把来源于动植物的物质,叫做有机化合物或有机物,两者在来源、组成和性质上有很大差别。1828 年前人们用无机物为原料合成有机物的努力一直没有成功,因而产生人工合成有机物是不可能的“生命力论”,并受其束缚。

1828 年,德国化学家维勒(Friedrich Wöhler)在用氰酸钾(KOCN)和氯化铵(NH<sub>4</sub>Cl)制备氰酸铵(NH<sub>4</sub>OCN)的实验中,无意中得到了尿素:



尿素来源于哺乳动物,必须通过人的肾脏才能获得。维勒的这一发现是有机物合成的里程碑。随后,化学家们在实验室内成功地合成了许多有机化合物,包括一些结构十分复杂的化合物,如脂肪、糖类、蛋白质、核酸等。

1848 年,德国化学家葛梅林(L. Gmelin)和凯库勒(A. Kekule)把有机化合物定义为碳的化合物,这一定义至今仍在沿用。但 CO、CO<sub>2</sub>、碳酸盐、金属氰化物等含碳的化合物,由于它们的组成和性质与无机物相似,故仍属于无机物的范围。组成有机化合物的元素除碳外,绝大多数含有氢,也常含有氧、硫、氮、卤素等。近代有机化学的奠基人之一,德国化学家肖莱马(C. Schorlemmer)提出,可以把碳氢化合物(烃)看作有机化合物的母体,把含有其他元素的有机化合物看作是烃的衍生物,因此他把有机化合物定义为“烃及其衍生物”。

有机化学研究的对象是有机化合物。它是研究有机化合物组成、结构、性质、合成、变化规律以及伴随这些变化所发生的一系列现象的一门学科。

1965 年,我国首先完成了结晶牛胰岛素的人工合成,这是世界公认的第一个具有全部生物活性的蛋白质的人工合成,实际上是一项具有无可争议的诺贝尔奖(Nobel Prize)杰作。1981 年 11 月 20 日,我国又宣布成功地合成了具有与天然分子相同结构和完整生物活性的酵母丙氨酸转移核糖核酸,为我国在生物化学和有机化学领域的发展又立新功,标志着我国在人工合成生物大分子的研究方面继续居于世界先进水平。

有机化学是生物化学、分子生物学、医学、药学和营养学等的前期重要基础课程。医学研究对象是复杂的人体,组成人体的物质除了水和一些无机盐以外,绝大部分是有机物,它们在人体内有着不同的功能并进行一系列的化学变化,生物化学就是运用有机化学的原理和方法来研究

这些变化的一门学科;药理学中的“构效关系”就是研究药物化学结构与药效的关系。21世纪是生命科学的世纪,人们已经能够从分子和原子的水平上来认识许多生命现象,形成分子医学,因此医学院校的学生必须具备有机化学知识,以适应学习、研究和工作的需要。

## 二、有机化合物的特点

有机化合物所含元素的种类并不多,可是目前已知的有机物已超过一千万种,这是有机化合物中碳原子的结构特点引起的。有机化合物中碳原子一般总是显示4价,绝大多数情况下以共价键方式与另一原子相结合;它既可以成长链,也可以成环;原子之间既可以单键结合,也可以重键结合;同分异构现象非常普遍,分子结构复杂。其特点如下。

1. 可以燃烧 绝大多数无机化合物不易燃烧而大多数有机化合物可以燃烧。碳氢化合物可以完全燃烧,最终生成二氧化碳和水。如含其他元素,则生成这些元素的氧化物。实验室中常用灼烧试验来初步区分有机物和无机物。

2. 熔点低 典型的无机化合物是离子化合物,晶格能较大,需要较大的能量才能破坏晶格,故熔点较高,受热不易分解,如氯化钠的熔点为 $800^{\circ}\text{C}$ ,沸点为 $1478^{\circ}\text{C}$ 。而以共价键结合的有机化合物是共价化合物,分子间的作用力较弱,熔点较低,常在 $400^{\circ}\text{C}$ 以下。同样,有机化合物沸点也比较低。

3. 难溶于水 有机化合物一般为非极性或极性较弱的化合物,所以大多数不溶或者难溶于水,而易溶于有机溶剂。同样的理由,有机化合物在熔融或溶液状态下,一般不导电。

4. 反应慢且较复杂 无机反应一般都是离子反应,往往瞬间可以完成,产物亦较简单。有机反应多数是分子间反应,必须使分子中的某些键断裂才能进行,故需要一定时间,又因有机分子结构复杂,能起反应的部位不局限于分子的某一部分,这就使得反应产物比较复杂。在主要反应的同时,还常伴随着一些副反应,故产率较低。为了加速反应或提高产率,常采用搅拌、加热、加压或加催化剂等措施。一般有机反应化学只写出主要产物。有机化合物与无机化合物之间并没有一条严格的界限,以上特点只是相对而言。自金属有机化合物及配合物出现以后,有机化合物和无机化合物的界限就更加不明显了。

## 三、有机化合物的分类

有机化合物一般有两种分类方法:根据分子中碳原子的连接方式(碳链的骨架);根据决定分子主要化学性质的特殊原子或基团(称为官能团或功能基)。

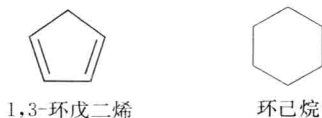
### (一) 根据碳链骨架分类

1. 开链化合物(脂肪族化合物) 碳原子互相结合形成链状,两端张开不成环。例如:



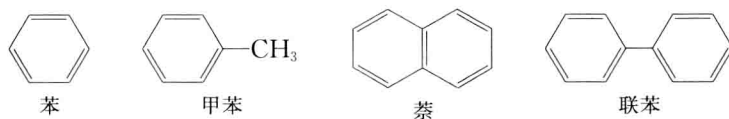
2. 碳环化合物 碳原子互相连结成环,它们又分为两种。

(1) 脂环族化合物 这一类化合物的碳原子互相连结成环,其性质与开链化合物(脂肪族化合物)相似,所以实际上是脂肪族环状化合物。例如:



(2) 芳香族化合物 这类化合物经典的概念是指含有苯环的化合物,它们具有特殊的“芳香

性”，与脂肪族化合物的性质有很大的不同。例如：



3. 杂环化合物 碳原子和其他元素的原子(称为“杂原子”)如 O、S、N 等共同构成环状化合物。例如：



## (二) 根据官能团分类

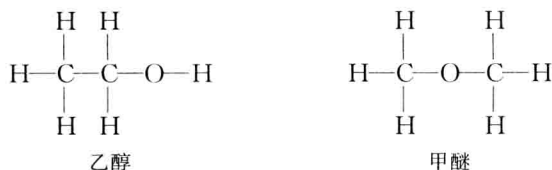
官能团是集中表现有机化合物化学性质的基团,有机化合物的性质主要取决于所含官能团的性质,含有相同官能团的有机化合物表现出相似的化学性质。因此,按官能团将有机化合物进行分类是一种简便而有效的分类方法。表 0-1 是一些常见的官能团和有机化合物的类别。

表 0-1 常见官能团和有机化合物类别

官能团		有机化合物类别	化合物举例	
名称	基团结构			
碳碳双键		烯烃	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	乙烯
碳碳叁键	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	炔烃	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	乙炔
羟基	$-\text{OH}$	醇	$\text{CH}_3-\text{OH}$	甲醇
		酚	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$	苯酚
羰基		醛		乙醛
		酮		丙酮
羧基		羧酸	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	乙酸
氨基	$-\text{NH}_2$	胺	$\text{CH}_3-\text{NH}_2$	甲胺
硝基	$-\text{NO}_2$	硝基化合物	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$	硝基苯
卤素	$-\text{X}$	卤代烃	$\text{CH}_3-\text{Cl}$	氯甲烷
巯基	$-\text{SH}$	硫醇	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{SH}$	乙硫醇
磺酸基	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺酸	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3\text{H}$	苯磺酸
氰基	$-\text{C}\equiv\text{N}$	腈	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$	乙腈
醚键		醚	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	乙醚

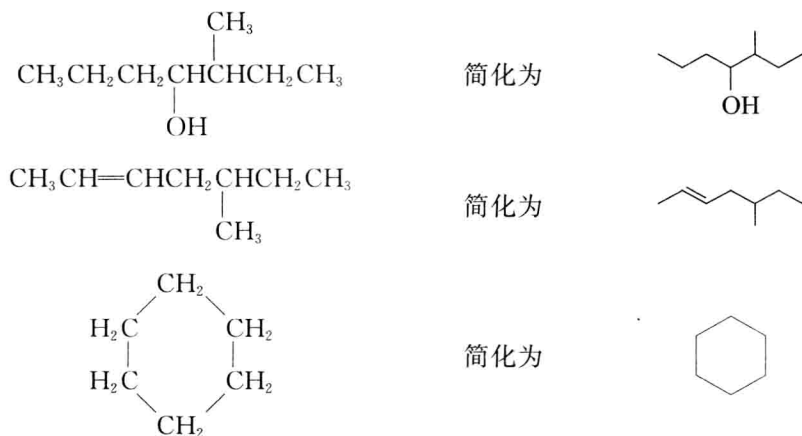
#### 四、有机化合物结构的表示方式

在无机化学中,习惯于用分子式来表示一个无机化合物。对于有机化合物来说,要用结构式来表示,例如,乙醇和甲醚具有相同的分子式  $C_2H_6O$ ,它们可分别用下列式子表示:

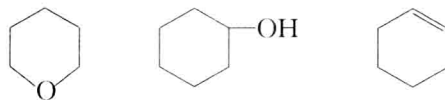


乙醇和甲醚具有相同的分子组成,仅仅是因为原子互相连接的次序和方式不同,而成为两种性质完全不同的化合物。有机化学中的各种同分异构现象,将在以后各章中陆续学习。

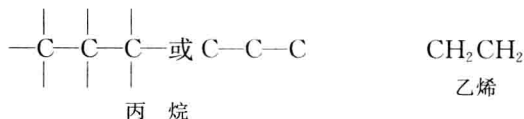
上述表示乙醇和甲醚的式子称为结构式,为书写方便起见常简化为  $CH_3CH_2OH$  或  $C_2H_5OH$ ,  $CH_3-O-CH_3$  或  $CH_3OCH_3$ 。简化后的式子称为结构简式或示性式。有时还采用更简单的键线式。例如:



键线式的骨架中不标出碳和氢的元素符号,键线的始端、末端、折角均表示碳原子。除此以外,线上若不标明其他元素,就认为它是被氢原子所饱和。假如碳和其他原子或基团相连,则必须写出。例如:



采用键线式既方便又清楚,特别对于环状化合物来说,更是如此。熟练地掌握各种有机化合物结构式的书写方法,是学习有机化学的一个最基本的要求。对于初学者来说,书写结构式应该规范,下列式子都是错误的。



对于一个有机化合物来说,通常只能用结构式而不能用分子式来表示。但上述各种结构式只反映出分子中各原子和基团相互连接的顺序和方式,并没有反映出分子中各原子和基团在空间的排布

(称为构型)。因此,准确地说,上述各种结构式只能称为构造式,它只能是有机化合物分子立体模型的投影式。例如,甲烷的空间构型如图 0-1 所示碳原子处于正四面体的中心,它的 4 根价键指向正四面体的 4 个顶点(氢原子所在位置)。

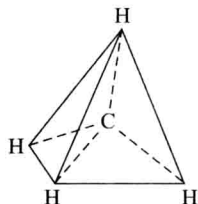
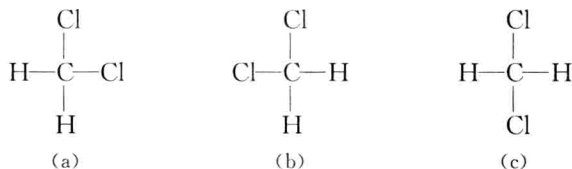


图 0-1 甲烷的正四面体构型

甲烷的结构式(构造式)通常书写为:  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ , 实际上这只是甲烷立

体构型的平面投影式。只有懂得这一点,我们才能理解二氯甲烷的下面 3 个式子,实际上代表同一种物质,并不是同分异构体。



在本书中,我们仍然沿用习惯名称,将构造式称为结构式。关于构造、构型、结构的概念以及有机化合物立体图式的书写方法,将在第四章中进一步学习。

## 五、有机化学价键发展史

1916 年柯塞尔(W. Kossel)和路易斯(G. N. Lewis)提出了共价键的概念。

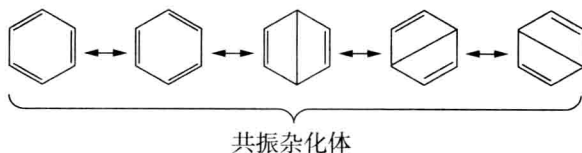
1926 年基于量子力学理论出现了现代共价键理论。

1931 年鲍林(L. Pauling)等人以价键理论为基础提出了杂化轨道理论。

1932 年密立根(R. S. Mulliken)创立了分子轨道理论。

在共价键理论发展的过程中,经许多有机化学家的努力探索,最后由鲍林提出了共振论,其实际上是价键理论的一种延伸。

共振论认为,有些分子的真实结构并不是任何一个单独的经典结构所能描述的,体现它的应是这些结构通过共振而产生的共振杂化体(resonance hybrid)。共振杂化体中的每一个经典结构式称为共振结构式(resonance structure formula),也称为极限式或贡献式(contribution formula)。以苯的结构为例:

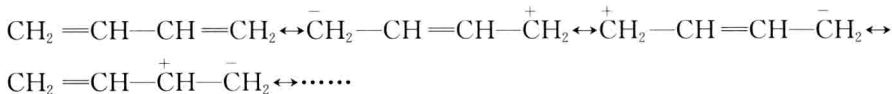


上述的每一个结构都是共振结构式,但每一个都只能表达定域的电子状态,都不能确切地描述苯的全部化学性质,只有它们相互之间因共振而产生的共振杂化体,才能比较全面地描述苯的性质,因而才能代表苯的真实结构。

式中的符号“ $\leftrightarrow$ ”称为共振符号,切勿与可逆符号“ $\rightleftharpoons$ ”相混。“ $\leftrightarrow$ ”并不表示共振结构在瞬间的相互转变,也不能把共振杂化体看作是共振结构的混合物。鲍林认为,“分子的真实基态不能用各个合理结构中的任何一个来表达,但可以用这些结构的组合来描述。其中每一个结构贡献的大小,取决于该结构的性质的稳定程度。”所以,我们在应用共振论时首先必须学会正确地写出共振结构式和判断每一个共振结构式的稳定程度。

(1) 书写共振结构式的要点

- 1) 共振结构式必须符合电子配对法写出的结构式,各原子价数不能越出常规。
- 2) 在所有的共振结构式中,原子在空间的位置基本保持不变,只允许键的位置和电子的排布不同,不允许原子核的相对位置改变。如 1,3-丁二烯的共振结构式,可以用下列一些式子表示:



但不能用环状的或带支链的结构,因为那样就改变了式中原子核的相对位置。

- 3) 在所有的共振结构式中,都应有相同数目的未成对电子,如  $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_3 \leftrightarrow \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ , 但与  $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2$  不产生共振。

4) 参与共振的所有原子应基本上处于同一平面。只有当共振结构的能量、稳定性相差不大时,它们之间的共振才是重要的。共振结构的能量越低,稳定性越大,参与共振的程度以及对共振杂化体的贡献也就越大,这样的共振结构也就越重要。虽然,参与杂化的共振结构愈多,共振杂化体愈稳定,但是那些能量高、稳定性小的共振结构,因对共振杂化体的贡献小而忽略不计,所以对一个共振杂化体来说,并不需要写出所有的共振结构式。

(2) 判断各个共振结构所作贡献的大小 可以从以下几点考虑。

- 1) 含完整的 8 电子层结构较其他的结构更稳定,贡献更大。
- 2) 共价键的数目越多,共振结构越稳定。
- 3) 相邻原子间的键比不相邻原子间的键稳定,贡献大。如前述苯的 5 个共振结构式,后 3 个结构中,因不相邻原子间的共价键键长较长而不稳定,它们对共振杂化体的贡献仅占 20%,而前两个共振结构占 80%。
- 4) 结构中电荷数目越大,越不稳定。
- 5) 含不同电荷的结构,电荷越接近,则越稳定,其贡献就越大;含相同电荷的结构,电荷相隔越远,则越稳定,贡献就越大。

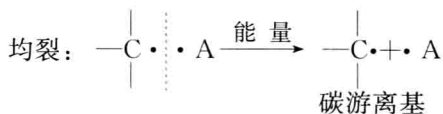
## 六、有机化学反应的基本类型与反应中间体

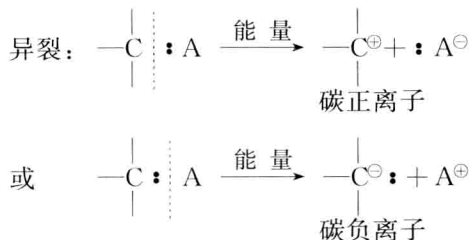
有机反应进行的全过程叫做反应历程或反应机理。它涉及电子结构、立体化学和反应动力学。实际上,电子结构、立体化学和反应机理构成近代有机化学的理论体系。根据本书的编写目标,讲述最基本的概念。

根据共价键的断裂和形成的方式,反应机理分为:游离基反应、离子型反应和协同反应。

共价键断裂时,成键的一对电子由键合的两个原子各得一个,生成带单个电子的原子或基团(叫做游离基或自由基),称为均裂;按均裂进行的反应叫做游离基反应。成键的一对电子由键合的两个原子中的一个得到,产生的是离子(正离子或负离子),称为异裂;按异裂进行的反应称为离子型反应或极性反应。

现以  $\begin{array}{c} | \\ -\text{C} : \text{A} \\ | \end{array}$  代表分子来说明共价键断裂的两种方式:





断裂的方式主要取决于反应物的分子结构和反应条件。若键合的两个原子的电负性相等或相差很小,在光照(紫外光)、高温、催化剂(如过氧化物)、气相反应、非极性溶剂等条件下,有利于均裂。若键合的两个原子电负性相差较大,在酸、碱或极性物质的作用下进行反应,则有利于异裂。

近年来,发现某些有机反应不受溶剂极性 or 酸碱催化剂的影响,似乎表明共价键的断裂和生成是同时发生的,电子(通常是6个电子)在一个环上转移,没有反应中间体,所以既不是离子型反应也不是游离基反应,称为协同反应。

共价键断裂后生成的碳正离子、碳负离子和碳游离基等都非常活泼,不稳定,它们的平均寿命大多很短促,只能作为反应的中间体。这些活泼的中间体是由反应物形成的化学实体,它们继续作用就可以形成反应产物。

碳正离子外层只有6个电子,它是一个具有正电荷3价碳原子,以 $sp^2$ 杂化轨道与其他3个原子或原子团相结合,形成平面构型。一般简单烷基碳正离子均为此种构型(图0-2)。

碳负离子是一个具有孤对电子的3价碳原子,简单的碳负离子以 $sp^3$ 杂化轨道与3个原子或原子团相结合,其几何构型为角锥形(图0-3);有时也以 $sp^2$ 杂化轨道出现。

游离基具有未配对电子的性质,最简单的如甲基游离基,碳原子外层有七个电子,它以 $sp^2$ 杂化轨道与其他3个氢原子形成3个共价键,这3个键在同一平面上,p轨道垂直于该平面,有一个未成键的单电子占据p轨道(图0-4)。

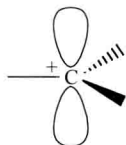


图0-2 碳正离子的构型



图0-3 碳负离子的构型

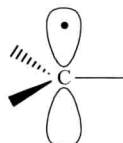


图0-4 甲基游离基的构型

缺电子的碳正离子在反应时需与能供给电子(富有电子)的试剂作用。如 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ROH}$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{RO}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{RNH}_2$ 、 $\text{CN}^-$ 等,这些能供给电子的试剂称为亲核试剂。由亲核试剂的进攻而引起的反应称为亲核反应。

富有电子的碳负离子在反应时需要与缺电子试剂作用,如 $\text{H}^+$ 、 $\text{Cl}^+$ 、 $\text{Br}^+$ 、 $\text{NO}_2^+$ 、 $\text{RN}_2^+$ 、 $\text{R}_3\text{C}^+$ 等带正电荷的试剂,这些缺电子试剂称为亲电试剂。由亲电试剂的进攻而引起的反应称为亲电反应。

应该指出,有机反应中的“离子型”反应不同于无机反应中的离子反应。因为后者是发生在离子之间的瞬间反应,而前者则发生在极性分子间,“离子”是通过共价键的异裂而产生的,反应是通过离子型的中间体来完成的。为此,有人把有机反应中的离子型反应机理称为“潜”离子型反应。因为反应物共价键异裂常常是在其他反应物攻击作用下才能开始。习惯上,常把起进攻作用反应物称作进攻试剂,遭到进攻的反应物称作被作用物或底物。一般说来,被作用物总是有机分子或离子,而进攻试剂可以是无机的或有机的分子或离子。

## 七、研究有机化合物的一般步骤

从事有机化学研究工作,不外乎由自然界取得或用人工方法合成所需的有机物,研究它们的



性质,测定它们的结构等。首先,把得到的有机物提纯,提纯的方法有:重结晶、升华、蒸馏、色谱分离、离子交换等。其次,检验化合物的纯度,如测定熔点、沸点、相对密度、折射率等物理常数以确定其纯度。提纯后的有机化合物,进行元素定性与定量分析,求得实验式;进一步测定相对分子质量,从而确定分子式。最后,经过化学方法和现代物理学方法,如X射线分析、电子衍射、红外光谱、核磁共振谱、质谱等,确定有机物的结构。因此,从事有机化学研究必须掌握合成及分析手段。

## 八、学好有机化学的一般方法

有机化学和其他课程一样,有学习方法的共性,同时也有其个性,一是记忆量大,这就需要下苦功去记忆,像学外语一样;二是规律性强,这就需要想办法去解决问题,像学数学一样。总之要掌握其特点和规律,弄明白“有机联系”。

下面是网友的建议,仅供参考:

“首先要将化学书上的基本化学方程式记熟记牢,再将有机化学中的基本转换关系弄懂,这样有了好的基础就可以了,再看其他的有关书(籍)就会看懂了。

有机化学的种类多,分子式复杂,但它的结构和性质等是有规律性的,找出每一类有机物结构和性质的规律性就能学好有机化学。

有机学起来,很多的时候,讲到反应和结构的时候,就像是在玩积木一样,多点空间想像力,多点兴趣就好了。其实做题很大程度上是在积累信心和熟悉度,这样每攻克一题就很有成就感的,多好啊!

只要你喜欢玩积木,玩想像,你肯定能学好有机的!”

“万变不离其宗,形变神不变。

先把课本认真的看N遍,看懂最基本的变化理论,比如,电子、原子首(守)恒规律之类的。最基本的化学反应规律。”

“有机化学很好学的,主要记住重要的基团、分子结构式很重要!再注意分析其电性,对于其基本的性质要熟记,并从电性方面思考为什么是这样的。培养自己的微观思维!祝你好运!”

“方程式可以用推导的方法,这样就不用死记硬背,省时方便而且不容易错。

此外,无机化学的基础要扎实,这样把碳链和其他基团进行简化时才能很清楚地分辨”。

“牢牢把握住有机分子结构特性,相关知识应该在基础化学中的化学键章节有所详细讲解,只有把握住结构才更有利于对反应机理的把握”。

“要学好有机化学多看课本是不可少的!

但是也有一些好的方法:

比如你首先要清楚的记下各种基团和它们的性质特点与相互之间的转化,要区分它们的同分异构体的性质特点,还有不同多个支链的性质等。

另外还要多花点时间总结一下哪些是增长碳链和减少碳的特殊反应,当你想多了之后你会发现你也能轻而易举的学好有机化学了!

祝你成功!”

(刘永民)