



普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套用书



医用有机化学

综合辅导

唐玉海 主编



高等教育出版社
Higher Education Press

普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套用书

医用有机化学综合辅导

主 编 唐玉海

副主编 靳菊情 刘晓冬

编 委 (按姓氏笔画排序)

卫建琮	王 宁	王洪恩	龙盛京
刘晓冬	李桂玲	许 昭	巴俊杰
罗 虹	李青松	周兆平	李银保
陈 麒	姚 丽	袁 丁	姚 刚
张喜轩	贺 欣	唐玉海	陈其秀
秦志强	黄耀峰	靳菊情	

高等教育出版社

内容简介

本书为普通高等学校“十一五”国家级规划教材(唐玉海主编)《医用有机化学》第二版的配套综合辅导教材,内容覆盖医学各专业有机化学大纲要求的基本概念、基本理论和基本方法。为了满足长学制专业的需要,部分内容有所扩充。全书包括绪论,链烃,环烃,对映异构,卤代烃,醇、酚,醚和环氧化合物,醛、酮、醌,羧酸及其衍生物,羧酸和酮酸,胺,含硫、磷、砷的有机化合物,杂环化合物,油脂和磷脂,糖类,天然生物活性有机化合物,氨基酸和肽,蛋白质,核酸,有机波谱学简介等共 20 章。各章又分为基本要求、基本知识点、典型例题解析、配套教材的问题答案和习题答案等五个部分,附录为综合测试题和测试题参考答案。

本书既可与《医用有机化学》第二版配套使用,作为医学各专业学生学习有机化学的综合辅导书,也可供理、工、农、林等专业学生和从事有机化学教学的教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

医用有机化学综合辅导 / 唐玉海主编. —北京: 高等教育出版社, 2007. 8

ISBN 978-7-04-022090-2

I. 医… II. 唐… III. 医用化学: 有机化学—高等学校—教学参考资料 IV. R313

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 096835 号

策划编辑 秦致中 责任编辑 柳丽丽 封面设计 张志奇 责任绘图 郝林
版式设计 余杨 责任校对 杨凤玲 责任印制 宋克学

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	http://www.landaco.com
印 刷	北京市大天乐印刷有限责任公司印刷		http://www.landaco.com.cn
		畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	787×1092 1/16	版 次	2007 年 8 月第 1 版
印 张	21	印 次	2007 年 8 月第 1 次印刷
字 数	510 000	定 价	32.60 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 22090-00

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 58581897/58581896/58581879

传 真：(010) 82086060

E - mail：dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街4号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮 编：100011

购书请拨打电话：(010)58581118



前 言

有机化学是一门重要的医学基础课,多年的教学实践经验告诉我们,医学院校的学生对有机化学课程的理解可能并不感到有多么困难,但在所学知识的综合运用方面常会遇到问题。衡量学生对一门课程掌握得如何,一个最重要的标志就是考察他们运用所学知识去解决问题的能力。只有通过大量的综合练习,掌握解题技巧和解题思路,才能逐渐对本门课程的体系和知识结构形成逻辑思维,通过综合训练有助于学生巩固理论知识,使所学知识逐渐趋于网络化,直至成为永久知识。对于初学者来说,这一点尤为重要,这正是本书编写的目的。

本书为普通高等学校“十一五”国家级规划教材唐玉海主编《医用有机化学》第二版的配套综合辅导教材,内容覆盖医学各专业有机化学大纲要求的基本概念、基本理论和基本方法。为了满足长学制专业的需要,部分内容有所扩充。全书包括绪论,链烃,环烃,对映异构,卤代烃,醇、酚,醚和环氧化合物,醛、酮、醌,羧酸及其衍生物,羧基酸和酮酸,胺,含硫、磷、砷的有机化合物,杂环化合物,油脂和磷脂,糖类,天然生物活性有机化合物,氨基酸和肽,蛋白质,核酸,有机波谱学简介等共20章。各章又分为基本要求、基本知识点、典型例题解析、配套教材的问题答案和习题答案等五个部分,附录为综合测试题和测试题参考答案。

本书既可作为医学各专业不同年制学生学习有机化学的参考书,也可作为理、工、农、林等专业学生学习有机化学的参考。本书旨在成为一本指导性参考书,所收集的典型题的覆盖面比较广,部分典型题有一定的难度,目的是为了使学生通过典型题的学习得到一些课外补充内容,学生可根据各自情况做相应的取舍。

本书由西安交通大学、吉林大学、华中科技大学、兰州大学、青岛大学、三峡大学、南华大学、中国医科大学、广西医科大学、大连医科大学、山西医科大学、山东济宁医学院、内蒙古医学院、江西赣南医学院、桂林医学院、湖北咸宁医学院、山西长治医学院等高校的唐玉海、靳菊情、许昭、刘晓冬、李桂玲、陈麒、姚丽、袁丁、罗虹、张喜轩、龙盛京、贺欣、周兆平、卫建琮、王洪恩、王宁、陈其秀、巴俊杰、李青松、李银保、黄耀峰、姚刚、秦志强编写(排名不分先后);唐玉海任主编;靳菊情、刘晓冬任副主编。本书在编写过程中得到了西安交通大学和各参编学校的大力支持,得到了高等教育出版社的帮助和指导,在此一并致谢。

虽然编者及主编对本书做了大量的工作,但由于水平有限,书中难免有疏漏和不妥之处,望同行和广大读者不吝指正。

编者

2007年2月

目 录

第 1 章 绪论	1	5.4 问题	84
1.1 基本要求	1	5.5 习题	85
1.2 基本知识点	1	第 6 章 醇、酚	91
1.3 典型例题解析	5	6.1 基本要求	91
1.4 问题	9	6.2 基本知识点	91
1.5 习题	10	6.3 典型例题解析	95
第 2 章 链烃	12	6.4 问题	100
2.1 基本要求	12	6.5 习题	101
2.2 基本知识点	12	第 7 章 醚和环氧化合物	107
2.3 典型例题解析	25	7.1 基本要求	107
2.4 问题	35	7.2 基本知识点	107
2.5 习题	36	7.3 典型例题解析	110
第 3 章 环烃	47	7.4 问题	114
3.1 基本要求	47	7.5 习题	115
3.2 基本知识点	47	第 8 章 醛、酮、醌	120
3.3 典型例题解析	53	8.1 基本要求	120
3.4 问题	56	8.2 基本知识点	120
3.5 习题	56	8.3 典型例题解析	125
第 4 章 对映异构	61	8.4 问题	132
4.1 基本要求	61	8.5 习题	134
4.2 基本知识点	61	第 9 章 羧酸及其衍生物	142
4.3 典型例题解析	66	9.1 基本要求	142
4.4 问题	73	9.2 基本知识点	142
4.5 习题	74	9.3 典型例题解析	149
第 5 章 卤代烃	78	9.4 问题	154
5.1 基本要求	78	9.5 习题	156
5.2 基本知识点	78	第 10 章 羧基酸和酮酸	162
5.3 典型例题解析	82	10.1 基本要求	162

10.2	基本知识点	162	15.4	问题	224
10.3	典型例题解析	166	15.5	习题	226
10.4	问题	167	第 16 章	天然生物活性有机化合物	230
10.5	习题	169	16.1	基本要求	230
第 11 章	胺	173	16.2	基本知识点	230
11.1	基本要求	173	16.3	典型例题解析	235
11.2	基本知识点	173	16.4	问题	236
11.3	典型例题解析	176	16.5	习题	236
11.4	问题	182	第 17 章	氨基酸和肽	238
11.5	习题	183	17.1	基本要求	238
第 12 章	含硫、磷、砷的有机化合物	186	17.2	基本知识点	238
12.1	基本要求	186	17.3	典型例题解析	241
12.2	基本知识点	186	17.4	问题	243
12.3	典型例题解析	192	17.5	习题	244
12.4	问题	194	第 18 章	蛋白质	247
12.5	习题	196	18.1	基本要求	247
第 13 章	杂环化合物	199	18.2	基本知识点	247
13.1	基本要求	199	18.3	典型例题解析	250
13.2	基本知识点	199	18.4	问题	251
13.3	典型例题解析	204	18.5	习题	252
13.4	问题	208	第 19 章	核酸	254
13.5	习题	209	19.1	基本要求	254
第 14 章	油脂和磷脂	212	19.2	基本知识点	254
14.1	基本要求	212	19.3	典型例题解析	257
14.2	基本知识点	212	19.4	问题	261
14.3	典型例题解析	214	19.5	习题	261
14.4	问题	214	第 20 章	有机波谱学简介	265
14.5	习题	215	20.1	基本要求	265
第 15 章	糖类	217	20.2	基本知识点	265
15.1	基本要求	217	20.3	典型例题解析	273
15.2	基本知识点	217	20.4	问题	276
15.3	典型例题解析	220	20.5	习题	277

附录 I 综合测试题	281	综合测试题 II 答案	313
综合测试题 I	281	综合测试题 III 答案	316
综合测试题 II	285	综合测试题 IV 答案	318
综合测试题 III	291	综合测试题 V 答案	320
综合测试题 IV	297	综合测试题 VI 答案	323
综合测试题 V	301	参考文献	327
综合测试题 VI	306		
附录 II 综合测试题答案	311		
综合测试题 I 答案	311		

第 1 章 绪 论

1.1 基本要求

- 掌握有机化合物与有机化学的定义、有机化合物的特点。
- 掌握有机化合物结构特点,熟悉共价键的性质及意义。
- 掌握共价键的断裂方式与有机反应类型、有机反应中间体。
- 掌握有机化合物常见的分类方法。

1.2 基本知识点

1.2.1 有机化合物及其特点

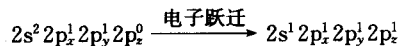
有机化合物是指碳、氢化合物及其衍生物。组成有机化合物的主要元素包括 C、H、O、N、S、P、X(卤素)。仅由碳、氢两种元素组成的有机物称为烃类化合物,若还含有其他元素,则称为烃的衍生物。

有机化学是研究有机化合物的组成、结构、性质及其相互转化的一门科学。与无机化合物相比较,有机化合物具有以下特点:多数有机物易燃烧;固体有机化合物熔点较低;化学反应速率慢,且常伴有副反应;大多数有机化合物难溶于水,易溶于有机溶剂。有机化合物的这些特点都是由其结构特征决定的。

1.2.2 有机分子结构与化学键

组成分子的若干原子在分子内是按一定的顺序和结合方式连接着的,这种排列和结合方式称为结构。结构研究首先涉及的就是将原子结合在一起的电子间的相互作用,即化学键。化学键有离子键和共价键两种基本类型。碳元素位于周期表ⅣA,无论是得到还是失去四个价电子,以达到稳定的电子构型都是难以实现的。所以碳原子一般是通过与其他元素的原子共用外层电子形成共价键,即有机化合物是共价化合物。

根据原子核外电子排布规律,碳原子核外电子以 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ 形式排布,有两个未成对的价电子,所以应该是两价的,但有机化合物中的碳总是四价的,这是因为成键时发生了电子跃迁:



此结果虽然解释了碳四价问题,但无法解释甲烷中四个 C—H 键相同的结果。实际上,碳原子是以杂化轨道形式与其他原子形成共价键。有机化合物中常见的杂化轨道类型有 sp^3 、 sp^2 、 sp 杂

化轨道。

sp^3 杂化轨道:一个 s 轨道与三个 p 轨道“混合”,形成四个 sp^3 杂化轨道。若四个轨道成分相同,则是等性的 sp^3 杂化,轨道间夹角为 109.5° ,成键后空间构型为正四面体(如 CH_4);若四个轨道成分不同(如轨道上有孤对电子存在),则是不等性的 sp^3 杂化。含有一对孤对电子的 sp^3 轨道空间构型一般为三角锥形(如 NH_3 分子);含有两对孤对电子的 sp^3 轨道空间构型一般为 V 形(如 H_2O 分子)。

sp^2 杂化轨道:一个 s 轨道与两个 p 轨道“混合”,形成三个能量相等的 sp^2 轨道,轨道间夹角为 120° ,成键后空间构型为平面三角形。

sp 杂化轨道:一个 s 轨道与一个 p 轨道“混合”,形成两个能量相等的 sp 轨道,轨道间夹角为 180° ,空间构型为直线形。

1.2.3 共价键的类型

按成键轨道的重叠方式不同,共价键可分为 σ 键和 π 键两种基本类型。

σ 键 由两个成键原子轨道向两个原子核间的连线(又称对称轴)方向发生最大重叠所形成的共价键叫 σ 键(见图 1-1)。

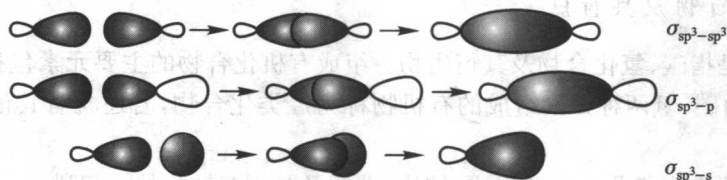


图 1-1 σ 键示意图

σ 键特点:电子云对称分布于键轴周围,可以自由旋转。两个原子间只能形成一个 σ 键。

π 键 由两个 p 轨道彼此平行“肩并肩”重叠所形成的共价键叫 π 键(见图 1-2)。

π 键特点:电子云分布于键轴上下,不能自由旋转,键能小。两个原子间可以形成一个或两个 π 键。



图 1-2 π 键示意图

1.2.4 共价键的基本性质

键长、键角、键能和键的极性体现共价键的基本性质。

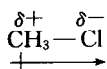
(1) 键长 键长是指成键原子核间的平衡距离。键长单位以 pm 表示。例如乙烷中的 C—C 键长为 154 pm, 乙烯中的 C=C 键长为 134 pm, 而乙炔中的 C≡C 键长为 120 pm。必须指出, 同一类共价键的键长在不同化合物中可能稍有区别, 因为构成共价键的原子在分子中不是孤立的, 而是互相影响的。键长大小可反映分子中化学键的强弱及原子间的相互影响。

(2) 键角 键角是指两个共价键之间的夹角。如甲烷中碳氢键的键角为 109.5° ; 乙烯分子中碳氢键的键角为 118° ; 而乙炔中 $\text{—}\overset{\curvearrowright}{\text{C}}\equiv\text{C—}$ 的键角为 180° 。键角主要反映分子的几何形状。

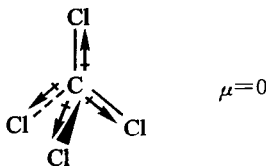
(3) 键能 当把 1 mol 双原子分子 AB(气态)的共价键断裂成 A, B 两原子(气态)时所需的

能量称为 A—B 键的解离能,也就是它的键能。但对于多原子分子来说,键能与键的解离能是不同的。键的解离能的数据是指解离某个特定共价键的键能。多原子分子中的同类型共价键的键能应该是各个键解离能的平均值。键能是化学键强度的主要标志之一,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。

(4) 键的极性与极化性 分子中成键原子吸引电子的相对能力用电负性表示。电负性越大,吸引和保持电子的能力越大。常见元素的电负性为:F(4.0),O(3.5),Cl(3.2),N(3.1),Br(2.9),I(2.7),C(2.6),S(2.5),H(2.2)。键的极性是由成键两原子的电负性不同引起的。由于成键两原子的电负性不同,核间的电子云靠近电负性较大的原子一端,使之带部分负电荷,用符号 δ^- 表示;而电负性较小的原子一端则带部分正电荷,用符号 δ^+ 表示。这种正电荷重心与负电荷重心不重合的共价键称为极性共价键。极性方向用符号 \rightarrow 标出,箭头指向负端。例如:



对于双原子分子来说,含有极性共价键的分子必然是极性分子;但对多原子分子来说,含有极性共价键并不一定是极性分子。分子的极性是各个化学键极性的矢量和。分子的极性大小用偶极矩 μ (单位为 $\text{C}\cdot\text{m}$) 表示,它的值等于正电荷和负电荷中心的距离 d (单位为 m) 与电荷 q (单位为 C) 的乘积, $\mu=q\cdot d$ 。例如:

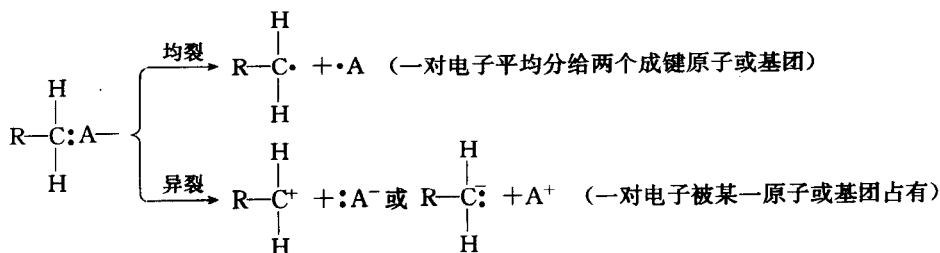


键的极化性是指在外电场(如反应试剂、极性溶剂等)的影响下,共价键的电子云密度重新分布,键的极性发生变化,这种现象称为键的极化。极化性的大小与价电子的活动性有关。成键原子核对核外价电子的束缚能力越弱,极化性越强。在碳碳共价键中, π 键比 σ 键容易极化。

极性是由成键原子的电负性差异引起的,是分子固有的,是永久性的;键的极化性只是在外电场的影响下产生的,是一种暂时现象,当除去外界电场后,就又恢复到原来的状态。

1.2.5 共价键的断裂方式与反应类型

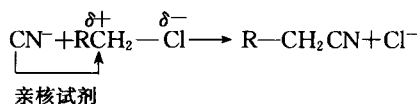
(1) 键的断裂方式与反应类型 有机化合物化学反应的发生必然涉及共价键的断裂。共价键的断裂有均裂和异裂两种类型。



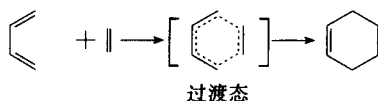
共价键均裂所产生的带单电子的原子或基团称为自由基或游离基。有自由基参与的反应称为自由基反应，一般在光或热的作用下进行。

共价键异裂产生碳正离子或碳负离子。经过离子中间体所进行的反应称为离子型反应，一般在酸、碱或极性物质催化下进行。

根据反应试剂类型，离子型反应又可分为亲核反应和亲电反应。由缺少电子的试剂进攻反应物(底物)中电子云密度较高部位所发生的反应，称为亲电反应。这类试剂很需要电子，称为亲电试剂，一般为 Lewis 酸。由富有电子的试剂进攻底物中电子云密度较低部位所发生的反应，称为亲核反应。这类富有电子的试剂称为亲核试剂，一般为 Lewis 碱。例如：



协同反应是指反应时，分子中旧键的断裂和新键的形成同时发生，没有自由基或离子等活性中间体产生，可在光或热的作用下发生。协同反应往往有一个环状过渡态，例如 Diels-Alder 双烯合成反应：



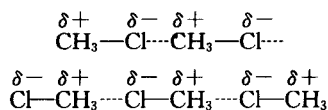
(2) 反应机理 反应机理也称反应历程，是研究一个化学反应发生所经“历”的过“程”。包括旧的化学键如何断裂，新的化学键如何形成，有什么样的中间体参与以及反应条件起什么作用等一系列问题。通过对反应历程的研究，有助于深刻理解和记忆反应，解释反应中出现的现象，能动地控制和改造反应，并对新的反应提出预见性的推测。

反应历程是根据大量实验事实做出的理论推导或假设，其目的是为了说明事实。

1.2.6 分子间作用力

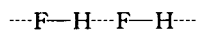
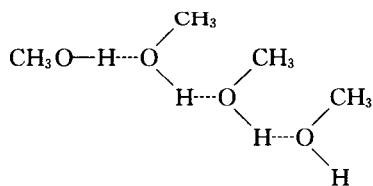
化学键是分子内部原子间的作用力，是决定分子化学性质的重要因素。分子间有较弱的作用力(比键能至少小一个数量级)，它是决定分子物理性质的重要因素。从本质上讲，分子间的作用力都是静电作用力，主要包括如下三种力：

(1) 偶极-偶极作用力 极性分子间正极、负极的相互吸引。例如：

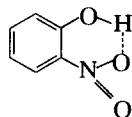


(2) 范德华力 分子间的一种弱的作用力，包括取向力、诱导力和色散力，就其本质来说是一种静电引力。非极性分子之间只有色散力，极性与非极性分子之间有诱导力和色散力，极性分子之间有取向力、诱导力和色散力。

(3) 氢键 当氢原子与一个原子半径较小，而电负性又很强，并带有未共享电子对的原子(如 O、F、N 等)相结合时，可以形成氢键。其中氢原子以共价键与一个原子结合，又以纯粹的静电力与另一个原子结合。例如：



分子间氢键



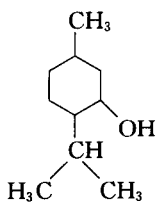
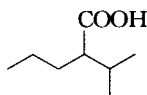
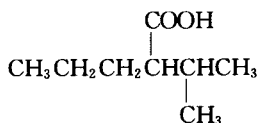
分子内氢键

以上三种力的相对强度:氢键>偶极-偶极作用力>范德华力。

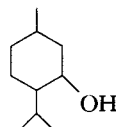
1.2.7 有机化合物的分类及结构表示方法

(1) 分类 有机化合物的分类方式通常有两种,一种是按分子的基本骨架特征分为链状化合物、碳环化合物、杂环化合物;另一种是按官能团不同分为若干不同类型。官能团是指有机化合物分子结构中最能代表该类化合物性质的原子或基团,主要化学反应的发生与它有关。如乙醇(酒精) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和丙三醇(甘油) $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 的官能团为羟基($-\text{OH}$),乙酸(醋酸) CH_3COOH 和苯甲酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 的官能团是羧基($-\text{COOH}$)。

(2) 结构表示方法 有机化合物结构的表示方法有 Lewis 电子式、Kekulé 结构式及键线式。常用的表示方法为 Kekulé 结构简式和键线式。例如:



结构简式



键线式

1.3 典型例题解析

1.3.1 用氧原子取代正己烷中的一个“ CH_2 ”基团后得到醚类化合物,写出这类化合物的可能结构式。

解: 正己烷结构式 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

醚类结构式 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

注释 主要分析正己烷中 CH_2 的位置。有两种位置的 CH_2 , 所以得到两种醚。

1.3.2 $\text{C}-\text{X}$ 键的极性大小次序是 $\text{C}-\text{F} > \text{C}-\text{Cl} > \text{C}-\text{Br} > \text{C}-\text{I}$; 而 $\text{C}-\text{X}$ 键的极化性大小次序是 $\text{C}-\text{I} > \text{C}-\text{Br} > \text{C}-\text{Cl} > \text{C}-\text{F}$, 为什么?

解：因为键的极性大小是由成键原子的电负性差异大小决定的，电负性差越大，键的极性越大，X的电负性大小次序为 $F > Cl > Br > I$ ，所以 C—X 键的电负性差大小为 $C-F > C-Cl > C-Br > C-I$ ，故 C—X 键的极性大小次序是 $C-F > C-Cl > C-Br > C-I$ 。而键的极化性反映的是成键原子核外价电子的活动性大小，与成键原子对价电子的约束能力有关。原子半径越大，对电子的束缚力越小，极化性就越大。因为碘的原子半径最大，氟的原子半径最小，所以 C—X 键的极化性大小次序是 $C-I > C-Br > C-Cl > C-F$ 。

注释 关键是搞清楚键的极性和极化性产生的原因、影响因素。

1.3.3 将下列共价键按极性大小排列成序。

C—F C—N C—I C—Br C—O

(各元素电负性: C 为 2.6 F 为 4.0 N 为 3.1 I 为 2.7 Br 为 2.9 O 为 3.5)

解： $C-F > C-O > C-N > C-Br > C-I$ 。

注释 成键原子电负性差越大，键的极性越大。

1.3.4 乙醇(C_2H_5OH)与甲醚(CH_3OCH_3)互为同分异构体，为什么室温下乙醇为液体而甲醚为气体？

解：乙醇与甲醚组成相同，且二者都是极性分子，存在偶极-偶极作用力。但乙醇分子中的羟基可以形成分子间氢键，使乙醇分子缔合在一起，不逸出；而甲醚分子间不形成氢键，分子间作用力小，易逸出。

注释 分子的状态是由分子间作用力的强弱决定的。作用力强，分子聚集程度大，一般呈固态或液态；分子间分散程度大，常呈气态。

1.3.5 解释下列化合物沸点的上升次序原因。

(1) $CH_3Cl > Cl_2 > CH_4$

(2) $CH_3CH_2OH > CH_3OH > CH_3OCH_3$

(3) $CH_3CH_2I > CH_3CH_2Br > CH_3CH_2Cl$

解：化合物沸点的高低与其分子间作用力有关，分子间作用力越强，沸点越高。

(1) 因 CH_3Cl 是极性分子，存在较强的偶极-偶极作用力，而 Cl_2 和 CH_4 为非极性分子，分子间只存在较弱的范德华力，但 Cl_2 的相对分子质量较 CH_4 大，所以范德华力较强。因此 CH_3Cl 的沸点最高， CH_4 的沸点最低。

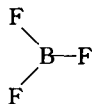
(2) CH_3OCH_3 不存在分子间氢键，沸点最低。 CH_3CH_2OH 和 CH_3OH 存在分子间氢键，且 C_2H_5OH 的相对分子质量比 CH_3OH 大，故 C_2H_5OH 的沸点最高。

(3) 相对分子质量越大，沸点越高。

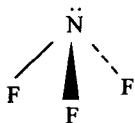
注释 从分子极性、相对分子质量、是否存在氢键三方面考虑。当其他条件(极性、氢键)相等时，沸点随相对分子质量的增大而升高。

1.3.6 BF_3 是平面三角几何构型，而 NF_3 却是三角锥形。试以杂化轨道理论加以说明。

解： BF_3 中的 B 原子价电子构型为 $2s^2 2p^1$ ，当它与 F 化合时首先进行 sp^2 杂化， BF_3 为等性的 sp^2 杂化，三个 sp^2 轨道分别与 F 的 p 轨道中的单电子结合，形成三个 $B_{sp^2}-F_p\sigma$ 键，其构型为平面三角形。



NF_3 的 N 原子外层电子构型为 $2s^2 2p^3$, 在与 F 化合时进行的是 sp^3 杂化, 杂化后形成四个不等性的 sp^3 杂化轨道, 其中 N 的一对孤对电子占据一个 sp^3 杂化轨道, 另三个 sp^3 轨道分别与三个 F 的 p 轨道形成了三个 $\text{N}_{sp^3}-\text{F}_p\sigma$ 键, 其构型为三角锥形。

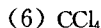
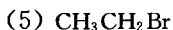
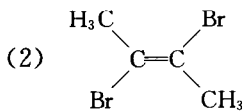
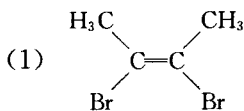


1.3.7 与无机化合物相比较,为什么有机化合物的熔点、沸点较低? 水溶性较差?

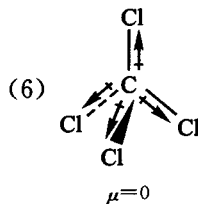
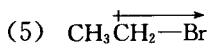
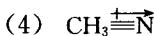
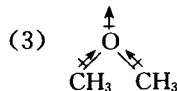
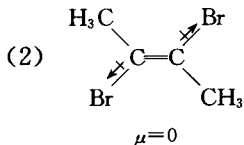
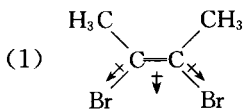
解: 无机化合物多为离子型化合物。离子型化合物的正、负离子以静电互相吸引, 并以一定的排列方式结合成晶体。若升高温度, 提供能量来克服这种静电吸引力, 则化合物就可以熔解, 如 NaCl 熔点为 801°C , 但熔化后的正、负离子仍然相互作用。若继续升温, 克服这种作用力, 就可以沸腾, NaCl 的沸点为 1413°C 。有机化合物是共价化合物, 它的单位结构是分子。有机化合物的气体分子凝聚成液体或固体就是分子间作用力的结果。这种分子间的作用力比离子间的静电吸引力弱得多, 因此克服这种分子间作用力的温度也就较低, 一般有机化合物的熔点、沸点很少超过 300°C 。

水是一种极性很强、介电常数大的液体, 根据“相似相溶”的一般规律, 对极性强的物质, 水是一种优良的溶剂。而有机化合物是以共价键结合的分子, 一般呈非极性或弱极性, 所以多数难溶于水, 而易溶于非极性或弱极性的有机溶剂。但是, 当有机分子结构中含有极性较大的官能团时, 在水中也有较大的溶解度。

1.3.8 下列化合物哪些含有极性键? 标出极性方向。哪些是极性分子?



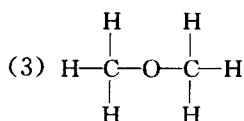
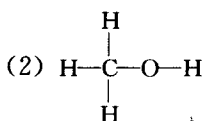
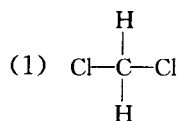
解:



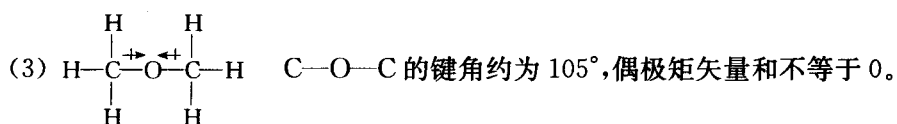
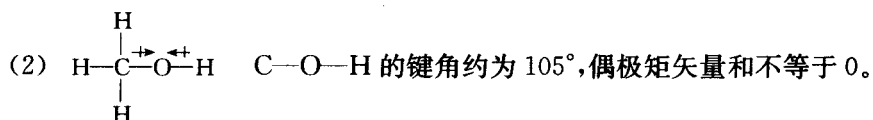
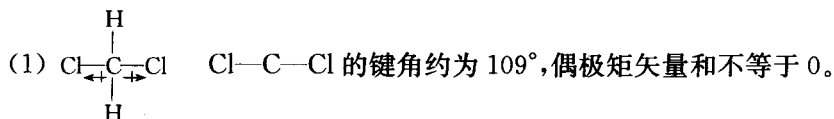
即(1)、(3)、(4)、(5)是极性分子。

注释 成键原子只要电负性有差异, 所形成的化学键就有极性。但分子是否有极性, 取决于各个键极性的矢量和。

1.3.9 用箭头表示下列结构中键的极性, 并指出分子的偶极矩为什么不等于 0?



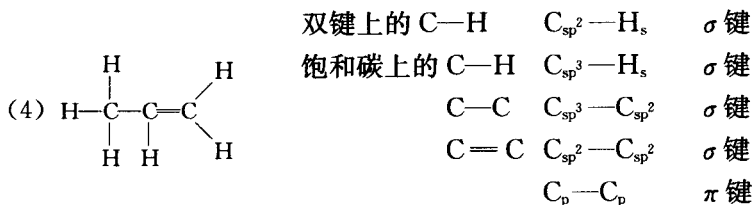
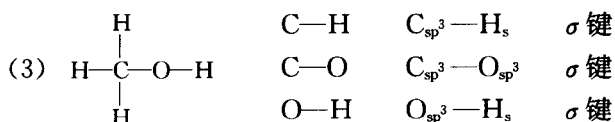
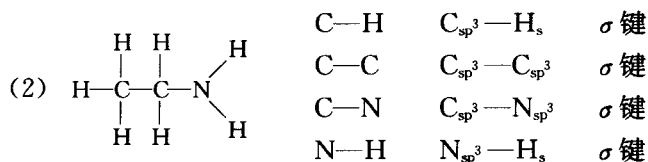
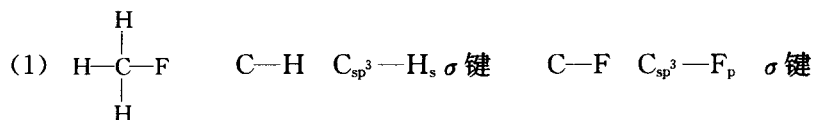
解:



1.3.10 根据下列化合物中各原子的原子轨道,写出所形成的化学键类型。

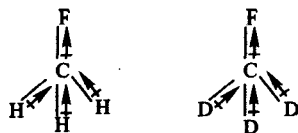
(1) CH_3F (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ (3) CH_3OH (4) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$

解:



1.3.11 CH_3F 的偶极矩为 $6.159 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$, 而 CD_3F 的偶极矩为 $6.196 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ 。与 C—H 键相比, C—D 键的极性大小如何?

解: C—H 键极性比 C—D 键小, 即 D 的电负性比 H 小(由分子极性大小推测键的极性大小)。



1.3.12 当 100 mL H₂O 和 100 mL 乙醇相混合时,溶液的总体积小于 200 mL,为什么?

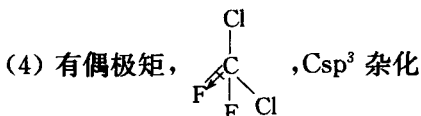
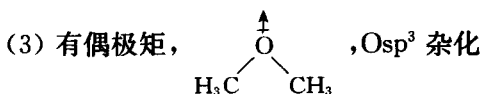
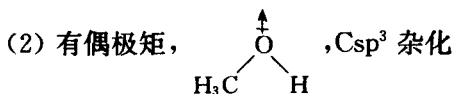
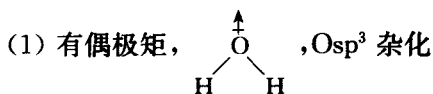
解: 溶液体积的大小与分子间的相互作用力有关,相互作用力越大,体积越小。当乙醇与水混合后,由于 H₂O 与乙醇分子之间形成的氢键强于这两种化合物相同分子间的氢键,所以 H₂O 和乙醇分子靠得更紧密,因而体积收缩。

1.4 问题

1.4.1 下列化合物有无偶极矩? 如有,用箭头指出分子偶极矩的方向,并指出带“*”原子的杂化状态。

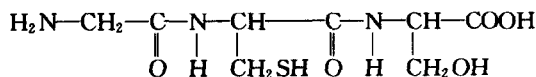
- (1) H₂O* (2) CH₃OH* (3) CH₃O*CH₃ (4) CF₂Cl₂* (5) CO₂*

解:

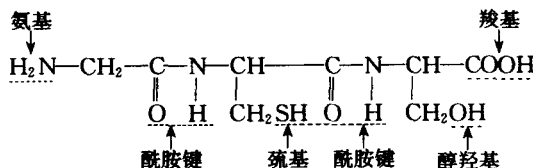


(5) 无偶极矩, Csp 杂化

1.4.2 指出下列化合物中所含官能团的结构特征和名称。




解:



1.4.3 CH₂=CH₂ 与 Br⁺ 在一定条件下发生反应时,Br⁺ 是什么试剂?

解: Br⁺ 是亲电试剂。

1.4.4  与 CN⁻ 在一定条件下发生反应时,CN⁻ 是什么试剂?

解: CN⁻ 是亲核试剂。