

医用有机化学

赵银生 徐 红 主编



前 言

为了适应医学院多数专业的专科医用化学教学的需要,我室由解莉亚、席晓岚等编写的医用化学第一部分《医用基础化学》已出版使用,本教材是与之配套的医用化学的第二部分。

由于教学改革不断深化,医用化学的教学时数的紧缩,本书的编写在不影响学科的科学性、系统性的前提下,结合医学的实际需要,在内容上注意做到删繁就简,强调基础,突出重点。在阐述上力求深入浅出,简明扼要。本书着重从分析结构入手,从而阐述各类化合物的性质特点,突出结构与性质以及条件的必然关系和相应的规律性。对一些成熟的电子理论和反应机理作了适当的介绍。对各类化合物中的个别化合物的知识介绍,本书不作专节叙述,仅将重要的化合物作为实例有机地穿插在相关的内容中。

本书从第一章到第四章由赵银生编写,第五章至第十三章由徐红编写,实验部分由本教研室李蓉、廖尚高、冯建、冯广卫等编写。

限于编者的学识水平,书中难免有许多缺点和错误。恳切希望读者提出宝贵意见,以便改正、修订。

贵阳医学院化学教研室

赵银生 徐 红

二〇〇〇年三月

目 录

| | |
|--------------------|------|
| 第一章 绪论 | (1) |
| 一、有机化合物和有机化学 | (1) |
| 二、有机化合物的结构特点 | (1) |
| 三、有机化合物的性质特点 | (3) |
| 四、有机化合物的反应类型 | (3) |
| 五、有机化合物分类 | (5) |
| 第二章 链烃 | (9) |
| 第一节 链烃的结构、异构现象和命名 | (9) |
| 一、链烃的结构 | (9) |
| 二、链烃的构造异构 | (12) |
| 三、链烃的命名 | (13) |
| 第二节 链烃的性质 | (16) |
| 一、链烃的物理性质 | (16) |
| 二、链烃的化学性质 | (16) |
| 第三章 环烃 | (23) |
| 第一节 脂环烃 | (23) |
| 一、命名 | (23) |
| 二、环烷烃的结构及其稳定性 | (24) |
| 三、性质 | (24) |
| 第二节 芳香烃 | (26) |
| 一、苯的结构 | (26) |
| 二、单环芳烃的命名 | (26) |
| 三、单环芳烃的物理性质 | (27) |
| 四、单环芳烃的亲电取代反应、定位规律 | (28) |
| 五、单环芳烃侧链的取代和氧化反应 | (30) |
| 六、稠环芳烃 | (31) |

| | |
|---------------------------|------|
| 第四章 立体异构 | (35) |
| 第一节 顺反异构 | (35) |
| 一、产生顺反异构的原因和条件 | (35) |
| 二、Z/E表示法 | (36) |
| 第二节 旋光异构 | (37) |
| 一、偏振光和旋光性 | (37) |
| 二、旋光异构及其与分子结构的关系 | (38) |
| 三、含一个手性碳原子的化合物的旋光异构 | (39) |
| 四、旋光异构体的构型命名法 | (40) |
| 五、含两个手性碳原子的化合物的旋光异构 | (41) |
| 第三节 构象异构 | (42) |
| 一、乙烷的构象 | (42) |
| 二、丁烷的构象 | (43) |
| 三、环己烷的构象 | (43) |
| 第四节 立体异构的性质差异 | (44) |
| 第五章 醇 酚 醚 | (47) |
| 第一节 醇 | (47) |
| 一、醇的分类和命名 | (47) |
| 二、醇的结构与性质关系 | (49) |
| 三、醇的物理性质 | (49) |
| 四、醇的化学性质 | (49) |
| 第二节 酚 | (52) |
| 一、酚的分类和命名 | (52) |
| 二、酚的结构与性质的关系 | (52) |
| 三、酚的化学性质 | (53) |
| 第三节 醚 | (54) |
| 一、醚的分类和命名 | (54) |
| 二、醚的一般性质 | (54) |
| 第四节 硫醇 硫醚 | (55) |
| 一、硫醇 | (55) |
| 二、硫醚 | (56) |
| 第六章 醛 酮 | (59) |
| 第一节 醛和酮 | (59) |
| 一、醛、酮的分类和命名 | (59) |
| 二、醛、酮的结构与性质的关系 | (60) |
| 三、醛、酮的物理性质 | (60) |

| | | |
|------------|-------------------------|-------|
| | 四、醛、酮的化学性质 | (61) |
| 第二节 | 互变异构现象 | (66) |
| | 一、2,4-戊二酮的互变异构现象 | (66) |
| | 二、酮式—烯醇式互变异构的理论解释 | (67) |
| 第七章 | 羧酸及其衍生物 | (71) |
| 第一节 | 羧酸 | (71) |
| | 一、羧酸的分类和命名 | (71) |
| | 二、羧酸的结构与性质的关系 | (72) |
| | 三、羧酸的物理性质 | (73) |
| | 四、羧酸的化学性质 | (73) |
| 第二节 | 羧酸衍生物 | (76) |
| | 一、羧酸衍生物的结构和命名 | (76) |
| | 二、羧酸衍生物的化学性质 | (77) |
| 第八章 | 胺和酰胺 | (82) |
| 第一节 | 胺 | (82) |
| | 一、胺的分类和命名 | (82) |
| | 二、胺的结构与性质的关系 | (83) |
| | 三、胺的物理性质 | (84) |
| | 四、胺的化学性质 | (84) |
| 第二节 | 酰胺 | (88) |
| | 一、酰胺的命名和结构 | (88) |
| | 二、酰胺的化学性质 | (89) |
| | 三、尿素和丙二酰胺 | (90) |
| 第九章 | 杂环化合物和生物碱 | (94) |
| 第一节 | 杂环化合物 | (94) |
| | 一、杂环化合物的分类和命名 | (94) |
| | 二、吡咯、吡啶的结构及与性质的关系 | (96) |
| | 三、吡咯、吡啶的化学性质 | (96) |
| 第二节 | 生物碱 | (98) |
| | 一、生物碱的物理性质 | (98) |
| | 二、生物碱的化学性质 | (99) |
| | 三、与医学有关的几种生物碱 | (99) |
| 第十章 | 取代羧酸 | (102) |
| 第一节 | 羟基酸 | (102) |

| | | |
|-------------|-----------------------|--------------|
| | 一、羧酸的分类和命名 | (102) |
| | 二、羧酸的性质 | (103) |
| 第二节 | 酮酸 | (105) |
| | 一、酮酸的结构与命名 | (105) |
| | 二、酮酸的化学性质 | (106) |
| 第三节 | 重要的羟基酸和酮酸 | (107) |
| | 一、酮体 | (107) |
| | 二、三羧酸循环中的羟基酸和酮酸 | (108) |
| | 三、水杨酸系列药物 | (108) |
| 第四节 | 氨基酸 | (109) |
| | 一、氨基酸的分类和命名 | (110) |
| | 二、氨基酸的结构 | (112) |
| | 三、氨基酸的物理性质 | (112) |
| | 四、氨基酸的化学性质 | (113) |
| 第十一章 | 脂类和甾族化合物 | (118) |
| 第一节 | 油脂 | (118) |
| | 一、油脂的组成和结构 | (118) |
| | 二、油脂的物理性质 | (119) |
| | 三、油脂的化学性质 | (120) |
| 第二节 | 磷脂和糖脂 | (121) |
| | 一、磷脂 | (121) |
| | 二、糖脂 | (123) |
| 第三节 | 甾族化合物 | (123) |
| | 一、甾族化合物的基本结构 | (123) |
| | 二、甾族化合物的种类 | (125) |
| 第十二章 | 糖类化合物 | (130) |
| 第一节 | 单糖 | (130) |
| | 一、葡萄糖的结构 | (130) |
| | 二、重要单糖的结构 | (134) |
| | 三、单糖的化学性质 | (136) |
| 第二节 | 双糖 | (139) |
| | 一、还原性双糖 | (139) |
| | 二、非还原性双糖 | (140) |
| 第三节 | 多糖 | (141) |
| | 一、淀粉 | (141) |
| | 二、糖元 | (143) |

| | |
|--|-------|
| 三、纤维素 | (143) |
| 第十三章 蛋白质 核酸 | (145) |
| 第一节 蛋白质 | (145) |
| 一、蛋白质的组成 | (145) |
| 二、蛋白质分子中的化学键 | (146) |
| 三、蛋白质的初级结构 | (147) |
| 四、蛋白质的高级结构 | (148) |
| 五、蛋白质的重要性质 | (150) |
| 第二节 核酸 | (152) |
| 一、核酸的水解产物 | (152) |
| 二、核苷 | (153) |
| 三、核苷酸 | (154) |
| 四、核酸的结构 | (155) |
| 学生实验 | (160) |
| 实验一 毛细管法测定熔点 | (160) |
| 实验二 常压蒸馏及沸点的测定 | (163) |
| 实验三 色谱法之一——吸附柱色谱 | (166) |
| 实验四 色谱法之二——薄层色谱 | (168) |
| 实验五 色谱法之三——纸色谱 | (170) |
| 实验六 有机合成——乙酰苯胺的制备 | (172) |
| 实验七 模型作业 | (174) |
| 实验八 有机化合物性质实验(Ⅰ)——醇、酚、醛、酮性质实验 | (177) |
| 实验九 有机化合物性质实验(Ⅱ)——糖、胺、酰胺、蛋白质性质实验 | (179) |

第一章

绪 论

一、有机化合物和有机化学

通常人们将自然界的物质分为无机物和有机物两大类。显然,随着科学的发展,对这两类物质的认识与早期的划分其内涵已发生了深刻的变化,现在我们是通过物质的分子组成、结构的特点及其所表现的性质、变化规律来认识物质的。根据物质的元素组成,一切有机化合物均含有碳元素,有机化合物可定义为含碳的化合物。绝大多数有机化合物还含有氢元素,由于碳原子和氢原子的特殊结构,它们彼此可以结合成数量很多,结构上高度严谨有序的化合物,由碳和氢两种元素组成的化合物称为烃。从结构上看,可以认为其它有机化合物是以烃的结构为基础衍变而成的,因此,有机化合物又可定义为烃及其衍生物。在元素组成中,很多有机化合物还含有氧、硫、氮、磷和卤素等。应该指出,从性质上看,一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐等含碳化合物与无机物相似,一般把它们归类于无机物。

有机化学是研究有机化合物的组成、结构、性质及其变化规律的科学。虽然对于医学专业学生,有机化学仅是一门基础课,但不能因此而忽视它,这里我们不讨论有机化学与医学相关学科的具体联系,仅就医学研究的对象、目的和发展的总的方面来看,医学主要研究人体,从人的生老病死的复杂生命现象研究中,探索和揭示其生理的或病理的变化规律,从而寻求有效的防治疾病的方法,以达到保障人体身体健康的目的。组成人体、体现生命的主要物质是有机化合物,这些有机化合物是形成复杂生命现象的物质基础,从本质上看,人体所表现的复杂生命现象是物质分子的形成、运动和变化的过程。由此分析,医学与有机化学有着重要的关系,医科学生掌握必需的有机化学基础理论和基本概念是相当重要的。

二、有机化合物的结构特点

所谓结构,系指化合物分子中各原子的结合方式、连接次序和空间排布。有机化合物是含碳化合物,由于碳原子具有极强的结合能力,它不仅容易与许多其它元素的原子结合,而且碳原子彼此容易相互结合。碳原子主要通过共价键结合。在有机化合物分子中常含有多个原子,这些原子可以通过不同的结合方式、结合顺序和空间排布结合成不同结构、不同性质的化合物分子。碳原子通过共价键结合的极强的结合能力,有机化合物结构的多样性是有机化合物结构的主要特点。

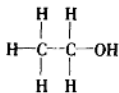
1. 碳原子的共价键结合

碳元素是第二周期,第IV主族的元素,电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^2$,碳原子的外层具有4个价电子,碳原子在结合中要形成稳定的电子层结构,主要通过共价键结合。按照电子配对法理论,碳原子可以形成4对共用电子对,由于碳原子较小,核对外层电子的吸引作用较强,使得碳原子与碳原子彼此很容易相互结合,这种结合可以是以1对共用电子对的结合,即碳碳单键的结合,也可以以两对或3对共用电子对结合,即碳碳双键或碳碳叁键的结合。碳原子彼此结合可以形成长短不同,大小各异,分枝多样的链或环。由于氢原子很小,核外只有1个电子,氢原子可以插入碳链或碳环,与碳原子未配对电子配对键合,从而形成稳定的结构。在此结构基础上,如果其它元素的原子或原子团代替了其中链或环上的碳原子,或者与碳相连的氢原子,就可以形成各种各样的有机化合物。

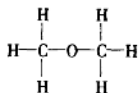
由于有机化合物分子中各原子间主要以共价键相结合,在基础化学部分已介绍过共价键的基本属性,如键长、键角、键能和键的极性等,这些共价键的基本属性直接影响有机化合物的结构和性质。通过对分子中各共价键的键长和键角的测定,就可以了解分子的立体形状,而键能的大小,决定了键的稳定性,键的极性可以导致分子的极性,分子或键的极性不仅影响化合物的熔点、沸点和溶解度等物理性质,而且能决定发生在键上的反应类型和反应活性,甚至还能影响相邻的键的反应活性。

2. 同分异构现象

分子组成相同(即分子式相同),而分子结构不同,因此性质也不同,形成不同化合物的现象称为同分异构现象,简称异构现象。异构现象在有机化合物中普遍存在。在结构概念中,我们常把分子中各原子的结合方式、连接次序称为构造,原子在空间的排布称为构型,由于单键的自由旋转而引起的原子或原子团在空间的不同排布称为构象。异构现象可分为构造异构、构型异构和构象异构,后两种异构因涉及到原子的空间排布,统称为立体异构。由于同一分子组成可能有多种结构,而这些结构可能具有不同的异构形式,所以仅用分子式表示有机化合物是不够的,通常除了立体异构体在强调其立体结构时采用特定的结构式表示外,一般用构造式表示有机化合物。构造式是用短线和元素符号表示分子中各原子的结合方式和连接顺序的化学式。如分子式同为 C_2H_6O 的乙醇和甲醚可以表示为:



乙醇



甲醚

通常把构造式写成简写式,各元素的原子在结合中所能形成的共用电子对数即为该元素的化合价数,如碳为四价,氢为一价,氧为二价等。在书写简写式时,应注意各元素的价数,特别是注意配以适当数目的氢以满足每个碳原子的四价。如乙醇可写为 CH_3CH_2OH ,甲醚写为 CH_3OCH_3 。

异构现象的存在表现了有机化合物结构的多样性和复杂性,它是有机化合物数目庞大、种类繁多的重要原因。

三、有机化合物的性质特点

结构决定性质,有机化合物结构的特殊性必然反映在其性质上有别于无机物。

1. 可燃性

大多数有机化合物可以燃烧,这与它们所含的碳和氢元素大都没有达到最高氧化态(碳为正四价,氢为正一价)有关,在燃烧中,碳和氢的最终燃烧产物分别为二氧化碳和水。

2. 低熔点、低沸点

有机化合物通常为气体、液体或低熔点固体,因为大多数有机化合物分子的极性很弱或是非极性的,它们分子之间主要以微弱的范德华力相互吸引。

3. 难溶于水,易溶于有机溶剂

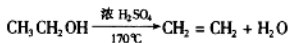
水分子是具有极强极性的,根据“极性相似者彼此相溶”的经验规律,大多数有机化合物是非极性或非极性的,故难溶于水。而大多数有机溶剂,如氯仿、乙醚、乙醇等属于非极性或弱极性的溶剂,故有机化合物易溶于这些有机溶剂。

4. 反应速率慢

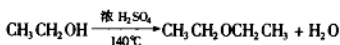
有机反应往往涉及到分子中原有的共价键断裂,新的共价键形成,这个过程需要一定的能量和时间,故有机化合物的反应常常是缓慢的,通常可以通过搅拌、加热、加压、使用催化剂等方式加速其反应。

5. 反应产物复杂

有机反应可以同时发生在分子的几个不同部位。在一定的反应条件下,反应主要发生在分子中某个特定的部位,称为主反应,其产物称为主产物,同时,在分子的其它部位也可发生反应,称为副反应,其产物称为副产物。有时主反应和主产物随反应条件的不同而不同。由于反应的复杂性,在表示有机化合物反应时,不采用化学方程式而使用称为反应式的化学表示式。在写反应式时,一般只写主反应,凡属于有机化合物的反应物和生成物必须用结构式(通常用构造式的简写式)表示,无需配平,在反应物和产物之间用箭头符号“ \rightarrow ”表示,必要时还需在箭头的上下方注明反应条件。例如乙醇在不同条件下的脱水反应:



乙烯



乙醚

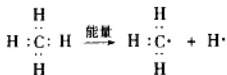
四、有机化合物的反应类型

有机化合物的反应主要以旧的共价键断裂,新的共价键产生而进行的,有机反应类型是以共价键不同断裂形式而划分的。共价键断裂有两种形式:均裂和异裂,有机化合物反应类型据此主要分为自由基反应和离子型反应两大类。

1. 共价键均裂,自由基反应

共价键断裂时,成键的电子对为原键合的两个原子分享,生成具有未配对电子的原子或原子团。凡具有未配对电子的原子、分子、离子和原子团均称为自由基,共价键断裂成自由基的

方式称为均裂。例如：

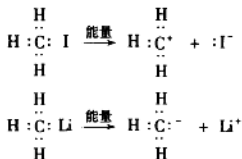


甲烷 CH_4 在高温或紫外光照射下，碳氢键发生均裂，产生带有未配对电子的甲基自由基 $\text{CH}_3\cdot$ 和氢原子自由基 $\text{H}\cdot$ 。

由自由基参加的反应称为自由基反应。一般由共价键均裂产生的自由基不稳定，须进一步反应生成稳定的化合物。

2. 共价键异裂，离子型反应

共价键断裂时，成键的电子对为原键合的两个原子中的一个单独占有，生成带有相反电荷的正离子和负离子，共价键的这种断裂方式称为异裂。通过共价键异裂、以离子形式进行的反应称为离子型反应。有机化合物在发生共价键异裂时，常生成在碳原子上带有正电荷或负电荷的原子团，分别称为碳正离子或碳负离子。例如：



甲基碘 CH_3I 中 $\text{C}-\text{I}$ 键异裂时生成的甲基正离子 CH_3^+ 属于正碳离子。甲基锂 CH_3Li 中的 $\text{C}-\text{Li}$ 键异裂时生成的甲基负离子 $:\text{CH}_3^-$ 属于碳负离子。

大多数碳正离子和碳负离子不稳定，也需要进一步反应生成稳定的化合物。碳正离子需与能提供电子对的物质反应以中和其电荷。能提供电子对形成共价键的分子或离子称为路易斯碱，如 H_2O 、 NH_3 、 OH^- 、 CN^- 等，它们在有机反应中进攻碳正离子，称它们为亲核试剂，由亲核试剂进攻碳正离子而引起的反应称为亲核反应。碳负离子需与能接受电子对的物质反应以中和其电荷，可以接受电子对形成共价键的分子或离子称为路易斯酸，如 H^+ 、 Cl^+ 、 NO_2^+ 、 BF_3 、 AlCl_3 等，它们在有机反应中进攻碳负离子，称它们为亲电试剂，由亲电试剂进攻碳负离子而引起的反应称为亲电反应。

应该指出，在研究有机反应时，常涉及到反应机理，即通常称的反应历程，它是指反应所经过的过程。自由基、碳正离子、碳负离子等是反应过程中的活泼中间体，自由基反应和离子型反应是根据反应历程分类的。有机反应还可根据反应物和生成物之间的关系分为取代反应、加成反应、消去反应、氧化还原反应等类型。同时，有机化合物的离子型反应与无机物的离子反应有本质不同，后者在反应前，作用物大多已离解成离子，这种离子间反应在瞬间就完成了。

还应指出，我们后面所讨论的有机反应，除少数属自由基反应外，大多属离子型反应。但现代研究的保健、美容、防癌抗衰老等方面，均涉及到自由基反应的知识，如在人体代谢过程中产生的自由基如不能按正常的途径消除，它易与体内核酸、蛋白质、脂类等生命的基础物质

发生自由基反应,使这些物质的结构发生变化,对人体产生不良的影响或毒害。

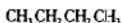
五、有机化合物分类

有机化合物根据结构特点有两种重要的分类方法。

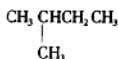
1. 按照碳骨架分类

在有机化合物的结构中,由碳原子彼此相互结合所形成的碳链或碳环,有时称为碳骨架,按照碳骨架分类,有机化合物可分为开链化合物和环状化合物。

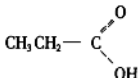
开链化合物具有链状结构,也称为脂肪族化合物,如:



丁烷



异戊烷



丙酸

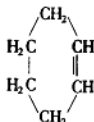


乙醚

环状化合物又可分为碳环化合物和杂环化合物。如果在环状结构中,只含有由碳原子组成的环的环状化合物称为碳环化合物,它又可分为脂环族化合物,如:

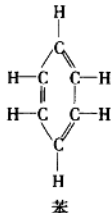


环戊烷



环己烯

和芳香族化合物,在芳香族化合物中含有由六个碳原子组成的特殊的苯环结构,如:



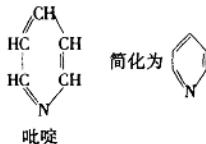
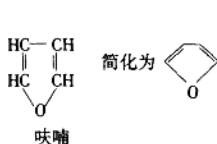
苯

或简化为



α -萘酚


在环状结构中,含有除碳原子外,杂有氧、氮、硫等元素的原子(称为杂原子)组成的环,这类含有杂原子的环状化合物称为杂环化合物,如:



2. 按照官能团分类

官能团是指有机化合物分子结构中具有反应活性, 决定化合物主要化学性质的原子或原子团。现将主要官能团及其化合物分类的类别列表如表 1-1。










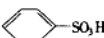
在官能团分类中, 有时把碳碳双键 $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ 和碳碳叁键 $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 也可看成官能团, 因它们是化学反应的活性部分, 含有碳碳双键的称为烯, 碳碳叁键的称为炔。另外, 在乙酰基 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—O—CH}_2\text{CH}_3$ 中的 $\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{—C—O—C—} \\ | \quad | \end{array}$ 结构称为醚键, 具有醚键结构的称为醚, 同时, 在乙

酰苯胺 $\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$  中的 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$ 和乙酸乙酯 $\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—CH}_2\text{CH}_3$ 中的

$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$ 分别称为酰胺键和酯键, 具有酰胺键或酯键的化合物称为酰胺或酯。醚键、酰胺键、酯键一般不作为官能团, 但它们是醚、酰胺或酯的结构特征部分, 通常这几类化合物也属于官能团化合物的类别。

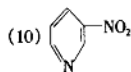
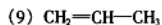
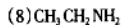
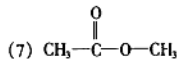
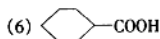
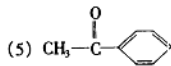
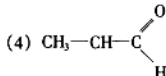
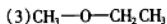
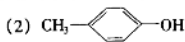
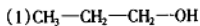
通常对于有机化合物分类学习中, 是以根据官能团分类为主, 并结合碳骨架分类进行讨论的。

表 1-1 常见的官能团和化合物类别

| 化合物类别 | 官能团 | | 化合物举例 | |
|-------|---|-------|---|------------|
| | 结构 | 名称 | 结构 | 名称 |
| 卤代烃 | $-X$ | 卤原子 | CH_3CH_2Cl | 氯乙烷 |
| 醇和酚 | $-OH$ | 羟基 | CH_3CH_2OH  | 乙醇 苯酚 |
| 醛和酮 |  | 羰基 | $CH_3-C(=O)H$  | 乙醛 丙酮 |
| 羧酸 |  | 羧基 | $CH_3-C(=O)OH$ | 乙酸 |
| 胺类 | $-NH_2$ | 氨基 |  | 苯胺 |
| |  | 亚氨基 | $CH_3-NH-CH_3$ | 二甲胺 |
| |  | 叔胺氮原子 | $CH_3-N(CH_3)-CH_3$ | 三甲胺 |
| 硫醇或硫酚 | $-SH$ | 巯基 | CH_3CH_2SH  | 乙硫醇 苯硫酚 |
| 硝基化合物 | $-NO_2$ | 硝基 |  | 硝基苯 |
| 磺酸 | $-SO_3H$ | 磺酸基 |  | 苯磺酸 |

习 题

1. 为什么表示有机化合物和有机反应要用结构式和反应式? 请举例说明。
2. 共价键断裂有几种方式? 什么是自由基? 离子型反应与无机物的离子反应是否相同?
3. 指出下列各化合物的分子结构中所含有的官能团名称, 以及它们所属的化合物类别。



(赵银生)

第二章

链 烃

由碳和氢两种元素组成的化合物称为烃,烃可分为链烃和环烃。具有未闭合碳链的烃称为链烃。由碳原子彼此结合的碳链中,仅由单键结合的链烃为饱和烃,即为烷烃;碳链中含有双键或叁键结合的链烃分别称为烯烃或炔烃,烯烃或炔烃均属于不饱和烃。具有闭合碳链,也就是碳环的烃称为环烃,其中含有苯环的烃称为芳香烃,除芳香烃外其它的环烃称为脂环烃。

第一节 链烃的结构、异构现象和命名

一、链烃的结构

1. 烷烃的结构,碳原子的 sp^3 杂化和 σ 键

碳原子的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^2$,它在结合时,除了 $2s$ 轨道的 1 个电子被激发到 $2p$ 空轨道外,还要由 $2s$ 和 $2p$ 轨道通过不同的杂化形成杂化轨道参与成键。

烷烃分子中的碳原子是通过 sp^3 杂化成键的。碳原子的 1 个 s 轨道和 3 个 p 轨道参与杂化组成 4 个等价的 sp^3 杂化轨道,每个 sp^3 杂化轨道的形状呈一头大一头小的“纺锤形”,4 个杂化轨道以碳原子为中心分别向正四面体的 4 个顶点伸展。由于电子云密集于纺锤形大头一边,电子云在空间的分布彼此间干扰最小,在成键时电子云重叠程度大,键彼此间的排斥作用小,所以由 sp^3 杂化轨道形成的键较牢固。

甲烷是烷烃中最简单的化合物,甲烷分子中的碳原子的 4 个 sp^3 杂化轨道分别与 4 个氢原子的 s 轨道形成 4 个 C—H 键而结合。每个 C—H 键都是由碳原子的 1 个 sp^3 杂化轨道与氢原子的 s 轨道沿电子云伸展的方向(键轴方向)相互重叠成键,这种沿电子云伸展方向,亦即键轴方向相互重叠所成的键称为 σ 键。4 个 C—H 键的键角均为 $109^\circ 28'$,甲烷分子呈正四面体的立体结构,其中碳原子在中心,4 个氢原子位于正四面体的 4 个顶点(图 2—1)。

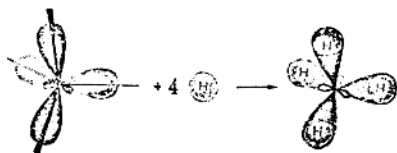


图 2—1 甲烷分子的形成

乙烷分子中的两个碳原子各以 1 个 sp^3 杂化轨道沿电子云伸展方向重叠形成 C—C σ 键，余下的 sp^3 杂化轨道分别与 6 个氢原子的 s 轨道重叠形成 C—H σ 键而结合(图 2—2)。

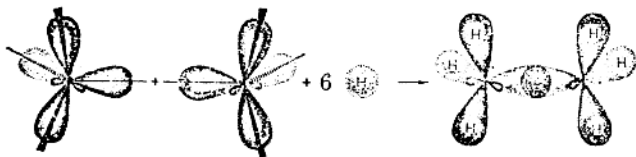


图 2—2 乙烷分子的形成

在 σ 键中，成键的电子云是沿键轴呈圆柱形对称分布的，键合的两个原子可以绕键轴自由旋转而不会使键断裂。由于键的自由旋转导致分子中的原子或原子团在空间具有不同的分布，这是存在于有机化合物的一种立体异构现象，我们将在后面再讨论。

烷烃分子中的碳原子与碳原子均以 C—C σ 键相结合，碳原子与氢原子以 C—H σ 键结合。除甲烷外，其它烷烃分子中的各个碳原子所连接的 4 个原子或原子团不完全相同，因而键角也不完全相等，但基本上接近于 $109^{\circ}28'$ 。

2. 烯和炔的结构，碳原子的 sp^2 、 sp 杂化和 π 键

烯烃分子中含有碳碳双键，最简单的烯烃是乙烯，乙烯分子中的两个碳原子是 sp^2 杂化的形式，每个碳原子以 1 个 s 轨道，2 个 p 轨道杂化组成 3 个等价的 sp^2 杂化轨道，轨道亦呈一头大一头小的纺锤形，3 个 sp^2 杂化轨道分别向正三角形的 3 个顶点伸展。乙烯分子中的两个碳原子各以 1 个 sp^2 杂化轨道沿电子云伸展的方向重叠成键，即形成 C—C σ 键，两个碳原子余下的 4 个 sp^2 杂化轨道分别与 4 个氢原子的 s 轨道通过 C—H σ 键而结合，参与键合的 6 个原子在同一平面上，每一个碳原子还有一个未参与杂化的 p 轨道，它们垂直于由 6 个原子组成的平面且相互平行重叠成键，这种由轨道相互平行重叠所形成的键称为 π 键，其电子云对称分布于 6 个原子所组成的平面的上下方(图 2—3)。

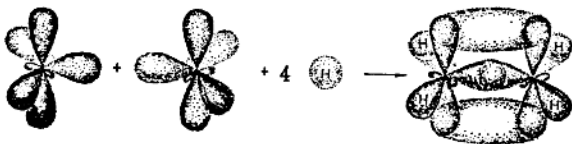


图 2—3 乙烯分子的形成

所有的碳碳双键 C=C 均由 1 个 σ 键和 1 个 π 键组成，由于 π 电子云呈块状对称分布于通过键轴的一个平面上下，键合的两个碳原子如果绕轴旋转就会使 π 键削弱甚至断裂。原子的旋转受到限制是导致立体异构现象中的顺反异构的一个必须具备的条件。

π 键与 σ 键比较，除了原子的旋转受到限制外，由于形成 π 键时电子云重叠程度小，键能