



全国高等医学教育课程创新
“十三五”规划教材



附数字资源增值服务

供临床、预防、基础、急救、全科医学、口腔、麻醉、影像、药学、检验、
护理、法医、生物工程等专业使用

有机化学

侯小娟 张玉军 ▶ 主编

YOUJI

HUAXUE



华中科技大学出版社
<http://www.hustp.com>



全国高等医学教育课程创新
“十三五”规划教材

供临床、预防、基础、急救、全科医学、口腔、麻醉、影像、药学、检验、
护理、法医、生物工程等专业使用

有机化学

主 编 侯小娟 张玉军
副主编 罗 旭 郝红英
编 者 (以姓氏笔画排序)
杨司坤 湖南医药学院
余燕敏 湖北文理学院
张 悦 河西学院
张卫卫 河西学院
张玉军 齐鲁医药学院
罗 旭 河西学院
郝红英 黄河科技学院
侯小娟 湖南医药学院
夏侯琤蓂 齐鲁医药学院
熊传武 湖南医药学院



华中科技大学出版社
<http://www.hustp.com>

中国·武汉

内 容 简 介

本书是全国高等医学教育课程创新“十三五”规划教材。全书分为十六章,包括绪论、有机化合物结构测定、烷烃和环烷烃、烯烃、炔烃和二烯烃、芳香烃、立体化学、卤代烃、醇、酚、醚、醛、酮、醌、羧酸和取代羧酸、羧酸衍生物、含氮有机化合物、杂环化合物和生物碱、糖类、脂类、氨基酸、蛋白质、核酸等内容。

本书根据最新教学改革的要求和理念,结合我国高等医学教育发展的特点,根据相关教学大纲的要求编写而成,内容系统、全面,详略得当。本书以二维码的形式增加了网络增值服务,内容包括教学 ppt 课件、随堂检测答案、能力检测答案、知识链接,提高了学生学习的趣味性,更好地培养学生自主学习的能力。

本书可供临床、预防、基础、急救、全科医学、口腔、麻醉、影像、药学、检验、护理、法医、生物工程等专业使用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/侯小娟,张玉军主编. —武汉:华中科技大学出版社,2019.1

全国高等医学教育课程创新“十三五”规划教材

ISBN 978-7-5680-4750-0

I. ①有… II. ①侯… ②张… III. ①有机化学-高等学校-教材 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 297762 号

有机化学

侯小娟 张玉军 主编

Youji Huaxue

策划编辑:陆修文

责任编辑:李 佩

封面设计:原色设计

责任校对:张会军

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

电话:(027)81321913

武汉市东湖新技术开发区华工科技园

邮编:430223

录 排:华中科技大学惠友文印中心

印 刷:武汉市籍缘印刷厂

开 本:880mm×1230mm 1/16

印 张:16

字 数:442 千字

版 次:2019 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

定 价:59.00 元



华中出版

本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换

全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务

版权所有 侵权必究

全国高等医学教育课程创新“十三五”规划教材 编委会



丛书顾问 文历阳 秦晓群

委 员 (以姓氏笔画排序)

马兴铭	兰州大学	张悦	河西学院
王玉孝	厦门医学院	张云武	厦门大学
化兵	河西学院	赵玉敏	桂林医学院
尹平	华中科技大学	赵建龙	河南科技大学
卢小玲	广西医科大学	赵晋英	邵阳学院
白虹	天津医科大学	胡东生	深圳大学
刘立新	首都医科大学燕京医学院	胡煜辉	井冈山大学
刘俊荣	广州医科大学	姜文霞	同济大学
刘跃光	牡丹江医学院	姜志胜	南华大学
孙连坤	吉林大学	贺志明	邵阳学院
孙维权	湖北文理学院	秦伟	遵义医学院
严金海	南方医科大学	钱中清	蚌埠医学院
李君	湖北文理学院	徐世明	首都医科大学燕京医学院
李梅	天津医科大学	黄涛	黄河科技学院
李文忠	荆楚理工学院	黄锁义	右江民族医学院
李洪岩	吉林大学	扈瑞平	内蒙古医科大学
吴建军	甘肃中医药大学	赖平	湖南医药学院
沙鸥	深圳大学	潘爱华	中南大学
张忠	沈阳医学院		

编写秘书 周琳 陆修文 蔡秀芳

网络增值服务使用说明

欢迎使用华中科技大学出版社医学资源服务网yixue.hustp.com

1.教师使用流程

(1) 登录网址: <http://yixue.hustp.com> (注册时请选择教师用户)



(2) 审核通过后, 您可以在网站使用以下功能:



2.学员使用流程

建议学员在PC端完成注册、登录、完善个人信息的操作。

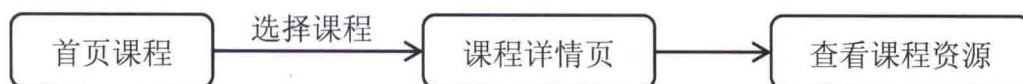
(1) PC端学员操作步骤

① 登录网址: <http://yixue.hustp.com> (注册时请选择普通用户)

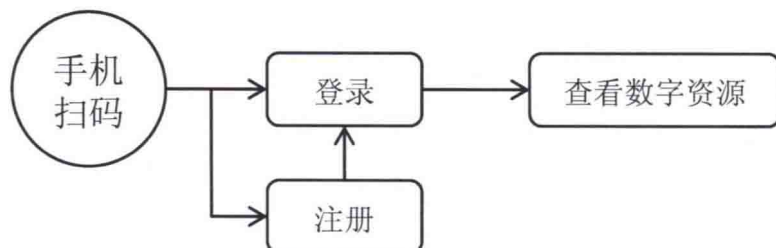


② 查看课程资源

如有学习码, 请在个人中心-学习码验证中先验证, 再进行操作。



(2) 手机端扫码操作步骤



总序

Zongxu

《国务院办公厅关于深化医教协同进一步推进医学教育改革与发展的意见》指出：“医教协同推进医学教育改革与发展，加强医学人才培养，是提高医疗卫生服务水平的基础工程，是深化医药卫生体制改革的重要任务，是推进健康中国建设的重要保障”“始终坚持把医学教育和人才培养摆在卫生与健康事业优先发展的战略地位。”我国把质量提升作为本科教育发展的核心任务，发布落实了一系列政策，有效促进了本科教育质量的持续提升。而随着健康中国战略的不断推进，我国加大了对卫生人才培养支持力度。尤其在遵循医学人才成长规律的基础上，要求不断提高医学青年人才的创新能力和实践能力。

为了更好地适应新形势下人才培养的需求，按照《国务院办公厅关于深化医教协同进一步推进医学教育改革与发展的意见》《国家中长期教育改革和发展规划纲要（2010—2020 年）》《国家中长期人才发展规划纲要（2010—2020 年）》等文件精神要求，进一步出版高质量教材，加强教材建设，充分发挥教材在提高人才培养质量中的基础性作用，培养医学人才。在认真、细致调研的基础上，在教育部相关医学专业专家和部分示范院校领导的指导下，我们组织了全国 50 多所高等医药院校的近 200 位老师编写了这套全国高等医学教育课程创新“十三五”规划教材，并得到了参编院校的大力支持。

本套教材充分反映了各院校的教学改革成果和研究成果，教材编写体系和内容均有所创新，在编写过程中重点突出以下特点：

- （1）教材定位准确，突出实用、适用、够用和创新的“三用一新”的特点。
- （2）教材内容反映最新教学和临床要求，紧密联系最新的教学大纲、临床执业医师资格考试的要求，整合和优化课程体系和内容，贴近岗位的实际需要。
- （3）以强化医学生职业道德、医学人文素养教育和临床实践能力培养为核心，推进医学基础课程与临床课程相结合，转变重理论而轻临床实践、重医学而轻职业道德和人文素养的传统观念，注重培养学生临床思维能力和临床实践操作能力。
- （4）问题式学习（PBL）与临床案例相结合，通过案例与提问激发学生学习的热情，以学生为中心，利于学生主动学习。

本套教材得到了专家和领导的大力支持与高度关注，我们衷心希望这套教材能在相关课程的教学发挥积极作用，并得到读者的青睐。我们也相信这套教材在使用过程中，通过教学实践的检验和实际问题的解决，能不断得到改进、完善和提高。

全国高等医学教育课程创新“十三五”规划教材
编写委员会

前言

Qianyan

根据教育部《关于进一步深化本科教学改革全面提高教学质量的若干意见》，为适应我国高等医学教育改革的步伐，提高医学教育质量，培养具有创新精神和创新能力的医学人才，特编写本教材。

有机化学是高等教育医学类各专业学生一门重要的基础课程，它是医学应用型人才的整体知识结构及能力结构的重要组成部分。通过本课程的学习，学生可以比较系统地认识和正确地理解有机化学的基本知识、基本理论和基本方法，为从分子水平认识生命现象提供理论依据，以及为进一步学习后续课程打下坚实的基础。全书共十六章，按照官能团分类体系进行编排，在内容的选取上本着“三用一新”（实用、适用、够用和创新）的原则，突出化学与医学的结合，既保持化学学科基本知识的系统性，又突出与医学课程的联系，注重培养学生学以致用能力。

本教材各章首先列出学习目标，并且在章末进行了小结，使学生在学的时候更有针对性和目的性，有助于学生理顺知识体系。在正文相应的重要知识点处插入随堂检测，以便师生及时了解知识的掌握程度。本教材以二维码的形式增加了网络增值服务，内容包括：教学 ppt 课件、随堂检测答案、能力检测答案、知识链接（内容涉及有机化学的进展，有机化学与医学、药学、生命科学、环境科学的联系等），扩展了知识范围，提高了学习的趣味性，更好地培养学生自主学习的能力。

本教材由多年从事有机化学教学的教师参与编写，他们对教材都有深刻的理解和全面的把握。参加本书编写工作的有湖南医药学院侯小娟（第一章），齐鲁医药学院张玉军（第四章），河西学院罗旭（第五章、第十五章），黄河科技学院郝红英（第二章、第六章），湖北文理学院余燕敏（第七章），河西学院张卫卫（第三章、第十六章），河西学院张悦（第八章、第九章），湖南医药学院杨司坤（第十章、第十一章），齐鲁医药学院夏侯琤夔（第十四章），湖南医药学院熊传武（第十二章、第十三章）。全书由侯小娟进行统稿。

在编写本教材的过程中，参编教师借鉴了国内外优秀有机化学教材的相关内容，在此，向原著者表示深深的感谢。由于编者水平有限，书中难免有不妥之处，敬请同行专家和广大师生及其他读者批评指正。

侯小娟

2018 年 3 月

目录

Mulu

第一章 绪论	/1
第一节 有机化合物和有机化学	/1
第二节 有机化合物的结构	/2
第三节 有机酸碱理论	/7
第四节 有机化合物的分类	/8
第五节 有机化学反应类型	/10
第二章 有机化合物结构测定	/13
第一节 研究有机化合物的一般过程	/13
第二节 波谱法简介	/14
第三章 烷烃和环烷烃	/26
第一节 烷烃	/26
第二节 环烷烃	/36
第四章 烯烃、炔烃和二烯烃	/44
第一节 烯烃	/44
第二节 炔烃	/52
第三节 二烯烃	/55
第五章 芳香烃	/60
第一节 苯及其同系物	/61
第二节 稠环芳烃	/70
第三节 芳香性和非苯型芳香烃	/72
第六章 立体化学	/77
第一节 物质的旋光性	/77
第二节 手性分子和对映异构	/79
第三节 含一个手性碳原子的化合物的对映异构	/81
第四节 含多个手性碳原子的化合物的对映异构	/84
第五节 对映异构体在医学上的意义	/85
第七章 卤代烃	/89
第一节 分类和命名	/89
第二节 物理性质	/90
第三节 化学性质	/91
第四节 应用于医药中的化合物	/97



第八章 醇、酚、醚	/100
第一节 醇	/100
第二节 酚	/109
第三节 醚	/113
第四节 应用于医药中的化合物	/117
第九章 醛、酮、醌	/121
第一节 醛和酮	/121
第二节 醌	/131
第三节 应用于医药中的化合物	/133
第十章 羧酸和取代羧酸	/138
第一节 羧酸	/138
第二节 取代羧酸	/146
第三节 应用于医药中的化合物	/148
第十一章 羧酸衍生物	/153
第一节 命名	/153
第二节 物理性质	/155
第三节 化学性质	/156
第四节 碳酸衍生物	/161
第五节 应用于医药中的化合物	/163
第十二章 含氮有机化合物	/168
第一节 胺	/168
第二节 季铵盐与季铵碱	/176
第三节 重氮化合物和偶氮化合物	/177
第四节 含氮化合物在医药上的应用	/180
第十三章 杂环化合物和生物碱	/184
第一节 杂环化合物	/184
第二节 生物碱	/197
第十四章 糖类	/202
第一节 单糖	/202
第二节 低聚糖	/208
第三节 多糖	/210
第十五章 脂类	/215
第一节 油脂	/215
第二节 磷脂和糖脂	/218
第三节 萜类化合物	/220
第四节 甾族化合物	/222
第十六章 氨基酸、蛋白质、核酸	/226
第一节 氨基酸	/226
第二节 肽和蛋白质	/231
第三节 核酸	/235
参考文献	/243

第一章 绪论



学习目标 | ...

1. 掌握:有机化合物及有机化学的概念;有机化合物的特性; σ 键与 π 键的特点;碳原子的杂化轨道;质子酸碱及路易斯酸碱的概念。
2. 熟悉:有机化合物结构的几种表达方式;有机化合物的分类;共价键的断裂方式及有机反应的基本类型。
3. 了解:共价键的键参数。



本章 PPT

第一节 有机化合物和有机化学

一、有机化合物和有机化学概述

有机化合物(organic compound,简称有机物)与人类的生产生活密切相关,早在几千年前,人类就知道利用、加工许多有机物,如酿酒、制醋、造纸,使用中草药治疗多种疾病,但这些有机物都是不纯的。直到18世纪末,人类才从动植物中提取得到一些较纯净的有机物,如酒石酸、尿酸和乳酸等。但当时人们还不能从本质上认识有机物,对有机物在有机体内的变化缺乏足够的认识,当时的化学家们把有机物和无机物截然地划分开,把从矿物中得到的物质称为无机物,从生物体中得到的物质称为有机物。1806年,瑞典化学家J. Berzelius首先引用了“有机化学(organic chemistry)”这个名称,以区别其他矿物质的化学——无机化学(inorganic chemistry),认为有机物是具有生命的物质,只能借助于有生命的动植物得到,不能由简单的无机物制得。这就是所谓的“生命力”论,它严重地阻碍了有机化学的发展。

1828年,德国化学家F. Wohler在实验室加热氰酸铵水溶液得到了哺乳动物的代谢产物——尿素;1845年,德国化学家H. Kolber合成了乙酸;1854年,法国人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“生命力”论,人们不但可以利用简单的无机物合成与天然有机物相同的物质,还可以合成出比天然有机物性能更为优越的有机化合物。

大量的证据表明,有机化合物与无机化合物没有明显的界线。人们发现构成有机化合物的主要元素是碳,并且绝大多数有机化合物除含碳外,还含有氢,有的还含有氧、氮、硫、磷和卤素等元素。通常把碳氢化合物及其衍生物称为**有机化合物**。但一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐及金属氰化物等一般归为无机化合物的范畴。有机化学就是研究有机化合物的组成、结构、性质、合成及其变化规律和应用的科学。



知识链接 1-1

二、有机化合物的特性

有机化合物与无机化合物之间虽然没有明显的界线,但是两者在性质上存在显著的差异,



有机化合物与无机化合物比较,一般具有以下特性:

- (1) 结构复杂,种类繁多,同分异构现象普遍存在。
- (2) 熔点较低,一般不超过 400 °C。
- (3) 难溶于水,易溶于有机溶剂。
- (4) 不稳定,容易燃烧。
- (5) 反应慢,副反应多,产物复杂。

三、有机化学与生命科学

有机化学是生命科学的基础,是医学专业的一门重要基础课程。医学的研究对象是人体,而组成人体的物质除水和一些无机盐以外,绝大部分是有机化合物,如糖原、脂肪、蛋白质、酶、激素、维生素等。机体内各种物质的代谢无不遵循有机化学反应的规律。现在临床使用的药物中 95% 以上是有机化合物,药物的制备、质量控制、储存、作用机制和体内代谢过程等都与有机化学密切相关。因此,掌握有机化合物的基础知识,可以为探索生命的奥秘、延长人类的寿命奠定基础。

第二节 有机化合物的结构

一、现代价键理论

现代价键理论(valence bond theory)的基本要点:当两个原子互相接近到一定距离时,自旋方向相反的单电子相互配对,形成了密集于两核之间的电子云,该电子云降低了两核间正电荷的排斥力,并对两核产生吸引力,使体系能量降低,形成稳定的共价键(covalent bond)。每个原子所形成共价键的数目取决于该原子中的单电子数目,即一个原子含有几个单电子,就能与几个自旋相反的单电子形成共价键,这就是共价键的饱和性。当形成共价键时,原子轨道重叠程度越大,核间电子云越密集,形成的共价键就越稳定,因此,共价键总是尽可能地沿着原子轨道最大重叠方向形成,这就是共价键的方向性。

二、 σ 键和 π 键

两个原子沿原子轨道对称轴方向“头碰头”重叠形成的键称为 σ 键(σ bond);两个原子以相互平行的 p 轨道从侧面“肩并肩”重叠形成的键称为 π 键(π bond)(图 1-1)。

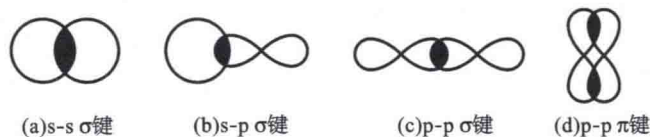


图 1-1 σ 键和 π 键的形成

σ 键轨道的重叠程度最大,其电子云集中于两核之间,围绕键轴呈圆柱形分布,任一成键原子围绕键轴旋转时,都不会改变两个原子轨道重叠的程度,因此 σ 键可以自由旋转。有机化合物分子中单键都是 σ 键。 π 键轨道的重叠程度较小,其电子云分布在键轴参考平面(节面)的上、下方,节面上的电子云密度几乎为零。由于 π 键没有轴对称性,当成键原子围绕键轴旋转时, π 键就会断裂,所以 π 键不能自由旋转。 π 键只能与 σ 键共存,在双键和三键中,一个为 σ 键,其余为 π 键。由于 π 键的电子云不是集中在两个原子核之间,流动性大,受核的约束力

小,易受外界影响而极化,故 π 键的反应活性比 σ 键高。 σ 键和 π 键的比较见表 1-1。

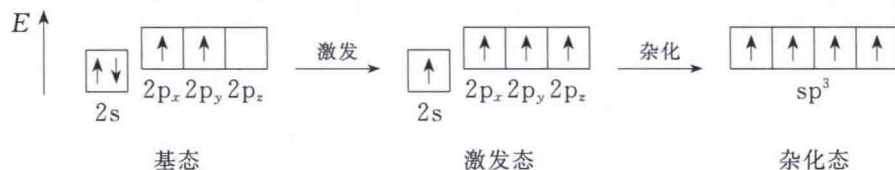
表 1-1 σ 键和 π 键的比较

化学键	σ 键	π 键
形成方式	原子轨道“头碰头”重叠形成	原子轨道“肩并肩”重叠形成
特点	重叠程度大 键比较稳定 可以自由旋转	重叠程度小 键不稳定 不能自由旋转
存在形式	可以单独存在	只能与 σ 键共存

三、碳原子的杂化轨道

根据价键理论,碳原子的核外电子构型为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$,碳的外层有两个未成对电子,只能形成两个共价键。这一推论与有机化合物中碳原子为四价及甲烷分子呈四面体结构等事实不相符。为了解释这一现象,1931 年美国化学家 Pauling 等人提出了杂化轨道理论(hybrid orbital theory):原子在成键过程中,由于原子间的相互影响,同一原子中几个能量相近的原子轨道可以进行线性组合,重新分配能量和调整空间伸展方向,组成数目相等的新的原子轨道,这种原子轨道重新组合的过程称为杂化(hybridization),杂化后形成的新轨道称为杂化轨道(hybrid orbital)。有机化合物中碳原子有 sp^3 、 sp^2 、 sp 三种杂化轨道。

1. sp^3 杂化轨道 碳原子成键时 $2s$ 上的一个电子首先吸收能量激发到 $2p_z$ 空轨道上,形成激发态,然后能量相近的 $2s$ 和 $2p$ 轨道重新组合,形成 4 个能量相同的 sp^3 杂化轨道。有机化合物分子中的单键碳原子均发生 sp^3 杂化。



每个杂化轨道中有 $1/4$ 的 s 轨道成分和 $3/4$ 的 p 轨道成分,其形状是一头大、一头小的葫芦形(图 1-2(a))。4 个杂化轨道在空间的取向是指向四面体的顶点,轨道间的夹角为 $109^\circ 28'$ (图 1-2(b))。

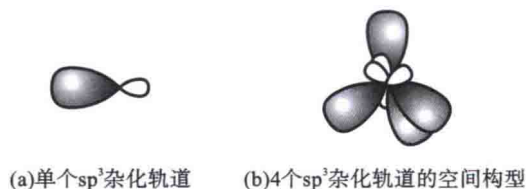
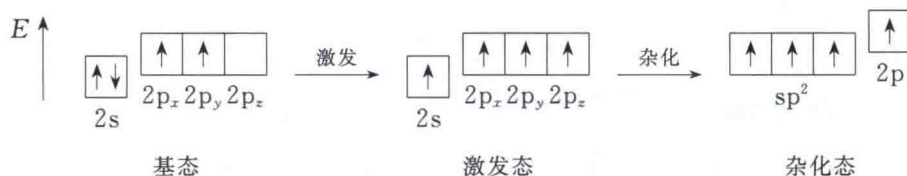


图 1-2 碳原子的 sp^3 杂化轨道

2. sp^2 杂化轨道 由碳原子激发态中的 $2s$ 轨道和两个 $2p$ 轨道重新组合,形成 3 个能量相同的 sp^2 杂化轨道。有机化合物分子中的双键碳原子一般发生 sp^2 杂化。



3 个 sp^2 杂化轨道的对称轴在同一平面上,轨道间的夹角为 120° ,空间构型为平面三角形(图

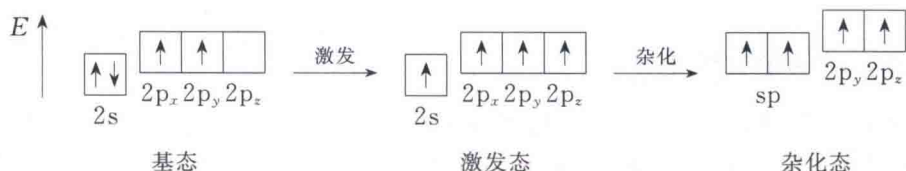


1-3(a))。未参与杂化的 2p 轨道的对称轴垂直于 sp^2 杂化轨道对称轴所在的平面(图 1-3(b))。



图 1-3 碳原子的 sp^2 杂化轨道

3. sp 杂化轨道 由碳原子激发态中的 2s 轨道和一个 2p 轨道重新组合,形成 2 个能量相同的 sp 杂化轨道。有机化合物分子中的三键碳原子就是发生 sp 杂化。



2 个 sp 杂化轨道对称轴呈直线形构型,键角为 180° (图 1-4(a))。2 个未参与杂化的 2p 轨道与 sp 杂化轨道相互垂直(图 1-4(b))。

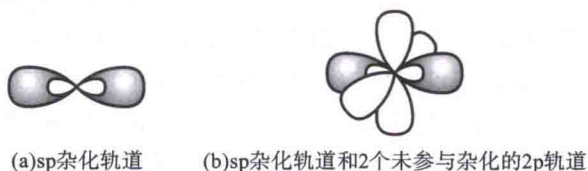
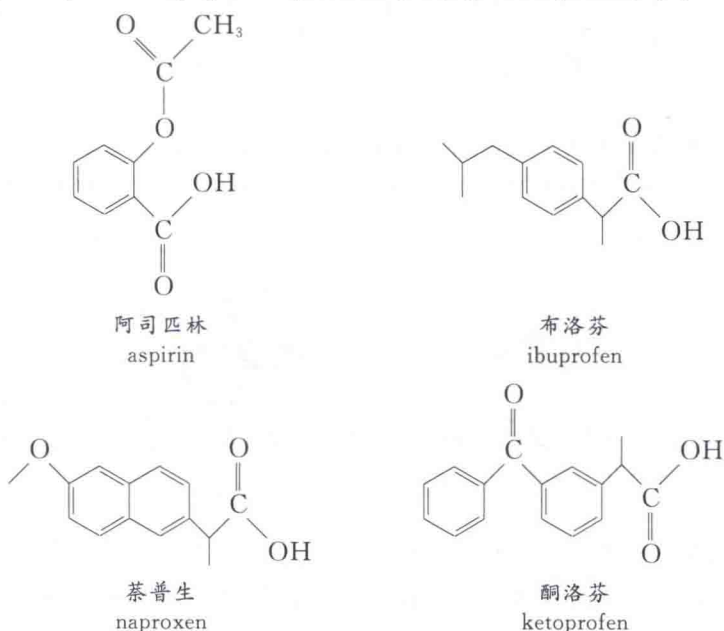


图 1-4 碳原子的 sp 杂化轨道

随堂检测 1-1 NSAID 是一类非甾体抗炎药,用于解热、镇痛、消炎,常见的有阿司匹林(aspirin)、布洛芬(ibuprofen)、萘普生(naproxen)、酮洛芬(ketoprofen)等。



指出上述分子中各有几个 sp^3 和 sp^2 杂化碳原子。

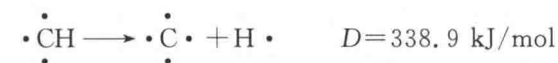
四、共价键的键参数

表征共价键性质的物理量,如键长、键能、键角、键矩等称为键参数。键参数可以说明分子的一些重要性质。

1. 键长(bond length) 指分子中两个原子核间的平均距离,其单位常用 pm 表示。一般来说键长越短,表明电子云的重叠程度越大,共价键越稳定。同一种共价键在不同的化合物中键长会稍有差异。

2. 键能(bond energy) 指 1 mol 气态 A 原子和 1 mol 气态 B 原子结合生成 1 mol 气态 AB 分子时所放出的能量。显然,使 1 mol 的气态双原子分子解离为气态原子所需要的能量也是键能,或叫键的解离能(D)。键能的单位是 kJ/mol。

对于多原子分子,共价键的键能一般是指同一类共价键解离能的平均值。例如,从下面所列的甲烷 4 个 C—H 键的解离能的大小,可以看出这 4 个 C—H 键的解离能是不相同的,C—H 键的键能是 4 个共价键解离能的平均值,约为 415 kJ/mol。

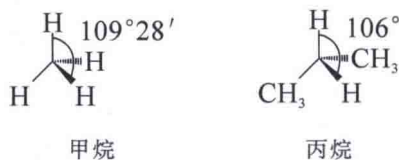


键能反映了共价键的强度,通常键能越大,键越牢固。常见共价键的键长和键能见表 1-2。

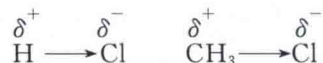
表 1-2 常见共价键的键长和键能

共价键	键长/pm	键能/(kJ/mol)	共价键	键长/pm	键能/(kJ/mol)
C—H	109	415	C=N	130	615
C—C	154	345	C≡N	116	889
C=C	134	610	C—Cl	176	339
C≡C	120	835	C—Br	194	285
C—O	143	358	C—I	214	218
C=O	122	744	O—H	96	463
C—N	147	305			

3. 键角(bond angle) 指同一原子形成的两个共价键键轴之间的夹角。键角反映了分子的空间结构。同种原子在不同分子中形成的键角不一定相同,这是由于分子中各原子间相互影响的结果。



4. 键的极性和可极化性 两个相同原子组成的共价键,成键电子对称地分布在两核周围,为非极性共价键,例如 H—H 键、Cl—Cl 键等。两个不同原子组成的共价键,由于两原子的电负性不同,形成极性共价键,成键电子非对称地分布在两核周围,电负性大的原子一端电子云密度较大,稍带负电荷,用 δ^- 表示;另一端电子云密度较小,稍带正电荷,用 δ^+ 表示。例如:



键的极性由偶极矩(dipole moment)来度量,其定义为正电荷或负电荷中心上的电荷量(q)与正负电荷中心之间距离(d)的乘积,用 μ 表示,即

$$\mu = qd$$



偶极矩是有方向性的,通常规定其方向由正到负,用箭头表示。偶极矩的单位为库仑·米($\text{C} \cdot \text{m}$),但一般习惯用德拜(D), $1\text{D}=3.336 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 。

分子的极性用分子的偶极矩度量。双原子分子中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的偶极矩的矢量和。分子的极性越大,分子间作用力就越大。化合物分子的极性直接影响其熔点、沸点、溶解度等物理性质及化学性质。

可极化性又称极化度,它表示价键的电子云在外界电场的作用下,发生变化的相对程度。极化度除了与成键原子的结构和键的种类有关,还与外电场强度有关。成键原子的体积越大,电负性越小,核对成键电子的约束越小,键的极化度就越大。例如,碳卤键的极化度次序为 $\text{C—I} > \text{C—Br} > \text{C—Cl} > \text{C—F}$ 。

随堂检测 1-2 比较下列各组共价键的极性和极化度的相对大小。

(1) H—Br 和 H—I (2) O—H 和 S—H

五、有机化合物结构的表达方式

有机化合物中,分子式相同,而结构不同的现象称为同分异构现象(isomerism),具有同分异构现象的物质互称为同分异构体(isomer)。有机化合物的同分异构现象非常普遍,因此不能用分子式来表示某一个有机化合物的结构。

分子结构是指分子中原子相互结合的顺序、方式及在空间的排列,它包括构造、构型和构象。构造是指分子中原子相互结合的顺序和方式,构型和构象是指原子在空间的排列。构造的表达方式有蛛网式、结构简式和键线式(表 1-3)。

表 1-3 有机化合物构造的表达方式

化合物	蛛网式	结构简式	键线式
正戊烷	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \\ & & & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{H} \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \end{array} $	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	
2-甲基丁烷	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{H} & \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{C} & \text{H} & \text{H} & & \\ & & & & & & \\ & & \text{H} & & & & \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	
2-甲基-1-丁烯	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & =\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{H} & \\ & & & & & & \\ & & & \text{C} & \text{H} & \text{H} & \\ & & & & & & \\ & & & \text{H} & & & \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	
3-甲基环戊烯	$ \begin{array}{ccccccc} & & \text{H} & & \text{H} & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & & \text{C} & & \text{C} & & \text{H} \\ & & & & & & \\ \text{H} & & \text{C} & & \text{C} & & \text{H} \\ & & & & & & \\ & & \text{H} & & \text{H} & & \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{CHCH}_3 \\ \quad \diagdown \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} $	

蛛网式是将所有的原子和键都表示出来,一条短线代表一个共价键。为了简化构造的书写,常将碳氢单键及横向的碳碳单键的键线省略,重复的单元可以合并,这种表达方式称为结构简式。更简便的表达方式是只用键线来表示碳架,而分子中的碳原子及与碳原子相连的氢原子都省略,但杂原子及与杂原子相连的氢原子必须保留,这种表达方式称为键线式。

有机化合物的结构通常还使用各种模型表示,最常用的模型有球棍模型、斯陶特模型(又称为比例模型)。斯陶特模型是按各种原子半径和键角以及键长比例设计出来的,可以更精确地表示分子中各原子的立体关系。中心原子上各个价键在三维空间的结构常用楔线式表示,式中细线“—”表示该键在纸平面上,楔形实线“ $\wedge$ ”表示该键在纸面前方;虚线“ $\dashv$ ”或楔形虚线“ ∇ ”表示该键在纸面后方。甲烷分子的球棍模型、斯陶特模型和楔线式如图 1-5 所示。



图 1-5 甲烷分子的模型和楔线式

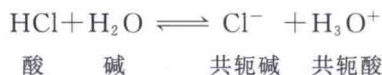
此外,空间结构的表达方式还有锯架式、纽曼投影式、费歇尔投影式等,将在后续章节中介绍。

第三节 有机酸碱理论

近代酸碱理论是从 19 世纪后期发展起来的,先后出现了酸碱电离理论、酸碱溶剂理论、酸碱质子理论、酸碱电子理论和软硬酸碱理论。这里仅就有机化学中应用最多的酸碱质子理论和酸碱电子理论做一简单介绍。

一、酸碱质子理论

酸碱质子理论(proton theory of acid and base)是 1923 年分别由丹麦化学家 Bronsted 和英国化学家 Lowry 同时提出的,又称为 Bronsted-Lowry 酸碱理论。该理论认为酸是质子(H^+)的给予体,碱是质子的接受体。酸与碱是相互转化和相互依存的关系,酸给出质子后变成其共轭碱,碱接受质子后变成其共轭酸。酸越强,则其共轭碱越弱;碱越强,则其共轭酸越弱。



酸在水溶液中的强度可用酸的解离平衡常数(简称酸常数) K_a 或其负对数 $\text{p}K_a$ 表示。 K_a 越大即 $\text{p}K_a$ 越小,酸性越强。与此相似,碱的强度可以用碱的解离平衡常数(简称碱常数) K_b 或其负对数 $\text{p}K_b$ 表示。 K_b 越大即 $\text{p}K_b$ 越小,碱性越强。表 1-4 列出了一些常见酸在水溶液中的 $\text{p}K_a$ 。

表 1-4 一些常见酸在水溶液中的 $\text{p}K_a$ (25 °C)

酸	$\text{p}K_a$	酸	$\text{p}K_a$
HI	-5.2	HCN	9.22
HBr	-4.7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	10.0



续表

酸	pK_a	酸	pK_a
HCl	-2.2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	10.6
HF	3.18	H_2O	15.74
CH_3COOH	4.74	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	15.9

酸碱反应总是由较强的酸与较强的碱发生反应,生成较弱的碱和较弱的酸。例如,乙酸与氢氧根发生反应,生成的共轭酸水比乙酸酸性弱,生成的共轭碱乙酸根比氢氧根碱性弱。



随堂检测 1-3 根据表 1-4 的数据,判断下列哪个反应可能发生。

- (1) $\text{HCN} + \text{CH}_3\text{COONa} \longrightarrow \text{NaCN} + \text{CH}_3\text{COOH}$
 (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{NaCN} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa} + \text{HCN}$

二、路易斯酸碱理论

路易斯酸碱理论认为酸是电子对的接受体,碱是电子对的给予体。因此该理论又称为酸碱电子理论。据此理论,酸碱反应就是路易斯碱提供电子对给路易斯酸共用形成酸碱配合物。



路易斯酸包括下列几种类型:①中心原子缺电子或有空轨道的分子(如 AlCl_3 、 ZnCl_2 、 FeCl_3 、 BF_3 等);②金属离子(如 Ag^+ 、 Li^+ 、 Cu^{2+} 等)及其他正离子(如 R^+ 、 H^+ 、 NO_2^+ 等)。

路易斯碱包括下列几种类型:①具有未共用电子对的化合物(如 NH_3 、 RNH_2 、 ROH 、 ROR 、 $\text{RCH}=\text{O}$ 等);②一些负离子(如 OH^- 、 RO^- 、 R^- 等);③烯烃和芳香族化合物。

路易斯碱是富电子的,在化学反应中倾向于与其他反应物中缺电子的部分结合,因此称为亲核试剂(nucleophile)。相反,路易斯酸是缺电子的,在化学反应中倾向于与其他反应物中富电子的部分结合,因此称为亲电试剂(electrophile)。

随堂检测 1-4 下列物质哪些是路易斯酸?哪些是路易斯碱?

- (1) CH_3NH_2 (2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ (3) SnCl_2 (4) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$

第四节 有机化合物的分类

有机化合物常用的分类方法有两种。

一、按碳架分类

根据碳原子骨架可将有机化合物分为三类。

1. 链状化合物 这类化合物分子中的碳原子相互连接成链状,或在长链上连有支链。由于链状化合物最初是在油脂中发现的,因此链状化合物又称为脂肪族化合物。例如: