



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

供临床、预防、基础、口腔、麻醉、影像、药学、检验、护理、法医等专业使用

TM
案例版

有机化学

第2版

主 编 贾云宏



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

案例版TM

供临床、预防、基础、口腔、麻醉、影像、药学、检验、护理、法医等专业使用

有机化学

第2版

贾云宏 主编



科学出版社

北京

· 版权所有 侵权必究 ·

举报电话:010-64030229;010-64034315;13501151303(打假办)

郑 重 声 明

为顺应教育部教学改革潮流和改进现有的教学模式,适应目前高等医学院校的教育现状,提高医学教学质量,培养具有创新精神和创新能力的医学人才,科学出版社在充分调研的基础上,引进国外先进的教学模式,独创案例与教学内容相结合的编写模式,组织编写了国内首套引领医学教育发展趋势的案例版教材。案例教学在医学教育中,是培养高素质、创新型和实用型医学人才的有效途径。

案例版教材版权所有,其内容和引用案例的编写模式受法律保护,一切抄袭、模仿和盗版等侵权行为及不正当竞争行为,将被追究法律责任。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学:案例版 / 贾云宏主编. —2 版. —北京:科学出版社,2012. 2
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 978-7-03-033423-7

I. 有… II. 贾… III. 有机化学-医学院校-教材 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 014153 号

责任编辑:周万灏 / 责任校对:宋玲玲

责任印制:刘士平 / 封面设计:范璧合

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>

骏杰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 1 月第 一 版 开本:850×1168 1/16

2012 年 2 月第 二 版 印张:19

2012 年 2 月第六次印刷 字数:628 000

定价:39.80 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《有机化学》编委名单

主 编 贾云宏
副主编 徐乃进 闫乾顺 任群翔 于秋泓
编者 (按姓氏笔画排序)
于秋泓 (辽宁医学院)
王 驰 (重庆医科大学)
王 妍 (宁夏医科大学)
云学英 (内蒙古医学院)
石秀梅 (牡丹江医学院)
付彩霞 (滨州医学院)
任群翔 (沈阳医学院)
闫乾顺 (宁夏医科大学)
李晓娜 (中国医科大学)
李银涛 (长治医学院)
陈大苗 (温州医学院)
赵延清 (辽宁医学院)
秦志强 (长治医学院)
袁 兰 (北京大学医学部)
贾云宏 (辽宁医学院)
徐乃进 (大连医科大学)
黄胜堂 (湖北科技学院)

第2版前言

为了适应我国高等医学院校教育改革的步伐,提高医学教学质量,培养具有创新精神和创造能力的医学人才,科学出版社于2008年组织出版了一套案例式教学教材,经三年教学实践证明,该教材适合中国国情和学生的实际需要,受到学生和教师的一致好评,收到很好的教学效果,但在应用过程中我们也发现了一些不足之处,所以在科学出版社和辽宁医学院组织下,以案例版《有机化学》第1版教材为基础进行了修订。在修订过程中以提高质量为目的吸收了广大师生对第1版教材的意见和建议,我们对第2版教材进行了一些改革,比如为了让学生重视理解离域键和共轭体系的概念、重视炔烃和共轭二烯烃的学习,在第2版教材中把炔烃和二烯烃单列为一章;为了结合学生的实际需要、提高学生的实际能力,第2版教材中增加了许多生动易懂的案例,尽力使本教材更符合医学生自身的特点和需要。

本书在编写过程中,始终将有机化合物结构和性质的关系作为一条主线,建立以能力培养为中心的基础体系,突出了有机化合物的结构和性质的相关性,力求从结构的角度阐明各类化合物特性的内在因素,把有机化学的基本理论、知识系统地阐述清楚,着力解决有机化学与后续医学基础课的衔接。本书共十七章,各章节的次序基本上以官能团系统编排,保持传统的有机化学教材的特点,在每章中有医学案例、思考题,读者可以根据实际情况学习选用。

本书由十四所医学院校的教授参与编写,他们都是多年来从事医用有机化学教学工作的教师,对教材都有深刻的理解和把握。在编写过程中,参编教师借鉴了国内外有机化学的相关内容,在此,向原著者表示深深的感谢。本书第一章由辽宁医学院贾云宏老师编写;第二章由辽宁医学院赵延清老师编写;第三章由湖北科技学院黄胜堂老师编写;第四章由长治医学院李银涛老师编写;第五章由宁夏医科大学闫乾顺老师编写;第六章由沈阳医学院任群翔老师编写;第七章由辽宁医学院于秋泓老师编写;第八章由重庆医科大学王驰老师编写;第九章由滨州医学院付彩霞老师编写;第十章由牡丹江医学院石秀梅老师编写;第十一章由宁夏医科大学王妍老师编写;第十二章由辽宁医学院贾云宏老师、北京大学医学部袁兰老师编写;第十三章由大连医科大学徐乃进老师编写;第十四章由内蒙古医学院云学英老师编写;第十五章由温州医学院陈大茴老师编写;第十六章由长治医学院秦志强老师编写;第十七章由中国医科大学李晓娜老师编写。

本书在编写过程中,得到了辽宁医学院化学教研室的同事们以及科学出版社的大力支持和帮助,在此对他们表示衷心的感谢。同时,我们也要真诚地感谢本书第1版编写时,刘振岭、刘为忠、徐红、李映苓、黄燕几位教授给予的帮助和支持。

限于我们的水平有限,书中难免有不当之处,恳请广大专家、教师以及同学们批评指正。

贾云宏
2011年10月

第 1 版前言

为了适应我国高等医学院校教育改革的步伐,提高医学教学质量,培养具有创新精神和创造能力的医学人才,科学出版社组织出版了一套借鉴国外先进教学经验,适合中国国情的全新案例版教学教材。

医用有机化学是后续医学课程的基础,以往的有机化学教材虽然有些知识与医学有所联系,但并不完善,案例教学是在教学中结合具体案例,让读者通过阅读、分析、思考以及互相讨论,理论联系实际的处理和解决问题的一种新的教学方式。所以我们在编写此教材过程中查阅了大量国内外文献,在传统教材的框架中添加了大量与医学相关的案例,使得本教材更加具有医用有机化学的特色。使用本教材可以使读者在学习过程中,尽早接触医学的内容,建立起有机化学与医学知识的联系,提高学生对有机化学的学习兴趣,为后续医学课程打下良好的基础,进而提高我国医学教育的教学质量。

本书在编写过程中,始终将有机化合物结构和性质的关系作为一条主线,建立以能力培养为中心的基础体系,突出了有机化合物的结构和性质的相关性,力求从结构的角度阐明各类化合物特性的内在因素,把有机化学的基本理论、知识系统地阐述清楚,着力解决有机化学与后续医学基础课的衔接。本书共 16 章,各章节的次序基本上以官能团系统编排,保持传统的有机化学教材的特点,在每章中有医学案例、思考题,读者可以根据实际情况学习选用。

本书由九所医学院校的专家学者编写而成,他们都是多年从事医用有机化学教学的教师,对教材都有深刻的理解和把握。在编写过程中,参编教师借鉴了国内外有机化学的相关内容,在此,向原著者表示深深的感谢。本书的第 1、7 两章由辽宁医学院贾云宏编写,第 15 章由昆明医学院李映苓编写,第 12 章由大连医科大学徐乃进编写,第 11 章由辽宁医学院于秋泓编写,第 3、13 章由新乡医学院刘振岭编写,第 4 章由宁夏医学院闫乾顺编写,第 5 章由沈阳医学院任群翔编写,第 6 章由滨州医学院刘为忠编写,第 8 章由滨州医学院付彩霞编写,第 9 章由牡丹江医学院石秀梅编写,第 10 章由宁夏医学院王妍编写,第 14 章由贵阳医学院徐红编写,第 16 章由昆明医学院黄燕编写,第 2 章由辽宁医学院赵延清编写。

这本案例版教材的编写仅仅是初次尝试,难免有不当之处,恳请广大专家、教师以及同学们提出宝贵的意见和建议,为我国高等医学教育的改革和发展共同努力。

贾云宏

2007 年 10 月

目 录

第2版前言	
第1版前言	
第一章 绪论	(1)
第二章 烷烃	(10)
第一节 烷烃的结构	(10)
第二节 烷烃的命名	(11)
第三节 烷烃的异构现象	(14)
第四节 烷烃的性质	(16)
第三章 烯烃	(24)
第一节 烯烃的结构	(24)
第二节 烯烃的同分异构和命名	(25)
第三节 烯烃的性质	(28)
第四章 二烯烃和炔烃	(37)
第一节 二烯烃	(37)
第二节 炔烃	(45)
第五章 环烃	(53)
第一节 脂环烃	(53)
第二节 芳香烃	(59)
第三节 萜类化合物	(72)
第六章 对映异构	(76)
第一节 手性分子与对映异构体	(77)
第二节 手性物质的旋光性	(79)
第三节 费歇尔投影式	(81)
第四节 构型的标记	(83)
第五节 含两个手性碳原子的立体异构	(85)
第六节 无手性碳原子的立体异构	(86)
第七节 对映体的拆分	(88)
第八节 手性化合物与生物及医学的关系	(90)
第七章 卤代烃	(95)
第一节 卤代烃的结构、分类和命名	(95)
第二节 卤代烃的物理性质	(96)
第三节 卤代烃的化学性质	(97)
第四节 重要的烃的卤代物	(104)
第八章 醇 酚 醚	(109)
第一节 醇	(109)
第二节 酚	(117)
第三节 醚	(122)
第九章 醛 酮 醌	(129)
第一节 醛和酮的结构、分类和命名	(129)

第二节 醛和酮的物理性质	(131)
第三节 醛和酮的化学性质	(131)
第四节 重要的醛酮	(138)
第五节 醌	(140)
第六节 重要的醌类化合物	(141)
第十章 羧酸及其衍生物	(146)
第一节 羧酸	(145)
第二节 羧酸衍生物	(154)
第十一章 取代羧酸	(165)
第一节 羟基酸	(165)
第二节 酮酸	(169)
第三节 几种重要的取代羧酸及其衍生物	(172)
第十二章 含氮有机化合物	(180)
第一节 胺	(180)
第二节 重氮和偶氮化合物	(189)
第三节 酰胺	(193)
第十三章 杂环化合物	(199)
第一节 杂环化合物的分类和命名	(199)
第二节 五元杂环化合物	(201)
第三节 六元杂环化合物	(207)
第四节 稠杂环化合物	(210)
第五节 生物碱简介	(213)
第十四章 脂类	(223)
第一节 油脂	(223)
第二节 磷脂	(227)
第三节 甾族化合物	(230)
第十五章 糖类	(238)
第一节 单糖	(238)
第二节 低聚糖	(247)
第三节 多糖	(250)
第十六章 氨基酸和蛋白质	(256)
第一节 氨基酸	(256)
第二节 肽	(262)
第三节 蛋白质	(267)
第十七章 核酸	(278)
第一节 核酸的分类和组成	(279)
第二节 核苷和核苷酸的结构	(280)
第三节 核酸的结构	(283)
第四节 核酸的理化性质	(287)
中英文索引	(291)

第一章 绪 论

有机化学是一门重要的科学,它和人类生活有着密切的关系。人体本身的变化就是一连串非常复杂的、彼此制约的、彼此协调的有机化合物的变化过程。我们的生活一刻也离不开有机物质,人类很早就本能地与各种有机物打交道,但对它们的认识却是粗浅而零散的,直到19世纪初期有机化学才发展成一门真正的科学,迄今不到200年。今天有机化学涉及的科学领域已经非常广泛,从人们的衣食住行、环保、医药、微电子中新的分子技术到现代的生命科学等都与有机化学有着密切联系。有机化学又是一系列相关工业的基础,在能源、信息、材料、人口与健康、环境、国防计划的实施中,在为推动科技发展、社会进步,提高人们生活质量,改善人类生存环境的努力中发挥着巨大的作用。在对重要的天然产物和生命基础物质的研究中,有机化学也取得了丰硕的成果,维生素、抗生素、甾体和萜类化合物、生物碱、碳水化合物、肽、核苷等的发现,结构的测定和合成,为有机化学的发展增添了丰富的内容,为人类医药卫生事业提供了有效的武器。有机化学是理、工、农、医等专业必修的基础课,希望通过本章介绍有机化学的发展过程,可以让同学们了解学科间的交叉和相互促进,了解有机化合物的性质(理化性质和化学性质)及其反应规律,掌握学习有机化学的方法,真正学好、用好有机化学。

一、有机化学的发展

有机化学中的“有机”这个名称是历史上遗留下来的。当时人们根据化合物的来源把它们分为有机物和无机物两大类;从矿物质中得到的化合物称为无机物,而从动、植物有机体内得到的化合物称为有机物。远在几千年前,人类就知道利用加工制造许多有机物,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世纪末随着工业技术的发展,人类才从动、植物中取得了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、从柠檬中得到柠檬酸、从酸牛奶中得到乳酸、从鸦片中得到吗啡等等。但当时的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,从动、植物——有生命物体中得到的物质称为有机物,特别是当时享有盛名的化学家柏则里(J. Berzelius),首先引用了“有机化学”这个名称(1806年),以区别其他矿物质的化学——无机化学,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,不能从实验室中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。但通过生产实践和科学实践,人们终于用人工方法由无机物合成了一些有机物。

1828年,德国化学家魏勒(F. Wohler)在实验室中将氰酸铵加热得到哺乳动物的代谢产物——尿素;1845年,德国化学家柯尔柏(H. Kolber)合成了醋酸;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,从而打破了只能从有生命机体中得到有机物的禁区,“生命力”论彻底被否定了,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优越的有机化合物。“有机”二字也不再反映固有的涵义,但因习惯一直沿用至今。

19世纪初到19世纪中期,是有机化学史上非常重要的时期,在化学家们辛勤努力和不断地探索之下有机化学终于从零散的知识发展成为一门科学。为了研究有机物,需要进行分子结构的研究和合成工作,在人们对有机化合物的组成和性质有了一定认识的基础上,凯库勒(Kekule, A)和库帕(Couper)于1857年独立地指出有机化合物分子中碳原子都是四价的,而且互相结合成链状,这一思想成为有机化学结构理论的基础。接着1861年布特列洛夫(Butlerov)提出化学结构的观点,即分子中各原子以一定化学力按照一定次序结合,这称为分子结构;每个有机化合物都具有一定的结构,有机化合物的性质是由其结构决定的,而化合物的结构又可以从其性质中推导出来;有机化合物分子中的各原子之间存在着相互作用和影响。1865年,凯库勒提出了苯的构造式;1874年,范特霍夫(Van't Hoff, J, H)和勒贝尔(Le Bel, J. A)分别提出了碳四面体学说,建立了分子的立体概念,解释了旋光异构现象;1885年,拜尔(Von Baey-

er)提出了张力学说。至此,在众多化学家的努力下,经典的有机结构理论基本建立起来了。

20 世纪上半叶,在物理学一系列新发现的推动下,人们首先建立了价键理论。20 世纪 30 年代,量子力学原理和方法被引入化学领域后建立了量子化学,阐明了化学键的微观本质,从而出现了诱导效应、共轭效应的理论及共振论。它使人们了解分子结构的成因,并能计算分子的电子结构。20 世纪下半叶,光谱法的建立对于有机化合物结构的测定起到了十分重要的作用,因为通过红外光谱分析可以确定分子中的特殊官能团,而质谱可以确定化合物的分子量及其结构,核磁共振谱可用来研究分子的三维空间结构和化学反应性能。光谱法由于取样少(有的甚至不消耗试样,测定后仍可以回收使用)、速度快、结果准确等优点,目前已成为有机结构分析中不可缺少的手段,成为前景广阔的有机化学的一个研究领域。

特别引人注目的是 20 世纪初费歇尔(Fischer)确定了许多糖的结构,他还从蛋白质水解产物中分离出了氨基酸,开创了研究生命物质的新时代。从此很多复杂分子的结构被一一阐明,其中很多化合物都有强烈的生理功能。有机化学家们卓越的工作成果奠定了分子生物学的基础,使得人类可以在分子和分子集合体水平上更深层次地了解和认识复杂的生命现象。

有机化学在其自身发展的过程中,已经将其理论和研究方法渗透到相关的科学领域,已成为各专业重要的基础课,也是当代生产活动和科学活动的重要组成部分。

有机化合物品种繁多、结构复杂、包罗万象,但从组成上看有机化合物(organic compound)都含有碳元素,是含碳的化合物(carbon compound)。除含碳外,多数含有氢,其次是氧、氮、卤素、磷等元素,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来源、制备、应用、反应理论以及结构和性质的科学。

二、有机化合物的特性

碳原子处于元素周期表的第二周期第Ⅳ主族,位于电负性极强的卤素和电负性极弱的碱金属之间,这个特殊的位置决定了有机化合物的一些特殊性质,典型的有机化合物和无机化合物在性质上存在显著的差异,有机化合物与无机化合物比较,一般有如下几个特性:

1. 数目众多、结构复杂 有机化合物元素的组成除碳外,常常还含有氢、氧、氮、硫、磷、卤素等。在有机化合物中碳与碳之间可以单键、双键、三键相连,双键、三键的位置也可以不同,还可以形成链状和环状等。因此,组成有机化合物的元素种类虽然很少,但有机化合物的数目却非常巨大,同分异构现象普遍存在。

2. 易燃 有机物一般都可以燃烧。绝大多数有机化合物完全燃烧时放出大量的热并生成内能较低的二氧化碳和水,而多数无机化合物则不能燃烧,因此灼烧实验可用来初步区别有机物和无机物。

3. 熔、沸点较低 有机物的挥发性大,在常温下通常以气体、液体或低熔点的固体形式存在。这是因为有机化合物多为共价化合物,分子间只存在范德华力,而无机化合物多为离子化合物,强大的静电力使它们牢固地结合在一起。

4. 难溶于水,易溶于有机溶剂 有机物是共价化合物,一般极性较弱或无极性,而水是强极性的。因此,有机物一般难溶或不溶于水,易溶于乙醇、丙酮、乙醚等有机溶剂。

5. 反应慢、副反应多 无机反应是离子反应,发生反应靠的是离子之间的静电引力,所以反应速度一般较快。而有机反应一般来说都是分子间的反应,反应过程中伴随共价键的断裂,需要给反应物提供较高的能量,所以多数有机化合物的反应都较慢,需要较长的时间,为了加速有机反应常采用加热、搅拌、加催化剂等措施;另外,有机反应进行时除了主反应外还常伴有副反应的发生。这是因为有机物大多都是由多个原子结合而成的复杂分子,当它和某一试剂作用时,分子中受试剂影响的部位较多,因此反应后得到的产物常常是一些复杂的混合物,这就使得有机反应的产率大大降低。

上述有机化合物的特点都是相对的,并不是有机化合物特性的绝对标志。例如一般有机化合物容易燃烧,但也有一些不能燃烧,如四氯化碳不但不能燃烧反而可以作为灭火剂;又如一般有机化合物难溶于水,但乙醇、醋酸可以与水相互混溶;有些有机反应也可以进行的很快,如三硝基甲苯的爆炸反应,因此认识有机物的共性时也要注意它们的个性。造成有机物与无机物性质差异的根本原因是它们的结构不同,即有机物与无机物中化学键的本质不同。

三、有机化合物分子中的化学键——共价键

物质的性质是由分子的结构决定的。分子的结构通常包括两方面的内容：一是分子的空间构型，也就是分子在空间里呈现的几何形状；二是分子中将原子结合在一起的化学键的键型，而化学键的键型是决定物质性质的一个关键因素。

1916年，柯塞尔(Walther Kossel)和路易斯(G. N. Lewis)就分别提出化学键可以分为两种：离子键和共价键。这两种键的成因都是原子成键后可以达到稳定的(惰性气体的)电子构型。典型的无机化合物分子中的化学键是离子键。当活泼的金属原子(如钠)与非金属原子(如氯)相互作用时，由于彼此的电负性相差很大从而发生了电子转移，钠的价电子转给氯原子形成了带正电荷的钠离子和带负电荷的氯离子，当正、负离子之间的吸引和排斥达到暂时的平衡时，整个体系的能量会降到最低，于是正、负离子之间就形成了稳定的化学键——离子键。

有机化合物是碳及碳的衍生物，碳原子最外层有四个价电子，完全失去或得到四个电子都比较困难，所以碳原子和其他原子形成分子时，为了达到稳定的电子构型，碳原子一般是通过共用电子对的方式与其他原子结合在一起的，这就是共价键。共价键也是一种静电吸引力，是成键电子和两个原子核之间的引力。共价键是有机化合物分子中最典型的化学键。

早期的共价键理论是电子配对法，即形成共价键原子的孤对电子通过相互配对形成具有惰性气体的八隅体电子结构，共价键数目等于配对电子对数。早期的价键理论虽然比较准确地反映了离子键和共价键的区别，但没有揭示共价键的本质，无法解释为什么共享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、三键的区别以及分子的立体形象。例如，甲烷分子为什么不是平面而是呈四面体？直到1927年海特勒(W. Heitler)和伦敦(F. London)应用量子力学理论提出近代的共价键理论，才阐明了共价键的本质。

(一) 价键理论

价键理论(valence bond theory)简称VB法，又叫电子配对理论。它是量子力学对氢原子处理的结果推广到其他体系后发展形成的一个近似方法，它成功地阐明了共价键的本质，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，另外价键理论简单明了，易于接受，其要点如下：

(1) 自旋方向相反的单电子互相接近，其电子轨道发生配对或重叠时就形成了稳定的共价键。原子形成共价键的数目取决于该原子的单电子数。

(2) 如果原子的未成对电子已经配对，它就不能再和其他原子的未成对电子配对，即共价键具有饱和性。

(3) 形成共价键的本质是电子云相互重叠，成键时两个电子的电子云重叠的越多，所形成的共价键就越稳定，而原子轨道除s轨道是球形对称的外其余的原子轨道在空间都具有一定的取向，因此形成稳定共价键的两个原子必须按一定方向接近，才可以使成键原子轨道得到最大程度的重叠，即共价键具有方向性。

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。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：两个原子沿原子轨道对称轴方向互相重叠形成的共价键叫 σ 键。此种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对称分布，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”。有机化合物分子中的单键都是 σ 键。

π 键：两个原子相互平行的p轨道从侧面重叠形成的键称为 π 键。其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。由于 π 键没有轴对称性，当成键原子围绕单键旋转时，则 π 键断裂，所以 π 键不能自由旋转；由于 π 键的电子云不是集中在两个原子核之间，流动性大，受核束缚力小，易受外界影响而极化，故 π 键反应活性比 σ 键高。

(二) 碳原子的杂化理论

价键理论成功的解释了很多问题，但在解释有机化合物结构时却遇见了难以克服的困难。比如很久

以来人们就知道甲烷是由一个碳原子和四个氢原子组成,1874年范特霍夫(Van't Hoff, J, H)和勒贝尔(Le Bel, J. A)根据大量事实,提出碳原子的四面体概念,他们认为与碳原子相连的四个原子或原子团不是在同一平面上,而是空间分布成四面体,碳原子位于四面体的中间,与碳原子相连的四个氢原子或原子团位于四面体的顶点,由中心碳原子向四个顶点的连线就是碳的四个价键的分布方向。甲烷分子的构型是正四面体,四个氢原子位于正四面体的顶点,碳原子位于正四面体的中心(图 1-1)。

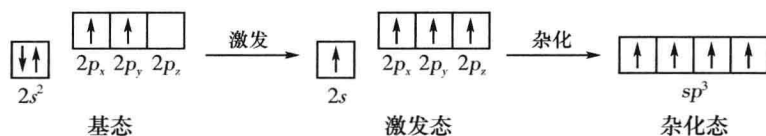


图 1-1 甲烷的正四面体结构

已知碳原子在基态的电子构型是 $1s^2 2s^2 2p^1$, 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条共价键, 可事实上碳在几乎所有的有机物中都是四价的, 这说明碳原子在与其他原子结合时有一个 $2s$ 轨道的电子吸收能量后被激发到 $2p$ 轨道上, 这样碳原子就有四个单电子可以形成四条共价键。因为成键是一个释放能量的过程, 所以碳原子多形成两条共价键所释放的能量完全可以补偿激发电子所消耗的能量。可这四个单电子所处的原子轨道分别是一个 s 轨道和三个 p 轨道, s 轨道和 p 轨道能量不同在空间的伸展方向也不同, 它们与氢原子所形成的共价键也应该不同, 这样甲烷分子中的四条共价键就应该有一条与其他三条是不同的, 然而事实证明甲烷分子中的四条共价键是完全相同的。为了解决这一问题, 根据量子力学原理, 鲍林(L. Pauling)和斯莱脱(Slater)于 1931 年提出杂化轨道理论。杂化轨道理论认为: 成键时碳原子首先吸收能量, 由基态转变成激发态, 能量近似的原子轨道重新组合形成新的轨道, 这个过程称为杂化。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, 与原子轨道相比, 杂化轨道的形状和伸展方向都会有所改变, 这样形成的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:

1. sp^3 杂化 碳原子的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^1$ (基态), 成键时, 碳原子 $2s^2$ 上的一个电子激发到 $2p_z$ 空轨道上, 形成 $1s^2 2s^1 2p^1 2p^1 2p^1$ (激发态), 能量近似的 $2s$ 和 $2p$ 轨道重新组合, 形成 4 个能量相同的 sp^3 杂化轨道。



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 1-2a)。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 109.5° (图 1-2b)。这样碳原子形成的 sp^3 杂化轨道彼此之间尽可能地远离使相互间斥力最小, 同时使它们和四个氢原子的 $1s$ 轨道重叠最有效可以形成强的共价键, 所以甲烷分子也很稳定。

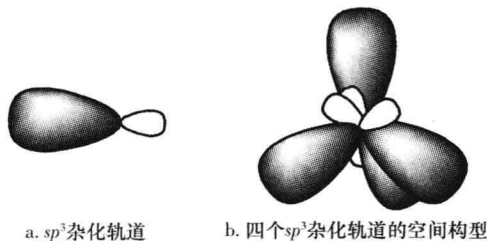
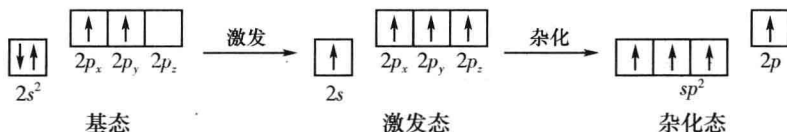
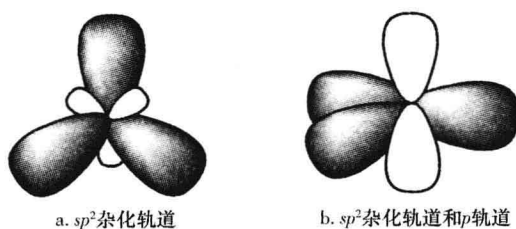


图 1-2 碳原子的 sp^3 杂化

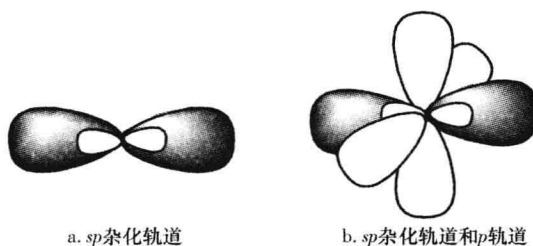
2. sp^2 杂化轨道 碳原子激发态中的 $2s$ 轨道与二个 $2p$ 轨道重新组合, 形成三个能量相同的 sp^2 杂化轨道。



三个 sp^2 杂化轨道的对称轴在同一平面上, 轨道间的夹角为 120° , 构成了三角形的平面构型, 见图 1-3a。碳原子余下一个未参与杂化的 $2p$ 轨道, 它的对称轴垂直于 sp^2 杂化轨道对称轴所在的平面(图 1-3b)。

图 1-3 碳原子的 sp^2 杂化

3. sp 杂化轨道 碳原子激发态中的 $2s$ 轨道与一个 $2p$ 轨道重新组合形成两个能量相同的 sp 杂化轨道,两个 sp 杂化轨道对称轴呈直线形构型,键角为 180° (图 1-4a)。余下两个未参与杂化的 $2p$ 轨道与 sp 杂化轨道相互垂直(图 1-4b)。

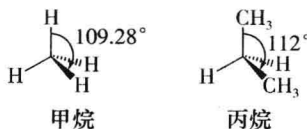
图 1-4 碳原子的 sp 杂化

(三) 共价键的属性

为了更深入的了解有机化合物的性质,我们还应该研究共价键的一些重要的性质,其中包括键能、键长、键角和键的极性。这些物理量统称为共价键的“键参数”。根据键参数可以说明分子的一些重要性质。

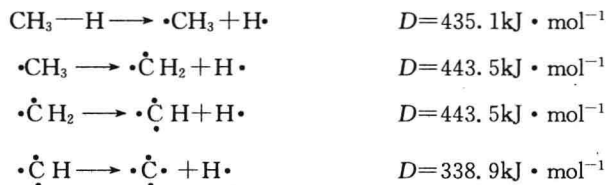
1. 键长(bond length) 分子中两个原子核间的平均距离叫键长,键长的单位常用 pm 表示。一般来说两个原子之间所形成的键越短表明键越牢固。键长可通过电子衍射法(气体)或 X 衍射法(固体)测定。一些键的键长见表 1-1。同一种键在不同化合物中,其键长的差别是很小的,如 C—C 键在丙烷中为 154pm,在环己烷中为 153pm,一般为 154pm。

2. 键角(bond angle) 两价以上的原子与其他原子成键时,两条共价键之间的夹角叫键角。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。



例如,甲烷分子中 H—C—H 键角为 $109^\circ 28'$,而丙烷分子中 C—CH₂—C 键角为 112° 。键角和键长决定着分子的立体形状。

3. 键能(bond energy) 键能是指在压力为 101.3kPa,温度 298.15K 下,当 A、B 两个气态原子结合成 1 摩尔分子(气态)时所放出的能量,或 1 摩尔气态分子 AB 拆分为 A、B 两个气态原子时所需的能量。例如将 1 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(dissociation energy)。但是对于多原子分子来说,键能与离解能是不同的。例如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。



四个碳氢键分解所吸收的总热量为 $1661.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,人们常简单地将其平均值 $415.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 称为 C—H 键的键能。实际上各个 C—H 的离解能是不相同的,由此说明多原子分子的键能是指多原子分

子中几个相同类型共价键均裂时,这些键的离解能的平均值(表 1-1)。

键能是表示共价键牢固程度的物理量。键能愈大,该键的强度愈大,断裂时所需能量也愈大。

表 1-1 一些常见多原子分子中的键长和键能

化合物	共价键	键长(pm)	键能(kJ·mol ⁻¹)
CH ₄	C—H	109	439
CH ₃ —CH ₃	C—C	154	376
CH ₂ =CH ₂	C=C	134	612
CH ₂ ≡CH ₂	C—H	109	460
CH≡CH	C≡C	120	836
CH≡CH	C—H	106	
CH ₃ Cl	C—Cl	178	355
CH ₃ OH	C—OH	143	389
CH ₃ OH	O—H	96	360
CH ₃ Br	C—Br	194	297
CH ₃ I	C—I	214	238
(CH ₃) ₂ C=O	C=O	122	750

4. 键的极性(polarity of bond) 键的极性是由成键的两个原子之间的电负性差异而引起的。当两个相同原子形成共价键,两个原子吸引电子的能力(即电负性)相同,共用电子对均匀地分布在两个原子之间,所以在两核之间电子出现的几率最大,这样正负电荷重心恰好重叠在一起,这种键是无极性的,称为非极性共价键。例如氢原子的 H—H 键,乙烷中的 C—C 键。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,正负电荷重心不重合,这种键具有极性,称为极性共价键。例如 H—Cl 分子,氯原子的电负性大于氢原子,电子云偏向氯原子一端,因此,氯的一端带部分负电荷,常用 δ⁻ 表示,氢的一端带部分正电荷,用 δ⁺ 表示。



键的极性大小,主要取决于成键原子电负性之差,一般说来,两种原子的电负性相差在 1.7 以上,通常形成离子键,电负性相差在 0.6~1.7 之间形成极性共价键。表 1-2 列出部分元素的电负性。

表 1-2 部分元素的电负性

H						
2.20						
Li	Be	B	C	N	O	F
0.98	1.57	2.04	2.55	3.04	3.44	3.98
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.93	1.31	1.61	1.90	2.19	2.58	3.16
K	Ca					Br
0.82	1.00					2.96
						I
						2.66

键的极性大小除与成键原子的电负性大小有关外,也与相连接的基团的电负性大小相关,成键原子连接有较强的吸电子或供电子基团都会使该键的极性变大。例如在 CH₃CH₂CH₃ 和 CH₃CH₂NO₂ 分子中,前者碳碳键几乎无极性,后者碳碳键极性就较大。常见一些基团的电负性见表 1-3。

表 1-3 常见几个基团的电负性值

—CH ₃	—CF ₃	—CCl ₃	—CN	—COOH	—NO ₂	—C ₆ H ₅
2.5	3.4	3.0	3.3	2.9	3.4	3.0

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 $\rightarrow$ 表示,箭头指向负电荷一端。对于双原子分子来说,键的偶极矩就是分子的偶极矩。但是多原子分子的偶极矩不只决定于键的极性,还决定于各键在空间的矢量和(图1-5)。

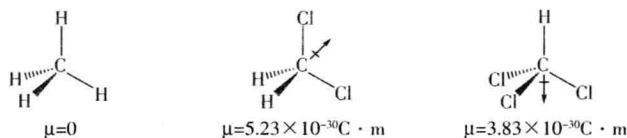


图1-5 几种化合物的偶极方向和偶极矩

5. 键的极化(polarization of bond) 键的极化是指在外界电场作用下,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,键的极性发生改变的现象,称为键的极化。若去掉外界电场的影响,共价键以及分子的极性状态又恢复原状。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。

共价键的极性和极化度是共价键的重要性质之一,与分子的物理性质和化学键的反应性能密切相关。

四、有机化学反应的基本类型

有机化学反应总的来说分成自由基反应(free radical reaction)、离子反应(ionic reaction)和协同反应(concerted reaction),本书中涉及最多的就是自由基反应和离子反应。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,必然存在共价键的断裂和形成。在有机化学反应中,键的断裂方式有以下两种:

(一) 均裂反应

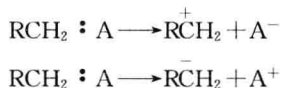
均裂反应(homolytic reaction)又叫自由基反应(free radical)或游离基型反应。共价键断裂时,成键的一对电子平均分给键合的两个原子或原子团,这种共价键断裂方式称为均裂(homolysis)。由均裂产生的带有单电子的原子或基团称为自由基(free radical),自由基是电中性的,多数自由基的寿命都很短,是活性中间体的一种,这类反应一般在光、热或自由基引发剂的作用下进行。由自由基参与的反应称为自由基反应。例如:



自由基反应的特点是没有明显的溶剂效应,酸、碱等催化剂对自由基反应没有明显的影响,反应有一个诱导期,加入一些能与自由基偶合的物质,反应可以被停止。

(二) 异裂反应(heterolytic reaction)

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(carbocation)和负离子(carbanion),这种键的断裂方式称为异裂(heterolysis)。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,可以与试剂继续进行反应,这种反应称为离子型反应。例如:



必须指出,有机化合物离子型反应与无机物瞬时离子反应是大不相同的,有机离子型反应一般是极性有机分子在极性介质中与试剂通过形成正或负离子中间体而发生反应。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反应:

亲核反应(nucleophilic reaction)是由负离子或带有孤对电子的分子(如 NH_3 , H_2O)进攻反应物分子

中电子云密度低的原子形成新的化合物,这种反应称为亲核反应,所用试剂称为亲核试剂(nucleophilic reagent)。

亲电反应(electrophilic reaction)是由正离子或能接受一对电子的分子如(FeCl_3 , AlCl_3)进攻反应物分子中电子云密度高的原子形成新的化合物,这种反应称为亲电反应,所用试剂称为亲电试剂(electrophilic reagent)。

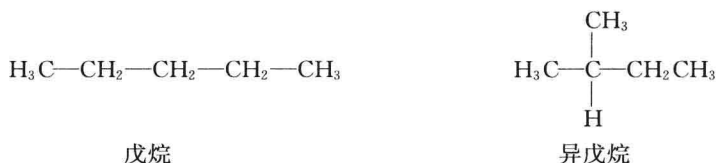
五、有机化合物的分类

有机化合物种类繁多性质各异,有机化合物的分类主要采用两种方法,一种是根据碳骨架分类,另一种是按照分子中的官能团(功能基)来分类,现分别介绍如下:

(一) 按基本骨架分类

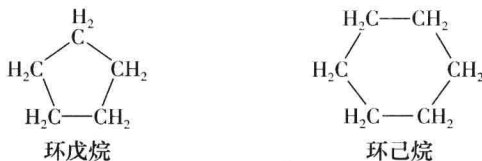
根据碳的骨架可以将有机物分成以下三类

1. 开链化合物 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:

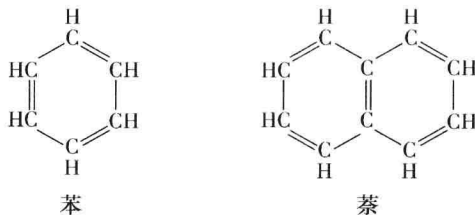


2. 碳环化合物 环状化合物(carbocyclic compound)分子中含有由碳原子组成的环,根据碳环的结构特点它们又分为以下两类:

(1) 脂环化合物: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: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,性质上与脂肪族化合物有较大区别。例如:



3. 杂环化合物 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:

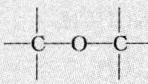
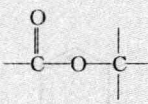
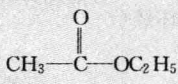


(二) 按官能团分类

碳氢化合物上的氢原子被各种不同的基团取代后生成的有机化合物可以看成是碳氢化合物的衍生物,它们具有不同的性质,这些集团叫官能团(functional group)。官能团是代表化合物主要性质的原子

或基团,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 1-4 中。

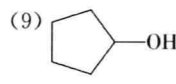
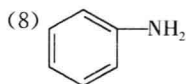
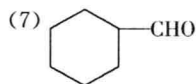
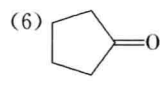
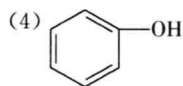
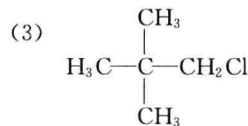
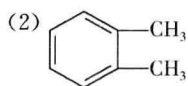
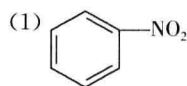
表 1-4 常见的一些官能团

化合物类别	官能团	官能团名称	化合物结构	化合物名称
烯烃	$C=C$	碳碳双键	$CH_2=CH_2$	乙烯
炔烃	$C\equiv C$	碳碳三键	$CH\equiv CH$	乙炔
卤代烃	$-X$	卤素	C_2H_5Cl	氯乙烷
醇和酚	$-OH$	羟基	C_2H_5OH C_6H_5OH	乙醇 苯酚
醚		醚键	$C_2H_5OC_2H_5$	乙醚
醛和酮		羰基	CH_3CHO $CH_3C(=O)CH_3$	乙醛 丙酮
羧酸	$-COOH$	羧基	CH_3COOH	乙酸
酯		酯键		乙酸乙酯
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

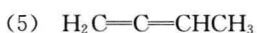
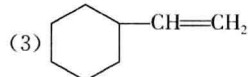
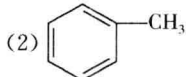
本书主要采用以官能团为基础,并结合碳架结构进行讨论。

习 题

1. 什么是有机化合物? 它们有哪些特性?
2. 什么是 σ 键和 π 键?
3. 指出下列化合物所含的官能团名称:



4. 根据键能的数据,当乙烷分子受热裂解时,哪一个共价键首先破裂? 为什么? 这个过程是吸热还是放热?
5. 指出下列各化合物分子中碳原子的杂化状态:



(辽宁医学院 贾云宏)