

中国高等教育学会医学教育专业委员会规划教材

全国高等医学院校教材

供基础、临床、预防、口腔医学类专业用

有机化学

主编 刘俊义 董陆陆

Organic Chemistry



北京大学医学出版社

中国高等教育学会医学教育专业委员会规划教材
全国高等医学院校教材

供基础、临床、预防、口腔医学类专业用

有机化学

Organic Chemistry

主 编 刘俊义 董陆陆

副主编 李树春 夏春辉 王 宁

编 委 (按姓名汉语拼音排序)

董陆陆 (哈尔滨医科大学)

姜 炜 (天津医科大学)

李树春 (北京大学医学部)

刘俊义 (北京大学医学部)

刘乐乐 (内蒙古医科大学)

孙学斌 (哈尔滨医科大学)

王 宁 (济宁医学院)

王 欣 (北京大学医学部)

王学东 (潍坊医学院)

夏春辉 (齐齐哈尔医学院)

叶 玲 (首都医科大学)

北京大学医学出版社

YOUJI HUAXUE

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学 / 刘俊义, 董陆陆主编. —北京:
北京大学医学出版社, 2015. 2

ISBN 978-7-5659-1015-9

I. ①有… II. ①刘… ②董… III. ①有机化学 - 教材 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 292462 号

有机化学

主 编: 刘俊义 董陆陆

出版发行: 北京大学医学出版社

地 址: (100191) 北京市海淀区学院路 38 号 北京大学医学部院内

电 话: 发行部 010-82802230; 图书邮购 010-82802495

网 址: <http://www.pumpress.com.cn>

E-mail: booksale@bjmu.edu.cn

印 刷: 北京佳信达欣艺术印刷有限公司

经 销: 新华书店

责任编辑: 赵 欣 责任校对: 金彤文 责任印制: 李 啸

开 本: 850mm×1168mm 1/16 印张: 20 字数: 566 千字

版 次: 2015 年 2 月第 1 版 2015 年 2 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 978-7-5659-1015-9

定 价: 46.00 元

版权所有, 违者必究

(凡属质量问题请与本社发行部联系退换)

全国高等医学院校临床专业本科教材评审委员会

主任委员 王德炳 柯 杨

副主任委员 吕兆丰 程德基

秘 书 长 陆银道 王凤廷

委 员 (按姓名汉语拼音排序)

白咸勇 曹德品 陈育民 崔慧先 董 志
郭志坤 韩 松 黄爱民 井西学 黎孟枫
刘传勇 刘志跃 宋焱峰 宋印利 宋远航
孙 莉 唐世英 王 宪 王维民 温小军
文民刚 线福华 袁聚祥 曾晓荣 张 宁
张建中 张金钟 张培功 张向阳 张晓杰
周增桓

序

北京大学医学出版社组织编写的全国高等医学院校临床医学专业本科教材（第2套）于2008年出版，共32种，获得了广大医学院校师生的欢迎，并被评为教育部“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材。这是在教育部教育改革、提倡教材多元化的精神指导下，我国高等医学教材建设的一个重要成果。为配合《国家中长期教育改革和发展纲要（2010—2020年）》，培养符合时代要求的医学专业人才，并配合教育部“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材建设，北京大学医学出版社于2013年正式启动全国高等医学院校临床医学专业（本科）第3套教材的修订及编写工作。本套教材近六十种，其中新启动教材二十余种。

本套教材的编写以“符合人才培养需求，体现教育改革成果，确保教材质量，形式新颖创新”为指导思想，配合教育部、国家卫生和计划生育委员会在医药卫生体制改革意见中指出的，要逐步建立“5 + 3”（五年医学院校本科教育加三年住院医师规范化培训）为主体的临床医学人才培养体系。我们广泛收集了对上版教材的反馈意见。同时，在教材编写过程中，我们将与更多的院校合作，尤其是新启动的二十余种教材，吸收了更多富有一线教学经验的老师参加编写，为本套教材注入了新鲜的活力。

新版教材在继承和发扬原教材结构优点的基础上，修改不足之处，从而更加层次分明、逻辑性强、结构严谨、文字简洁流畅。除了内容新颖、严谨以外，在版式、印刷和装帧方面，我们做了一些新的尝试，力求做到既有启发性又引起学生的兴趣，使本套教材的内容和形式再次跃上一个新的台阶。为此，我们还建立了数字化平台，在这个平台上，为适应我国数字化教学、为教材立体化建设作出尝试。

在编写第3套教材时，一些曾担任第2套教材的主编由于年事已高，此次不再担任主编，但他们对改版工作提出了很多宝贵的意见。前两套教材的作者为本套教材的日臻完善打下了坚实的基础。对他们所作出的贡献，我们表示衷心的感谢。

尽管本套教材的编者都是多年工作在教学第一线的教师，但基于现有的水平，书中难免存在不当之处，欢迎广大师生和读者批评指正。

王德炳 柯杨

2013年11月

前 言

本书是供临床医学及相关医学类专业本科学生使用的教材。内容的深度和广度限制在其教学要求的范围内。

有机化学与生命科学始终相伴前行,其活力来自于生物的多样性,有机分子的性质和生物学功能的关系是认识生命过程及其本质的物质基础,从事医学及生命科学的工作者必须具备足够的有机化学知识。

本书是我们在总结临床医学专业有机化学教学实践、教学经验及有机化学新近发展的基础上编写的,具有较鲜明的专业性和有机化学与生命科学的交叉融合性,其特点是内容严谨、结构合理、可读性强。特别突出了教师讲授与学生自学内容相结合的特征。

本书各章内容的选取是基于基础有机化学内容的系统性与医学课程的关联性。全书共十八章。第一~十三章阐述了各类有机化合物的结构、命名、性质和反应,强化有机化学基础知识;第十四~十七章以生物大分子为主体,体现了有机化学基本理论、研究方法与生命科学的交叉,强化了有机分子的生物学功能。为使学生对所学知识的深入理解和强化,书中某些章节穿插有问题,章末有一定数量的习题。同时,为了扩大学生的知识面,在第二~十八章增加了知识扩展内容,适当介绍了与该章内容相关的或本学科发展前沿的知识作为阅读材料。另外,为了便于自学,每章末有知识点小结。

本教材由全国8所医学院校11名教学一线的有机化学教授编写,具体分工是:刘俊义编写第一章和第十四章,李树春编写第二章、第三章和第十章,夏春辉编写第四章和第十六章,董陆陆编写第五章和第十八章,刘乐乐编写第六章,王宁编写第七章和第十七章,姜炜编写第八章,王欣编写第九章和第十三章,叶玲编写第十一章,孙学斌编写第十二章,王学东编写第十五章。在此对他们的真诚合作致以由衷感谢。感谢北京大学医学出版社对本书编写过程中的大力支持。

由于我们的水平所限,书中定有不妥和错误,敬请广大师生和读者批评指正。

主编
2014年11月

目 录

第一章 绪论.....	1	第二节 酚.....	106
第一节 有机化合物和有机化学.....	1	第八章 醚和环氧化合物.....	115
第二节 有机化合物中的共价键.....	1	第一节 醚.....	115
第三节 有机化合物分类和有机反应类型.....	5	第二节 环氧化合物.....	118
第四节 有机化学的酸碱概念.....	7	第九章 醛酮.....	123
第五节 共振论基本要点.....	8	第一节 醛、酮的结构.....	123
第二章 烷烃和环烷烃.....	10	第二节 醛、酮的分类及命名.....	123
第一节 烷烃.....	10	第三节 醛、酮的物理性质.....	125
第二节 环烷烃.....	19	第四节 醛、酮的化学性质.....	126
第三章 对映异构.....	27	第十章 羧酸和取代羧酸.....	139
第一节 手性分子和对映异构体.....	27	第一节 羧酸.....	139
第二节 手性分子的特性——旋光性.....	33	第二节 取代羧酸.....	148
第三节 外消旋体及其拆分.....	35	第十一章 羧酸衍生物.....	155
第四节 非对映体和内消旋化合物.....	36	第一节 羧酸衍生物的结构与命名.....	155
第五节 对映异构体构型的标记.....	37	第二节 羧酸衍生物的物理性质.....	157
第六节 对映体的生物活性.....	40	第三节 羧酸衍生物的化学性质.....	157
第四章 烯烃、二烯烃和炔烃.....	45	第十二章 胺类化合物.....	167
第一节 烯烃.....	45	第一节 胺的分类与命名.....	167
第二节 二烯烃.....	53	第二节 胺的结构.....	170
第三节 炔烃.....	56	第三节 胺的物理性质.....	171
第五章 芳香烃.....	63	第四节 胺的化学性质.....	172
第一节 单环芳香烃.....	63	第十三章 杂环化合物.....	186
第二节 多环芳香烃.....	75	第一节 杂环化合物的分类与命名.....	186
第三节 非苯型芳香烃.....	79	第二节 五元杂环化合物.....	188
第六章 卤代烃.....	84	第三节 六元杂环化合物.....	192
第一节 卤代烃的结构、分类和命名.....	84	第四节 稠杂环化合物.....	196
第二节 卤代烃的物理性质.....	86	第十四章 糖类.....	200
第三节 卤代烃的化学性质.....	87	第一节 单糖.....	200
第七章 醇和酚.....	100	第二节 双糖和多糖.....	207
第一节 醇.....	100		

第十五章 脂类化合物.....	214	第三节 核酸.....	245
第一节 油脂.....	214	第十八章 波谱学基础.....	250
第二节 磷脂.....	218	第一节 吸收光谱的基本原理.....	250
第三节 甾族化合物和激素.....	221	第二节 紫外光谱.....	251
第十六章 氨基酸、多肽、蛋白质.....	229	第三节 红外光谱.....	253
第一节 氨基酸.....	229	第四节 ^1H 核磁共振谱	259
第二节 多肽.....	233	第五节 质谱.....	265
第三节 蛋白质.....	234	附录 参考答案.....	270
第十七章 核酸.....	241	主要参考文献.....	306
第一节 核酸的分类和化学组成.....	241	中英文专业词汇索引.....	307
第二节 核苷和核苷酸.....	243		

第一章 绪 论

第一节 有机化合物和有机化学

19 世纪以前,人类根据获得物质的主要来源将物质分为无机物和有机物,即把从矿物中得到的化合物称为无机物,从植物和动物体中获得的物质称为有机物。当时曾认为有机物只有在“生命力”的作用下才能生成,不可能由无机物合成。然而,1828 年德国年轻化学家维勒(Wöhler)在实验室加热无机化合物氰酸铵的水溶液时得到了有机化合物尿素。



随后,更多的有机化合物由无机化合物合成出来,科学实验的事实打破了“生命力”学说的错误理念,而“有机物”这一名词却沿用了下来。不过它的定义已有了本质上的变化。有机化合物(organic compounds)的现代定义是指含碳元素的化合物,其数目已达上千万。但少数碳的氧化物(如 CO、CO₂和碳酸盐)和氰化物(如 HCN、HCNS),由于其性质和无机物相同而归属为无机化合物的范畴。有机化学(organic chemistry)是研究有机化合物的结构、性质、应用以及相关理论和方法的科学。

有机化学与医学、药学、生命科学等学科有着密切的联系,是医学专业的重要基础课。医学学科研究的对象是复杂的人体,组成人体的物质除了水分子和一些无机离子外,几乎都是有机物质,这些物质在人体中进行一系列的化学变化,维持人体代谢过程,保证人体的基本生理和健康需求。在生物体内细胞中制造的有机化合物和在实验室中制备的有机化合物的性质以及它们的变化规律都相同。只是生物体内的有机化合物分子更大,结构更复杂。因此,掌握有机化合物的基本知识以及结构与性质的关系,有助于认识蛋白质、核酸和糖等生命物质的结构和功能,为探索生命的奥秘打下基础。

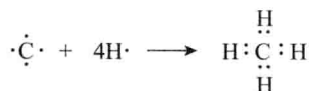
第二节 有机化合物中的共价键

有机化合物是含碳的化合物,碳原子的电子排布是 $1s^2 2s^2 2p^2$,它外层有四个价电子。当碳原子和其他原子形成化合物时,为了达到稳定的电子构型,它是采取和其他原子共用电子对的方式结合在一起的,这就是共价键。碳原子之间可通过单键、双键和三键等共价结合方式相互结合从而形成各种链状或环状结构,碳原子还能与氢、氧、硫、氮、磷和卤素等多种元素通过共价键相结合。

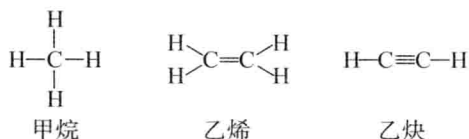
一、Lewis 共价键理论

1916 年美国化学家 Lewis 提出了经典的共价键理论:当两个电负性相同或相似的原子相

互成键时，它们分别提供一个电子，形成处于两个原子间的共享电子对，从而达到稳定的稀有气体外层电子构型。这种原子间通过共用电子对形成的化学键称为共价键（covalent bond）。Lewis 共价键理论又称为八隅体规则（octet rule）。有机化合物中各原子的结合遵循八隅体规则，例如，在甲烷分子中，碳原子的四个未成对电子分别与四个氢原子的外层电子共享 4 对电子，结果使碳原子和氢原子最外层分别有 8 个和 2 个电子，都达到了最稳定的状态，符合八隅体规则：



如果两个原子间共用两对、三对电子，便形成了双键和三键。如乙烯： $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ \vdots & & \vdots \\ & \text{C}:: & \text{C}: \\ \vdots & & \vdots \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ ，乙炔： $\text{H}:\text{C}::\text{C}:\text{H}$ ，这种用电子对表示共价键结构的化学式称为 Lewis 结构式，常用于表示有机反应中电子的转移变化，其简化式为省略成键电子对，用短直线表示，每一个短直线代表一对电子，即一个共价键。例如甲烷、乙烯和乙炔简化 Lewis 结构式可分别写成下列形式：



二、现代共价键理论要点

共价键是有机化合物分子中最普遍的键型。Lewis 的共价键理论比较好地反映了离子键和共价键的区别，但它并未能揭示共价键的真正本质，无法解释为什么共用一对电子就可将两个原子结合在一起，也不能解释为什么共价键具有饱和性和方向性等问题。直到 1927 年 Heitler 和 London 应用量子力学理论研究共价键，才逐步形成了现代的共价键理论。其基本要点是：当两个原子互相接近时，它们之间的相互作用就逐渐增强，如果它们所带的两个单电子是自旋方向相反的，则两个原子互相吸引、互相配对形成密集于两原子核间的电子云，该电子云降低了两核间的排斥力，使体系能量降低。当两个原子核间距缩小到一定距离，吸引力与排斥力达到平衡时，体系能量达到最低，此时两原子核间具有较大电子云密度，形成了一个稳定的共价键；如果两个原子所带的单电子是自旋方向相同的，那么它们相互接近时的作用是互相排斥的，且核间距离越小，体系能量就越高，故不能形成稳定的共价键分子，这就解释了共价键的本质。按照现代共价键理论，每个原子能够形成的共价键数目取决于该原子中单电子数目，即一个原子有几个单电子，就能与几个自旋方向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，原子核之间电子云越密集，形成的共价键越稳定。因此，成键原子轨道必须按指定方向重叠，以满足轨道最大程度重叠，这就是共价键的方向性。

三、杂化轨道理论——碳原子杂化轨道

鲍林（Pauling）于 1931 年提出了杂化轨道理论：原子在成键过程时，形成分子各原子间相互影响，使得同一核内不同类型、能量相近的原子轨道进行重新分配，组合成能量、形状和空间方向与原轨道不同的新原子轨道。这种原子轨道重新组合的过程称为杂化（hybrid），形成的新的原子轨道称为杂化轨道（hybrid orbital）。与未杂化的原子轨道相比，杂化轨道的

方向性更强,成键能力增大,成键后能量降低,分子达到稳定状态。在有机化合物中,碳原子的杂化方式有三种:即 sp^3 杂化、 sp^2 杂化和 sp 杂化。

(一) sp^3 杂化

基态碳原子的价电子构型为 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$, 即球形的 $2s$ 轨道有两个电子,哑铃形的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道分别有一个电子,轨道 $2p_z$ 是空的(图 1-1)。

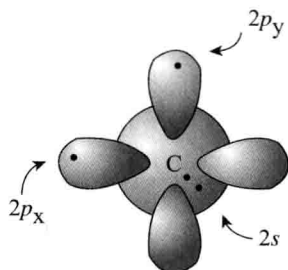


图 1-1 基态碳原子价电子构型

碳原子在形成化学键时, $2s$ 轨道中的一个电子激发到 $2p_z$ 轨道中, 形成碳原子的激发态 $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, 然后这四个轨道进行杂化, 形成四个能量相同的 sp^3 杂化轨道。每个杂化轨道有一个未成对的电子(图 1-2)。

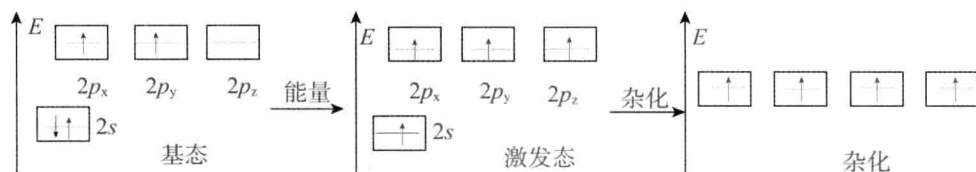


图 1-2 碳原子的 sp^3 杂化过程

由于每个 sp^3 杂化轨道中都含有 $1/4$ 的 s 轨道成分和 $3/4$ 的 p 轨道成分, 所形成的 4 个 sp^3 杂化轨道为等性杂化轨道。 sp^3 杂化的碳的构型为正四面体结构, 碳原子位于正四面体的中心, 4 个 sp^3 杂化轨道分别指向四面体的 4 个顶角, 相邻两个杂化轨道之间的夹角为 $109^\circ 28'$ (图 1-3)。

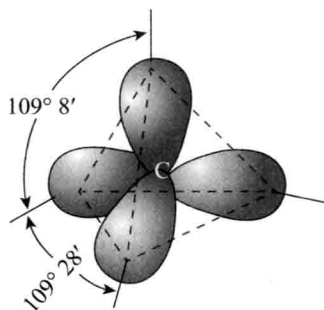


图 1-3 sp^3 杂化碳的电子构型

饱和烃中的碳原子均是 sp^3 杂化的四面体构型。例如甲烷中 C—H 单键是碳原子的 sp^3 杂化轨道与氢原子的 $1s$ 轨道形成的, 乙烷中 C—C 单键是一个碳原子的 sp^3 杂化轨道与另一个碳的 sp^3 杂化轨道相互重叠形成的。

(二) sp^2 杂化

碳原子形成双键时采取 sp^2 杂化方式。首先基态碳原子 $2s$ 轨道中的一个电子被激发到 $2p_z$

轨道中, 形成激发态 $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, 然后一个 s 轨道与两个 p 轨道进行杂化, 形成 3 个能量相同的杂化轨道。由于是一个 s 轨道和两个 p 轨道杂化, 所以称为 sp^2 杂化, 其中每一个 sp^2 杂化轨道都含有 $1/3$ 的 s 轨道成分和 $2/3$ 的 p 轨道成分, 还剩一个 p_z 轨道未参与杂化 (图 1-4)。

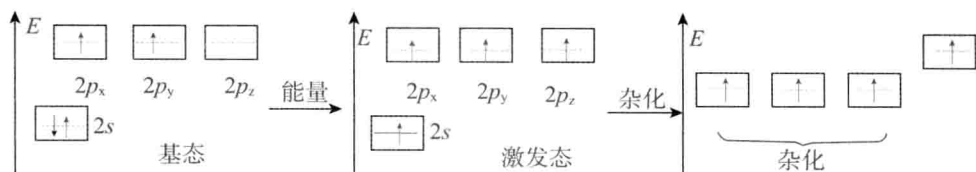


图 1-4 碳原子的 sp^2 杂化过程

sp^2 杂化轨道的形状与 sp^3 杂化轨道形状类似, 只是由于其含有 s 轨道和 p 轨道成分不同, sp^2 杂化轨道比 sp^3 杂化轨道稍短一些。3 个 sp^2 杂化轨道处于同一平面, 彼此间的夹角为 120° , 剩余的未参与杂化的 $2p_z$ 轨道垂直于三个 sp^2 杂化轨道所在的平面 (图 1-5)。

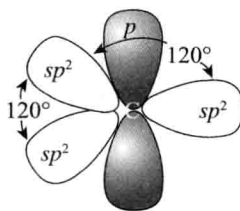


图 1-5 sp^2 杂化碳的电子构型

$C=C$ 、 $C=O$ 的碳原子均为 sp^2 杂化。

(三) sp 杂化

碳原子的 sp 杂化过程也是基态碳原子的 $2s$ 轨道中的一个电子首先被激发到 $2p_z$ 轨道, 形成碳原子的激发态, 然后 $2s$ 轨道与一个 $2p$ 轨道杂化, 形成两个相等的 sp 杂化轨道, 其中每一个 sp 杂化轨道都含有 $1/2$ 的 s 轨道成分和 $1/2$ 的 p 轨道成分, $2p_y$ 和 $2p_z$ 轨道未参与杂化, 见图 1-6。

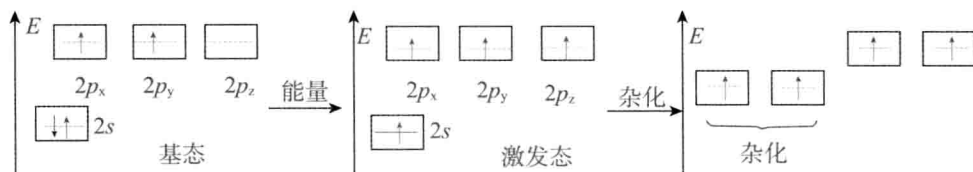


图 1-6 碳原子的 sp 杂化过程

两个 sp 杂化轨道处于同一直线上, 夹角为 180° , 剩余的两个 p 轨道垂直于 sp 轨道且相互垂直 (图 1-7)。

炔、丙二烯类化合物为 sp 杂化, 其分子为直线型。

四、共价键的基本属性

共价键是有机化合物中最常见的成键类型, 正确理解和掌握共价键的一些基本属性是学习有机化合物的结构及各种性质的基础。共价键的属性是指键长、键角、键能和键的极性等表征共价键性质的物理量。

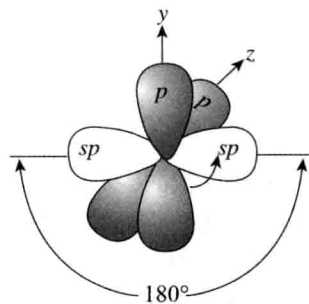
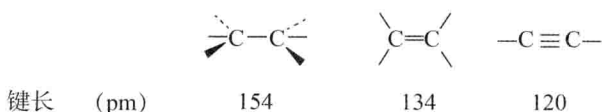


图 1-7 sp 杂化碳的电子构型

(一) 键长

形成共价键的两个原子核之间的距离称为键长 (bond length), 其单位常用 pm 表示。共价键的长短主要取决于键的类型。碳碳单键比碳碳双键长, 碳碳双键比碳碳三键长。



应用 X 线衍射法和电子衍射法可测量各种共价键的键长。

问题 1-1 试比较碳原子 sp^3 杂化、 sp^2 杂化和 sp 杂化形成的三种碳氢键 ($C_{sp^3}-H$ 、 $C_{sp^2}-H$ 和 $C_{sp}-H$) 的键长。

(二) 键角

分子中键和键之间的夹角称为键角 (bond angle)。在有机分子中, sp^3 杂化的碳原子的四个键的键角等于或接近 $109^\circ 28'$, 例如甲烷分子中的碳原子为 sp^3 杂化, 其 4 个 C—H 共价键之间的键角都是 $109^\circ 28'$ 。

(三) 键离解能、键能

键离解能 (bond dissociative energy) 是指裂解分子中某一个共价键时所需要的能量; 键能 (bond energy) 是指分子中同种类型共价键离解能的平均值。以共价键结合的双原子分子的键能等于离解能, 但多原子分子的键能不等于离解能。例如甲烷分子中有 4 个 C—H 键, 其先后断裂时所需的离解能是不同的, 其键能是 4 个 C—H 键离解能的平均值。键能越大, 表明两个原子结合越牢固, 键越稳定。

(四) 共价键的极性

两个相同原子形成的共价键, 其成键电子云对称地分布在两原子之间, 这种键无极性, 称为非极性共价键 (nonpolar covalent bonds), 例如 H—H、Cl—Cl 键等。而当两个不同原子组成共价键时, 由于两原子的电负性不同, 其成键电子云非对称分布在两个原子之间, 在电负性大的原子一端电子云密度较大, 另一端电子云密度较小, 这种键是有极性的, 称为极性共价键 (polar covalent bonds), 例如 H—Cl、 CH_3-OH 。

在极性共价键中, 由于电子云偏移, 产生了正负电荷中心, 两个电荷中心所带电荷大小相同、符号相反, 因此构成了一个偶极。正负电荷中心上的电荷量与正负电荷中心间距离的乘积称为偶极矩 (dipole moment), 用 μ 表示, 其单位为 D (德拜)。 μ 的大小表示一个键或一个分子的极性。偶极矩是一个矢量, 有大小和方向, 偶极矩的方向是由正电荷指向负电荷, 用 $\rightarrow$ 表示。偶极矩的大小说明共价键极性的强弱。在双原子组成的分子中, 键的极性就是分子极性, 键的偶极矩就是分子的偶极矩。在多原子组成的分子中, 分子的偶极矩就是分子中各个键的偶极矩的矢量和。

第三节 有机化合物分类和有机反应类型

一、有机化合物的分类

有机化合物的分类主要采用两种方法, 一种是按有机化合物的分子骨架分类, 另一种是按有机化合物官能团分类。

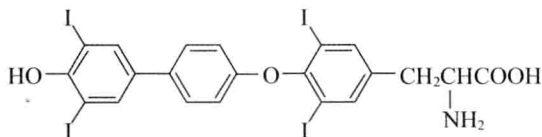
根据分子中碳原子的连接方式不同（即分子骨架不同），有机化合物可分为开链化合物和环状化合物两大类。开链化合物是指分子中碳原子与碳原子，或碳原子与其他原子相互连接成链状化合物。环状化合物又分为碳环化合物和杂环化合物。碳环化合物是指分子中碳原子相互连接成环的化合物，又可分为芳香族化合物（分子中含有苯环）和脂环化合物（分子中不含苯环）。环上一个或者几个碳原子被其他杂原子取代的碳环化合物称为杂环化合物，常见的杂原子有氧、硫、氮等。

另一种分类方法是按官能团分类。官能团（functional group）又称功能基，是指有机化合物分子中能表现一类化合物性质的原子或基团，如乙醇分子中的羟基、乙酸分子中的羧基分别是醇类化合物和羧酸类化合物的官能团。含有相同官能团的有机化合物具有类似的化学性质。因此，将有机化合物按官能团进行分类，便于对有机化合物的共性进行学习和研究。本书就是按照官能团分类编排的。一些常见的官能团见表 1-1。

表 1-1 有机化合物常见的官能团

化合物类型	官能团	实例
烯烃	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$ (烯键)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (乙烯)
炔烃	$-\text{C}\equiv\text{C}-$ (炔键)	$\text{HC}\equiv\text{CH}$ (乙炔)
卤代烃	$-\text{X}$ (F、Cl、Br、I) (卤素)	CH_3Cl (氯甲烷)
醇	$-\text{OH}$ (醇羟基)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (乙醇)
酚	$-\text{OH}$ (酚羟基)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (苯酚)
醚	$\text{R}-\text{O}-\text{R}$ (醚键)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ (乙醚)
醛	$-\text{CHO}$ (醛基)	CH_3CHO (乙醛)
酮	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ (羰基)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$ (丙酮)
羧酸	$-\text{COOH}$ (羧基)	CH_3COOH (乙酸)
胺	$-\text{NH}_2$ (氨基)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ (乙胺)

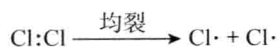
问题 1-2 甲状腺素具有促进胆固醇分解代谢的作用，请标出甲状腺素中所有的官能团。



二、有机化合物的反应类型

化学反应是旧键的断裂和新键的形成过程，对这一反应发生过程的说明称为反应机理。最常见的键断裂方式有两种：均裂（homolytic cleavage）和异裂（heterolytic cleavage）。

均裂是指在有机反应中共价键的一对电子均等地分布到形成共价键的两个原子上，形成带有单电子的原子或基团。



这种带有单电子的原子或基团称为自由基，由自由基引发的反应称为自由基反应。一般自由基反应在光、热或过氧化物存在下进行。例如烷烃的卤代反应：



自由基是均裂反应的活性中间体，它的寿命很短，只能在反应的瞬间存在，在生命过程中，许多重要的生物化学反应如衰变、损伤、致癌等都与自由基有关。

异裂是指在共价键断裂时，两原子间共价键共用的电子对完全转移到其中的一个原子上，形成正、负离子，例如：



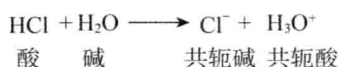
由共价键异裂产生离子从而引发的反应，称为离子型反应。

第四节 有机化学的酸碱概念

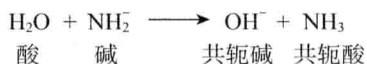
在有机化学中应用最多的酸碱概念是 Bronsted-Lowry 酸碱质子理论和 Lewis 酸碱电子理论。

一、Bronsted-Lowry 酸碱质子理论

按照布朗斯特-劳里 (Bronsted-Lowry) 酸碱质子理论，酸是质子的给予体，碱是质子的接受体。酸碱质子理论体现了酸与碱两者相互转化和相互依附的关系。酸给出质子后生成的物质称作该酸的共轭碱，而碱接受质子后生成的物质称作该碱的共轭酸。例如气体 HCl 溶于水，即发生酸碱反应，HCl 给出质子 (H^+)，而水分子接受质子，从而生成了 H_3O^+ 和 Cl^- 。



当水分子 H_2O 与氨基负离子反应时， H_2O 作为酸成为 H^+ 的给予体。



给出质子能力越强，酸性越强，接受质子能力越强，碱性越强。酸性强弱通常用酸在水中的解离常数 K_a 或其负对数 $\text{p}K_a$ 表示， K_a 越大或 $\text{p}K_a$ 越小，酸性越强，一般 $K_a > 1$ 或 $\text{p}K_a < 0$ 为强酸， $K_a < 10^{-4}$ 或 $\text{p}K_a > 4$ 为弱酸。化合物碱性强弱可以用碱的解离常数 K_b 或其负对数 $\text{p}K_b$ 表示， K_b 越大或 $\text{p}K_b$ 越小，表示碱性越强。

问题 1-3 CH_3NH_2 与 H_2O 发生酸碱中和反应，请注明哪个是酸，哪个是碱，并说明产物的类别。

二、Lewis 酸碱电子理论

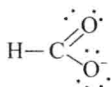
路易斯酸 (Lewis acid) 是指能接受电子对的物质，而路易斯碱 (Lewis base) 是能提供

电子对的物质。Lewis 酸碱电子理论是通过电子对的转移来定义酸碱的，缺电子的分子或离子都属于 Lewis 酸，例如 H^+ 、 Ag^+ 、 RCH_2^+ 、 BF_3 、 AlCl_3 等是 Lewis 酸，因为它们都能接受一对电子。Lewis 碱是指具有孤对电子、负离子或 π 电子对的分子或离子，例如 NH_3 、 RNH_2 、 $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ 、 ROH 、 RO^- 、 $\text{RCH}=\text{CH}_2$ 等。而 AlCl_3 与 Cl_2 的反应就是 Lewis 酸碱反应：

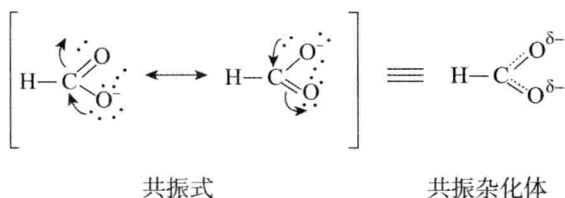


第五节 共振论基本要点

甲酸根的经典结构式为：



其结构中有一个 $\text{C}-\text{O}$ 单键和一个 $\text{C}=\text{O}$ 双键。一般情况下，单键要比双键长，但 X 线衍射证实甲酸根中两个碳氧键的键长相等，都是 127pm。因此，上述结构式不能真实体现甲酸根的真实结构。将不能用一个经典价键结构式描述的分子，用几个经典价键结构式的组合来描述，这就是共振论 (resonance theory) 的基本要点。如甲酸根的真实结构用共振结构式可以表示如下：



上面两个交替的结构式称为共振式，其中任何一个单一的共振式都不能代表该分子的真实结构，只有共振式的组合体或共振杂化体才能代表分子的真实结构。共振杂化体常用虚线表示部分键，用双键头表示共振符号。在甲酸根共振杂化体中，两个碳氧键，既不是单键，也不是双键，而是介于单键与双键之间的两个相同的键，每个氧原子都带有相同的负电荷。

书写一个化合物的共振式要注意：共振式必须符合 Lewis 电子结构式，各原子的价数不能改变；所有共振式中原子的位置不能变，只允许键和电子发生变动。

问题 1-4 请写出硝基甲烷 (CH_3-NO_2) 的共振式和共振杂化体。

小 结

有机化合物是含碳元素的化合物，有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的一个学科。

有机化合物中碳原子有三种杂化方式：饱和碳原子是 sp^3 杂化，为四面体结构；碳原子形成双键时是 sp^2 杂化，为平面三角形结构；碳原子形成三键时是 sp 杂化，为直线型。有机化合物中主要的价键为共价键，共价键的属性包括键长、键角、键能、键的极性。共价键的断裂有两种方式：均裂和异裂。有机化合物共价键发生均裂而导致的反应为自由基反应，经异裂而产生的反应为离子型反应。

有机化学中酸碱理论主要有两个：第一是 Bronsted-Lowry 酸碱质子理论，即能给出质子的是酸，能与质子结合的是碱。第二是 Lewis 酸碱电子理论，即能接受电子对的是酸，能给出电子对的是碱。

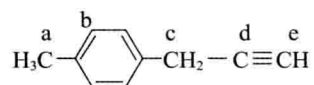
有机化合物可按分子骨架和官能团分类。按分子骨架可分为开链化合物和环状化合物，环状化合物又可分为碳环化合物和杂环化合物。按官能团分类，可分为烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃、醇、酚、醚、羧酸等。

习 题

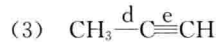
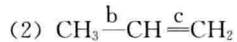
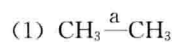
1. 写出下列化合物的 Lewis 结构式。



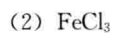
2. 请标明下列化合物中碳原子的杂化类型。



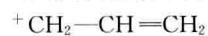
3. 按照键长降低的顺序，排列下列标出的碳碳键。



4. 下列化合物哪些是 Lewis 酸？哪些是 Lewis 碱？



5. 写出烯丙基碳正离子的共振式及共振杂化体。



(刘俊义)