



普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材

全国高等学校医学规划教材配套用书

(供临床·基础·检验·预防·护理·口腔·药学等专业用)

# 医用有机化学 综合辅导

第2版

主编 唐玉海 靳菊情

高等教育出版社



普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材

全国高等学校医学规划教材配套用书

(供临床·基础·检验·预防·护理·口腔·药学等专业用)

# 医用有机化学 综合辅导

Yiyong Youji Huaxue Zonghe Fudao

## 第2版

主 编 唐玉海 靳菊情

副主编 龙盛京 黄勤安

编 委(以姓氏笔画为序)

卫建琮 王 宁 王丽娟 王建华

王洪恩 卞 伟 龙盛京 许 昭

许秀枝 苏 琨 李柱来 汪美芳

张喜轩 周兆平 赵 农 贺 欣

秦志强 袁 丁 徐四龙 郭今心

唐玉海 黄勤安 靳菊情

高等教育出版社·北京

## 内容简介

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材唐玉海主编《医用有机化学(第3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。为了满足长学制的需要,部分内容有所扩充。全书包括绪论,链烃,环烃,旋光异构,卤代烃,醇和酚,醚和环氧化合物,醛、酮和醌,羧酸及其衍生物,羟基酸和酮酸,含氮有机化合物,含硫、磷有机化合物,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,有机波谱学知识共20章。各章又分为基本要求、主要知识点、典型例题剖析、主教材的问题答案和习题答案五个部分,附录为模拟试题以及模拟试题参考答案。与主教材共同配有数字课程,其中尚有综合测试题及答案。

本书既可与《医用有机化学(第3版)》配套使用,作为医学各专业学生课外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, 靳菊情主编. --2 版.  
-- 北京 : 高等教育出版社, 2015.1

ISBN 978-7-04-040308-4

I. ①医… II. ①唐… ②靳… III. ①医用化学—有机化学—高等学校—教学参考资料 IV. ①R313

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 232412 号

策划编辑 瞿德竑 责任编辑 瞿德竑 封面设计 张楠 责任印制 张泽业

出版发行	高等教育出版社	网 址	<a href="http://www.hep.edu.cn">http://www.hep.edu.cn</a>
社 址	北京市西城区德外大街4号		<a href="http://www.hep.com.cn">http://www.hep.com.cn</a>
邮 政 编 码	100120	网上订购	<a href="http://www.landraco.com">http://www.landraco.com</a>
印 刷	北京天时彩色印刷有限公司		<a href="http://www.landraco.com.cn">http://www.landraco.com.cn</a>
开 本	787mm×1092mm 1/16	版 次	2007年8月第1版 2015年1月第2版
印 张	19	印 次	2015年1月第1次印刷
字 数	470千字	定 价	34.60元
购书热线	010-58581118		
咨询电话	400-810-0598		

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 40308-00

# 前言

医用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,医学院校的学生对医用有机化学课程的理解可能并不感到有多么困难,但对所学知识的综合运用方面常会遇到问题。有机化学是培养医学生综合应用能力和逻辑推断能力的一门课,医学生往往感到难度较大,如何帮助医学生尽快掌握这门课?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。

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材唐玉海主编《医用有机化学(第3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。为了满足长学制的需要,部分内容有所扩充。全书包括绪论,链烃,环烃,旋光异构,卤代烃,醇和酚,醚和环氧化合物,醛、酮和醌,羧酸及其衍生物,羟基酸和酮酸,含氮有机化合物,含硫、磷有机化合物,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,有机波谱学知识共20章。各章又由基本要求、主要知识点、典型例题剖析、主教材的问题答案和习题答案五个部分组成,附录为模拟试题和模拟试题参考答案。在数字课程中尚有综合测试题及答案。

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

本书由西安交通大学、山东大学、福建医科大学、三峡大学、中国医科大学、广西医科大学、大连医科大学、温州医学院、皖南

医学院、包头医学院、山西医科大学、济宁医学院、内蒙古医科大学、长治医学院等高校的卫建琮、王宁、王丽娟、王洪恩、王建华、卞伟、李柱来、许昭、许秀枝、苏琨、汪美芳、张喜轩、周兆平，郭今心、赵农、贺欣、唐玉海、袁丁、龙盛京、秦志强、徐四龙、黄勤安、靳菊情编写（排名不分先后），唐玉海、靳菊情任主编，龙盛京、黄勤安任副主编。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，西安交通大学硕3061班硕士研究生张丽丽为本书做了大量的文字修改和排版工作，还得到高等教育出版社给予的帮助和指导，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。

# 目 录

1	第1章 绪论	242	第19章 核酸
11	第2章 链烃	252	第20章 有机波谱学知识
41	第3章 环烃	267	模拟试题Ⅰ(本科)
56	第4章 旋光异构	273	模拟试题Ⅱ(本科)
73	第5章 卤代烃	276	模拟试题Ⅲ(研究生入学考试)
85	第6章 醇和酚	279	模拟试题Ⅳ(研究生入学考试)
99	第7章 醚和环氧化合物	283	模拟试题答案Ⅰ(本科)
109	第8章 醛、酮和醌	286	模拟试题答案Ⅱ(本科)
131	第9章 羧酸及其衍生物	289	模拟试题答案Ⅲ(研究生入学考试)
150	第10章 羟基酸和酮酸	291	模拟试题答案Ⅳ(研究生入学考试)
160	第11章 含氮有机化合物		综合测试题及答案I
176	第12章 含硫、磷有机化合物		综合测试题及答案II
187	第13章 杂环化合物		综合测试题及答案III
200	第14章 油脂和磷脂		综合测试题及答案IV
205	第15章 糖类		综合测试题及答案V
219	第16章 天然生物活性有机化合物		综合测试题及答案VI
226	第17章 氨基酸和肽	294	参考书目
235	第18章 蛋白质		

# 绪 论

有机化合物是组成生物体的主要成分。在本章中将简要介绍有机化合物的分类、命名、性质、合成与应用等基础知识，为以后学习有机化学打下基础。

## • 本章基本要求 •

- 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。

## 主要知识点

### 1.1 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 及 X(卤素)。仅由碳、氢两种元素组成的有机化合物称为烃类化合物，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(简称有机物)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，有机化合物在性质上具有以下特点：多数有机物易燃烧；固体有机物熔点较低；化学反应速率慢，且常伴有副反应；大多数有机物难溶于水，易溶于有机溶剂。有机物的上述特点都是由其结构特征决定的。

### 1.2 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。碳元素位于周期表第Ⅳ主族，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化学键，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，所以应该是二价的，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 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  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$  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  $109.5^\circ$ ,成键后空间构型为正四面体(如  $\text{CH}_4$ );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  $sp^3$  杂化。含有一个孤电子对的  $sp^3$  轨道空间构型一般为三角锥形(如  $\text{NH}_3$  分子);含有两个孤电子对的  $sp^3$  轨道空间构型一般为 V 形(如  $\text{H}_2\text{O}$  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  $120^\circ$ ,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  $180^\circ$ ,空间构型为直线形。

### 1.3 共价键的类型

按成键轨道的重叠方式不同,共价键可分为  $\sigma$  键和  $\pi$  键两种基本类型。

$\sigma$  键 原子轨道沿着轨道的对称轴方向“头对头”相互重叠所形成的共价键称为  $\sigma$  键(图 1-1)。

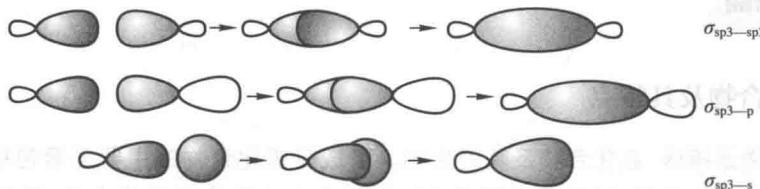


图 1-1  $\sigma$  键示意图

$\sigma$  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  $\sigma$  键。

$\pi$  键 由两个 p 轨道彼此平行“肩并肩”重叠所形成的共价键称为  $\pi$  键(图 1-2)。

$\pi$  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  $\pi$  键。

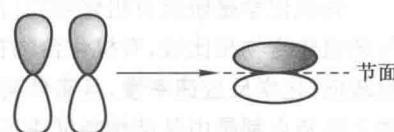


图 1-2  $\pi$  键示意图

### 1.4 共价键的性质

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,同一类的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。

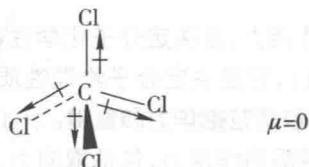
(2) 键角 键角是指两个共价键之间的夹角。如甲烷中碳氢键的键角为 $109^{\circ}28'$ ; 乙烯分子中碳氢键的键角为 $118^{\circ}$ ; 而乙炔中—C≡C—的键角为 $180^{\circ}$ 。键角反映分子的几何形状。

(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 $\delta^-$ 表示;而电负性较小的原子一端则带部分正电荷,用符号 $\delta^+$ 表示。这种正电荷中心与负电荷中心不重合的共价键称为极性共价键。极性方向用符号 $\longrightarrow$ 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 $\mu$ (单位为C·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,四氯化碳分子中尽管存在极性共价键,但分子却是非极性的:

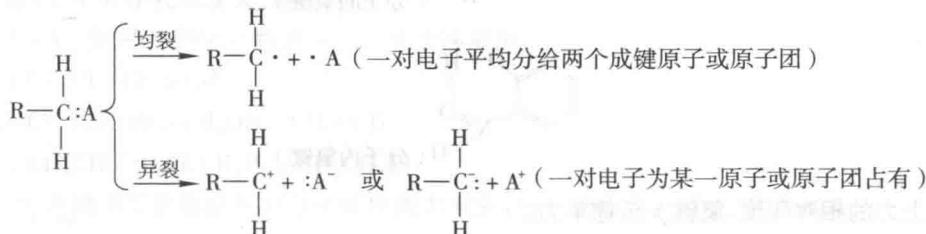


键的极化性是指在外电场(如反应试剂、极性溶剂等)的影响下,共价键的电子云密度重新分布,键的极性发生变化,这种现象称为键的极化。极化性的大小与价电子的活动性有关。成键原子对核外价电子的束缚能力越弱,极化性越强。在碳—碳共价键中, $\pi$ 键比 $\sigma$ 键容易极化。

极性是由成键原子电负性差异引起的,是分子固有的,是永久性的;键的极化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。

## 1.5 共价键的断裂方式与反应类型

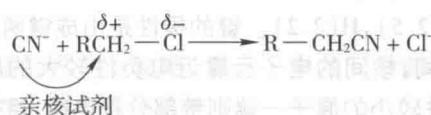
(1) 键的断裂方式与反应类型 有机化合物化学反应的发生必然涉及共价键的断裂。共价键的断裂有均裂和异裂两种类型。



共价键均裂所产生的带单电子的原子或原子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：



(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，能动的控制和改造反应，并对新的反应提出预见性的推测。

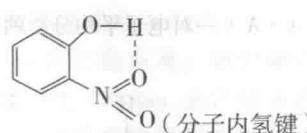
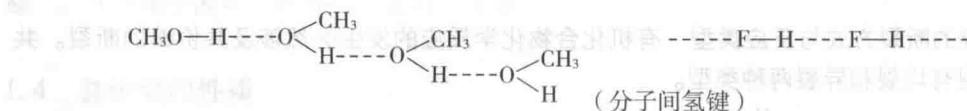
反应历程是根据大量实验事实作出的理论推导或假设，其目的是为了说明事实。

## 1.6 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，主要包括范德华力和氢键。

(1) 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。范德华力对于以共价键结合的有机化合物的物理性质影响很大。一般而言，在有机同系物中，随着相对分子质量增大，分子间范德华力增强，因此它们的熔点、沸点升高。

(2) 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(O,F,N等)相结合时，可以形成氢键。其中氢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：

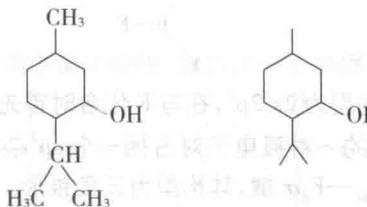
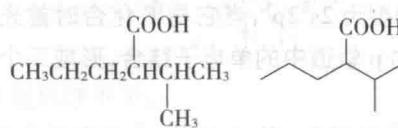


以上力的相对强度：氢键 > 范德华力。

## 1.7 有机化合物的分类及结构表示方法

(1) 分类 有机化合物中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) $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 官能团为羟基( $-\text{OH}$ ),乙酸(醋酸) $\text{CH}_3\text{COOH}$ 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。常用表示方法为 Kekulé 结构简式和键线式。例如:



结构简式

键线式

### 典型例题剖析

例 1-1 用氧原子取代正己烷中一个“ $\text{CH}_2$ ”基团后得到醚类化合物,写出这类化合物的可能结构。

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

注释 主要分析正己烷中  $\text{CH}_2$  的位置。有两种位置的  $\text{CH}_2$ ,所以得到两种醚。

例 1-2 乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )与甲醚( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ )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;但乙醇分子中羟基可以形成分子间氢键,使乙醇分子缔合在一起,难逸出;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。

例 1-3 解释下列化合物沸点的上升次序原因。

- (1)  $\text{CH}_3\text{Cl} > \text{Cl}_2 > \text{CH}_4$
- (2)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{CH}_3\text{OCH}_3$
- (3)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$

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  $\text{CH}_3\text{Cl}$  是极性分子, 存在较强的偶极 – 偶极相互作用(取向力), 而  $\text{Cl}_2$  和  $\text{CH}_4$  为非极性分子, 分子间只存在较弱的色散力, 但  $\text{Cl}_2$  的相对分子质量较  $\text{CH}_4$  大, 所以作用力较强。因此  $\text{CH}_3\text{Cl}$  的沸点最高,  $\text{CH}_4$  的沸点最低。

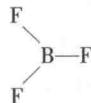
(2)  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  不存在分子间氢键, 沸点最低。 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  和  $\text{CH}_3\text{OH}$  存在分子间氢键, 且  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的相对分子质量比  $\text{CH}_3\text{OH}$  大, 故  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的沸点最高。

(3) 相对分子质量越大, 沸点越高。

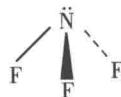
注释 从分子极性、相对分子质量、是否存在氢键三方面考虑。当其他条件(极性、氢键)相等时, 沸点随相对分子质量增大而升高。

例 1-4  $\text{BF}_3$  是平面三角几何构型, 而  $\text{NF}_3$  却是三角锥形。试以杂化轨道理论加以说明。

解:  $\text{BF}_3$  中的 B 原子价电子构型为  $2s^22p^1$ , 当它与 F 化合时首先进行  $sp^2$  杂化, B 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  $\text{B}_{sp^2}-\text{F}_p\sigma$  键, 其构型为平面三角形。



$\text{NF}_3$  的 N 原子外层电子构型为  $2s^22p^3$ , 在与 F 化合时首先进行  $sp^3$  杂化, 杂化后形成四个不等性的  $sp^3$  杂化轨道, 其中 N 的一对孤电子对占据一个  $sp^3$  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。



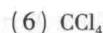
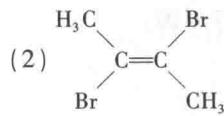
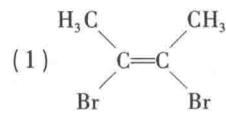
例 1-5 与无机物相比较, 为什么有机物的熔点、沸点较低, 水溶性较差?

解: 无机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  $\text{NaCl}$  熔点为  $801^\circ\text{C}$ , 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,  $\text{NaCl}$  的沸点为  $1413^\circ\text{C}$ 。

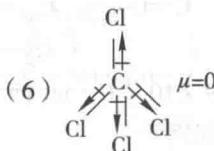
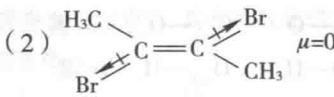
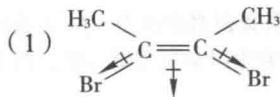
有机化合物是共价化合物, 它的单位结构是分子。化合物的气体分子凝聚成液体或固体就是分子间作用力的结果。这种分子间的作用力比离子间的静电吸引力弱得多, 因此克服这种分子间的作用力的温度也就较低, 一般有机化合物的熔点、沸点很少超过  $300^\circ\text{C}$ 。

水是一种极性强、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, 水是一种优良溶剂。而有机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。

例 1-6 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?



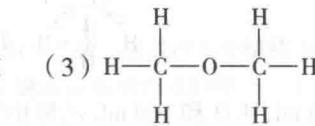
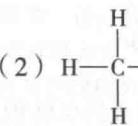
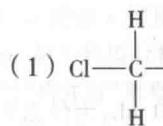
解：



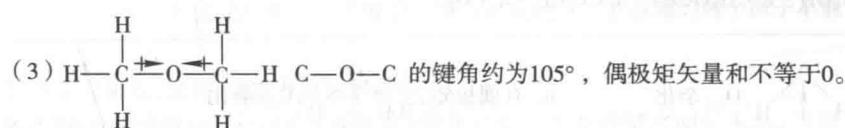
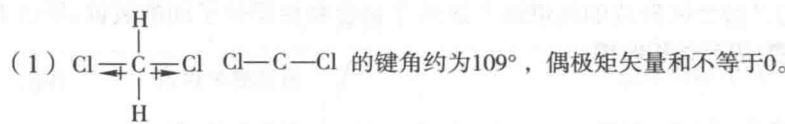
即：(1), (3), (4), (5) 是极性分子。

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。

例 1-7 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？



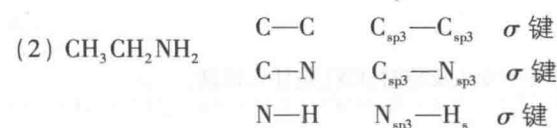
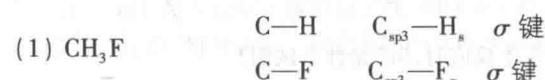
解：



例 1-8 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<sub>3</sub>F (2) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (3) CH<sub>3</sub>OH (4) CH<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub>

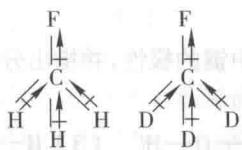
解：



	C—H	$C_{sp^3}$ —H <sub>s</sub>	$\sigma$ 键
(3) CH <sub>3</sub> OH	C—O	$C_{sp^3}$ —O <sub>sp^3</sub>	$\sigma$ 键
	O—H	O <sub>sp^3</sub> —H <sub>s</sub>	$\sigma$ 键
(4) CH <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub>	双键上的 C—H	$C_{sp^2}$ —H <sub>s</sub>	$\sigma$ 键
	饱和碳上的 C—H	$C_{sp^3}$ —H <sub>s</sub>	$\sigma$ 键
	C—C	$C_{sp^3}$ —C <sub>sp^2</sub>	$\sigma$ 键
	C=C	$C_{sp^2}$ —C <sub>sp^2</sub>	$\sigma$ 键
		$C_p$ —C <sub>p</sub>	$\pi$ 键

例 1-9 CH<sub>3</sub>F 的偶极矩为  $6.159 \times 10^{-30} C \cdot m$ , 而 CD<sub>3</sub>F 的偶极矩为  $6.196 \times 10^{-30} C \cdot m$  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)。



例 1-10 当 100 mL H<sub>2</sub>O 和 100 mL 乙醇相混时, 溶液的总体积小于 200 mL, 为什么?

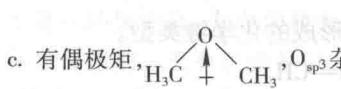
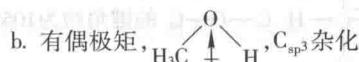
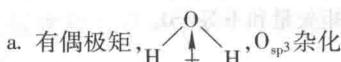
解: 溶液体积的大小与分子间的相互作用力有关, 相互作用力越大, 体积越小。当乙醇与水混合后, 由于 H<sub>2</sub>O 与乙醇之间形成的氢键强于这两个化合物相同分子间的氢键, 所以 H<sub>2</sub>O 和乙醇分子靠得更紧密, 因而体积收缩。

## 问题

问题 1-1 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。

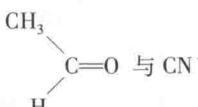
- a. H<sub>2</sub>O\* b. CH<sub>3</sub>OH\* c. CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>\* d. CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>\* e. CO<sub>2</sub>\*

解:



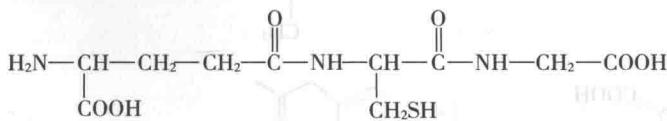
问题 1-2 CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> 与 Br<sup>+</sup> 在一定条件下发生反应时, Br<sup>+</sup> 是什么试剂?

解: Br<sup>+</sup> 是亲电试剂。

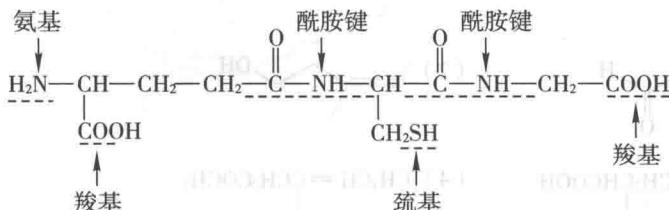
问题 1-3  与 CN<sup>-</sup> 在一定条件下发生反应时, CN<sup>-</sup> 是什么试剂?

解:  $\text{CN}^-$  是亲核试剂。

问题 1-4 生物活性物质谷胱甘肽广泛存在于细胞中, 具有抗氧化性。是维持机体内环境稳定不可缺少的物质。指出其结构中含有的官能团名称。



解:



## 习题

1.  $\sigma$  键和  $\pi$  键是如何形成的? 各自有何特点?

解: 原子轨道沿着轨道的对称轴方向“头对头”相互重叠所形成的共价键称为  $\sigma$  键; 由两个 p 轨道彼此平行“肩并肩”重叠所形成的共价键称为  $\pi$  键。 $\sigma$  键和  $\pi$  键的特点归纳于表 1-1。

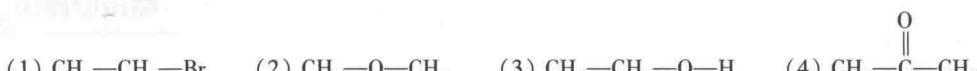
表 1-1  $\sigma$  键和  $\pi$  键的主要特点

	$\sigma$ 键	$\pi$ 键
存在	可以单独存在	不能单独存在, 只与 $\sigma$ 键同时存在
生成	成键轨道沿键轴重叠, 重叠程度大	成键 p 轨道平行重叠, 重叠程度较小
性质	① 键能较大, 较稳定 ② 电子云受核约束大, 不易极化 ③ 成键的两个原子可沿键轴自由旋转	① 键能小, 不稳定 ② 电子云受核约束小, 易被极化 ③ 成键的两个原子不能沿键轴自由旋转

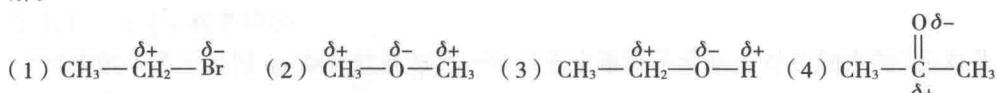
2. 什么是键长、键角、键能及键的解离能?

解: 键长是指成键原子核间的平衡距离; 键角是指两个共价键之间的夹角; 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。

3. 用“部分电荷”符号表示下列化合物中共价键的极性, 并指出其中哪些共价键易发生异裂反应。

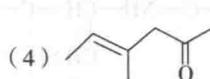
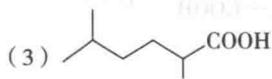
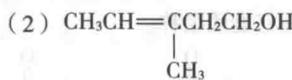
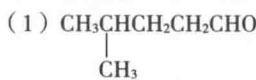


解:

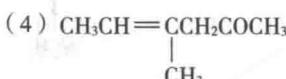
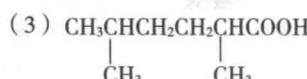
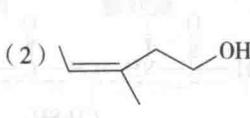
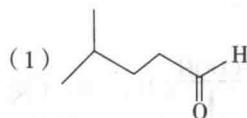


其中的 C—Br, C—O, O—H, C=O 等极性键易发生异裂反应。

4. 将下列化合物的结构改写为简化式或键线式。



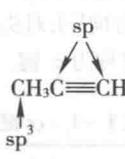
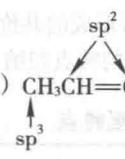
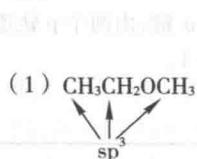
解：



5. 指出下列结构中各碳原子的杂化轨道类型。



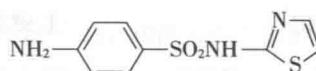
解:



## 6. 键的极性和极化性有什么区别?

解：极性是由成键原子电负性差异引起的，是分子固有的，是永久性的；键的极化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。

7. 广谱抗菌药磺胺嘧啶的结构式如下



(1) 指出结构式中两个环状结构部分在分类上的不同。

(2) 含有哪些官能团,各自的名称是什么?

解：(1) 结构式中的苯环属于芳香环类，另一环为杂环类。

(2)  $\text{NH}_2$ —(氨基),  $\text{RSO}_2\text{NH}$ —(磺酰氨基)

## 第2章

# 链 烃



### • 本章基本要求 •

#### 烷烃

- 掌握烷烃碳原子的杂化状态及结构特点、烷烃的构象异构及其产生原因。
- 掌握烷烃的系统命名法和普通命名法。
- 掌握烷烃的卤代反应及其自由基反应机理。

#### 烯烃

- 掌握烯烃的结构特点: $sp^2$ 杂化、 $\pi$ 键、 $C=C$ 双键。
- 掌握烯烃的顺反异构、顺序规则及系统命名法。
- 掌握烯烃的亲电加成反应、氧化反应及亲电加成反应机理。
- 掌握烯烃自由加成反应及其反应机理。
- 掌握诱导效应的概念:产生原因、吸电子基团、给电子基团。应用诱导效应解释碳正离子的稳定性。
- 掌握 $\alpha-H$ 的活泼性、 $\alpha-H$ 的取代反应及其机理。

#### 炔烃

- 掌握炔烃的结构特点: $sp$ 杂化、 $C\equiv C$ 三键。
- 掌握炔烃的加成反应、氧化反应、端基炔的酸性及金属炔化物的生成。

#### 二烯烃

- 了解二烯烃的分类和命名。
- 掌握共轭二烯烃的结构特点、共轭效应。
- 掌握共轭二烯烃的主要化学性质:亲电加成反应、自由基加成及环加成反应。

## 主要知识点

### 2.1 烷烃

#### 2.1.1 烷烃的构象异构

烷烃中的碳原子是以 $sp^3$ 杂化轨道与另一碳原子或氢原子沿轨道对称轴方向“头对头”重