

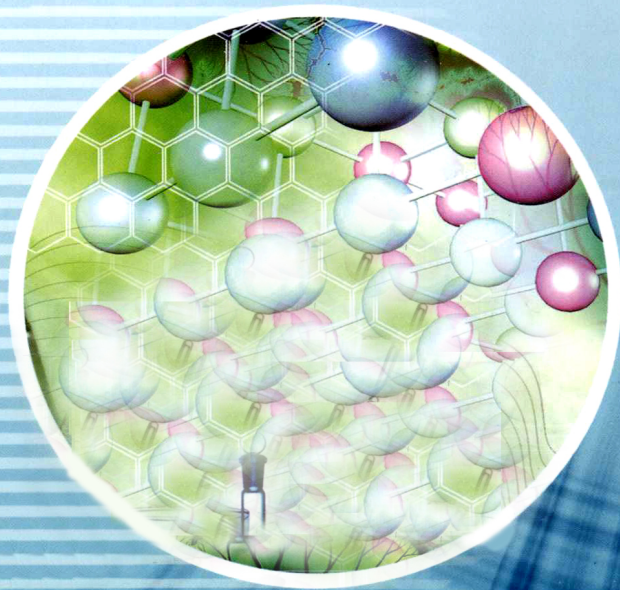
中国科学院教材建设专家委员会规划教材

全国高等医药院校规划教材

供临床、预防、基础、口腔、药学、护理、麻醉、
影像、检验、法医等专业用

有机化学

◎唐玉海 主编



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

供临床、预防、基础、口腔、药学、护理、麻醉、影像、检验、法医等专业用

有机化学

主 编 唐玉海

副主编 申东升 靳菊情

编 委 (按姓氏笔画排序)

王 宁 王 英 王建华 王 蓓

卞 伟 申东升 许 昭 李 莉

陈 麒 姚 丽 袁 丁 贾振斌

徐乃进 唐玉海 黄爱东 靳菊情

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)

内 容 简 介

本书为全国高等医药院校规划教材,是根据医学各专业五年制本科生教学基本要求编写。本教材适合在40学时到60学时医学五年制本科生选用。本教材编写过程注重有机化学与医学的融合,教材具有鲜明的针对性,全书共十五章,前十一章系统地阐述了有机化学的基础理论和方法,立体化学以及与医学有密切关系的基本的基元反应和反应机制,目的是使医学生学会运用有机化学原理和方法理解医学科学中的化学问题,后四章集中讲述生物体的物质基础脂类、糖、蛋白质和核酸等。

本书可作为全国高等医学院校医学各专业五年制本科生教材,也可供生物科学类各专业教材或者教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学 / 唐玉海主编. —北京:科学出版社,2010
(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 978-7-03-029541-5
I. 有… II. 唐… 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(2010)第 224259 号

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

*

2010年12月第一版 开本:850×1168 1/16

2010年12月第一次印刷 印张:16 1/2

印数:1—5 000 字数:436 000

定价:29.80元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

本书为全国高等医药院校规划教材。本教材是根据教育部高等学校医药学公共基础课教学指导委员会《关于医学各专业五年制有机化学教学基本要求》编写而成的,教材内容突出基本理论、基础知识和基本技能。

有机化学课程是高等学校医学类各专业本科生必修的一门重要的自然科学类基础课。医学生学习有机化学的目的是为后续课程的学习打好必要的有机化学基础;该课程所讲授的基本概念、基本理论和方法是构成医学生科学素质培养的重要组成部分,具有其他课程不能替代的重要作用,是合格医学科学工作者必备的。

有机化学教材,应使学生对有机化学的基本知识、基本理论和基本方法有比较系统的认识 and 正确的理解,应注重学生分析问题和解决问题能力的培养,注重学生探索精神和创新意识的培养,努力实现学生知识、能力、素质三位一体的协调发展。

本书在编写时着重突出以下几点:

- (1) 本书定位明确,适用于医学各专业五年制本科生。
- (2) 注重有机化学和医学的良好融合,体现有机—生物理念。
- (3) 在保证有机化学基本知识链的基础上,对内容进行优化与调整,压缩部分与医学无关的内容。
- (4) 参阅大量国内外同类教材编写经验,吸收部分近年来教学与科研成果。
- (5) 强化有机化学英文词汇学习,以适应后续课程双语教学的需求。
- (6) 编写方法上进行部分改进,各章都有内容提示、思考题等,有利于启发学生对问题的思考和重点内容的掌握。

本教材编写过程中注重我国目前医学五年制教育现状,教材具有鲜明的针对性,全书共十五章,前十一章系统地阐述了有机化学的基础理论和方法,立体化学以及与医学有密切关系的基本的基元反应和反应机理,目的是使医学生学会运用有机化学原理和方法理解医学科学中的化学问题,后四章集中讲述生物体的物质基础脂类、糖、蛋白质和核酸等。

本书由西安交通大学唐玉海任主编,并编写第一、二章;中山大学黄爱东编写第三章;济宁医学院王宁编写第四章;广东药学院申东升编写第五章;首都医科大学王蓓编写第六章;山西医科大学卞伟编写第七章;新疆医科大学李莉编写第八章;三峡大学袁丁、王英编写第九章;广东医学院贾振斌编写第十章;大连医科大学徐乃进编写第十一章;青岛大学姚丽编写第十二章;兰州大学陈麒编写第十三章;西安交通大学靳菊情编写第十四章;内蒙古医学院王建华编写第十五章。

本书在编写过程中得到了西安交通大学和各参编院校的大力支持,得到了科学出版社的帮助和指导,西安交通大学理学院给予了一定的经费支持,本书在编写过程中也参考了部分国内外同类教材的资料,李昕沛同学为本教材做了大量文字工作,在此一并致谢。

虽然编者对本书的出版做了大量的工作,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。

编 者

2010年10月于西安

目 录

前言	
第一章 绪论	(1)
一、有机化合物和有机化学	(1)
二、有机化学与医学的密切关系	(1)
三、有机物化学键的特点	(2)
四、有机化合物的分类方法	(5)
五、有机化学反应	(6)
六、研究有机化合物的一般方法	(8)
第二章 链烃	(10)
第一节 链烃的结构	(10)
一、烷烃的结构与构象异构	(10)
二、烯烃的结构与构型异构	(14)
三、二烯烃与炔烃的结构	(15)
第二节 链烃的命名	(17)
一、普通命名法	(17)
二、系统命名法	(18)
三、烃基的命名	(22)
第三节 链烃的物理性质	(23)
第四节 链烃的化学性质	(26)
一、烷烃的化学反应	(26)
二、烯烃的化学性质	(29)
三、炔烃的化学性质	(37)
四、共轭二烯烃的化学性质	(38)
五、富勒烯简介	(40)
第三章 环烃	(45)
第一节 脂环烃	(45)
一、脂环烃的分类和命名	(45)
二、脂环烃的结构及构象的稳定性	(46)
三、环烷烃的性质	(47)
第二节 芳香烃	(49)
一、芳香烃的分类和命名	(49)
二、苯及其同系物的物理性质	(50)
三、苯的结构	(51)
四、苯的亲电取代反应及其反应机理	(52)
五、苯环上的亲电取代反应定位规律	(53)
六、苯及其同系物的氧化反应	(55)
七、稠环芳香烃	(55)
八、非苯芳香烃和 Hückel 规则	(57)
九、致癌稠环芳烃	(58)
第四章 对映异构	(61)
一、手性与手性分子	(62)
二、含一个手性碳原子化合物的对映异构	(63)
三、对映异构体构型标记法	(65)
四、含两个和两个以上手性碳原子化合物的对映异构	(67)
五、环状化合物的对映异构	(68)
六、对映异构体与生物活性	(69)
第五章 卤代烃	(73)
一、卤代烃的分类和命名	(73)
二、卤代烃的物理性质	(75)
三、卤代烃的化学性质	(75)
四、卤代烃亲核取代反应机理及立体化学	(78)
五、影响亲核取代反应的因素	(82)
六、卤代烃消除反应及机理	(83)
七、消除反应与亲核取代反应的竞争	(85)
八、卤代烯烃和卤代芳烃的亲核取代反应	(86)
第六章 醇酚醚	(89)
第一节 醇	(89)
一、醇的结构、分类和命名法	(89)
二、醇的物理性质	(91)
三、醇的化学性质	(92)
四、醇在医药上的应用	(95)
第二节 酚	(96)
一、酚的结构和命名法	(96)
二、酚的物理性质	(97)
三、酚的化学性质	(97)
四、维生素 E	(100)

第三节 醚和环氧化合物	(101)	第三节 含磷有机化合物	(163)
一、醚的结构、分类和命名法	(101)	一、有机磷化合物的分类和命名法	(163)
二、醚的物理性质	(102)	二、含磷有机化合物的结构	(164)
三、醚的化学性质	(102)	三、生物体内的含磷有机化合物	(165)
四、环氧化合物的开环反应	(103)	四、有毒的含磷有机化合物	(166)
五、环氧化合物的生物活性	(104)	五、有机磷杀虫剂的化学性质	(166)
六、冠醚的结构和功能	(105)	第十一章 杂环化合物	(170)
七、醚在医药上的应用	(105)	一、杂环化合物的分类和命名	(170)
第七章 醛酮醌	(108)	二、含一个杂原子的五元杂环化合物	(172)
一、醛、酮的结构、命名法	(108)	三、含一个杂原子的六元杂环化合物	(175)
二、醛、酮的物理性质	(110)	四、含两个杂原子的五元杂环化合物	(178)
三、醛、酮的化学性质	(111)	五、含两个和三个杂原子的六元杂环化合物	(179)
四、醌	(119)	六、稠杂环化合物	(180)
第八章 羧酸和羧酸衍生物	(123)	七、杂环药物	(182)
第一节 羧酸	(123)	第十二章 油脂和类脂	(186)
一、羧酸的结构	(123)	第一节 油脂	(186)
二、羧酸的分类和命名法	(123)	一、油脂的组成、结构和命名	(186)
三、羧酸的物理性质	(124)	二、油脂的物理性质	(187)
四、羧酸的化学性质	(125)	三、油脂的化学性质	(187)
第二节 羧酸衍生物	(129)	第二节 类脂	(189)
一、羧酸衍生物的结构与命名	(129)	一、磷脂	(189)
二、羧酸衍生物的物理性质	(130)	二、甾类化合物	(192)
三、羧酸衍生物的化学性质	(131)	第十三章 糖类	(198)
四、前列腺素	(137)	第一节 单糖	(198)
第九章 羟基酸和羧基酸	(140)	一、单糖的开链结构及构型	(199)
一、羟基酸的化学性质	(140)	二、单糖的环状结构和表示方法	(201)
二、酮酸的化学性质	(142)	三、单糖的物理性质	(204)
三、酮型-烯醇型互变异构	(145)	四、单糖的化学性质	(204)
四、医学上重要的羟基酸和羧基酸	(146)	五、重要的单糖及其衍生物	(208)
第十章 含氮、硫、磷有机化合物	(150)	第二节 双糖	(209)
第一节 胺	(150)	一、还原性双糖	(209)
一、胺的结构、分类与命名	(150)	二、非还原性双糖	(210)
二、胺的物理性质	(152)	第三节 环糊精	(211)
三、胺的化学性质	(153)	第四节 多糖	(211)
四、重氮盐的化学性质	(157)	一、淀粉	(211)
五、生源胺	(159)	二、糖原	(213)
第二节 含硫有机化合物	(160)		
一、硫醇和硫醚的结构和命名法	(160)		
二、硫醇和硫醚的物理性质	(161)		
三、硫醇和硫醚的化学性质	(161)		
四、磺胺类药物的合成	(162)		

三、纤维素	(213)	第三节 蛋白质	(228)
第五节 糖缀合物	(213)	一、蛋白质的大小和元素组成 ...	(228)
一、糖脂	(214)	二、蛋白质的分类	(229)
二、糖蛋白	(214)	三、蛋白质的结构	(230)
三、蛋白聚糖	(215)	四、蛋白质的理化性质	(236)
第十四章 氨基酸、肽和蛋白质	(217)	第十五章 核酸	(242)
第一节 氨基酸	(217)	一、核酸的分类	(242)
一、氨基酸的结构、分类和命名 (217)	二、核酸的基本物质组成	(242)
二、非编码氨基酸	(220)	三、核酸的一级结构	(244)
三、氨基酸的性质	(220)	四、核酸的二级结构	(247)
第二节 肽	(222)	五、核酸的理化性质	(249)
一、肽的结构和命名法	(222)	六、基因与遗传密码	(250)
二、多肽的一级结构测定	(224)	七、核糖酶	(252)
三、生物活性肽	(226)	参考书目	(254)

第一章 绪 论

内容提示

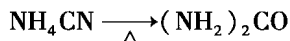
本章重点介绍一些有机化学共性知识,有机化合物分子的共价键类型及其性质,共价键参数,键的断裂方式和反应类型,有机化合物的分类,有机化合物的一般研究方法等。

本章是为医学学生学习有机化学奠定基础而设的,其中有些知识点在中学化学或者基础化学中已经涉及,故在此就不从头讲起,仅作总结性介绍,特别值得一提的是有些同学认为这一部分无关紧要,忽视对本章的学习,结果造成学习环节上的缺失;本章有部分内容只能是概念性地了解,在后续章节中将进一步深化和扩展。

一、有机化合物和有机化学

人类为了生存、繁衍与发展总是要同自然界打交道,考古学证实历史长河流淌过的地方都有天然产物伴随着人类活动。尽管人类与有机物打交道的历史可追溯到远古时代,但有机物概念的形成却并不久远。

1806年瑞典化学家 J. Berzelius 定义有机化合物(organic compound)是“生物体中的物质”;把从地球上的矿物、空气和海洋中得到的物质定义为无机物(inorganic compound)。1828年德国化学家 F. Wöhler 在实验室里用加热方法无意间将氯化铵转变为尿素



这是一个具有划时代意义的发现,它为近代有机化合物概念的确立奠定了基础。可是按着 J. Berzelius 对有机化合物的定义,尿素是不可能实验室里制备出来的,所以这个实验结果在当时并不被化学家所认同。直到 1848年 L. Gmelin 根据 F. Wöhler 的实验和越来越多的有机合成事实,确立了有机化合物的新概念,即有机化合物是含碳化合物。有机化学是研究碳化合物的化学。

当代对有机化学的定义是研究有机化合物的来源、制备、结构、性质、应用和功能以及有关理论与方法的科学。

二、有机化学与医学的密切关系

有机化学最初的意义就是生物物质的化学,即以生物体中物质为研究对象。可见“有机”二字是同生命现象紧密相连而产生的,是历史的产物。按近代有机物的概念,它的确容易引起人们的“误解”。可是近 200年来,有机化学已经发展成一门庞大的学科,它同其他科学技术一道为创造人类的美好生活,已经把世界装点得五彩缤纷,仅 2005年一年化学家就创造了 120多万个新化合物。现在,从结构复杂多样的生物大分子的合成到模拟生物过程模型的确立,标志有机合成技术已经达到了相当高的境界。

有机化学理论上和实验上的成就,为现代生物学的诞生和发展打下了坚实的基础,是生命科学的有力支柱。生命科学也为有机化学的发展充实了丰富的内容,生命科学问题永远赋予有机化学家启示。如果我们把 Nobel 奖获得者的研究成果作为当今科学研究标志的话,从 20世纪后半期 Nobel 奖的授予对象也反映了学科之间的交叉和融合的力量。J. Watson 和 F. Crick 的 DNA 双螺旋结构的分子模型的提出是生物学发展史上划时代的发现。这一发现是基于对 DNA 分子内各种化学键的本质,特别是对氢键配对的充分了解的结果。T. Cech 和 S. Altman 对核酶



的发现,改变了酶就是蛋白质的传统观念。美国医学家, Nobel 奖获得者 A. Kornberg 认为:“人类的形态和行为诸多方面都是由一系列各负其责的化学反应来决定的反应过程”,“生命的许多方面都可用化学语言来表达,这是一个真正的世界语”,“把生命现象理解成化学”。实践表明,几乎所有生命科学中的问题都必将接受化学的挑战。21 世纪的化学生物学是一门用化学理论、研究方法和手段在分子水平上探索生命科学问题的学科,这是化学进入生物科学领域的标志。

有机化学与生命科学广泛地相互渗透、相互融合,二者的学科界限越来越模糊,令人饶有兴趣地看到有机化学在研究生物体本义上的回归。从这个意义上说,“有机”二字必将还其生机,“误解”必将成为历史。当然医学的任务就是预防和治疗疾病,预防病症的药物绝大多数为有机化合物。另外要研究药物与受体之间关系需要立体化学知识,如疯牛病、老年痴呆症都是蛋白质构象出现问题而导致的构象病。综上所述,有机化学是医学生至关重要的一门课程。

三、有机物化学键的特点

化学键(chemical bond)是描述组成分子的原子如何结合在一起的力。有机化学的发展,揭示了有机化合物分子中原子键合的本质是共价键(covalent bond)。共价键概念是由 G. N. Lewis 于 1916 年首先提出来的,第一次指出原子间共用电子满足“八隅体”(即原子外层满足 8 电子结构,氢原子外层满足 2 电子结构)即可以生成共价键。通常在两原子间连一短线代表共价键共用的一对电子。1926 年量子力学理论的出现,使共价键的本质才得以阐明。共价键的量子力学理论认为成键轨道的电子云在两核之间较密,即电子云密集在原子核间,同时受两个核吸引比分别在两个原子中单独受一个核吸引平均位能较低,故能量降低而成键。密集于两原子间的电子云的作用,可以看作是同时吸引两个核,把两个核联系在一起成化学键。

在基础化学中我们已经知道,根据原子轨道最大重叠原理,成键时轨道之间可有两种不同的重叠方式:轨道沿着键轴方向以“头碰头”方式进行重叠形成的共价键称为 σ 键;两个互相平行的轨道以“肩并肩”方式进行重叠形成的共价键称为 π 键,表 1-1 列出 σ 键和 π 键的主要特点。

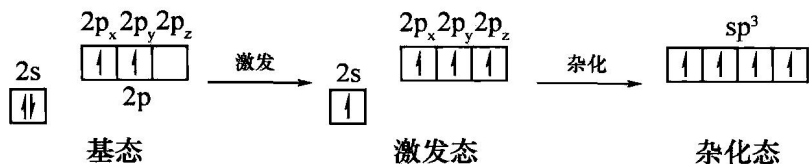
表 1-1 σ 键和 π 键的主要特点

	σ 键	π 键
存在	可以单独存在	不能单独存在,只与 σ 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	<ol style="list-style-type: none"> 键能较大,较稳定 电子云受核约束大,不易极化 成键的两个原子可沿键轴自由旋转 	<ol style="list-style-type: none"> 键能小,不稳定 电子云核约束小,易被极化 成键的两个原子不能沿键轴自由旋转

组成有机物分子的原子多是碳、氢、氧、氮、磷和硫及卤素的原子,它们之间的电负性相差很小,相互间结合力的本质只能是共价键。碳原子在形成共价键时,有 3 种杂化轨道(hybrid orbital),即 sp^3 、 sp^2 、和 sp 杂化轨道。除了碳原子外,氧原子、氮原子、磷原子和硫原子的轨道杂化也是常见的,生命科学的发展不断显示出含这些杂原子的有机物在生物学中的地位备受关注。中心原子的不同杂化状态提供了分子不同的空间形象,这是分子所以能形成不同结构的最基本要素,它既影响分子的局部,也影响分子的整体。

(1) sp^3 杂化轨道 碳原子在基态时的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ 按理只有 $2p_x$ 和 $2p_y$ 可以形成共价键,键角 90° 。但实际在甲烷分子中,是四个完全等同的键,键角均为 $109^\circ 28'$ 。这是因为在成键过程中,碳的 $2s$ 轨道有一个电子激发到 $2p_z$ 轨道,成为 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 。然后 3 个 p

轨道与一个 s 轨道重新组合杂化,形成 4 个完全相同的 sp^3 杂化轨道。



其形状一头大一头小。每个轨道是由 $1/4s$ 轨道与 $3/4p$ 轨道杂化组成。这四个 sp^3 轨道的方向都指向正四面体的四个顶点,因此 sp^3 轨道间的夹角都是 $109^\circ28'$,见图 1-1。

甲烷分子中碳为 sp^3 杂化和四个氢 1s 轨道重叠形 CH_4 的四面体结构。

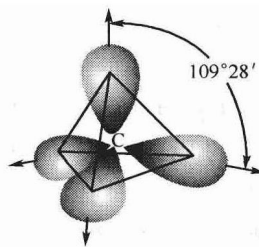


图 1-1 碳的 sp^3 杂化轨道

(2) sp^2 杂化轨道 其碳原子在成键过程中,首先是碳的基态 2s 轨道中的一个电子激发到 $2p_z$ 空轨道,然后碳的激发态中一个 2s 轨道和两个 2p 轨道重新组合杂化,形成三个相同的 sp^2 杂化轨道,还剩余一个 p 轨道未参与杂化。

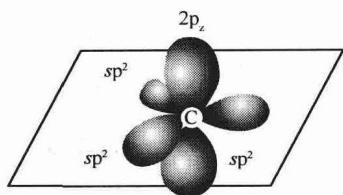
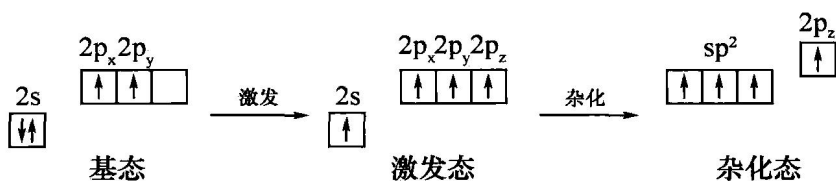
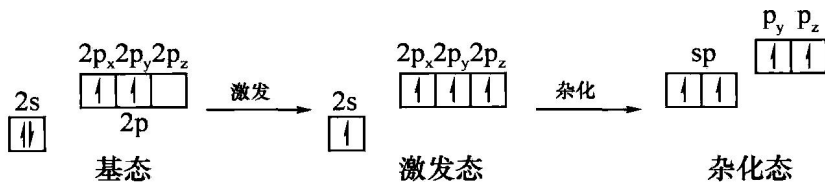


图 1-2 碳的 sp^2 杂化轨道

每一个 sp^2 杂化轨道均由 $1/3s$ 轨道与 $2/3p$ 轨道杂化组成,这三个 sp^2 杂化轨道在同一平面,夹角为 120° 。余下一个 $2p_z$ 轨道,垂直于三个 sp^2 轨道所处的平面,见图 1-2。

乙烯分子中的两个碳原子和其他烯烃分子中构成双键的碳原均为 sp^2 杂化。

(3) sp 杂化轨道 sp 杂化轨道是碳原子在成键过程中,碳的激发态的一个 2s 轨道与一个 2p 轨道重新组合杂化形成两个相同的 sp 杂化轨道,还剩余两个 p 轨道未参与杂化。



sp 杂化轨道夹角为 180° ,呈直线形。余下两个互相垂直的 p 轨道又都与此直线垂直,见图 1-3。

乙炔分子中的碳原子和其他炔烃分子中构成碳碳三键的碳原子均为 sp 杂化。

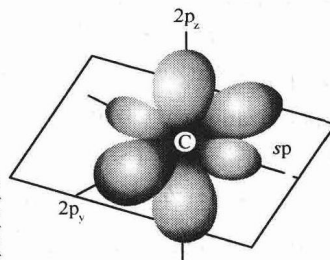


图 1-3 碳的 sp 杂化轨道

思考题 1-1

标出 $H_2C=CH-CH_2-C\equiv CH$ 分子中各碳原子的杂化状态。

表征共价键基本性质的几个物理量是键长、键角、键能、键的极性和极化性等。



(1) 键长 键长是指分子中两原子核心的平均距离,其单位常用 nm 或 pm 表示。

(2) 键角 键角是指分子中同一原子形成的两个化学键之间的夹角。键角所给的信息对讨论有机物分子的空间构型具有十分重要的意义。如甲烷分子中的碳原子是经过 sp^3 杂化, $\angle HCH$ 键角为 $109^\circ 28'$, 是正四面体构型; 当知道甲醇的 $\angle COH$ 键角为 $108^\circ 9'$ 时, 即可判断醇羟基的氧原子为 sp^3 杂化。

(3) 键能 键能是从共价键生成或断裂的能量因素来衡量共价键强度的物理量。在 101.3 kPa 和 298.15 K 下, 将 1 mol 理想气体分子 A—B 离解为理想气态的 A 原子和 B 原子所需的能量称为 A—B 的解离能 (dissociation energy), 用 $D(A-B)$ 表示, 单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。请注意! 绝不可把键的解离能 (D) 同另一个衡量键强度的物理量键能 (E) 相混淆。只有双原子分子 D 就是它的 E, 如 H_2 分子, $D(H-H) = E(H-H) = 463 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。而在多原子分子中, 键能是同类键解离能的平均值, 如甲烷 (CH_4) 分子, 若依次断裂其 4 个 C—H 键, 所需键解离能是不同的, 其数值分别为 $435.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $443.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $443.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $338.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。通常说甲烷分子中 C—H 键的键能 E 为 $415.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 是指键的解离能的平均值 ($(435.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 443.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 443.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 338.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) / 4 = 1661 / 4 = 415.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。在实际工作中, 键的解离能对我们更为有用。

(4) 键的极性和极化性 当两个相同原子成键时, 其电子云对称地分布于两个原子中间, 这种键是无极性的。如乙烷分子中 C—C 键, 氢分子中 H—H 键。当两个不同原子成键时, 由于两种元素的电负性不同, 电子云分布不对称而靠近其中电负性较强的原子, 使它带有部分负电荷, 用符号 δ^- 表示, 另一原子带有部分正电荷, 用符号 δ^+ 表示。

键的极性 键的极性大小用偶极矩 (μ) 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) 的相乘积, $\mu = q \cdot d$ 。偶极矩 (dipole moment) 单位为 $C \cdot m$ 。偶极矩是一个向量, 具有方向性, 通常用 \leftrightarrow 表示其方向, 箭头由正电荷中心指向负电荷中心, 即由 $\delta^+ \leftrightarrow \delta^-$ 。偶极矩值越大, 键的极性也越强。有机化合物中一些常见的共价键的偶极矩在 $(1.334 \sim 1.167) \times 10^{-30} C \cdot m$ 之间。对于双原子分子来说, 键的偶极矩就是分子的偶极矩。但对多原子分子来说, 则分子的偶极矩是各键的偶极矩的向量和, 也就是说多原子分子的极性不只决定于键的极性, 也决定于各键在空间分布的方向, 亦即决定于分子的形状。例如 CCl_4 分子中 C—Cl 键是极性键, 偶极矩为 $4.868 \times 10^{-30} C \cdot m$, 但分子呈正四面体型, 为对称分子, 四个氢原子对称地分布于碳的周围, 各键的极性相互抵消, 所以 CCl_4 分子没有极性 ($\mu = 0$), 而 CH_3Cl 的分子不对称, C—Cl 键的极性没有被抵消, 分子的偶极矩为 $6.201 \times 10^{-30} C \cdot m$, 为极性分子。

键的极性和键的物理、化学性质密切相关, 键的极性能导致分子的极性, 因此对熔点、沸点和溶解度有较大影响, 键的极性也能决定发生在这个键上的反应类型, 甚至还能影响邻近一些键的反应活性。

键的极化性 共价键处于外电场中 (试剂、极性溶剂等) 时, 能受外电场影响, 而引起键内电子云密度的重新分布, 从而改变了键的极性, 这种现象称为键的极化 (polarization)。由于各种键受外电场的影响不同, 而导致键的极化程度难易不同, 这种键的极化难易程度称为键的极化度 (polarizability)。键的极化度主要决定于相连两原子的价电子活动性的大小。例如 C—X 键的极化顺序是 $C-I > C-Br > C-Cl > C-F$ 。这是因为氟的原子半径小而电负性大, 对价电子约束力也较大, 在外电场的影响下, 成键电子的转移就比较小。一般来说, 在同族元素 (如卤素) 中, 原子序数愈大, 在价电子层的能级就愈高, 原子核对这些价电子的吸引力就愈小, 它们所形成的键就容易极化。因此 C—X 键极化度按 $C-F$ 、 $C-Cl$ 、 $C-Br$ 、 $C-I$ 的次序递增。在碳碳共价键中, π 键比 σ 键容易极化。

键的极化是在外电场的影响下产生的, 是一种暂时现象, 当除去外界电场时, 就恢复到原来



的状态。共价键的极性和极化性,是有机化合物具有各种性质的内在因素。有机化学反应的实质,就是在一定条件下,由于共价键电子云的移动而发生的旧键的断裂和新键的形成。

四、有机化合物的分类方法

迄今为止,已发现的约 2000 多万个化合物中,绝大多数是有机化合物。为有效地学习和研究它们,必须对众多的有机化合物进行科学的分类,分类方法也是基于有机物分子的结构。

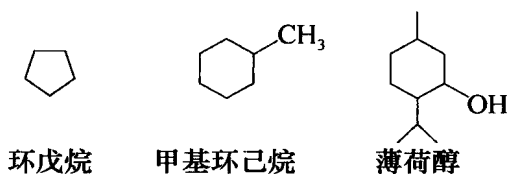
目前,国内外有机化学家对有机物的分类,采用两种方法:其一是基于有机物分子结构的基本骨架特征;其二是以有机物分子结构中的官能团(functional group)或特征化学键为分类基础。

1. 按基本骨架特征分类

(1) 链状化合物 这类化合物的结构特征是碳原子与碳原子,或碳原子与其他原子均以链状相连,如正己烷 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、乙醚 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、尿素 H_2NCONH_2 、乙酸 CH_3COOH 等。

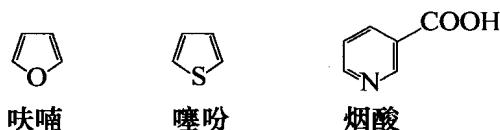
(2) 碳环化合物 这类化合物的结构特征是在分子结构中,一定有由碳原子相互连接成的环状结构部分。

例如:



从这些例子可以看出,不管分子结构中是否有其他链状结构部分,由碳原子与碳原子互相连接组成的碳环总是存在的。

(3) 杂环化合物(heterocyclic compound) 这类化合物的结构特征是在分子结构中,一定有杂环结构部分存在。所谓“杂环”即是指由碳原子和杂原子(如 N、O、S 等)所组成的环。此类化合物称为杂环化合物,例如:



2. 按官能团不同分类

官能团(也称功能基)是指有机物分子结构中最能代表该类化合物主要性质的原子或基团,主要化学反应的发生也与它有关。如乙醇(酒精) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和丙三醇(甘油) $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 的官能团为羟基($-\text{OH}$)。羧酸类化合物的官能团是羧基($-\text{COOH}$)。如苯甲酸、烟酸等。一些主要的官能团如表 1-2 所示。

表 1-2 一些主要的官能团

化合物类别	官能团(或特征结构)	名称	化合物举例	名称
烯烃		碳碳双键	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	乙烯
炔烃	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	碳碳三键	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	乙炔
卤代烃	$-\text{X}(\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$	卤素	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	氯乙烷
醇	$-\text{OH}$	醇羟基	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	乙醇
酚	$-\text{OH}$	酚羟基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	苯酚

续表

化合物类别	官能团(或特征结构)	名称	化合物举例	名称
醚	$\begin{array}{c} \\ \text{---C---O---C---} \\ \end{array}$	醚基(键)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	乙醚
醛	$\begin{array}{c} \text{---C---H} \\ \\ \text{O} \end{array}$	醛基	CH_3CHO	乙醛
酮	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{---C=O} \\ \diagdown \end{array}$	羰基	CH_3COCH_3	丙酮
羧酸	---COOH	羧基	CH_3COOH	乙酸
酯	$\begin{array}{c} \text{---C---O---} \\ \\ \text{O} \end{array}$	酯基(键)	$\text{CH}_3\text{---C---O---C}_2\text{H}_5$ O	乙酸乙酯
酐	$\begin{array}{c} \text{---C---O---C---} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	酸酐基(键)	$\text{CH}_3\text{---C---O---C---CH}_3$ \quad \quad O \quad \quad \quad O	乙酐
酰胺	$\begin{array}{c} \text{---C---N---} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$	酰胺基(键)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$	乙酰苯胺
酰卤	$\begin{array}{c} \text{---C---X} \\ \\ \text{O} \end{array}$	酰卤基(键)	$\text{CH}_3\text{---C---Cl}$ O	乙酰氯
硝基化合物	---NO_2	硝基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	硝基苯
氨基化合物	---NH_2	氨基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	苯胺
硫醇	---SH	巯基	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	乙硫醇
硫酚	---SH	巯基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	苯硫酚
磺酸	$\text{---SO}_3\text{H}$	磺酸基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	苯磺酸

思考题 1-2

指出化合物中的官能团和特征结构。

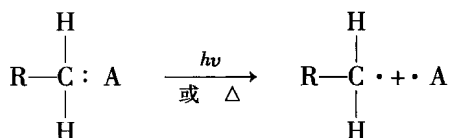


五、有机化学反应

1. 有机化学反应类型

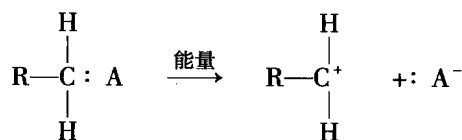
化学是一门研究物质在分子、原子层次上变化的学科。物质的化学变化就是一种原子间的重新组合和排列生成新的分子过程。有机反应千差万别,但都需经历旧的共价键的断裂和新的化学键的生成。讨论有机化学反应机理(reaction mechanism),不外乎是看旧的共价键是怎样断裂的,新的共价键是怎样生成的。因此,共价键的断裂是研究有机化学反应最基本的知识。共价键在一定条件下,可有两种断裂方式——均裂和异裂。

(1) 均裂 共价键断裂后,两个原子共用的一对电子由两个原子各保留一个,这种键的断裂方式叫做均裂(homolysis)。均裂往往借助于较高的温度或光的照射。



由均裂产生的带有未成对电子的原子或基团称为自由基或游离基(free radical)。有自由基参与的反应称为自由基反应。自由基反应又可分为自由基取代反应和自由基加成反应。自由基反应是高分子有机化学中的一个重要反应,它也参与许多生理或病理过程。

(2) 异裂 共价键断裂后,共用电子对只归属于原来生成共价键的两个原子中的一个,这种键的断裂方式叫异裂(heterolysis)。它往往被酸、碱或极性试剂所催化,一般都在极性溶剂中进行。碳与其他原子间的 σ 键异裂时,可得到碳正离子(carbocation)或碳负离子(carbanion)。



碳正离子



碳负离子

通过共价键的异裂而进行的反应叫做离子型反应,它有别于无机化合物瞬间完成的离子反应。它通常发生于极性分子之间,通过共价键的异裂形成一个离子型的中间体来完成。

2. 有机化学反应中的酸碱概念

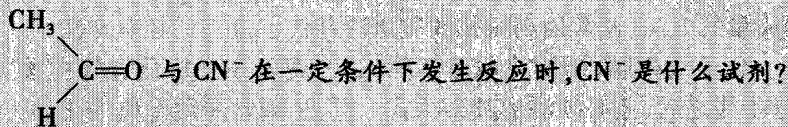
在论及化学性质时,对有机物的酸性和碱性的认识是理解有机化学的基础。

Lewis 定义酸是能夺取一对电子以形成共价键的物质,即酸是电子对的接受体,常称其为 Lewis 酸;碱是电子对的给予体,常称其为 Lewis 碱。Lewis 酸(如 H^+ 、 Cl^+ 、 Br^+ 、 NO^{+2} 、 BF_3 、 AlCl_3 等)都是寻求一对电子的酸性试剂,称其为亲电试剂(electrophilic reagent)。由亲电试剂进攻导致的反应,称为亲电反应(electrophilic reaction),根据反应事实可能是亲电取代或亲电加成。Lewis 碱(如 H_2O 、 ROH 、 NH_3 、 RNH_2 、 OH^- 、 CN^- 等)都是有进攻碳核倾向的、富有电子的碱性试剂,称其为亲核试剂(nucleophilic reagent)。由亲核试剂进攻导致的反应,称为亲核反应(nucleophilic reaction),根据反应事实可能是亲核取代或亲核加成。Lewis 的酸碱概念在有机化学反应中的重要性,在今后各章的学习中将不断有所体现,那时你也将更加深刻地理解它的真实意义。Lewis 酸碱电子理论所定义的酸碱物质范围相当广泛,可用于许多有机反应。

思考题 1-3

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 与 Br^+ 在一定条件下发生反应时, Br^+ 是什么试剂?

思考题 1-4



3. 有机化学反应的条件

虽然化学热力学可以判断一个化学反应进行的方向以及进行的限度,但是如果没有适宜的转化条件,这些反应也是很难自发进行的。了解一个反应的条件性关系到反应过程中各步的反应速率、反应途径的合理选择、目标分子的快捷合成等。这些条件在实验室里主要是指浓度、温度、压力、催化剂等。催化作用是现代化学工业的核心。

在生物体内的条件性主要是水(water)、细胞(cell)和酶(enzyme)。生命的基本特征是新陈代谢(metabolism)。细胞是生物体最基本的生命单位,生物体的一切生理活动都是在细胞中进行的,酶的催化作用是生命化学的核心。

任何一个有机化学反应都是在一定条件下进行的,体外是这样,体内也不例外。在本课程学习中,有机合成内容不会涉及很多,但是在未来的有关生命科学课程中,会遇到大量的生物合成问题,那时你会看到,对生命过程深刻理解的基础是对有机化学的理解。

六、研究有机化合物的一般方法

有机化合物主要来源于两个途径:一是从天然的动植物机体中获取;二是化学合成。无论是从哪个途径得到的物质,最初都是含有多种杂质的混合物。要想得到自己想要的化合物,首先要做分离纯化工作。

(1) 分离纯化 有机化合物的分离纯化方法通常有蒸馏、重结晶和升华以及色谱法等。对于这些的基本方法将在实验课中作一些基本训练。化合物经分离纯化之后,还需检查其纯度,通常通过测定化合物的物理常数,如测熔点、沸点及色谱等验证。

色谱技术,包括薄层色谱、纸层色谱、柱层色谱、气相色谱和高效液相色谱。对于化合物的分离、纯化和纯度鉴定等方面的应用,越来越多,越来越广泛。尤其是高效液相色谱(HPLC),它是以高科技为依托发展起来的一种新技术。它的特点是分离效率高;分离速度快,比经典的柱层色谱要快数百倍;分析样品纯度所需样品量可少到1mg以内。HPLC在有机化学、药物化学、生物化学和医学领域已广泛使用。

(2) 元素分析 通过分离提纯手段得到了纯化合物之后,须进一步知道这种化合物是由哪几种元素组成的,各元素的百分含量又是多少。只有确定了分子的元素组成及其百分含量才能进一步确定未知化合物的实验式和分子式。这就是元素定性和定量分析的目的。

(3) 确定分子式 实验式是最简单的化学式,表示组成化合物分子的元素种类和各元素间原子的最小个数比。例如,实验式 CH_3 ,就是指某化合物分子是由C和H两种元素组成,C和H原子最小个数比为1:3。实验式的计算方法是将各元素的重量百分含量除以相应元素的相对原子质量,求出该化合物中各元素间原子的最小个数比例。即可得出该化合物的实验式。例如一化合物从元素分析得知含有C、H、O三种元素,各元素的质量百分含量分别为碳40.00%,氧53.34%,氢6.66%,则该化合物的实验式为 CH_2O 。

实验式仅仅表示分子中各元素间原子个数比例,一般并不代表分子中真正所含的原子数目。因此实验式不能代表化合物的分子式。只有在测定相对分子质量之后,方才能确定化合物的分子式。分子式与实验式是倍数关系。有时实验式就是分子式。例如,实验式为 CH_2O 的化合物,若测得的相对分子质量为30,则它的分子式也是 CH_2O ;若测得的相对分子质量为60,则它的分子式为 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 。如果测得的相对分子质量为90,则它的分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ 。

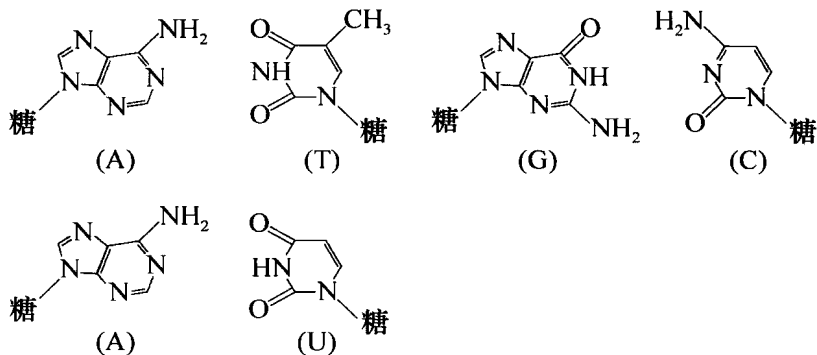
过去测定化合物的相对分子质量通常采用沸点升高法和冰点降低法等经典的物理化学方法。现在测定相对分子质量的方法,通常用高科技的质谱法替代了过去的经典方法。

(4) 结构式的测定 分子式相同,结构式截然不同,这种现象在有机化合物中屡见不鲜。因此,确定了化合物的分子式之后,还必须测定其结构式。过去,通常是用经典的化学方法确定化合物结构式:首先用有机化学反应证实化合物分子中存在的官能团;然后在实验室用降解反应初步确定化合物的结构;最后用有机合成方法在实验室合成该化合物,以此确证化合物的结构。这种方法准确率低,而且费时,有时甚至要花费几年、几十年方能确定一个较复杂化合物的结构。近二三十年,随着科学技术的发展,化合物结构测定方法也发生了质的变化。目前,主要是用红外光谱(infrared spectrascopy, IR)、紫外光谱(ultraviolet spectroscopy, UV)、核磁共振谱(nuclear magnetic resonance, NMR)和质谱(mass spectroscopy, MS)等波谱技术测定有机化合物

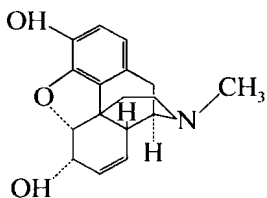
的结构。其特点是样品用量少、快捷和准确率高。红外光谱可以确定化合物分子中存在什么官能团；紫外光谱可揭示化合物中是否有共轭系存在；核磁共振谱可以提供分子中氢原子与碳原子及其他原子的结合方式，它是测定有机化合物结构最主要的方法。

习 题

1. 什么是有机化学？什么是有机化合物？医学生为什么要学好有机化学？
2. 有机化合物的有哪几种，分类方法是什么？
3. 共价键有几种断裂方式？分别说明其特点。
4. 何谓 Lewis 酸和 Lewis 碱？其特点是什么？
5. 核酸分子中的几个常见碱基腺嘌呤(A)、鸟嘌呤(G)、胸腺嘧啶(T)、胞嘧啶(C)和尿嘧啶(U)，试指出下列碱基对(A与T, G与C, A与U)间能形成几条氢键？



6. 已知氨分子中 $\angle \text{HNH} = 107^\circ$ ，试指出氮原子的杂化状态。
7. 甲醛(HCHO)分子中 $\angle \text{HCO} = 121.7^\circ$ ， $\angle \text{HCH} = 116.5^\circ$ ，回答下列各问题：
 - (1) 指出碳原子和氧原子的杂化状态；
 - (2) 指出羰基的碳氧双键的共价键类型。
8. 分别写出与分子式 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 和 $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ 相适应的所有结构式，并分别指出这些结构式代表的物质都是属于哪一类有机化合物？
9. 吗啡的结构式为



- (1) 指出所含官能团的名称。
- (2) 指出结构中环状结构部分在分类上的不同。

(西安交通大学 唐玉海)

第二章 链 炷

内容提示

本章重点介绍烷炷的构象异构、烯炷的顺反异构,链炷的普通命名法和 IUPAC 法;烷炷的自由基取代反应及其机制,烯、炷、共轭二烯炷的亲电加成反应及其机制;烯、炷炷的过氧化物效应;烯、炷炷的氧化还原反应;电子效应理论等。

炷 (hydrocarbon) 是分子中仅含有碳和氢两种元素的有机化合物。其他各类有机化合物可视为炷的衍生物 (derivative), 如乙醇 C_2H_5OH 可认为是羟基 ($-OH$) 取代 C_2H_6 分子中的一个氢原子后的产物。炷的种类很多, 根据氢分子中碳原子相互连接的方式不同, 可将炷分为两大类: 链炷 (chain hydrocarbon) 和环炷 (cyclic hydrocarbon)。

链炷分子中, 根据碳原子之间化学键的不同, 又分为饱和链炷 (saturated hydrocarbon) 和不饱和链炷 (unsaturated hydrocarbon); 饱和链炷称为烷炷 (alkane), 不饱和链炷包括烯炷 (alkene) 和炷炷 (alkyne)。

环炷根据结构可分为脂环炷 (alicyclic hydrocarbon) 和芳香炷 (aromatic hydrocarbon)。芳香炷又可分为苯型芳香炷 (benzenoid aromatic hydrocarbon) 和非苯型芳香炷 (nonbenzenoid aromatic hydrocarbon)。

链炷主要来源于石油和天然气, 是重要的燃料, 也是现代化学工业、医药工业的重要原材料。链炷可以用于合成高分子材料; 医药中常用烷炷的混合物作为药物的基质材料, 如液体石蜡、固体石蜡及凡士林等。随着生物技术的发展, 链炷还可以作为某些微生物的食物, 通过生物转化生产出许多更有价值的有机化合物。

第一节 链炷的结构

一、烷炷的结构与构象异构

烷炷的 C 原子都是 sp^3 杂化, 各原子之间都以 σ 键相连, 键角接近 109.5° , C—C 键平均键长约为 154pm , C—H 键平均键长约为 109pm , 由于 σ 键电子云沿键轴近似于圆柱形对称分布, 所以, 两个成键原子可绕键轴“自由”旋转。

1. 烷炷的构造异构

甲烷是烷炷中最简单的分子, 分子中的 C 原子以 4 个 sp^3 杂化轨道分别与 4 个 H 原子的 s 轨道重叠, 形成 4 个 C—H σ 键, 在空间成正四面体排布, 在空间 H 原子之间相互间距离最远, 排斥力最小, 能量最低, 体系最稳定, 如图 2-1 所示。

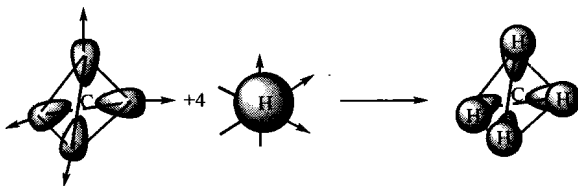


图 2-1 甲烷分子形成示意图