

有机化学

课堂精要

范平 编



科学出版社

有机化学课堂精要

范平 编

图书在版编目(CIP)数据

有机化学课堂精要/范平编. —北京:科学出版社, 2014.1

ISBN 978-7-03-039107-2

I. ①有… II. ①范… III. ①有机化学—高等学校—教材 IV. ①O62-42

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第315182号

责任编辑:王...
责任印制:王...
出版发行:科学出版社

昆明理工大学图书馆
呈贡校区
中文藏书章

出版发行:科学出版社

地址:北京...
电话:010-64015000

网址:www.sciencep.com

印刷:北京...
装订:北京...

开本:16开
印张:10
字数:200千字



03002263120

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是有机化学课堂精要,试图贴近课堂讲授时的实际情况,力求简明扼要、系统而又有一定深度地介绍有机化学的最基本内容,主要包括常见有机化合物的命名、基本反应及反应机理。全书共16章,以官能团为主线展开讨论,由浅入深地进行叙述,并增加了例题的详细讲解,以便于读者理解和学习。

本书可作为地方综合性大学和师范院校化学专业的教材或教学参考书,也可供化学及相关专业学生复习有机化学时使用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学课堂精要/范平编. —北京:科学出版社,2014.1

ISBN 978-7-03-039467-5

I. ①有… II. 范… III. 有机化学-课堂教学-教学研究-高等学校 IV. ①O62-42

中国版本图书馆(CIP)数据核字(2013)第01485号

责任编辑:丁 里 / 校对:宋玲玲
责任印制: 封面设计:迷底书装

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>

北京华正印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014年1月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2014年1月第一次印刷 印张:19 1/2

字数:422 000

定价:49.00

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

本书是有机化学课堂精要,是在编者编写的有机化学讲稿和课件的基础上,结合多年有机化学教学实践及经验编著而成。全书共 16 章,主要以官能团为主线展开讨论,按照反应机理分类叙述基本有机反应。

有机化学是化学及相关学科专业的重要基础课,近年来随着国家高等教育教学改革的深入,基础有机化学课程的教学内容和手段已发生了很大的变化,特别是授课学时已大为减少。国内大部分理院校化学专业有机化学课程的授课学时均由原来的 144 学时降至不足 100 学时。由于有机化学知识体系庞大,并且仍处于不断的发展中,新知识、新成果不断涌现,有限的课堂容量与不断增加的教学内容间的矛盾日益突出,因此作为教材必须精选内容。在本书编写过程中努力追求内容少而精,概念清晰,重点突出,所述内容具有一定的深度,使学生使用后对有机化学的框架结构有一个系统的、完整的、初步的认识,同时还注意到所述内容尽量与生产实际及学生的考研、就业相关联。

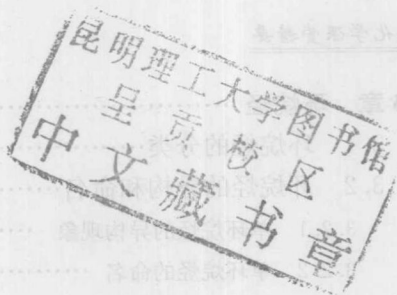
本书编写根据地方综合性大学化学专业学生的实际情况,由浅入深地进行叙述,努力贴近课堂实际,许多反应方程式附以说明,以便引起读者的重视。同时增加了例题的详细讲解,以便读者理解。

本书的出版得益于“辽宁省普通高等学校本科教学改革与质量提高工程资金”的资助,并且在编写过程中得到了辽宁大学相关领导及同事的帮助与鼓励,在此深表谢意。

编写教材是在借鉴、取舍前人工作的基础上抒发己见,在本书编写过程中参照的主要参考书列于书后。本书若有可取之处,当归功于这些专家及学者,若有谬误则责在编者。由于编者水平所限,定有取舍不当或叙述不清之处,恳请读者批评指正。

范 平

2013 年 2 月



目 录

前言	1
第1章 绪论	1
1.1 有机化合物和有机化学	1
1.1.1 有机化合物、有机化学的定义	1
1.1.2 有机化合物及有机反应的特性	2
1.1.3 有机化学中的酸碱理论	2
1.1.4 有机化学的研究方法	4
1.2 共价键的一些基本概念与共价键的键参数	5
1.2.1 离子键与共价键,八隅律	5
1.2.2 关于共振论	6
1.2.3 原子轨道	9
1.2.4 分子轨道和共价键	9
1.2.5 共价键的键参数	13
1.3 官能团和有机化合物的分类	14
1.3.1 按碳骨架分类	14
1.3.2 按官能团分类	14
1.3.3 有机化合物构造式的表达方式	14
第2章 烷烃	16
2.1 烷烃的同系列和异构	16
2.1.1 烷烃的结构特征	16
2.1.2 烷烃的同系列及异构	16
2.2 烷烃的命名	18
2.2.1 普通命名法	18
2.2.2 系统命名法	18
2.2.3 系统命名法与 IUPAC 命名法的差别	20
2.3 烷烃的构象	21
2.3.1 乙烷的典型构象	21
2.3.2 正丁烷的构象	22
2.4 烷烃的物理性质	23
2.5 烷烃的化学性质	23
2.5.1 烷烃的结构特点	23
2.5.2 预备知识	23
2.5.3 烷烃的反应	25
2.5.4 烷烃氯代的反应机理	27

第3章 环烷烃	29
3.1 环烷烃的分类	29
3.2 环烷烃的异构和命名	29
3.2.1 单环烷烃的异构现象	29
3.2.2 单环烷烃的命名	30
3.2.3 桥环烷烃的命名	30
3.2.4 螺环烷烃的命名	31
3.2.5 环烷烃的其他命名方法	31
3.3 环烷烃的化学性质	31
3.3.1 与氢反应	31
3.3.2 与溴反应	32
3.3.3 与氢碘(溴)酸反应	32
3.3.4 氧化反应	32
3.4 环的张力	32
3.5 环己烷的构象	33
3.5.1 环己烷的椅式构象	34
3.5.2 环己烷的船式构象	34
3.5.3 环己烷的其他构象	35
3.5.4 环己烷椅式、船式和扭船式构象间的能量关系	35
3.6 取代环己烷的构象	36
3.6.1 一取代环己烷的构象	36
3.6.2 二取代环己烷的构象	37
3.6.3 多取代环己烷的构象	38
3.7 其他单环烷烃的构象	38
3.8 十氢化萘的构象	38
第4章 立体异构	39
4.1 旋光异构	39
4.1.1 旋光性	39
4.1.2 手性	40
4.1.3 对映体构型的表示方法	42
4.1.4 对映体的命名	43
4.1.5 相对构型与绝对构型	44
4.2 分子的手性与对称性	45
4.2.1 对称元素和对称操作	45
4.2.2 分子的对称性与手性	45
4.3 手性化合物的各种类型	46
4.3.1 有手性中心的化合物	46
4.3.2 有手性轴的化合物	51
4.3.3 有手性面的化合物	53

4.4	顺反异构	54
4.5	构象与旋光性	54
4.6	外消旋体的拆分	54
4.6.1	晶种结晶法	55
4.6.2	化学拆分法	55
4.7	不对称合成方法简介	55
4.7.1	几个基本概念	56
4.7.2	不对称合成常采用的方法	56
第5章 卤代烷		57
5.1	卤代烃的分类和命名	57
5.1.1	卤代烃的分类	57
5.1.2	卤代烷的命名	57
5.2	卤代烷的结构特点	58
5.2.1	吸电子诱导效应	58
5.2.2	碳-卤键的键长	58
5.2.3	碳-卤键的断裂	59
5.2.4	α -H 和 β -H 具有弱酸性	59
5.3	卤代烷的亲核取代反应和消除反应	59
5.3.1	卤代烷的亲核取代反应	59
5.3.2	卤代烷的消除反应	60
5.4	亲核取代反应机理	61
5.4.1	双分子亲核取代反应	61
5.4.2	单分子亲核取代反应	62
5.4.3	影响亲核取代反应的因素	65
5.5	卤代烷的其他反应	71
5.5.1	卤代烷的还原	71
5.5.2	与金属的反应	72
5.6	一卤代烷的制法	75
第6章 烯烃		76
6.1	烯烃的结构和命名	76
6.1.1	烯烃的结构	76
6.1.2	烯烃的异构	76
6.1.3	烯烃的命名	76
6.2	烯烃的相对稳定性	78
6.3	烯烃的制备——消除反应	78
6.3.1	消除反应的定义、分类和反应机理	79
6.3.2	卤代烷脱除卤化氢	79
6.3.3	醇失水	80
6.4	消除反应机理	81
6.4.1	单分子消除反应	81

6.4.2	双分子消除反应	82
6.4.3	单分子共轭碱消除	86
6.5	烯烃的化学性质	87
6.5.1	烯烃的亲电加成反应及机理	87
6.5.2	烯烃的自由基加成	91
6.5.3	烯烃的 α 卤化	92
6.5.4	硼氢化-氧化和硼氢化-还原反应	92
6.5.5	烯烃的催化氢化	93
6.5.6	烯烃的氧化	94
6.5.7	烯烃的聚合反应	97
第7章	炔烃和共轭烯烃	98
7.1	炔烃	98
7.1.1	炔烃的异构和命名	98
7.1.2	炔烃的结构	98
7.1.3	炔烃的化学性质	99
7.1.4	炔烃的制备	102
7.2	共轭二烯烃	102
7.2.1	双烯体的分类、命名和异构现象	103
7.2.2	共轭体系的结构和特点	103
7.2.3	共轭二烯烃的反应	107
7.2.4	共轭二烯烃的用途	110
第8章	苯和芳香烃	112
8.1	芳香烃、芳香性和苯的结构	112
8.1.1	芳烃的分类	112
8.1.2	苯的结构和芳香性	112
8.2	苯及其衍生物的异构和命名	114
8.2.1	异构现象	114
8.2.2	命名	115
8.3	苯环上的亲电取代反应	115
8.3.1	苯环上亲电取代反应机理	115
8.3.2	卤代反应	116
8.3.3	硝化反应	117
8.3.4	磺化反应	118
8.3.5	Friedel-Crafts 反应	119
8.3.6	甲酰化反应	121
8.3.7	氯甲基化反应	122
8.4	苯环上亲电取代反应的定位规律	122
8.4.1	定位规律	122
8.4.2	定位规律的理论根据	123
8.4.3	定位规律的应用	126

8.5 苯的其他反应	130
8.5.1 加成反应	130
8.5.2 氧化反应	131
8.6 卤代芳烃的亲核取代反应及机理	131
8.6.1 卤代芳烃的亲核取代反应	132
8.6.2 卤代芳烃亲核取代反应机理	132
8.7 多环芳烃	135
8.7.1 多苯代脂烃	135
8.7.2 联苯	137
8.7.3 稠环化合物	137
8.8 Hückel 规则和非苯芳香体系	142
8.8.1 Hückel 规则	142
8.8.2 非苯芳香体系	143
8.8.3 关于芳香性研究的新进展	146
第9章 醇、酚、醚	148
9.1 醇	148
9.1.1 醇的定义和分类	148
9.1.2 醇的结构和命名	149
9.1.3 醇的化学性质	150
9.1.4 醇的制备	157
9.1.5 邻二醇的特殊反应	160
9.2 酚	162
9.2.1 酚的结构和命名	162
9.2.2 苯酚及其衍生物的化学性质	163
9.2.3 萘酚的化学性质	169
9.2.4 酚的制备	170
9.2.5 多元酚	171
9.3 醚	172
9.3.1 醚的分类和结构	172
9.3.2 醚的命名	172
9.3.3 醚的制备	173
9.3.4 醚的化学性质	174
9.3.5 环醚	175
9.4 硫醇、硫酚和硫醚	178
9.4.1 硫醇	178
9.4.2 硫醚	178
第10章 醛、酮	180
10.1 醛、酮的分类、命名和结构	180
10.1.1 醛、酮的分类	180
10.1.2 醛、酮的命名	180

10.1.3	羰基的结构与反应性	181
10.2	羰基的亲核加成	181
10.2.1	羰基的亲核加成反应总述	181
10.2.2	羰基与含碳亲核试剂的加成	182
10.2.3	羰基与含氧亲核试剂的加成	185
10.2.4	羰基与含氮亲核试剂的加成	187
10.2.5	羰基与含硫亲核试剂的加成	189
10.3	酮式-烯醇式平衡及相关反应	190
10.3.1	α -H 的酸性及酮式-烯醇式平衡	190
10.3.2	卤代反应	193
10.3.3	缩合反应	195
10.3.4	Favorski 重排	199
10.3.5	Wittig 反应	199
10.3.6	二苯乙醇酸重排	200
10.4	醛、酮的还原	200
10.5	醛、酮的氧化	201
10.5.1	醛的氧化	201
10.5.2	酮的氧化	202
10.6	醛、酮的制备	203
10.6.1	几种已知的方法	203
10.6.2	芳烃氧化	204
10.6.3	二卤代物水解	204
10.7	α, β -不饱和醛、酮	204
10.7.1	α, β -不饱和醛、酮的亲电加成反应	205
10.7.2	α, β -不饱和醛、酮的亲核加成反应	206
10.7.3	α, β -不饱和醛、酮的羟醛缩合	208
10.7.4	α, β -不饱和醛、酮的还原	208
第 11 章	羧酸	210
11.1	羧酸的分类、命名和结构	210
11.1.1	羧酸的分类和命名	210
11.1.2	羧酸的结构	211
11.2	羧酸的化学性质	211
11.2.1	羧酸的酸性	211
11.2.2	羧酸衍生物的生成	212
11.2.3	羧酸的还原	215
11.2.4	脱羧反应	215
11.2.5	羧酸 α -H 的反应	217
11.3	羧酸的制备	217
11.3.1	常用方法	217
11.3.2	有机金属化合物与 CO_2 反应	218

11.4 卤代酸的合成和反应	218
11.4.1 卤代酸的合成	218
11.4.2 卤代酸的反应	218
11.5 羟基酸的合成和反应	219
11.5.1 羟基酸的合成	219
11.5.2 羟基酸的反应	219
第12章 羧酸衍生物	221
12.1 羧酸衍生物的命名	221
12.1.1 酰卤的命名	221
12.1.2 酸酐和酯的命名	221
12.1.3 酰胺和腈的命名	221
12.2 羧酸衍生物的结构和反应性能	222
12.3 羧酸衍生物的制备及相互转换	222
12.3.1 酰卤的制备	222
12.3.2 酸酐的制备	223
12.3.3 羧酸的制备	224
12.3.4 酯的制备	226
12.3.5 酰胺和腈	227
12.3.6 羧酸及其衍生物间的转化	228
12.4 羧酸衍生物的其他反应	228
12.4.1 羧酸衍生物的还原反应	228
12.4.2 烯酮的制备和反应	230
12.4.3 Reformatsky 反应	231
12.4.4 酯的热解	232
12.4.5 酯缩合反应	233
12.4.6 酯的酰基化反应	235
12.4.7 酯的烷基化反应	235
12.5 与酯缩合、酯的烷基化和酰基化类似的反应	236
12.5.1 酮的类似反应小结	236
12.5.2 酮经烯胺发生的烷基化、酰基化	236
12.6 β -二羰基化合物的特性及应用	237
12.6.1 β -二羰基化合物的酸性及判别	237
12.6.2 β -二羰基化合物的烷基化与酰基化	238
12.6.3 β -二羰基化合物的酮式分解和酸式分解	239
12.6.4 β -二羰基化合物在合成中的应用	239
第13章 胺	241
13.1 胺的分类、结构和命名	241
13.1.1 胺的分类	241
13.1.2 胺的结构与构型	242
13.1.3 胺的系统命名	242

13.2 胺的制备	243
13.2.1 氨或胺的烷基化——Hofmann 烷基化	243
13.2.2 Gabriel 合成法	243
13.2.3 硝基化合物的还原——制备 1°胺	243
13.2.4 酰胺、腈、肟的还原	244
13.2.5 醛、酮的还原胺化	244
13.2.6 从羧酸及其衍生物制胺——Hofmann 重排	244
13.3 胺的化学性质	245
13.3.1 胺的碱性	245
13.3.2 胺的成盐反应	246
13.3.3 四级铵盐及其相转移催化作用	246
13.3.4 四级铵碱和 Hofmann 消除反应	247
13.3.5 胺的酰化和 Hinsberg 反应	248
13.3.6 胺的氧化和 Cope 消除反应	249
13.3.7 胺与亚硝酸的反应	249
13.4 芳胺	250
13.4.1 芳胺的制备	250
13.4.2 芳胺的化学性质	250
13.5 重氮化反应及重氮盐在合成上的应用	252
13.5.1 重氮化反应	252
13.5.2 重氮盐在合成上的应用	252
第 14 章 周环反应	255
14.1 周环反应和分子轨道对称守恒原理	255
14.1.1 周环反应简介	255
14.1.2 分子轨道对称守恒原理简介	255
14.2 电环化反应	256
14.2.1 电环化反应定义	256
14.2.2 前线轨道理论对电环化反应选择规则的描述	256
14.3 环加成反应	259
14.3.1 环加成反应的定义、分类	259
14.3.2 前线轨道理论对环加成反应选择规则的描述	259
14.3.3 1,3-偶极化物的环加成反应	261
14.4 σ 迁移反应	263
14.4.1 σ 迁移反应的定义、命名	263
14.4.2 前线轨道理论对 σ 迁移反应选择规则的描述	263
第 15 章 杂环化合物	268
15.1 杂环化合物的简介和命名	268
15.1.1 杂环化合物的简介	268
15.1.2 五元杂环化合物的命名	269
15.1.3 六元杂环化合物的命名	270

15.2 含一个杂原子的五元杂环体系	270
15.2.1 呋喃、噻吩、吡咯的结构	270
15.2.2 呋喃、噻吩、吡咯环系的制备	271
15.2.3 呋喃、噻吩、吡咯的反应	271
15.3 含两个杂原子的五元杂环体系简介	275
15.3.1 1,3-唑的结构	275
15.3.2 唑的反应	276
15.4 含一个杂原子的六元杂环体系	277
15.4.1 吡啶的结构	277
15.4.2 吡啶环系的合成	277
15.4.3 吡啶与亲电试剂的反应	278
15.4.4 吡啶与亲核试剂的反应	279
15.4.5 吡啶的氧化还原反应	280
15.4.6 吡啶侧链 α -H 的反应	280
15.4.7 吡啶 N-氧化物的反应	281
15.5 含两个氮原子的六元杂环体系简介	281
15.5.1 嘧啶的合成	281
15.5.2 嘧啶的反应	281
15.5.3 几个重要的嘧啶衍生物	282
15.6 含一个杂原子的五元杂环苯并体系简介	282
15.6.1 吡咯的合成	282
15.6.2 吡咯的反应	282
15.7 含一个杂原子的六元杂环苯并体系简介	283
15.7.1 喹啉和异喹啉的合成	283
15.7.2 喹啉和异喹啉的反应	284
15.8 嘧啶和咪唑的并环体系——嘌呤环系简介	286
15.8.1 结构	286
15.8.2 嘌呤的两个重要衍生物	286
第 16 章 碳水化合物	287
16.1 糖的定义和分类	287
16.1.1 糖的定义	287
16.1.2 糖的分类	287
16.2 单糖的链式结构及表示方法	287
16.2.1 单糖链式结构的表示方法	287
16.2.2 相对构型	288
16.3 单糖的命名	289
16.4 单糖的环形结构	289
16.4.1 葡萄糖的变旋现象及环形结构	289
16.4.2 葡萄糖 Haworth 透视式的画法	291
16.4.3 葡萄糖的构象式	292

16.5	单糖的反应	292
16.5.1	差向异构化	292
16.5.2	糖的递增反应——Kiliani 氰化增碳法	292
16.5.3	糖的递降反应——Ruff 递降法(氧化脱羧)	293
16.5.4	形成糖脎	293
16.5.5	糖的氧化反应	293
16.5.6	单糖的还原	294
16.5.7	形成糖苷	295
16.6	一些重要的单糖及其衍生物	296
16.7	双糖	296
16.7.1	纤维二糖的结构和命名	296
16.7.2	麦芽糖的结构和命名	297
16.7.3	乳糖的结构和命名	297
16.7.4	蔗糖的结构和命名	297
主要参考文献		298



第1章 绪 论

1.1 有机化合物和有机化学

□1.1.1 有机化合物、有机化学的定义

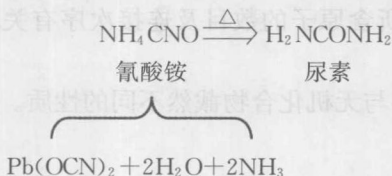
(1) 化学是研究物质的来源、结构、性质、制备及相关理论和方法的科学。

(2) 有机化学是研究有机化合物的来源、结构、性质、制备及相关理论和方法的科学。

(3) 什么是有机化合物呢?

在有机化学发展的早期,有机物的获得主要来自于动植物有机体。例如,由葡萄汁中获得酒石酸,由柠檬汁中获得柠檬酸,由发酵的牛奶中获得乳酸,由尿液中获得尿素等。1806年,Berzelius首次将有机物与无机物截然分开,认为有机物只能在生物体内,在特殊力量的作用下才能产生,人工合成是不可能的。这便是有机化学发展过程中一度占统治地位的“生命力论”。

1828年,德国化学家 Wöhler 在由无机化合物合成氰酸铵时意外地得到了尿素。

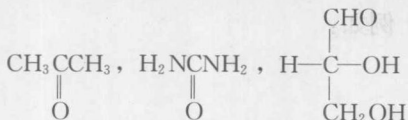
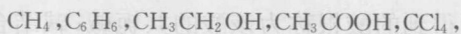


Wöhler

尿素是第一个人工合成的有机化合物。1845年,Kolbe合成了乙酸,Berthelot合成了油脂,随后又有许多有机化合物从无机化合物合成出来,“生命力论”被彻底否定,有机化学也进入了人工合成有机物的时代。

现在有机化合物虽然不存在“生命力”,但有机化合物组成了生命的基本构筑单元——脂肪、糖、蛋白质、核酸等,所以生命过程中的化学始终是有机化学的重要研究内容。人在长距离登山后,为什么第二天腿部肌肉会酸痛?头痛时所吃的止痛药片中含有什么成分?虾和螃蟹煮熟后为什么呈现红色?……通过有机化学的学习也许都会得到答案。

从化学组成上看有机物都含有“C”。

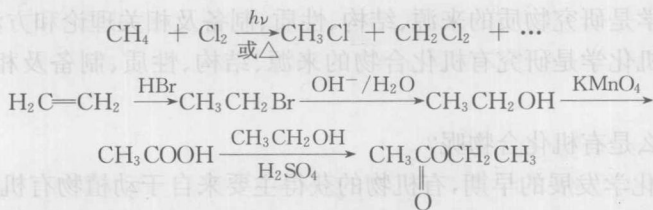




碳是组成有机化合物的基本元素,因此把“含碳化合物称为有机化合物”。1848年,Gmelin将有机化学定义为“碳化合物的化学”。

在使用这一定义时需要注意,一些简单的含碳化合物如 CO 、 CO_2 、 H_2CO_3 、 CaCO_3 等仍然被看作是无机物。

除了碳以外,绝大部分有机物的分子组成中还都含有氢,只由碳氢两种元素组成的有机物称为“烃”。其他的有机化合物除含有 C 和 H 外,还可能含有 O、N、S、P、卤素等,它们都可由相应的烃衍生出来,所以又把有机化学定义为烃及其衍生物的化学。例如:



□1.1.2 有机化合物及有机反应的特性

虽然在有机化合物与无机化合物之间并没有一个可以截然划分的界限,但在组成及性质方面二者确实存在很大的差别。

有机化合物的常见组成元素通常只有 C、H、O、N、S、P 和卤素,但有机化合物的数量非常庞大,已达几千万种以上;而由其他上百种元素组成的无机化合物只有几万种。这是由于具有正四面体结构的四价碳原子可以自相结合,因此一个有机化合物的分子结构不仅与其所含原子的数目及连接次序有关,还与这些原子的空间排布有关。

另外,有机化合物还表现出许多与无机化合物截然不同的性质。

- (1) 对热不稳定,容易燃烧。
- (2) 熔点较低。
- (3) 难溶于水,易溶于有机溶剂。
- (4) 普遍存在同分异构现象。例如, CH_3COCH_3 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 二者有相同的分子式 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$,但分子中原子的连接顺序不同。
- (5) 反应速率比较慢。
- (6) 易发生副反应(有机化学中的普遍现象)。

□1.1.3 有机化学中的酸碱理论

1. Brönsted-Lowry 所定义的酸碱

酸是质子的供体,碱是质子的受体,酸碱反应是质子转移的过程。

(1) 酸释放质子后得到的酸根称为该酸的共轭碱;碱结合质子后得到的质子化物称为该碱的共轭酸。例如:



酸	碱	共轭碱	共轭酸
CH_3COOH	$+$ H_2O	$\rightleftharpoons$ CH_3COO^-	$+$ H_3O^+
H_2O	$+$ CH_3NH_2	$\rightleftharpoons$ HO^-	$+$ CH_3NH_3^+

(2) 物质的酸碱性是相对的,这要看它在反应中是给出质子,还是接受质子。

(3) 酸性越强,其共轭碱的碱性就越弱;碱性越强,其共轭酸的酸性也就越弱。酸碱反应是可逆反应,平衡总是偏向于生成弱酸或弱碱的方向。

(4) 酸的强度常用其电离平衡常数(K_a)或其负对数($\text{p}K_a$)表示, $\text{p}K_a = -\lg K_a$ 。在水溶液中测定时,其电离平衡常数为

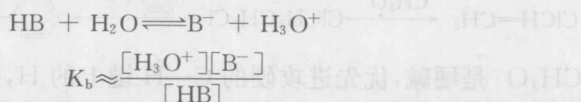
$$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$$

$$K_a \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

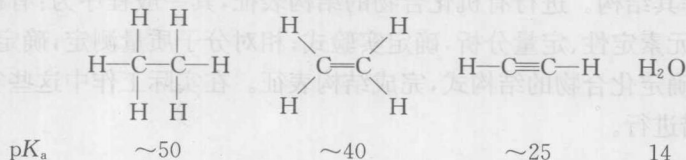
* H_2O 作为溶剂,浓度基本不变,作为常数合并在 K_a 中

酸的 $\text{p}K_a$ 数值越小,强度越大。例如,乙酸在 25°C 的 $\text{p}K_a$ 值为 4.76,它的酸性比苯酚($\text{p}K_a = 9.95$)强。

类似地,碱的强度可以用 $\text{p}K_b$ 表示($\text{p}K_b = -\lg K_b$)。



(5) 根据 Brönsted-Lowry 的定义,有机化合物 C—H 键发生断裂形成碳负离子和质子的过程也可以看作是酸的离解,因此广义上可把含有 C—H 键的有机化合物称为碳氢酸。由于碳的电负性(2.55)与氢的电负性(2.22)相近, C—H 键离解的倾向很小,因此碳氢酸的酸性很弱。例如:

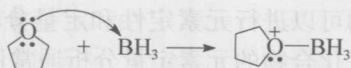


碳负离子是碳氢酸的共轭碱,也是一些反应的活性中间体,影响碳负离子稳定性的结构因素将在后面的相关章节中讨论。

2. Lewis 的酸碱定义

碱是电子的给予体,酸是电子的接受体。酸碱反应是酸从碱接受一对电子形成配位键,得到一个加合物。

例如,硼烷中硼的外层电子只有 6 个,可以接受电子(为 Lewis 酸),而四氢呋喃的氧原子具有孤对电子(为 Lewis 碱),二者可以形成加合物。



硼烷-四氢呋喃加合物

Lewis 碱与 Brönsted-Lowry 碱基本一致,而 Lewis 酸却比 Brönsted-Lowry 酸范围广泛,按照 Lewis 酸的定义,金属离子 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ag^+ 等是酸, AlCl_3 、