

教育部人才培养模式改革和开放教育试点教材

有机化学

(一)

主编 陆涛

中央广播电视大学出版社

教育部人才培养模式改革和开放教育试点教材

有机化学

(一)

主编 陆 涛

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学. 1/陆涛主编. —北京: 中央广播电视大学出版社, 2002. 1
教育部人才培养模式改革和开放教育试点教材

ISBN 7-304-02058-X

I. 有… II. 陆… III. 有机化学—电视大学—教材 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 003424 号

版权所有, 翻印必究。

教育部人才培养模式改革和

开放教育试点教材

有机化学(一)

主编 陆涛

出版·发行/中央广播电视大学出版社

经销/新华书店北京发行所

印刷/北京集惠印刷有限公司

开本/787×1092 1/16 印张/13.25 字数/304千字

版本/2002年1月第1版 2003年1月第3次印刷

印数/11501—16500

社址/北京市复兴门内大街160号

邮编/100031

电话/66419791 68519502

(本书如有缺页或倒装, 本社负责退换)

书号: ISBN 7-304-02058-X/O·109

定价: 19.00元

内 容 简 介

本书为教育部批准的中央广播电视大学人才培养模式改革和开放教育试点的药学专业而编写。全书共十九章，分为两册：《有机化学》（一）和《有机化学》（二）。

《有机化学》（一）的主要内容有：烷烃、烯烃、炔烃及二烯烃、脂环烃、对映异构、芳香烃、卤代烃、醇、酚、醚、醛、酮、羧酸衍生物、胺、红外光谱基础知识。

《有机化学》（二）的主要内容有：杂环化合物及生物碱、糖类、氨基酸、蛋白质、核酸、类脂和萜类、有机化学与药学、医药用高分子化合物、有机化学实验。

本书重点讲授有机化合物的命名、结构、性质及应用，尽量减少反应机理的内容，不讲化合物的制备方法，避免内容的重复。

本书是电大药学专业教材，也可供其它成人高等专科相同或相关专业使用。

前 言

《有机化学》是药学专业必修的基础课程，药学专业是教育部批准中央广播电视大学人才培养模式改革和开放教育试点项目之一。本书是按照中央电大 2001 年 1 月组织专家审定的《有机化学》教学大纲编写的，作为电大药学专业专科学员教材，也可作为其它成人高等专科药学专业和个人自学用书。

在编写过程中，从培养药学专业高等专科学校应用性人才的目标出发，教学内容以“必须”、“够用”为原则，以基本概念、基本知识、基本理论为主，理论联系实际，尽量结合与药学有关的实例，力求少而精；文字叙述力求通俗易懂，注意启发性，便于自学。

本书是按官能团体系分类，采取脂肪族和芳香族混编的方式，共十九章，分（一）、（二）两册。《有机化学》（一）共 13 章内容，包括绪论、烷烃、烯烃、炔烃及二烯烃、脂环烃、对映异构、芳香烃、卤代烃、醇酚醚、醛和酮、羧酸及其衍生物、胺、红外光谱基础知识。《有机化学》（二）共 6 章内容，包括杂环化合物与生物碱、糖类、类脂和萜类、氨基酸、蛋白质、核酸、有机化学与药学、医药用高分子化合物；还包括有机化学实验的内容。

参加本书编写工作的有中国药科大学副教授陆涛博士（编写第 1、2、3、4、5、7、15、18、19 章），中国药科大学任进知副教授（编写第 6、8、12、13、14、16、17 章），中央广播电视大学王淑霞副教授（编写第 9、10、11 章），实验由任进知、陆涛编写。全书由主编陆涛统稿。

本书由北京大学医学部张珮瑛教授、北京大学医学部吕以仙教授、北京军医学院王永富副教授审定，张珮瑛教授为主审；中央广播电视大学王春风副教授参加了本书的教学设计；在此一并表示感谢。

由于编者水平所限，成稿时间仓促，错误和不妥之处在所难免，敬请广大读者及同行专家提出宝贵意见。

编 者

2001. 12

使用说明

本书是药学专业必修基础课“有机化学”课程的教材，本课程共 5.5 学分，一学期开设。与之配套的辅助教学媒体还有录像教材和 IP 课件。在设计过程中，充分考虑不同媒体各自的优势，科学、合理地分配各种媒体的教学内容，文字教材是主要媒体，录像教材是文字教材的强化媒体，IP 课件是文字教材的辅助媒体。几种媒体所表现的内容有共同之处，但不是简单的重复。各媒体互相配合，各有侧重，以达到最佳教学效果。

1. 文字教材是教学内容的载体，是三种媒体中的核心，包括教材（一）和教材（二），学生全部的学习内容及教师对学生的指导、实验尽在其中。为适应现代远程教育自主学习化学习的需要，将教学内容和学习指导有机地融为一体，每章前面有“引言”、“学习目标”，教学内容中间穿插“思考题”，章后有“本章小结”和“习题”。

(1) **引言** 每章开头都用一段简练的语言引出本章教学内容，起到承上启下的作用或为学生下一步的学习提出思考的问题。

(2) **学习目标** 使学生明确学完本章后要达到的目标和要求。分三个层次：掌握、理解、了解。“掌握”是较高层次的要求，其内容是学习的重点，例如，掌握常见有机化合物的命名方法，能够根据要求正确书写名称和结构式。“理解”是一般层次的要求，例如，理解简单的结构理论，能运用基本理论初步认识简单有机化合物结构与性质的关系。“了解”是较低层次的要求，例如，了解与医药有关化合物的性质、来源及用途，为后续课程的学习奠定基础。

(3) **思考题** 帮助学生复习、巩固本节所学内容。

(4) **本章小结** 用简洁的文字对全章的内容进行总结和概括，使学生对本章内容有个整体的了解，可作为复习时的参考，同时培养学生总结、归纳的能力。

(5) **习题** 可作为学生巩固本章及前面所学内容的综合练习，检查学习效果及达到学习目标的程度。

2. 录像教材是在文字教材的基础上，用形象化手段强调教学内容的重点、难点，讲解分析问题的思路和解决问题的方法。

3. IP 课件及网上内容是在录像教材的基础上，选择制作，放在“电大在线”开放教育网页上，网上内容还有教学大纲、课程教学设计方案、考核说明以及例题解析、阶段总结和辅导等，供学生上网学习使用。

目 录

第1章 绪 论

- 1.1 有机化合物和有机化学····· (1)
- 1.2 有机化合物的特性····· (2)
- 1.3 共价键理论····· (3)
- 1.4 共价键的几个重要属性····· (7)
- 1.5 有机化合物的分类····· (9)

第2章 烷 烃

- 2.1 烷烃的通式、同系列、同系物····· (14)
- 2.2 烷烃的同分异构····· (15)
- 2.3 有机物中碳原子和氢原子的分类····· (16)
- 2.4 烷烃的命名····· (17)
- 2.5 烷烃的结构····· (19)
- 2.6 烷烃的物理性质····· (20)
- 2.7 烷烃的化学性质····· (22)
- 2.8 烷烃的构象····· (25)
- 2.9 重要的烷烃····· (27)

第3章 烯 烃

- 3.1 烯烃的结构····· (29)
- 3.2 烯烃的通式和同分异构····· (31)
- 3.3 烯烃的命名····· (32)
- 3.4 烯烃的物理性质····· (34)
- 3.5 烯烃的化学性质····· (34)
- 3.6 烯烃的来源····· (42)
- 3.7 重要烯烃····· (42)

第4章 炔烃和二烯烃

- 4.1 炔烃的结构····· (46)
- 4.2 炔烃的同分异构体和命名····· (48)
- 4.3 炔烃的物理性质····· (48)
- 4.4 炔烃的化学性质····· (49)

4.5	乙炔的工业来源	(52)
4.6	二烯烃的分类和命名	(52)
4.7	共轭二烯烃的结构与共轭效应	(53)
4.8	共轭二烯烃的化学性质	(54)
第5章 脂环烃		
5.1	脂环烃的分类和命名	(59)
5.2	环烷烃的物理性质	(60)
5.3	环烷烃的化学性质	(61)
5.4	环烷烃的结构与稳定性	(62)
5.5	环己烷及取代环己烷的构象	(63)
5.6	十氢萘的立体异构	(65)
第6章 对映异构		
6.1	光学活性与对映异构体	(69)
6.2	含有一个手性碳原子的化合物	(71)
6.3	对映异构体的表示方法和构型的标记	(71)
6.4	含两个手性碳原子的化合物	(75)
6.5	反应中的立体化学	(77)
6.6	外消旋体的拆分	(78)
6.7	对映体与酶、药物	(79)
第7章 芳香烃		
7.1	芳烃的分类	(83)
7.2	单环芳烃的同分异构和命名	(84)
7.3	苯的结构	(85)
7.4	物理性质	(87)
7.5	化学性质	(87)
7.6	稠环芳烃	(93)
第8章 卤代烃		
8.1	卤代烃的分类和命名	(97)
8.2	卤代烃物理性质	(99)
8.3	卤代烃化学性质	(100)
8.4	卤代烃亲核取代反应历程	(103)
8.5	取代和消除反应的竞争	(106)
8.6	重要的卤代烃	(107)

第9章 醇酚醚

9.1 醇的结构、分类和命名	(110)
9.2 饱和一元醇的物理性质	(112)
9.3 饱和一元醇的化学性质	(114)
9.4 重要的醇	(118)
9.5 酚的结构和命名	(119)
9.6 酚的物理性质	(120)
9.7 酚的化学性质	(120)
9.8 重要的酚	(124)
9.9 醚的命名	(125)
9.10 醚的物理性质	(126)
9.11 醚的化学性质	(127)
9.12 重要的醚	(128)
9.13 硫醇和硫醚	(131)

第10章 醛和酮

10.1 醛酮的结构、分类和命名	(135)
10.2 醛、酮的物理性质	(138)
10.3 醛、酮的化学性质	(139)
10.4 重要的醛酮	(150)

第11章 羧酸及其衍生物

11.1 羧酸的分类及命名	(155)
11.2 羧酸的物理性质	(157)
11.3 羧酸的化学性质	(158)
11.4 重要的羧酸	(164)
11.5 羧酸衍生物的结构和命名	(165)
11.6 羧酸衍生物的物理性质	(167)
11.7 羧酸衍生物的化学性质	(168)
11.8 重要的羧酸衍生物	(173)

第12章 胺

12.1 胺的分类和命名	(179)
12.2 胺的物理性质	(181)
12.3 胺的化学性质	(182)
12.4 芳香伯胺重氮盐的反应	(187)
12.5 重要的胺	(190)

第 13 章 红外光谱基础知识

- 13.1 红外光谱的基本原理 (196)
- 13.2 不同官能团的特征吸收峰 (198)
- 13.3 有机化合物的红外光谱图 (199)

第 1 章 绪 论

(本章课内 2 学时, 录像 25 分钟)

引 言

有机化合物是指碳氢化合物及其衍生物, 而有机化学就是研究碳氢化合物及其衍生物的科学。

学习目标

学完本章之后应达到如下要求:

1. 掌握有机化合物及有机化学的定义;
2. 理解有机化合物的特性;
3. 掌握共价键的性质;
4. 了解有机化学的研究对象、有机化合物的分类方法, 能识别常见官能团。

1.1 有机化合物和有机化学

自然界的物质一般被粗略地划分为无机化合物和有机化合物两大类。历史上人们将那些从动植物体(有机体)内所获得的物质称为有机化合物。例如从粮食发酵而获得的酒、醋等, 古代人们用来治病的大多数药物都是来自于动植物的物质。当初人们认为这些物质只有在一种神秘的“生命力”支配下才能产生, 但随着生产实践和科学研究的不断发展, 大部分、甚至很复杂的天然有机物已可以由简单的无机物通过人工方法合成, 冲破了“生命力”学说对有机化学发展的束缚。

随着碳的四面体模型学说的提出以及有机结构理论的发展, 特别是一些现代物理仪器和技术的应用(如 X 光衍射、四大光谱、电子计算机等), 为人类认识有机化合物的结构、研究有机反应的规律及有机合成, 开辟了极为广阔的途径。

现在人们已经了解到, 有机化合物主要含碳氢两种元素。按照现代的观点, 有机化合物是指碳氢化合物及其衍生物。衍生物是指化合物分子中的原子或原子团直接或间接地被其它

原子或原子团所取代（置换）而衍生出来的产物。

因此，有机化学就是研究碳氢化合物及其衍生物的科学。具体地讲，就是研究有机化合物的组成、结构、性质、制法、分离提纯以及变化规律的科学。

1.2 有机化合物的特性

有机化合物与无机化合物相比，大致有以下几个特点。

1. 结构复杂

虽然有机化合物的组成元素不多，但由于碳原子之间能相互成链，其结构较之无机物要复杂得多。

2. 对热不稳定，容易燃烧

有机物一般都容易燃烧，例如酒精、汽油、棉花等都是易燃的。而大多数无机物不易着火。人们常利用这一性质来区别有机物和无机物。

3. 熔点较低

有机物的熔点一般在 300℃ 以下。

4. 难溶于水，易溶于有机溶剂

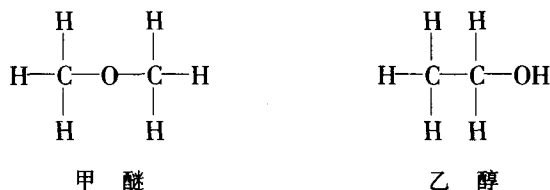
有机化合物分子的极性较小或没有极性，根据“相似相溶”的原理，有机物一般易溶于有机溶剂而难溶于水。

5. 反应速度较慢、产率较低、产物较复杂

无机物的离子反应非常迅速，而有机物间的反应速度较慢。有些反应需要几十小时甚至几十天才能完成。因此常需采用加热、搅拌甚至催化剂等措施来加速反应。此外，由于大多数有机分子较复杂，在发生化学反应时，常常不是局限在某一特定部位。往往在主要反应的同时还伴随着一些副反应而使收率较低、副产物较多。

6. 同分异构现象很普遍

同分异构（isomer）是指几种具有相同组成而构造不同的化合物。例如乙醇是液体，甲醚是气体，它们是两个不同的化合物。但它们的分子式相同，都是 C_2H_6O ，我们把乙醇和甲醚称为同分异构体，这种现象称为同分异构现象。同分异构现象是有机化合物数目众多的主要原因之一。



1.3 共价键理论

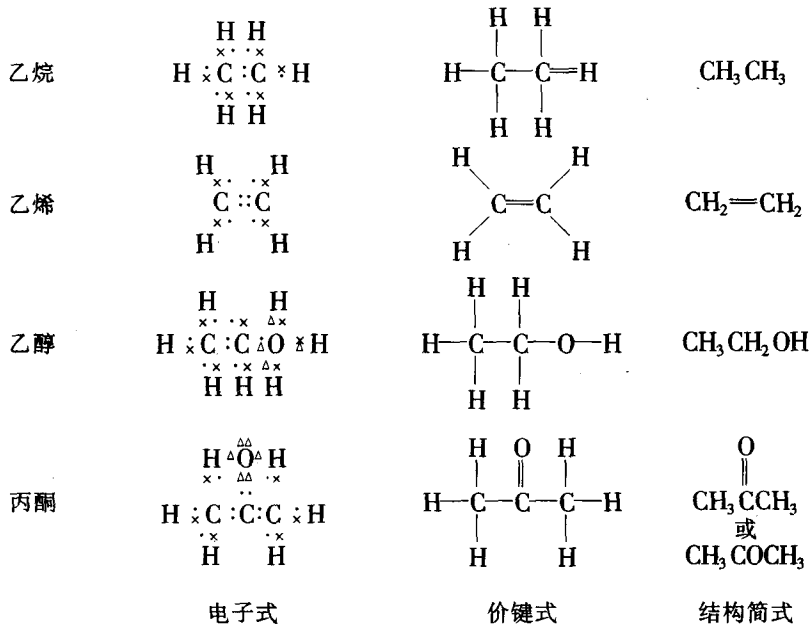
在有机化合物中，最主要的化学键是共价键，以共价键结合是有机化合物最基本、共同的结构特征。

1.3.1 经典共价键理论

1914~1917年间，美国物理学家路易斯（Lewis）等人提出著名的“八隅体学说”，这就是经典的共价键理论。

经典共价键理论认为原子在结合成键时，有一种趋势，即希望其外层电子结构成为类似惰性气体的稳定电子层结构，或满足八电子，或满足两电子。为了达到这种稳定的电子层结构，它们采取失去、获得或共用电子的方式成键。

有机化合物中的主要元素是碳，碳外层有四个电子，它要失去或获得四个电子都是不容易的。因此，就采用折中的办法，即和其它原子通过共用电子的方式成键。例如：



这种通过共用电子形成的键称共价键。像上述这种采用成键电子来表示化合物的式子称电子式。如果这一对电子用一条短线来表示的式子称价键式。但不论是电子式还是价键式，书写起来都不太方便，因而一般用结构简式。

但是这一理论只解决了原子之间的结合顺序，并没有涉及有机分子的立体形象。范德霍夫（Van't Hoff）等人首次提出碳原子的立体概念，认为碳原子具有四面体结构，碳原子位于四面体中心，四个相等的价键伸向四面体的四个顶点，各个键之间的夹角为 109.5° 。

现在用 X 光衍射法已准确地测定了碳原子的立体结构，完全证实了当初这种模型的正确性。碳原子的四面体模型不仅反映了碳原子的真实形象，而且为研究有机分子的立体形象打下了基础。

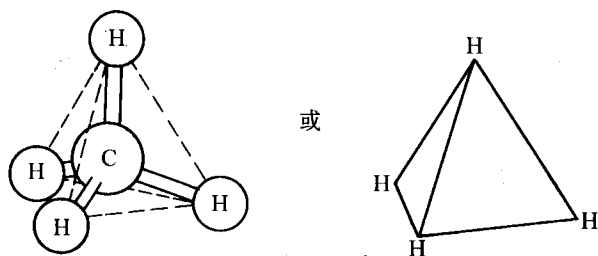


图 1-1 甲烷的四面体结构

1.3.2 现代共价键理论

现代价键理论是建立在量子力学的基础上，包括价键法（又称电子配对法）和分子轨道法。

1. 原子轨道

本世纪二十年代，人们用电子衍射实验证明，凡是微观粒子如光子、电子等，都具有波粒二象性，其运动是服从微观运动规律的，可用量子力学的波动方程——薛定谔方程 ($H\Psi = E\Psi$) 来描述。

求解波动方程所得的每一个 ψ 值，则表示粒子的一个运动状态。对于原子来说，波函数 ψ 就是描述其核外电子运动的状态函数，称原子轨道。轨道有不同的形状和大小；不同能量的电子分占不同类型的轨道。

由于电子围绕原子核作高速运动，无法在确定时间内找出电子的准确位置，但却可以知道电子在某一时间、某一空间内出现的几率。如果把电子看作带负电荷的云，波函数的平方 ψ^2 则代表原子核周围的小区域内电子云出现的几率。 ψ^2 越大，在小区域内出现的几率也就越大。那么，在电子出现几率越大的区域内，“云层”越厚；在低几率在区域内，“云层”越薄。

s 轨道为球形核对称，沿轨道对称轴转任何角度，轨道的位相不变，没有方向性，1s 轨道中没有节面；在 2s 轨道中包含两个同心圆球，两球交界处有一个节面 ($\psi = 0$)，在这个节面上的电子云密度为零。如图 1-2 所示。

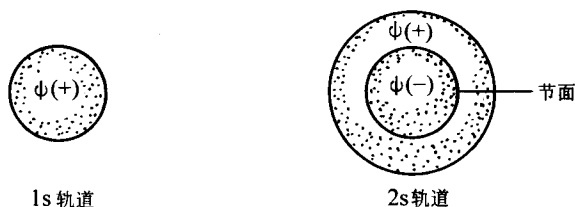


图 1-2 1s 轨道和 2s 轨道

p 轨道都是哑铃形，在哑铃的两球之间有一个节面 ($\psi = 0$)，节面上的电子云密度也等

于零。p 轨道有方向性，沿 x 、 y 、 z 三个方面伸展，分别为 p_x 、 p_y 、 p_z 三个轨道，它们的对称轴互相垂直，但能量相等。如图 1-3 所示。

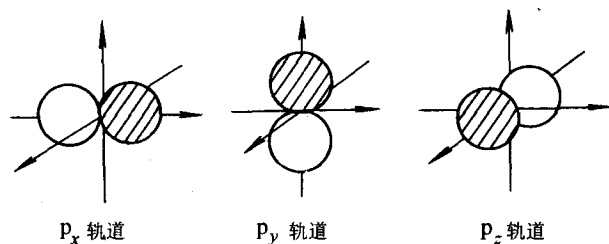


图 1-3 2p 轨道

波函数符号在 p 轨道中一球为“+”，另一球“-”，表示波函数处于不同的位相，即两部分的位相是相反的。p 轨道的节点（原子核）位于坐标原子，各个轨道的一半向“+”方向伸展，而另一半则向“-”方向伸展，符号的改变以原点（节点）为界。

原子间成键时与原子轨道的符号有密切关系。

任何一个原子轨道只能被两个自旋相反的电子所占据，通常用向上和向下的箭头（ \uparrow \downarrow ）来表示。电子首先占据能量最低的轨道，当此种轨道填满后，才依次占据能量较高的轨道。当有几个能量相同的轨道时，则电子尽可能分占不同的轨道。以上三点就是保里（W. Pauli）不相容原理、能量最低原理和洪特（F. Hund）规则。

2. 价键法（价键理论）

价键法把键的形成看作是原子轨道的重叠或电子配对的结果。两个原子在未化合前所含的未成对电子如果自旋反平行，则可两两偶合构成电子对，每一对电子的偶合就生成一个共价键，所以价键法又称电子配对法，其主要内容简单归纳如下：

(1) 共价键具有饱和性 如果一个原子的未成对的电子已经配对，它就不能再与其它原子的未成对电子配对。例如氢原子的 $1s$ 的电子与一个氯原子的 $3p$ 电子配对形成 $H-Cl$ 分子后，就不能再与第二个氯原子结合成 HCl_2 。

(2) 共价键具有方向性 原子成键时，电子云重叠愈多，形成的键愈强，因此要尽可能在电子云密度最大的方向重叠。例如在形成 $H-Cl$ 时，只有氢原子的 $1s$ 轨道沿着氯原子的 $3p$ 轨道对称轴的方向才能达到最大重叠（见图 1-4）而形成稳定的键。这就是共价键的方向性。

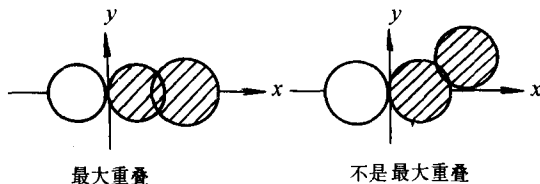


图 1-4 s 轨道和 p 轨道的重叠

(3) 能量相近的原子轨道可进行杂化而组成能量相等的杂化轨道（详见第二、三、四章中的 sp^3 、 sp^2 、 sp 杂化）。

价键理论认为“形成共价键的电子只处于成键的两原子之间”，即定域于成键原子之间，这是定域的观点。

3. 分子轨道法

分子轨道法中目前应用最广泛的是原子轨道线性组合法。分子轨道理论是从分子的整体出发考虑问题。认为共价键的形成是成键原子的原子轨道相互接近、相互作用而重新组成整体的分子轨道的结果。分子轨道是电子在整个分子中运动的状态函数。它认为“形成共价键的电子是分布在整个分子之中”，这是一种“离域”的观点。其主要内容简单归纳如下：

(1) 分子轨道是由原子轨道线性组合而成 几个原子轨道组合成几个分子轨道。例如两个原子轨道 ϕ_1 、 ϕ_2 可组成两个分子轨道 ψ_1 和 ψ_2 。

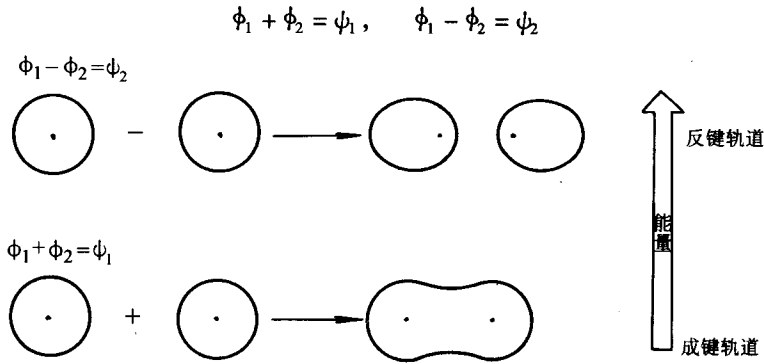


图 1-5 分子轨道的形成

(2) 分子中电子排布时仍遵守能量最低原理、鲍里原理和洪特规则。因此，在基态时电子应占据能量较低的成键轨道。一般只有在激发态时，电子才进入反键轨道。

(3) 由原子轨道组成分子轨道时还必须符合成键三原则 ①能量相近原则，即只有能量相近的原子轨道才能有效地组成分子轨道，如图 1-6 所示。而能量相差太大，成键轨道的能量与原子轨道的能量很接近，不易形成稳定的分子轨道，如图 1-7 所示。②电子云重叠最大原则，即原子轨道相互重叠越大，形成的键越稳定。③对称性匹配原则，即原子轨道符号(位相)必须相同才能相互匹配组成分子轨道。

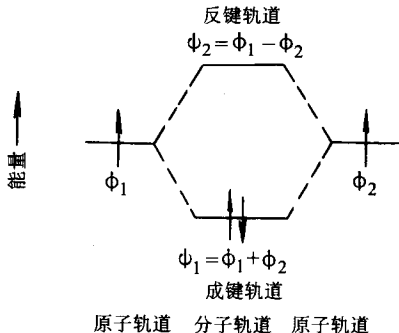


图 1-6 氢分子基态的电子排布

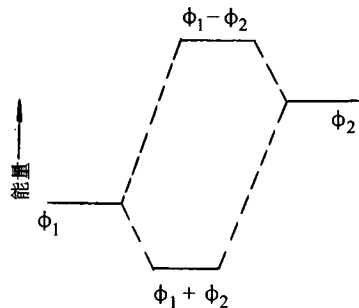


图 1-7 两个能量不同的原子轨道组成分子轨道

思考题 1.1 经典共价键理论和现代共价键理论的主要区别是什么？

思考题 1.2 价键理论和分子轨道理论的主要区别是什么？

1.4 共价键的几个重要属性

1.4.1 键长

当共价键形成后，两原子核之间的距离称为键长。应用 X 光衍射、光谱等物理方法已可测定各种键的键长。

表 1-1 一些常见共价键的键长和 (平均) 键能

键	键长/pm	键能/ (kJ·mol ⁻¹)
C—C	154	361.0
C=C	133	612.5
C≡C	121	833.9
C—H	109	412.1 (甲烷 415.5)
C—F	140	460.2
C—Cl	177	334.7
C—Br	191	284.5
C—I	212	217.6
C—O	143	355.6
C=O	121	736.4 (醛), 748.9 (酮)
C—N	147	284.5
C=N	127	606.7
C≡N	115	891.2
N—H	104	390.8
O—H	96	462.3

一般来说，化学键的键长越长，越容易受到外界影响而发生极化。因此，键长是考察化学键稳定性的指标之一。还有一点要指出的是，在不同化合物分子中，相同共价键的键长也会稍有不同。这是因为成键的两个原子在分子中不是孤立的，它们要受到整个分子的影响。

1.4.2 键角

共价键之间的夹角称为键角。键角与有机分子的立体形象有关。当中心原子连接的基团不同时，键角将有不同程度的改变。图 1-8 是几个共价化合物分子中的键角。