

全国高等医药院校药学类规划教材

有机化学学习指导

Youji Huaxue Xuexi Zhidao

伍焜贤 主编



中国医药科技出版社

全国高等医药院校药理学类规划教材

有机化学学习指导

主 编 伍焜贤

副主编 吴秋业 赵正保

编 者 (以姓氏笔画为序)

王玉玲 (沈阳药科大学)

江 波 (遵义医学院)

任进知 (中国药科大学)

刘晓平 (沈阳药科大学)

吴秋业 (上海第二军医大学)

项光亚 (华中科技大学)

张付利 (河南大学)

赵 红 (广东药学院)

赵正保 (山西医科大学)

唐伟方 (中国药科大学)

中国医药科技出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学习指导/伍焜贤主编. —北京: 中国医药科技出版社, 2006.8

全国高等医药院校药理学类规划教材

ISBN 7-5067-3477-X

I. 有... II. 伍... III. 有机化学—医学院校—教学参考资料 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 091039 号

美术编辑 陈君杞

责任校对 张学军

版式设计 郭小平

出版 中国医药科技出版社

地址 北京市海淀区文慧园北路甲 22 号

邮编 100082

电话 010-62244206

网址 www.cspyp.cn www.mpsky.com.cn

规格 787×1092mm $\frac{1}{16}$

印张 20 $\frac{1}{4}$

字数 413 千字

印数 1—4000

版次 2006 年 10 月第 1 版

印次 2006 年 10 月第 1 次印刷

印刷 北京兴华印刷厂

经销 全国各地新华书店

书号 ISBN 7-5067-3477-X/G·0514

定价 31.00 元

本社图书如存在印装质量问题请与本社联系调换

全国高等医药院校药学类规划教材编委会

名誉主任委员	吴阶平	蒋正华	卢嘉锡
名誉副主任委员	邵明立	林蕙青	
主任委员	吴晓明	(中国药科大学)	
副主任委员	吴春福	(沈阳药科大学)	
	王温正	(中国医药科技出版社)	
	黄泰康	(国家食品药品监督管理局)	
	彭师奇	(首都医科大学药学院)	
	叶德泳	(复旦大学药学院)	
	张志荣	(四川大学华西药学院)	
秘 书 长	姚文兵	(中国药科大学)	
	朱家勇	(广东药学院)	
委 员	(按姓氏笔画排列)		
	丁安伟	(南京中医药大学中药学院)	
	丁 红	(山西医科大学药学院)	
	刁国旺	(扬州大学化学化工学院)	
	马 毅	(山东轻工业学院化学工程系)	
	元英进	(天津大学化工学院)	
	王广基	(中国药科大学)	
	王月欣	(河北工业大学制药工程系)	
	王 地	(首都医科大学中医药学院)	
	王存文	(武汉大学)	
	王志坚	(西南师范大学生命科学学院)	
	王岳峰	(西南交通大学药学院)	
	王 玮	(河南大学药学院)	
	王恩思	(吉林大学药学院)	
	王康才	(南京农业大学园艺学院)	
	韦玉先	(桂林医学院药学院)	
	冯 怡	(上海中医药大学中药学院)	
	史录文	(北京大学医学部)	
	叶永忠	(河南农业大学农学院)	
	白 钢	(南开大学生命科学学院)	

乔延江 (北京中医药大学中药学院)
 乔海灵 (郑州大学药学院)
 全 易 (江苏工业学院化学工程系)
 刘 文 (南开大学医学院)
 刘巨源 (新乡医学院药学系)
 刘永琼 (武汉工程大学)
 刘红宁 (江西中医学院)
 刘 羽 (武汉工程大学)
 刘克辛 (大连医科大学药学院)
 刘利萍 (浙江绍兴文理学院化学系)
 刘志华 (湖南怀化医学高等专科学校药学系)
 刘明生 (海南医学院药学系)
 刘杰书 (湖北民族学院医学院)
 刘 珂 (山东省天然药物工程技术研究中心)
 刘俊义 (北京大学药学院)
 匡海学 (黑龙江中医药大学)
 印晓星 (徐州医学院药学系)
 吉 民 (东南大学化学化工系)
 孙秀云 (吉林化学学院制药与应用化学系)
 曲有乐 (佳木斯大学药学院)
 朱大岭 (哈尔滨医科大学药学院)
 朱景申 (华中科技大学同济药学院)
 朴虎日 (延边大学药学院)
 毕开顺 (沈阳药科大学)
 纪丽莲 (淮阴工学院生物工程与化学工程系)
 齐香君 (陕西科技大学生命科学与工程学院)
 吴 勇 (四川大学华西药学院)
 吴继洲 (华中科技大学同济药学院)
 吴基良 (咸宁学院)
 吴清和 (广州中医药大学中药学院)
 吴满平 (复旦大学药学院)
 吴 翠 (徐州师范大学化学系)
 张大方 (长春中医学院药学院)

张丹参 (河北北方学院基础医学部)
张树杰 (安徽技术师范学院动物科学系)
张振中 (郑州大学药学院)
张晓丹 (哈尔滨商业大学药学院)
张崇禧 (吉林农业大学中药材学院)
李元建 (中南大学药学院)
李永吉 (黑龙江中医药大学药学院)
李青山 (山西医科大学药学院)
李春来 (莆田学院药学系)
李勤耕 (重庆医科大学药学系)
杨世民 (西安交通大学药学院)
杨宝峰 (哈尔滨医科大学)
杨得坡 (中山大学药学院)
沈永嘉 (华东理工大学化学与制药学院)
肖顺汉 (泸州医学院药学院)
辛 宁 (广西中医学院药学院)
邱祖民 (南昌大学化学工程系)
陈建伟 (南京中医药大学中药学院)
周孝瑞 (浙江科技学院生化系)
林 宁 (湖北中医学院药学院)
林 强 (北京联合大学生物化学工程学院)
欧珠罗布 (西藏大学医学院)
罗向红 (沈阳药科大学)
罗焕敏 (暨南大学药学院)
郁建平 (贵州大学化生学院)
郑国华 (湖北中医学院药学院)
郑葵阳 (徐州医学院药学系)
姚日生 (合肥工业大学化工学院)
姜远英 (第二军医大学药学院)
娄红祥 (山东大学药学院)
娄建石 (天津医科大学药学院)
胡永洲 (浙江大学药学院)
胡 刚 (南京医科大学药学院)

胡先明 (武汉大学药学院)
 倪京满 (兰州医学院药学院)
 唐春光 (锦州医学院药学院)
 徐文方 (山东大学药学院)
 徐晓媛 (中国药科大学)
 柴逸峰 (第二军医大学药学院)
 殷 明 (上海交通大学药学院)
 涂自良 (郧阳医学院药学系)
 秦雪梅 (山西大学化学化工学院药学系)
 贾天柱 (辽宁中医学院药学院)
 郭华春 (云南农业大学农学与生物技术学院)
 郭 姣 (广东药学院)
 钱子刚 (云南中医学院中药学院)
 高允生 (泰山医学院药学院)
 崔炯漠 (延边大学医学院)
 曹德英 (河北医科大学药学院)
 梁 仁 (广东药学院)
 傅 强 (西安交通大学药学院)
 曾 苏 (浙江大学药学院)
 程牛亮 (山西医科大学)
 董小萍 (成都中医药大学药学院)
 虞心红 (华东理工大学化学与制药工程学院制
药工程系)
 裴妙荣 (山西中医学院中药系)
 谭桂山 (中南大学药学院)
 潘建春 (温州医学院药学院)
 魏运洋 (南京理工大学化工学院)

全国高等医药院校药学类规划教材编写办公室

主 副	主 任	任 姚文兵 (中国药科大学)
		任 罗向红 (沈阳药科大学)
		郭 姣 (广东药学院)
		王应泉 (中国医药科技出版社)

编写说明

经教育部和全国高等医学教育学会批准，全国高等医学教育学会药学教育研究会于2004年4月正式成立，全国高等医药院校药学类规划教材编委会归属于药学教育研究会。为适应我国高等医药教育的改革和发展、满足市场竞争和医药管理体制对药学教育的要求，教材编委会组织编写了“全国高等医药院校药学类规划教材”。

本系列教材是在充分向各医药院校调研、总结归纳当前药学教育迫切需要补充一些教学内容的基础上提出编写宗旨的。本系列教材的编写宗旨是：药学特色鲜明、具有前瞻性、能体现现代医药科技水平的高质量的药学教材。也希望通过教材的编写帮助各院校培养和推出一批优秀的中青年业务骨干，促进药学院校之间的校际间的业务交流。

参加本系列教材的编写单位有：中国药科大学、沈阳药科大学、北京大学药学院、广东药学院、四川大学华西药学院、山西医科大学、华中科技大学同济药学院、复旦大学药学院、西安交通大学药学院、山东大学药学院、浙江大学药学院、北京中医药大学等几十所药学院校。

教材的编写尚存在一些不足，请各院校师生提出指正。

全国高等医药院校药学类

规划教材编写办公室

2004年4月16日

前 言

《有机化学学习指导》一书是王礼琛教授主编的药学类《有机化学》统编教材的配套用书。为方便使用,本书的章次与教材《有机化学》大体一致。每章由内容提要、难点释疑、例题解析、习题及参考答案组成。本书还包括《有机化学》一书全部练习题和习题的答案。为使知识深化和融汇贯通,本书增编了《有机化合物结构推导》和《有机合成》两章。

内容提要是对每章重要内容作简单的小结,以便起到复习和巩固作用,使学生进一步掌握基本知识和基本理论、弄清概念。这些都是推理、知识灵活运用及从已有知识获得新知识的基础。难点释疑是对学生颇感困难的问题进行解疑释难,指出关键点所在以加深对概念的理解,提高学习兴趣,活跃思维。例题解析则以精选典型例题作解题示范,寓思路于解题中,有良好的导向性。它能帮助学生进一步弄清重点和难点,使难懂和容易混淆的概念变得清晰。习题对基础课来说,它是学生掌握和灵活运用已学过的知识,并使之得到巩固和加深的有效方法,通过练习把书本知识变成自己的知识并系统化。习题答案供自学参考。有机化学习题答案常常不是只有一个,有机合成题更是这样。

参加本书编写的有广东药学院伍焜贤教授(主编)、山西医科大学赵正保教授(副主编并编写第八章和第九章)、上海第二军医大学吴秋业副教授(副主编并编写第十六章和第十七章)、沈阳药科大学王玉玲副教授(编写第十四章和第十五章)、中国药科大学唐伟方副教授(编写第十一章和第十二章)、华中科技大学项光亚副教授(编写第三章和第四章)、遵义医学院江波副教授(编写第十三章)、中国药科大学任进知副教授(编写第一章、第十九章和第二十章)、广东药学院赵红副教授(编写第二章和第七章)、河南大学张付利副教授(编写第五章和第六章)、沈阳药科大学刘晓平讲师(编写第十章和第十八章)。

非常感谢我的同事给予的支持和帮助。赵红副教授阅读了本书的初稿并

校对了《有机化学学习指导》全部习题答案；李敏谊副教授和孙福强讲师阅读了部分书稿，承蒙他们对具体内容提出宝贵意见。在此表示衷心感谢。

本书是各方通力合作的结果，参编者也竭尽全力，但限于编者的水平，加之出版时间仓促，书中难免有不少缺点和错误，敬请读者给予批评指正。

编 者

2005 年 11 月

目录

学习指导	(1)
第一章 绪论	(1)
第二章 烷烃和环烷烃	(7)
第三章 立体化学	(16)
第四章 烯烃	(30)
第五章 炔烃和二烯烃	(43)
第六章 芳烃	(52)
第七章 卤代烃	(65)
第八章 醇、酚	(74)
第九章 醚和环氧化合物	(85)
第十章 醛、酮、醌	(91)
第十一章 羧酸和取代羧酸	(104)
第十二章 羧酸衍生物和碳酸衍生物	(114)
第十三章 含氮的有机化合物	(126)
第十四章 杂环化合物	(138)
第十五章 萜类和甾体化合物	(152)
第十六章 糖类	(159)
第十七章 氨基酸、多肽、蛋白质和核酸	(169)
第十八章 周环反应	(176)
第十九章 有机合成	(187)
第二十章 有机化合物结构推导	(199)
习题参考答案	(209)
第一章	(209)
第二章	(210)
第三章	(212)
第四章	(213)
第五章	(215)
第六章	(217)
第七章	(220)
第八章	(224)

第九章	(226)
第十章	(228)
第十一章	(233)
第十二章	(236)
第十三章	(239)
第十四章	(243)
第十五章	(246)
第十六章	(248)
第十七章	(250)
第十八章	(251)
第十九章	(253)
第二十章	(257)
练习题参考答案	(260)
第一章	(260)
第二章	(260)
第三章	(262)
第四章	(263)
第五章	(264)
第六章	(265)
第七章	(266)
第八章	(267)
第九章	(268)
第十章	(270)
第十一章	(270)
第十二章	(271)
第十三章	(272)
第十四章	(272)
第十五章	(275)
第十六章	(275)
第十七章	(276)
第十八章	(276)
第十九章	(276)
第二十章	(276)
习题参考答案	(277)
第一章	(277)
第二章	(277)
第三章	(279)
第四章	(280)

第五章.....	(281)
第六章.....	(282)
第七章.....	(285)
第八章.....	(285)
第九章.....	(287)
第十章.....	(291)
第十一章.....	(293)
第十二章.....	(299)
第十三章.....	(300)
第十四章.....	(302)
第十五章.....	(305)
第十六章.....	(306)
第十七章.....	(307)
第十八章.....	(307)
第十九章.....	(308)
第二十章.....	(310)

学习指导

第一章

绪 论

一、内容提要

(一) 有机化学和有机化合物

有机化合物是指碳氢化合物及其衍生物。有机化学是研究有机化合物组成、结构、性质及其变化规律的一门学科。

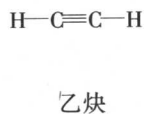
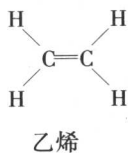
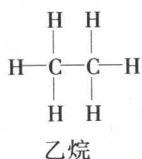
(二) 有机化合物的一般特性

有机化合物结构复杂，同分异构现象较普遍。有机化合物易燃烧；熔点较低，一般在 400°C 以下；在水中溶解度较小，而易溶于有机溶剂。化学反应速度较慢；反应产物较复杂；副产物较多，收率较低。

(三) 有机化合物结构的表示

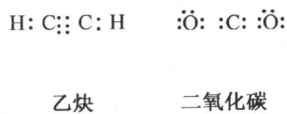
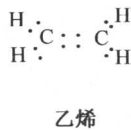
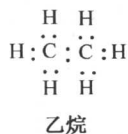
1. 凯库勒结构式

碳原子以单键、双键或叁键相互连接或与其他元素的原子连接成碳链、碳环或杂环。表示方式有蛛网式、缩写式和键线式。共价键用一短横线来表示。如：



2. 路易斯结构式

用电子对表示共价键的结构式称路易斯结构式。书写路易斯结构式时，要将所有的价电子都表示出来。将凯库勒式改写成路易斯式时，未共用的电子对应标出。如：



(四) 现代共价键理论

1. 价键法 (价键理论)

该理论认为当两个原子相互靠近时, 每一个原子所带的自旋相反的未配对电子可以相互配对, 其电子云浓集在两核之间, 产生一种结合力, 把两原子紧紧地结合在一起, 形成共价键。价键理论所描述的两成键电子是定域在两核之间。共价键有如下特性: ①形成共价键的两个电子必须自旋反平行 ($\uparrow\downarrow$)。②共价键有饱和性。③共价键有方向性。④原子轨道可“杂化”性。

2. 分子轨道法 (理论)

分子轨道法认为分子中所有的电子是在整个分子中运动的。电子的运动可用状态函数来描述, 这种状态函数又称分子轨道。分子轨道是由原子轨道线性组合而成, 有多少个原子轨道参与线性组合, 一定产生相同数目的分子轨道。电子填充在分子轨道上服从能量最低原理、保里不相容原理和洪特规则。原子轨道线性组合成分子轨道须遵守三个原则: 能量相近原则、对称性匹配原则和最大重叠原则。

(五) 共价键的几个重要参数

键长: 以共价键相结合的两个原子核间的平均距离。

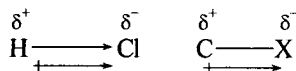
键角: 两个共价键在空间的夹角。

键能: 共价键均裂成原子或自由基所需要的能量。

键的极性与电偶极矩: 共价键极性的的大小可以用电偶极矩来度量。电偶极矩是指正负电荷重心间的距离 d 和正电荷或负电荷重心的电荷值 q 的乘积。

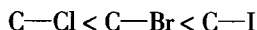
$$\vec{\mu} = q \times d$$

电偶极矩是一个向量, 用符号 “ $\xrightarrow{+}$ ” 表示, 箭头指向带负电荷的一端。例如:



多原子分子的电偶极矩是各极性共价键电偶极矩的向量和。

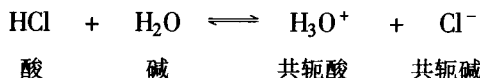
极化性: 在外界电场的影响下, 共价键的电子云分布会发生改变, 使共价键的极性发生变化, 外界电场消失后, 共价键的电子云分布又恢复原状的性质。各种共价键的极化性是不同的。共价键的极化性与其键内电子云的变形性有关。键电子云的变形性越大, 键的极化性也越大。例如 C—X 键的极化性大小顺序为:



(六) 酸碱理论

1. 勃朗斯德酸碱理论

酸是质子的给予体, 碱是质子的接受体, 简称质子酸碱理论。碱接受质子后生成的物质称作该碱的共轭酸; 而酸给出质子后生成的物质称作该酸的共轭碱, 例如: 当盐酸溶于水, 发生了酸碱反应。



在酸碱反应中, 总是较强的酸和较强的碱反应生成较弱的碱和较弱的酸。



2. 路易斯酸碱理论

提供电子对的物质称路易斯碱, 接受电子对的物质称路易斯酸。路易斯酸包括许多可以接受电子的分子 (如 AlCl_3 , FeCl_3 , BF_3 , SnCl_2 , ZnCl_2 等)、金属离子 (如 Ag^+ , Li^+ , Cu^{2+} 等) 以及其他正离子 (如 Br^+ , NO_2^+ , H^+ 等)。路易斯碱包括具有未共用电子对的化合物, 如: $\text{R}\ddot{\text{O}}\text{H}$ (醇)、 $\text{R}\ddot{\text{O}}\text{R}$ (醚)、 RNH_2 (胺)、 RSH (硫醇)、 OH^- , RO^- , SH^- , 碳负离子 (R^-) 等。

(七) 有机化合物的分类

1. 按碳架分类

按碳架分类可分为: 链状化合物、碳环化合物 (脂环族化合物、芳香族化合物、杂环化合物)。

2. 按官能团分类

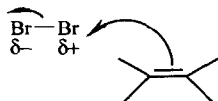
含有相同官能团的有机化合物具有类似的化学性质。将有机化合物按官能团进行分类, 便于对有机化合物的共性进行研究。有机化合物中常见的官能团见教材表 1-1。

二、难点释疑

1. 共价键极化性

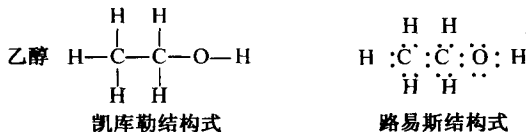
共价键的极化性是指在外界电场的影响下, 共价键的电子云密度分布发生改变, 即分子的极化状态发生了改变。这种共价键对外界电场的敏感性就是极化性。共价键极化性表现在一些有机反应中, 如烯烃的卤化反应。

Br_2 分子受 π 电子的影响, 极化成 $\overset{\delta+}{\text{Br}}-\overset{\delta-}{\text{Br}}$, 它的正端具亲电性, 可进攻 $\text{C}=\text{C}$ 双键的 π 电子云, 并接受一对 π 电子。



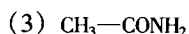
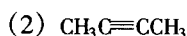
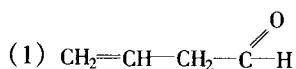
2. 正确书写路易斯电子式

写书路易斯结构式时要把所有的价电子都表示出来, 周期表第一周期元素的原子其价电子层最多只能有 2 个电子, 第二周期元素的原子其价电子层最多只能有 8 个电子。将凯库勒式改写成路易斯式时, 在凯库勒结构式中的一短横线就是路易斯结构式中的一对电子。在路易斯结构式中未共用的电子对也应标出。如:

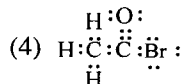
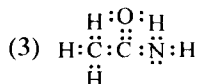
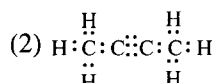
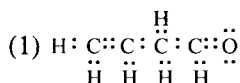


三、例题解析

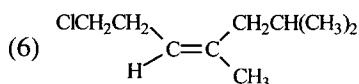
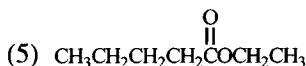
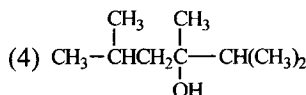
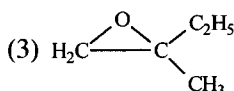
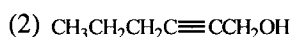
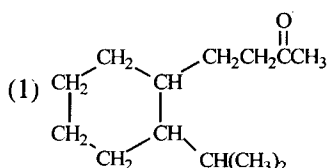
[例 1] 将下列化合物改写为路易斯结构式。



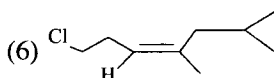
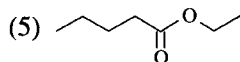
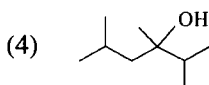
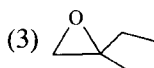
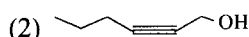
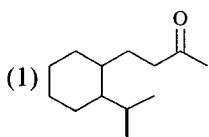
解：写化合物的路易斯结构式时，不仅要成键电子对标出，而且也要将原子的未共用电子对标出。



[例2] 将下列化合物的缩写式改写成键线式。

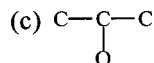
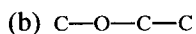
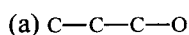


解：



[例3] 写出分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 的九个异构体的缩写结构式，并指出每个异构体属哪一类化合物。

解：首先写出分子式中三个 C 和 1 个 O 的可能的骨架，有三种：



为使 C 原子满足四价，O 原子满足二价，需要 8 个 H。因为分子式中只有 6 个 H，所以必须在骨架结构中引入双键或环状结构。在 (a) 中双键可有 3 个位置，在相邻的