

高等医药院校配套教材

供基础、预防、临床、口腔医学类专业用

有机化学多媒体 讲授纲要及习题

主编 龙盛京



人民卫生出版社

150

062-44

L79

高等医药院校配套教材

供基础、预防、临床、口腔医学类专业用

有机化学多媒体讲授 纲要及习题

主编 龙盛京

副主编 李寿芬 邓健 黄祖良

编 者 (以姓氏笔画为序)

王志清 (广西医科大学)	韦国峰 (广西右江民族医学院)
邓 健 (南华大学)	龙盛京 (广西医科大学)
李寿芬 (广西桂林医学院)	李振中 (广西右江民族医学院)
罗 虹 (南华大学)	赵 农 (广西医科大学)
秦 簿 (广西医科大学)	黄祖良 (广西右江民族医学院)
黄桂宽 (广西医科大学)	黄 魏 (广西桂林医学院)
黄家骏 (广西桂林医学院)	梁永红 (广西医科大学)

人民卫生出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学多媒体讲授纲要及习题/龙盛京主编. —北京：
人民卫生出版社，2002

ISBN 7-117-04995-2

I . 有… II . 龙… III . 有机化学—计算机辅助教
学—高等学校—教学参考资料 IV . 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 036039 号

有机化学多媒体讲授纲要及习题

主 编：龙盛京

出版发行：人民卫生出版社（中继线 67616688）

地 址：(100078) 北京市丰台区方庄芳群园 3 区 3 号楼

网 址：<http://www.pmph.com>

E-mail：pmph@pmph.com

印 刷：北京市卫顺印刷厂

经 销：新华书店

开 本：787×1092 1/16 印张：10.5

字 数：224 千字

版 次：2002 年 7 月第 1 版 2002 年 9 月第 1 版第 2 次印刷

标准书号：ISBN 7-117-04995-2/R·4996

定 价：15.00 元

著作权所有，请勿擅自用本书制作各类出版物，违者必究

(凡属质量问题请与本社发行部联系退换)

前　　言

利用多媒体手段进行教学是当今现代化教学发展的趋势，为适应信息技术的发展给改革传统教育方式方法所提出的新要求，我们曾在医学本科三个年级中全面采用了多媒体教学手段来讲授医学《有机化学》理论课程。三年来的教学实践充分体现和肯定了多媒体教学的优势，但同时也感到美中不足。由于多媒体教学信息量大，信息出现的速度快，多数学生只能听，而记不下笔记。这样造成学生课后复习困难，掌握不了学习的重点，学生强烈要求老师把多媒体讲授的文字稿发给他们。鉴于此，我们组织有多年教学经验的教师编写了《有机化学》多媒体讲授纲要。本书供高等医药院校医学、护理、卫生、口腔类五年制学生使用，教学计划讲授 55 学时。

本书以规划教材第五版《有机化学》为参考教材，结合五年制地方医学院校的教学实际，将学习大纲、讲授纲要、学生笔记本（书中教学纲要部分，每页右或左边距加宽到 4 厘米，供学生作笔记用）及水平测试题编写成“四位一体”的学习辅导教材，以便学生学习和复习，也有助于减轻学生负担，提高多媒体教学的质量。

全书分为上下两篇。上篇编写了十六章，各章由两部分组成：【目的要求】和【内容】部分为教学大纲或学习大纲。有机化学教学大纲是进行教学活动的依据，它规定了有机化学教学的目的要求、课堂讲授和学生学习的内容。教学大纲既是学生复习大纲，同时也是水平测试的依据。教学大纲中有下划实线（—）部分是要求学生掌握的内容，下划波浪线（~）部分为熟悉的内容，其余部分属于了解或自学的内容。【讲授纲要】这部分内容是有多年教学经验的教师根据教学大纲和所使用的教材先编写出讲稿，然后再提炼成讲授纲要。编者以此《讲授纲要》为脚本，制成了多媒体课件供教学使用。下篇针对医学有机化学水平测试中常用的题型，编写了有机化学解题指导，旨在培养学生应用化学知识解决实际问题的能力。同时编写了六套水平测试题，所有的水平测试题均给出参考答案，供读者自测参考。

本书完成的全过程得到了参编学校各级领导的大力支持；得到了规划第五版《有机化学》教材主编吕以仙教授具体指导以及编者们的积极鼓励，在此一并表示衷心的感谢。

由于我们水平有限，书中难免有误或不妥之处，敬请广大师生和读者批评指正。

编　　者
2002 年 4 月

目 录

上篇 有机化学多媒体教学纲要

第一章 绪论	1
第二章 烷烃和环烷烃	8
第三章 对映异构	19
第四章 烯烃和炔烃	26
第五章 芳香烃	36
第六章 卤代烃	46
第七章 醇、硫醇、酚	53
第八章 醚和环氧化合物	60
第九章 醛和酮	65
第十章 羧酸和取代羧酸	71
第十一章 羧酸衍生物	79
第十二章 胺和生物碱	85
第十三章 杂环化合物	92
第十四章 糖类	96
第十五章 脂类	103
第十六章 氨基酸和肽	112

下篇 有机化学水平测试题

有机化学解题指导	117
教学第一阶段有机化学水平测试题（一）	123
教学第一阶段有机化学水平测试题（二）	130
教学第二阶段有机化学水平测试题（一）	135
教学第二阶段有机化学水平测试题（二）	142
期末结业性有机化学水平测试题（一）	148
期末结业性有机化学水平测试题（二）	154

上篇 有机化学多媒体教学纲要

第一章 絮 论

【目的要求】

为系统学习有机化学准备必要的基本知识。

【内容】

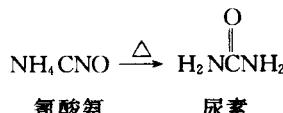
- 有机化合物与有机化学。
- 共价键：经典共价键理论；现代共价键理论；杂化轨道：碳原子的 sp^3 、 sp^2 和 sp 杂化轨道。
- 共价键的属性：键长、键角、键能、共价键的极性和极化。
- 分子的极性。
- 有机化合物的官能团和反应类型：官能团；有机化合物反应类型(共价键的均裂，异裂)。
- 有机酸碱的概念。
- 确定有机化合物结构的步骤与方法。

【讲授纲要】

一、有机化合物与有机化学

有机化合物概念 $\left\{ \begin{array}{l} \text{早期—从来源定义：“有生机之物”。} \\ \text{现代—从元素组成定义：含碳化合物及衍生物。} \end{array} \right.$

具有划时代意义的用无机化合物制备有机化合物的首次实验（化学家：魏勒）：



有机化合物（organic compound）是含碳的化合物，有机化学（organic chemistry）就是研究碳化合物的化学。

有机化合物是碳氢化合物及其衍生物，研究碳氢化合物及其衍生物的化学称为有机化学。

有机化学与现代人类的生活息息相关。

有机化学在研究医药方面是非常重要的。

医学是从宏观到微观的研究过程：

人体——组织——细胞——生物分子
化学是从微观到“宏观”的研究过程：
原子——分子——大分子

当代，生命科学与化学科学相互渗透，两学科间的交叉研究，使得生命科学中的化学问题已成为当今化学科学的重大前沿研究课题；而在分子水平上对生命现象、疾病的发生、发展过程进行深入认识则推动了分子生物学的发展。

有机化学与医药相关的学科：生物化学、组织化学、药物化学、天然药物化学、药理学、分子生物学、分子免疫学、分子药理学、分子病理学、分子遗传学等。

二、共价键

原子通过化学键构成分子。

化学键类型 离子键——原子间电子的转移形成。
共价键——原子间共用电子对形成。
配位键——两原子间共用的电子对由一个原子提供形成。

有机分子中碳原子的化学键特点：

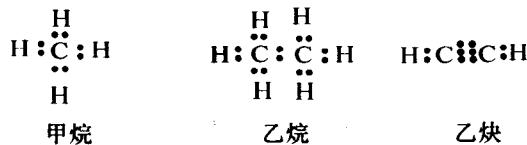
1. 碳原子在有机化合物中是四价的。
2. 碳与碳之间，碳与其他元素（H、O、N、X、S、P）之间以共价键相结合。

(一) 八隅体与路易斯 (Lewis) 结构式

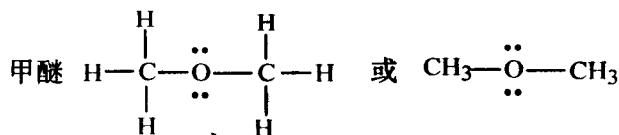
惰性气体原子的最外层电子轨道内分别具有两个或八个电子，这样的电子构型是最稳定的。原子最外层具有八电子构型时（或二电子构型）称为八隅体。

相同或不同原子之间可通过得失电子或共享电子的方式使各自的外层电子构型达到八隅体，从而使形成的分子处于稳定状态。

路易斯 (Lewis) 结构式：用电子对表示共价键结构的化学式称为路易斯结构式。

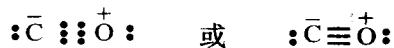


为书写方便，可用一短线代表一对共用电子对，也可只标未共用电子对，其余部分写成简化结构式。



路易斯结构式形式电荷的计算：

原子的形式电荷值=原子价电子数-成键电子数/2-非键电子数



$$C = 4 - 6/2 - 2 = -1 \quad O = 6 - 6/2 - 2 = +1$$



$$N = 5 - 8/2 - 0 = +1 \quad O_1 = 6 - 4/2 - 4 = 0$$

$$O_2 = 6 - 4/2 - 4 = 0 \quad O_3 = 6 - 2/2 - 6 = -1$$

路易斯结构式仅给出了分子共价结合的模型，并没有给出电子共用的明确概念和共价键的本质。近代运用量子力学理论研究共价键的形成和本质而提出了共价键理论和分子轨道理论。

(二) 共价键理论

共价键理论要点可归纳为“3个二，1个三”：

两个条件：自旋相反、未成对电子。

两个原则：饱和性、方向性。

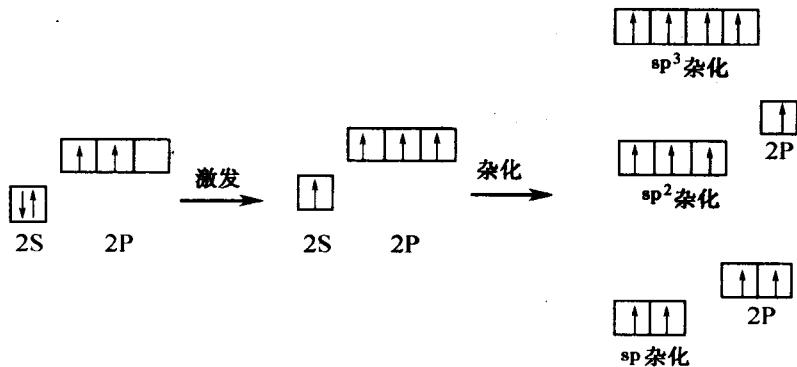
两种类型： σ 键、 π 键。

三种形式：单键、双键、叁键。

(三) 杂化轨道理论

碳原子基态的电子结构是： $1s^2 2s^2 2p^2$ 。

有机碳原子的杂化轨道有下列三种：



(四) 共价键的属性

键长 (bond length)、键角 (bond angle)、键能 (bond energy)、键的极性 (polarity) 和键的极化 (polarization) 是表征共价键性质的物理量。

键长和键角——可了解到分子的空间构型。

键能——可了解键的强度大小。

键的极性——可了解成键原子间的电荷分布，进而了解分子反应时在什么部位发生反应。

1. 键的极性 非极性键——成键的两个原子相同，正负电荷中心重合的共价键叫做非极性键，例如：H—H

极性键——成键的两个原子不相同，正负电荷的中心不能重合的共价键叫做极性键，例如：



键极性大小不是用电负性差表示，而用偶极矩表示。

2. 分子的极性 两个原子组成的分子，键的极性就是分子的极性。

两个以上原子组成的分子中，分子的极性是分子中每个键的极性的向量和。分子的极性不仅取决于各个键的极性，也取决于键的方向，即取决于分子的形状。因此，有些分子虽然各化学键有极性，但各化学键的极性正好抵消时，分子就没有极性。例如：二氧化碳、四氯化碳分子为非极性分子。

3. 键的极化 共价键不论是极性的或非极性的，在外界电场作用下而使共价键的电子云发生变化，从而也改变了键的极性的现象叫键的极化。

键极化的难易程度一般称为极化度。极化度的大小主要取决于成键原子的电子云流动性的大小，电子流动性大，则极化度就高，而原子半径愈大，电子云的流动性就愈大。

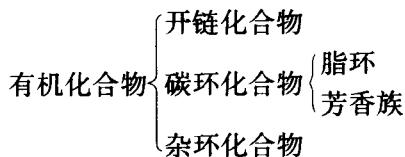
4. 共价键的极性和极化之间的区别 键的极性是由成键原子的电负性不同而产生的，其大小取决于成键原子的电负性之差。键的极性是键的内在性质，是永恒的现象。而键的极化则是在外界电场作用下产生的，是一种暂时现象，当外界电场除去后即可以恢复原来的状态。

三、有机化合物的官能团和分类

官能团 (functional group)：有机化合物分子结构中能反映出化学性质的原子或原子团，有时又叫功能基，功能团。

有机化合物一般有两种分类方法：一种按照骨架分类，另一种按照化学性质分类。

1. 按碳的骨架分类



2. 按官能团分类

单官能团化合物——分子中只含有一个官能团的化合物。

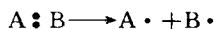
多官能团化合物——分子中含有两个或两个以上相同官能团的化合物。

复合官能团化合物——分子中含有两个或两个以上不相同官能团的化合物。

四、有机化合物反应类型

共价键的断裂方式有两种：

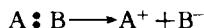
均裂 (homolysis)：



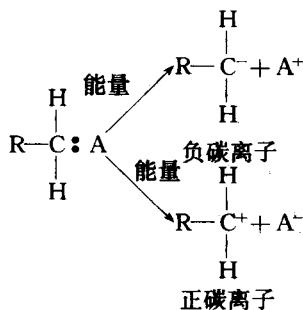
共价键断裂时，成键电子对平均分给成键的原子或原子团。这种带有未成对电子的原子或原子团称为游离基或自由基 (free radical)。有游离基参加的反应称为游离基反应。

异裂 (heterolysis)：

另一种断裂方式是成键的一对电子保留在一个原子或原子团上，由此而产生正负离子。按异裂而产生正负离子的反应称为离子型反应。



有机物异裂后能产生正碳离子或负碳离子：



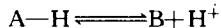
正碳离子和负碳离子都是非常不稳定的中间体，都只能在瞬间存在，但它对反应的发生起着不可替代的作用。

五、有机酸碱的概念

目前在有机化学中广泛应用的两个酸碱理论是勃朗斯德酸碱理论和路易斯酸碱理论。

(一) 勃朗斯德酸碱理论——质子理论

定义：酸是质子的给予体；碱是质子的接受体。



酸与碱的关系：酸放出质子后产生的酸根即为该酸的共轭碱。碱与质子结合后形成的质子化合物即为该碱的共轭酸。酸越强，它的共轭碱越弱；碱越强，它的共轭酸越弱。

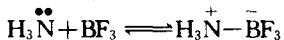


酸的强度： pK_a 越小，酸性越强； pK_b 越小，碱性越强。

(二) 路易斯酸碱理论——电子理论

定义：酸是电子对接受体；碱是电子对的给予体。

酸碱反应的实质是形成配位键的过程，得到一个酸碱加合物。



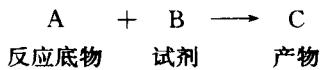
碱 酸 酸碱加合物

路易斯酸碱物质的类型：

路易斯酸 (缺电子的物质)	分子： BF ₃ AlCl ₃ SnCl ₂ FeCl ₃ 金属离子： Li ⁺ Ag ⁺ Cu ²⁺ 正离子： R ⁺ Br ⁺ NO ₂ ⁺ H ⁺
路易斯碱 (具有富裕电子对的物质)	
双键：烯烃、芳烃	

(三) 亲电试剂、亲核试剂、亲核反应、亲电反应

有机化学反应可简单表述如下：



在反应中与试剂发生反应的化合物称为底物。

亲电试剂：缺电子的物质具有亲电子的性质，在反应中能与反应底物中带部分负电荷的碳发生反应，这种物质称为亲电试剂。亲电试剂在反应中它们是电子对的接受体，所以亲电试剂也就是 Lewis 酸。

亲核试剂：具有孤对电子的物质，能与反应底物中带部分正电荷的碳发生反应，这种物质称为亲核试剂。亲核试剂在反应中是电子对的提供体，所以亲核试剂也就是 Lewis 碱。

亲电反应 (electrophilic reaction)：由亲电试剂进攻负碳离子而引起的反应。

亲核反应 (nucleophilic reaction)：由亲核试剂进攻正碳离子而引起的反应。

六、表示有机物分子结构的方法

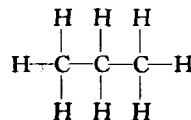
分子结构——是指分子中各原子之间的结合方式、排列顺序、以及在空间的位置。

结构式 (structural formula)——表示化合物分子结构的一种化学式称为结构式。

表示有机分子结构的方法有五种：

① 实线式 ② 示性式 ③ 简化示性式 ④ 骨架式 ⑤ 立体结构式。

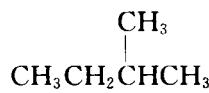
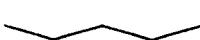
实线式：用短线表示共价键：



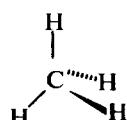
示性式： CH₃—CH₂—CH₃

简化示性式： CH₃CH₂CH₃

骨架式不写氢原子，拐角为 CH_2 ，线头为 CH_3



为表示分子的立体形象可用立体结构式：



(龙盛京)

第二章 烷烃和环烷烃

【目的要求】

掌握烷烃和环烷烃的结构特征、命名和化学性质。掌握烷烃的卤代反应机制和构象。

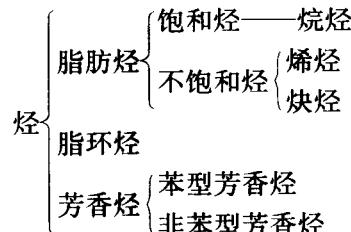
【内容】

● 烷烃：烷烃的结构；烷烃的构造异构和命名；烷烃的构象（构象概念、构象的表示法、锯架式、Newman投影式、乙烷的重叠式、交叉式、正丁烷的优势构象）；烷烃的物理性质；烷烃的化学性质（烷烃的卤代反应及卤代反应的机制、卤代反应的取向）。

● 环烷烃：脂环烃的分类和命名（单环脂烃、桥环烃的命名）；环烷烃的结构与稳定性；脂环烃性质（脂环烃物理性质、环烷烃的化学性质）；环烷烃的构象（环己烷的椅式构象和船式构象、直立键和平伏键、一取代环己烷构象、二取代环己烷的构象）。

【讲授纲要】

仅由碳和氢两种元素组成的有机化合物称为烃。烃可分为：

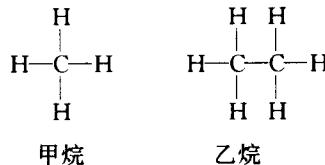


天然气、石油和煤是烃的主要来源。

一、烷烃的结构、分子通式、同系列、碳原子类型

(一) 烷烃的结构

烷烃 (alkane) 是指分子中的碳原子以单键相连，其余的价键都与氢完全结合而成的化合物。如甲烷 (CH_4)，其碳原子采取 sp^3 杂化，四个 C—H 键均由碳原子的 sp^3 杂化道与氢的 1s 轨道“头碰头”重叠形成 σ 键。甲烷分子呈正四面体构型，键角 $109^\circ 28'$ 。C—H 键长为 110pm。



乙烷 (CH_3-CH_3) 分子中的两碳原子各出一个 sp^3 杂化轨道而重叠形成 $\text{C}-\text{C}\sigma$ 键，键长 154pm，各碳余下的 sp^3 杂化轨道与氢的 1s 轨道相重叠形成 $\text{C}-\text{H}\sigma$ 键。

σ 键性质的特点：成键原子可沿键轴“自由”转动；键的稳定性高。键的极化度小。

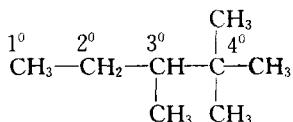
甲烷的分子为正四面体的构型，随着碳链的增长，高级烷烃是呈锯齿状。如：戊烷 

(二) 分子通式和同系列

烷烃的分子通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 。凡是具有同一分子通式和相同结构特征的一系列化合物称为同系列 (homologous series)，同系列中的化合物互称同系物 (homolog)。相邻两同系物之间的组成差别称同系差。烷烃的同系差为 CH_2 。同系物具有相似的化学性质，物理性质也随着碳链的增长而表现出有规律的变化。同系列中第一个化合物往往具有明显的特性。

(三) 饱和碳原子的类型

碳链中碳原子按照与它直接相连的其他碳原子的个数不同而分为四种类型。如：



碳原子类型	伯碳 (1°)：只与 1 个其他碳原子直接相连
	仲碳 (2°)：只与 2 个其他碳原子直接相连
	叔碳 (3°)：只与 3 个其他碳原子直接相连
	季碳 (4°)：只与 4 个其他碳原子直接相连
氢原子类型	伯氢 (1°)：伯碳上的氢原子
	仲氢 (2°)：仲碳上的氢原子
	叔氢 (3°)：叔碳上的氢原子

二、烷烃的命名法

烷烃的命名方法有两种，普通命名法和系统命名法：

(一) 普通命名法 (common nomenclature)

普通命名法仅适合简单的烷烃。

它的命名方法是 1~10 以内的碳原子数用天干字甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸表示。从十一个碳原子开始用中文数字表示。称为正某烷，“正” ($n-$) 字一般略去。如：

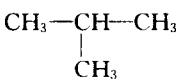


烷烃的英文名称：表示碳原子数的词头 +ane 词尾组成。

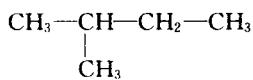
如：methane (甲烷)、ethane (乙烷)、propane (丙烷)、butane (丁烷)。

带有支链时，两种情况可用“异” (iso-)、“新” (neo-) 字表示。

含有 $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$ 端基，而别无其他支链的烷烃，则按碳原子总数称“异某烷”。

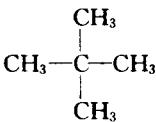


异丁烷 (isobutane)

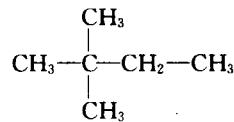


异戊烷 (isopentane)

含有 $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$ 端基，而别无其他支链的烷烃，则称“新某烷”。



新戊烷 (neopentane)

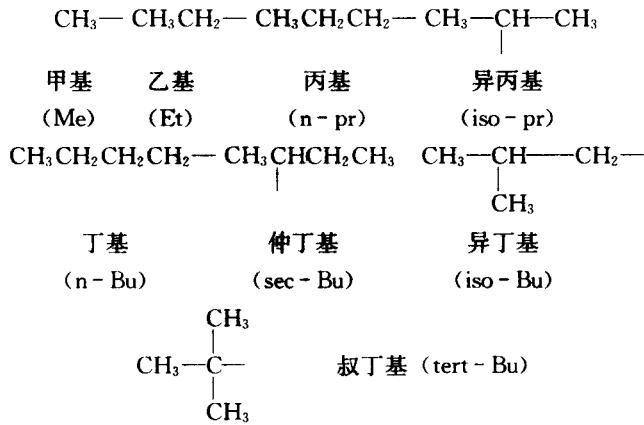


新己烷 (neohexane)

(二) 烷基的命名

烃基：烃分子中去掉一个氢原子所剩下的原子团称为烃基。脂肪烃去掉一个氢原子所剩下的部分叫脂肪烃基，通常用“R—”表示；芳香烃去掉一个氢原子后所剩下的基团叫芳香烃基，用 Ar—表示。

烷基：烷烃去掉一个氢所剩下的原子团称为烷基。如：



烷烃同一碳原子上去掉两个氢原子或三个氢原子后，分别称为亚基、次基，如：

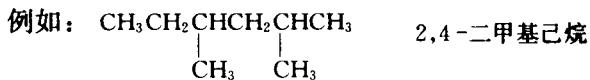


(三) 系统命名

系统命名法是根据国际纯粹和应用化学联合会命名原则，并结合我国的文字特点而制定的。烷烃系统命名法的要点是：

直链烷烃的系统名法与普通命名法相似。支链烷烃命名要点是确定主链和处理取代基的位置问题，而概括起来就是三个字：“长”、“多”、“低”。即选择

最长的碳链作为主链，使主链上有尽可能多的取代基，取代基的位次最低，即最低系列原则。

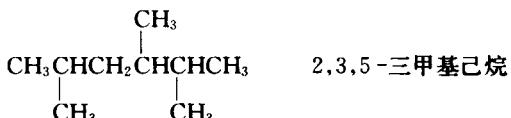


(最长，编号方向——最低位次先决权，哪头先遇到取代基就从哪头开始编号。相同的取代基合并)

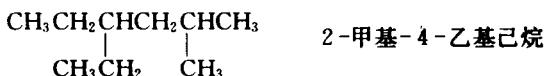
命名书写中常见错误：

2-二甲基己烷、2,4-甲基己烷、2,4-2甲基己烷、2,4二甲基己烷

在等距离处遇到取代基，则比较第二个取代基的位置。



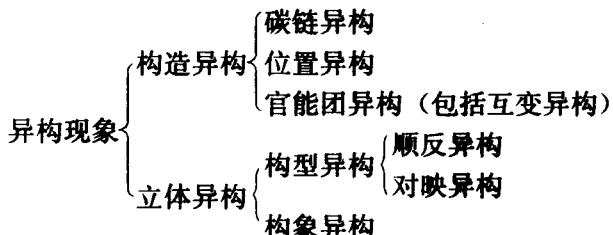
有不同取代基时，按“次序规则”将较优基团后列出。主要烷基的优先次序是：叔丁基>异丙基>异丁基>丁基>丙基>乙基>甲基。



三、烷烃的同分异构现象

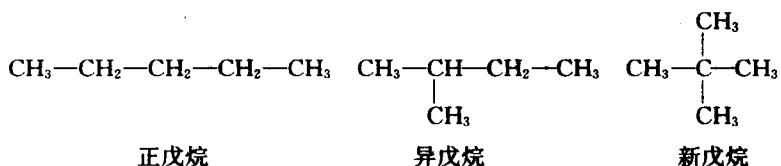
同分异构现象 (isomerism) 是指分子式相同，但分子中各原子的排列次序、结合方式或空间位置不同，性质也不同而产生一些不同化合物的现象。

有机化合物的同分异构现象可概括为：



(一) 烷烃的碳链异构 (carbon - chain isomerism)

由于碳链的连接次序不同而产生的异构现象称为碳链异构。



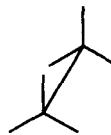
(二) 烷烃的构象异构 (conformational isomerism)

因单键旋转而使分子中原子或原子团在空间产生不同的排列形象称为构象。每一种排列形象就是一种构象。因构象不同而产生的异构现象称为构象异构。

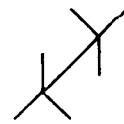
1. 乙烷的两种极限构象式：重叠式和交叉式

构象的表示方法：

锯架式 (sawhorse formula)：

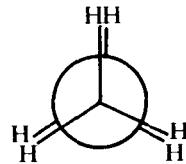


重叠式

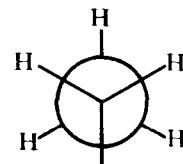


交叉式

纽曼 (Newman) 投影式：



重叠式



交叉式

在交叉式中，两个碳原子上的氢原子间的距离最远，相互之间的作用力最小，内能最低，这种构象叫优势构象。

在重叠式中，两个碳上的氢两两相对，距离最近，相互作用力最大，因而内能最高，是不稳定的构象。

交叉式和重叠式是乙烷的两种极端构象，其他构象介于这两种构象之间。

2. 丁烷的构象

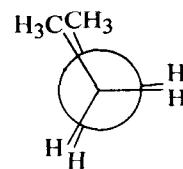
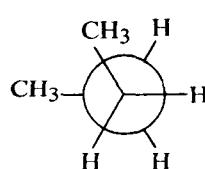
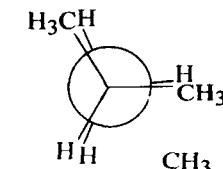
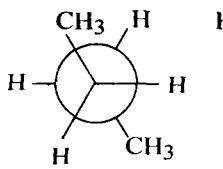
丁烷的四种极限构象：

对位交叉式

部分重叠式

邻位交叉式

全重叠式



四种极限构象的稳定性次序：

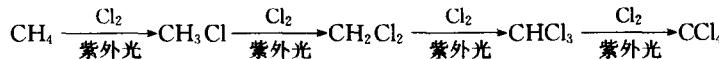
对位交叉式 > 邻位交叉式 > 部分重叠式 > 全重叠式

四、烷烃的化学性质

(一) 烷烃的卤代反应

取代反应 (substitution reaction)：有机化合物中氢原子（或其他原子或原子团）被另一原子或原子团取代的化学反应称取代反应。

卤代反应 (halogenation) 即有机化合物中氢原子被卤素取代。通常指氯代和溴代。



(二) 烷烃的卤代反应机制

反应机制：对某个化学反应逐步变化过程的详细描述。

烷烃的卤代反应机制：是自由基的链反应 (free - radical chain reaction)。