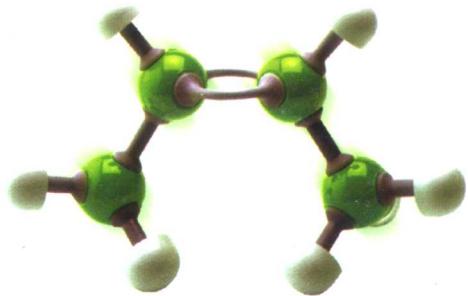




全国医药高职高专药学专业规划教材
QUANGUO YIYAO GAOZHI GAOZHUA YAOXUE ZHUANYE GUIHUA JIAOCAI



YOUJI

有机化学 HUAXUE

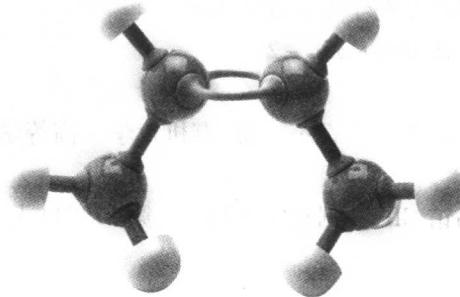
主编 李勤耕 石晓霞



第四军医大学出版社

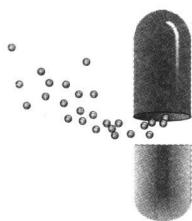


全国医药高职高专药学专业规划教材
QUANGUO YIYAO GAOZHI GAOZHUA YAOXUE ZHUANYE GUIHUA JIAOCAI



YOUJI
有机化学 HUAXUE

主编 李勤耕 石晓霞



第四军医大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/李勤耕,石晓霞主编. —西安:第四军医大学出版社,2007.8

全国医药高职高专药学专业规划教材

ISBN 978 - 7 - 81086 - 358 - 2

I . 有… II . ①李… ②石… III . 有机化学 - 高等学校:技术学校 - 教材 IV . 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 113911 号

有机化学

主 编 李勤耕 石晓霞

责任编辑 朱德强 张灵军 史晶晶

出版发行 第四军医大学出版社

地 址 西安市长乐西路 17 号(邮编:710032)

电 话 029 - 84776765

传 真 029 - 84776764

网 址 <http://press.fmmu.sx.cn>

印 刷 黄委会勘测规划设计研究院印刷厂

版 次 2007 年 8 月第 1 版 2007 年 8 月第 1 次印刷

开 本 787 × 1 092 1/16

印 张 23.5

字 数 543 千字

书 号 ISBN 978 - 7 - 81086 - 358 - 2 / 0 · 8

定 价 32.00 元

(版权所有 盗版必究)

编者名单

主编 李勤耕 石晓霞

副主编 孙兰凤 贺东霞 陈代武 黄志军

编 委 (以姓氏笔画为序)

马 浩 宁夏医学院高职学院

王春平 邢台医学高等专科学校

王富科 宁夏医学院高职学院

王志江 山东中医药高等专科学校

石晓霞 邢台医学高等专科学校

孙兰凤 辽宁中医药大学职业技术学院

杜少华 青海卫生职业技术学院

李勤耕 重庆医科大学

李晓岚 邢台医学高等专科学校

杨晓兰 重庆医科大学

杨艳杰 漯河医学高等专科学校

张培宇 枣庄科技职业学院

陈代武 邵阳医学高等专科学校

陈 捷 重庆医科大学

邹传宗 平凉医学高等专科学校

赵清智 郑州澍青医学高等专科学校

贺东霞 南阳医学高等专科学校

黄志军 九江学院

全国医药高职高专药学专业规划教材

参加编写学校

(以首字汉语拼音排序)

安徽新华学院	南阳医学高等专科学校
安徽医学高等专科学校	宁夏医学院高职学院
安徽中医学院	平凉医学高等专科学校
安徽中医药高等专科学校	齐齐哈尔医学院
宝鸡职业技术学院	青海卫生职业技术学院
滨州职业学院	山东省莱阳卫生学校
亳州职业技术学院	山东医学高等专科学校
长治医学院	山东中医药高等专科学校
常德职业技术学院	陕西能源职业技术学院
重庆医科大学	陕西中医学院
桂林市卫生学校	商洛职业技术学院
桂林医学院	邵阳医学高等专科学校
海南医学院	沈阳医学院
菏泽医学高等专科学校	石家庄医学高等专科学校
黑龙江中医药大学佳木斯学院	泰山医学院
湖北中医药高等专科学校	西安海棠职业学院
湖南师范大学医学院	西南交通大学药学院
湖南中医药高等专科学校	咸阳市卫生学校
吉林大学通化医药学院	邢台医学高等专科学校
济宁医学院	雅安职业技术学院
九江学院	永州职业技术学院
廊坊市卫生学校	岳阳职业技术学院
辽宁中医药大学职业技术学院	枣庄科技职业学院
漯河医学高等专科学校	张掖医学高等专科学校
南方医科大学药学院	郑州大学药学院
南华大学医学专科部核工业卫生学校	郑州澍青医学高等专科学校

出版说明

近年来,我国高等教育事业快速发展,取得了举世瞩目的成就。随着高等教育改革的不断深入,高等教育的工作重心正在由规模发展向提高质量转移,教育部实施了高等学校教学质量与教学改革工程,进一步确立了人才培养是高等学校的根本任务,教学质量是高等学校的命脉,教学工作是高等学校各项工作的中心的指导思想,把深化教育教学改革,全面提高高等教育教学质量放在了更加突出的位置。

教材是体现教学内容和教学要求的知识载体,是进行教学的基本工具,是提高教学质量的重要保证。教材建设是教学质量与教学改革工程的重要组成部分。为了进一步深化高职高专药学专业教育教学改革,提高教育教学质量,适应卫生事业改革和发展的需要,满足经济和社会发展对人才的需求,根据《中国医学教育改革和发展纲要》和教育部《关于全面提高高等职业教育教学质量的若干意见》,在教育部有关部门的支持和指导下,我们组织有关专家在全国范围内对药学专业高职高专教育的培养目标和模式、课程体系、教学内容、教学计划和大纲、教学方法和手段、教学实践环节等方面,进行了广泛而深入的调研。

在调研的基础上,召开了教育教学研讨会、教材编写论证会、教学大纲审定会和主编人会议,确定了教材编写的指导思想、原则和要求,组织全国10多个省市医药院校的一线教师,吸收了最新的教育教学经验和成果,编写了这套教材。本套教材体现了以培养目标和就业为导向,以职业技能培养为根本的编写指导思想,突出了思想性、科学性、先进性、可读性和适用性的编写原则,较好的处理了“三基”关系,学历教育与职业认证、职业准入的关系。

希望本套教材的出版对高职高专药学专业教育教学改革和提高教育教学质量起到积极的推动作用,也希望使用教材的师生多提宝贵的意见和建议,以便及时修订、不断完善和提高。

全国医药高职高专药学专业规划教材

编写指导委员会

2007年7月

前　　言

《有机化学》是紧扣高等医药专科教育培养高素质应用型、技能型人才为总体目标进行编写的,供全国医药高职高专学校使用。

有机化学是化学学科的重要基础,也是基础医药学的一部分,还和许多自然科学与技术科学有关,与当今社会最关注、最活跃的生命、能源、材料、信息和环境各重要领域交叉、渗透和关联。

在教材编写过程中,编者以党的教育和卫生工作方针为指导,根据应用型、技能型医学人才的培养目标和教学计划的要求,强化培养目标,淡化学科意识,加强“三基”(基本理论、基本知识、基本技能)和实践性教学,注重“五性”(思想性、科学性、先进性、启发性、实用性),以培养职业素质优良、基本理论扎实、实践能力较强的应用型医学人才。

本教材是由长期在医药院校化学教学、科研第一线的,具有较高理论水平和丰富教学经验的教师编写。编写时,刻意考虑了基本理论、原理的阐明,新学术成就的介绍、科学方法和实际应用的提炼和选择,力求做到富于启发性,结合实际,易于领会,学会应用。希望本教材能帮助学生和读者在学习、工作和研究上取得更大地进展。

本教材是按照 80 学时编写的,各院校可根据具体情况选用。

由于编者水平和时间所限,希望各院校在使用过程中,及时提出修改意见和建议,以不断完善和提高教材质量。

编者

2007 年 4 月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 有机化学和有机化合物.....	1
第二节 有机化合物的结构.....	2
一、碳原子的四价原则和四面体结构	2
二、共价键	3
三、共价键理论	4
四、共价键参数	8
第三节 有机化合物构造式的表示和分类	11
一、有机化合物构造式的表示方法.....	11
二、有机化合物的分类.....	11
第四节 酸碱理论简介	13
一、勃朗斯德酸碱理论.....	13
二、路易斯酸碱理论.....	14
 第二章 烷烃和环烷烃	16
第一节 烷烃	16
一、烷烃的通式、同系列和构造异构	16
二、烷烃的命名.....	17
三、烷烃的构象.....	20
四、烷烃的物理性质.....	22
五、烷烃的化学性质.....	24
六、烷烃的来源和用途.....	27
第二节 环烷烃	28
一、环烷烃的分类和命名.....	28
二、环烷烃的顺反异构现象.....	30
三、环烷烃的物理性质和化学反应.....	30
四、环烷烃的结构.....	31
五、环烷烃的构象.....	33
 第三章 立体化学基础	39
一、手性和对映异构.....	40
二、旋光性.....	41
三、对映异构体性质的比较.....	44

四、具有一个手性碳原子化合物的对映异构	44
五、含两个手性碳原子化合物的对映异构	48
六、分子的对称性和手性	50
七、无手性碳原子化合物的对映异构	51
八、外消旋体的拆分	52
第四章 卤代烃	55
第一节 卤代烃的分类和命名	55
一、卤代烃的分类	55
二、卤代烃的命名	56
第二节 卤代烃的物理性质	57
第三节 卤代烃的化学性质	58
一、亲核取代反应及反应机理	58
二、消除反应	64
三、卤代烯烃的取代反应	65
四、与金属的反应	66
第四节 卤代烃的制备	68
一、以脂肪烃为原料制备卤代烃	68
二、以醇为原料制备卤代烃	68
第五节 常见的卤代烃	68
一、常见的氯代烃	69
二、常见的氟代烃	70
第五章 烯烃和炔烃	74
第一节 烯烃	74
一、烯烃的结构	74
二、烯烃的异构现象	75
三、烯烃的命名	76
四、烯烃的物理性质	78
五、烯烃的化学性质	79
六、烯烃的制备	88
第二节 炔烃	88
一、炔烃的结构	88
二、炔烃的异构和命名	89
三、炔烃的物理性质	90
四、炔烃的化学性质	90
五、炔烃的制备	93
第三节 二烯烃	94

一、二烯烃的分类	94
二、共轭二烯	94
第六章 芳香烃	99
第一节 苯	100
一、苯的结构	100
二、苯及其同系物	101
三、苯环上取代反应的定位规律	107
第二节 稠环芳香烃	110
一、萘	110
二、蒽	113
三、菲	113
四、致癌芳烃	114
第三节 $4n+2$ 规则与芳香性	115
一、休克尔规则	115
二、非苯芳烃	115
三、杂环化合物	117
第七章 醇、酚、醚	119
第一节 醇	119
一、醇的分类、命名和结构	119
二、醇的物理性质	121
三、醇的化学性质	122
四、醇的制法	128
第二节 酚	129
一、酚的分类、命名和结构	129
二、酚的物理性质	131
三、酚的化学性质	131
四、酚的制备	136
第三节 醚	137
一、醚的结构、分类与命名	137
二、醚的物理性质	138
三、醚的化学性质	138
四、冠醚	141
五、醚的制备	141
第八章 羰基化合物	144
第一节 醛和酮	144

一、醛和酮的结构、分类和命名	144
二、醛和酮的物理性质	148
三、醛和酮的化学性质	148
四、 α 、 β -不饱和醛、酮	159
五、醛和酮的制备	162
六、重要的醛和酮	163
第二节 醛	164
一、醛的结构和命名	164
二、醛的化学性质	165
三、重要的醛	168
第九章 羧酸及取代羧酸	172
第一节 羧酸	172
一、羧酸的结构、分类和命名	172
二、羧酸的物理性质	174
三、羧酸的化学性质	175
四、羧酸的制备	178
五、重要的羧酸	179
第二节 取代羧酸	180
一、羟基酸	180
二、卤代酸	184
三、酮酸	184
第十章 羧酸衍生物	188
第一节 羧酸衍生物	188
一、羧酸衍生物的结构	188
二、羧酸衍生物的命名	189
三、羧酸衍生物的物理性质	191
四、羧酸衍生物的化学性质	192
五、酰胺的特性	197
六、羧酸衍生物的制备	198
七、重要的羧酸衍生物	199
第二节 碳酸衍生物	200
一、脲	200
二、胍	202
三、硫脲	202
第三节 油脂和类脂	203
一、油脂	203

二、类脂	205
第十一章 有机含氮化合物.....	209
第一节 硝基化合物.....	209
一、硝基化合物的结构、分类和命名.....	209
二、硝基化合物的性质	211
第二节 胺.....	215
一、胺的分类和命名	215
二、胺的结构	217
三、胺的物理性质	219
四、胺的化学性质	220
五、胺的制备	227
六、季铵盐和季铵碱	229
七、重要的胺及其衍生物	230
第三节 重氮化合物和偶氮化合物.....	232
一、重氮化合物	232
二、偶氮化合物	236
第十二章 杂环化合物与生物碱.....	241
第一节 杂环化合物.....	241
一、杂环化合物的分类	241
二、杂环化合物的命名	241
三、五元杂环化合物	245
四、六元杂环化合物	253
五、稠杂环化合物	261
第二节 生物碱.....	266
一、生物碱的分类及命名	266
二、生物碱的一般性质	267
三、几种常见的生物碱	267
第十三章 糖.....	271
第一节 单糖.....	271
一、单糖的结构和构型	271
二、单糖的化学性质	275
三、重要的单糖	281
第二节 低聚糖.....	282
一、还原性二糖	282
二、非还原性二糖	283

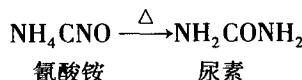
三、环糊精	284
第三节 多糖	285
一、淀粉	285
二、糖原	288
三、纤维素	288
四、葡聚糖	289
第十四章 蒽类和甾体化合物	294
第一节 蒽类化合物	294
一、蒽类化合物的结构	294
二、蒽类化合物的分类	296
三、重要的蒽类化合物	298
第二节 甾体化合物	301
一、甾体化合物的基本结构	301
二、甾体化合物的立体结构	301
三、甾体化合物的命名	303
四、重要的甾体化合物	304
第十五章 氨基酸、蛋白质、核酸	310
第一节 氨基酸	310
一、 α -氨基酸的分类和命名	310
二、氨基酸的性质	311
第二节 蛋白质	317
一、蛋白质的组成和分类	317
二、蛋白质的结构	318
三、蛋白质的性质	319
第三节 核酸	322
一、核酸的组成和结构	322
二、DNA 的复制和遗传的关系	325
第十六章 周环反应	326
第一节 周环反应简介	326
第二节 电环化反应	327
一、前线轨道理论	327
二、顺旋、对旋、对称允许和对称禁阻	328
第三节 环加成反应	332
第四节 σ 键迁移反应	335

第十七章 有机物的结构鉴定和波谱学简介.....	340
第一节 确定分子式.....	340
第二节 红外光谱.....	341
第三节 核磁共振.....	349
一、核磁共振基本知识	349
二、屏蔽效应和化学位移	350
三、峰面积与氢原子数目	353
四、峰的裂分和自旋偶合	353
第四节 质谱.....	355
一、质谱法基本原理	355
二、离子的主要类型及其形成	356
参考文献.....	361

第一章 絮 论

第一节 有机化学和有机化合物

有机化合物(organic compound)在生活和生产中的应用由来已久。有机化合物的数目巨大,目前发现的已有上千万种,和人类的衣食住行都密切相关。最初是从动植物体中提取或加工得到的各种有用的物质,如糖、酒、染料、药物、香料等。随着分离提取技术的不断进步,人们逐步得到纯的有机物,如18、19世纪从葡萄汁中取得纯的酒石酸、从尿中取得尿素、从酸奶中取得乳酸、从鸦片中取得吗啡等。早期人们认为有机物只能来自有生命的机体,对有机化学的研究也受到了这种观点的束缚,阻碍了其发展。直至19世纪20年代维勒(F. Wohler)用氰酸铵加热首次通过人工合成得到尿素,打破了人们思想上的禁锢,促进了有机化学的发展。



目前认为,有机化合物的主要特征是都含有碳原子,绝大多数的有机化合物还含有氢。从结构上看,所有的有机化合物都可以看作是碳氢化合物以及其衍生物。有机化学(organic chemistry)就是研究碳氢化合物及其衍生物的化学,是一门研究有机化合物的结构、性质、制备、应用以及有关理论和方法学的科学。至今有机化学已经由实验性学科发展成为实验、理论并重的学科,并有很多分支学科。有机化学在生命科学和医药领域中发挥着重要的作用,如在药物的设计、药物的制备、药品的质量控制及贮存、药物的作用机制和体内代谢等方面都和有机化学密切相关。

虽然有机化合物的数目、种类繁多,性质各异,但大多数有机化合物具有共同的特性,大致表现在以下几个方面:

1. 绝大多数有机化合物可以燃烧,并碳化变黑,最终生成二氧化碳和水。利用这一性质可以区别有机化合物和无机化合物;热稳定性较差,固体有机物的熔点一般在300℃以下;在水中溶解度较小,而易溶于有机溶剂。

2. 有机化合物的化学反应速率较慢且反应较复杂。往往在主要反应的同时还伴随着一些副反应。有机反应后常需采用蒸馏、重结晶等操作对产物进行分离纯化。

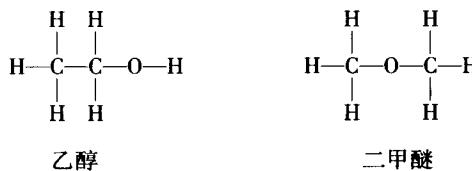
第二节 有机化合物的结构

在有机化学中,化合物的结构(structure)是指分子中原子间的排列次序、原子相互间的立体位置、化学键的结合状态以及分子中电子的分布状态等各项内容在内的总称。

一、碳原子的四价原则和四面体结构

德国化学家凯库勒(A. Kekule, 1829 ~ 1896)通过研究于1858年提出,在有机化合物中碳的化合价为四价,这为有机化学的研究和发展奠定了基础。有机化合物数量众多的原因之一是有机物具有同分异构现象,即不同的化合物具有相同分子式而结构却不同。例如:乙醇和甲醚的分子式都是 C_2H_6O ,乙醇和甲醚互为同分异构体。但它们是性质完全不同的两种物质。在通常条件下乙醇是液体,沸点为78.6℃;而甲醚则是气体,沸点-23℃;在化学性质上,乙醇可以和金属钠反应放出氢气,表明分子中含有活泼氢原子,而甲醚却不能与金属钠反应放出氢气,二者性质差异非常明显。

根据碳原子是四价的原则,我们可以把分子式为 C_2H_6O 的结构组合成如下两种情况:



我们运用已有的金属钠可以和水发生反应放出氢气的事实进行合理推断,第一个结构应为乙醇,因为其结构中含有一个和水分子类似的结构—OH(羟基),上面有一个活泼氢原子,另外我们知道活泼氢和电负性大的氧原子间可以形成氢键,分子间的相互作用力增强,从而导致沸点较高。这样,运用碳的四价原则就可以将上述事实进行比较合理的解释了。上述有机化合物的结构表示方法称为凯库勒结构式,连接各原子之间的短线表示它们之间的价键。

在有机化学中,将化合物分子中原子相互连接的顺序和方式称构造(constitution)。上述乙醇和甲醚的分子式相同,而分子中的原子相互连接的次序不同,这种异构现象称构造异构,所以凯库勒结构式也称构造式。显然,有机化合物含有的碳原子数和原子种类愈多,分子中原子间的可能排列方式也愈多,其同分异构体数目也愈多。

在确立了碳原子是四价的基础上,荷兰化学家范霍夫(J. H. Van't Hoff, 1852 ~ 1911)和法国化学家勒贝尔(J. A. le Bel, 1847 ~ 1930)以事实为依据,又各自独立地提出了碳原子的立体概念,认为饱和碳原子具有正四面体结构。碳原子位于正四面体的中心,四个相等的价键伸向正四面体的四个顶点,各个键之间的夹角为 $109^{\circ}28'$ 。如图1-1。碳的四面体学说的提出,为研究有机分子的立体形象奠定了基础。

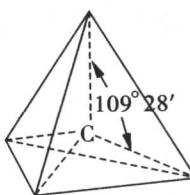


图 1-1 碳原子的正四面体结构

这样,对于有机化合物我们就建立了立体的概念,有机分子的物理化学性质不单单和分子中原子的排列次序,即分子的构造有关,很多情况下还与分子中基团的立体位置有关系。对于甲烷分子,其立体形象如图 1-2:

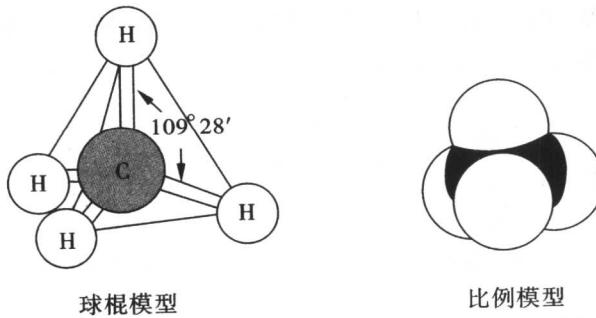


图 1-2 甲烷的四面体结构

二、共价键

碳原子为什么是四价的,价键的本质又是什么呢?美国物理化学家路易斯(G. N. Lewis, 1875 ~1946)等人,在原子结构的基础上提出了著名的“八隅学说”。该学说认为,通常化学键的生成只与成键原子的最外层价电子有关,惰性元素原子的电子构型是最稳定的,其他元素的原子都有达到这种稳定构型的倾向,因此原子可以通过相互结合形成化学键达到稳定的电子构型。惰性元素最外层电子数为 8 或 2,故一般情况下,原子相互结合生成化学键时,其外层电子数应该达到 8 或 2。为了达到这种稳定的电子层结构,它们可以采取失去、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,其原子外层有 4 个电子,要完全失去或获得 4 个电子来达到稳定的电子构型都比较困难,因此常与其他原子通过共用电子的方式成键。

例如:在甲烷分子中,一个碳原子和四个氢原子结合在一起,两个成键原子各自提供一个电子形成价键,这样碳原子和氢原子最外层分别有 8 个和 2 个电子,都达到了稳定的构型:

