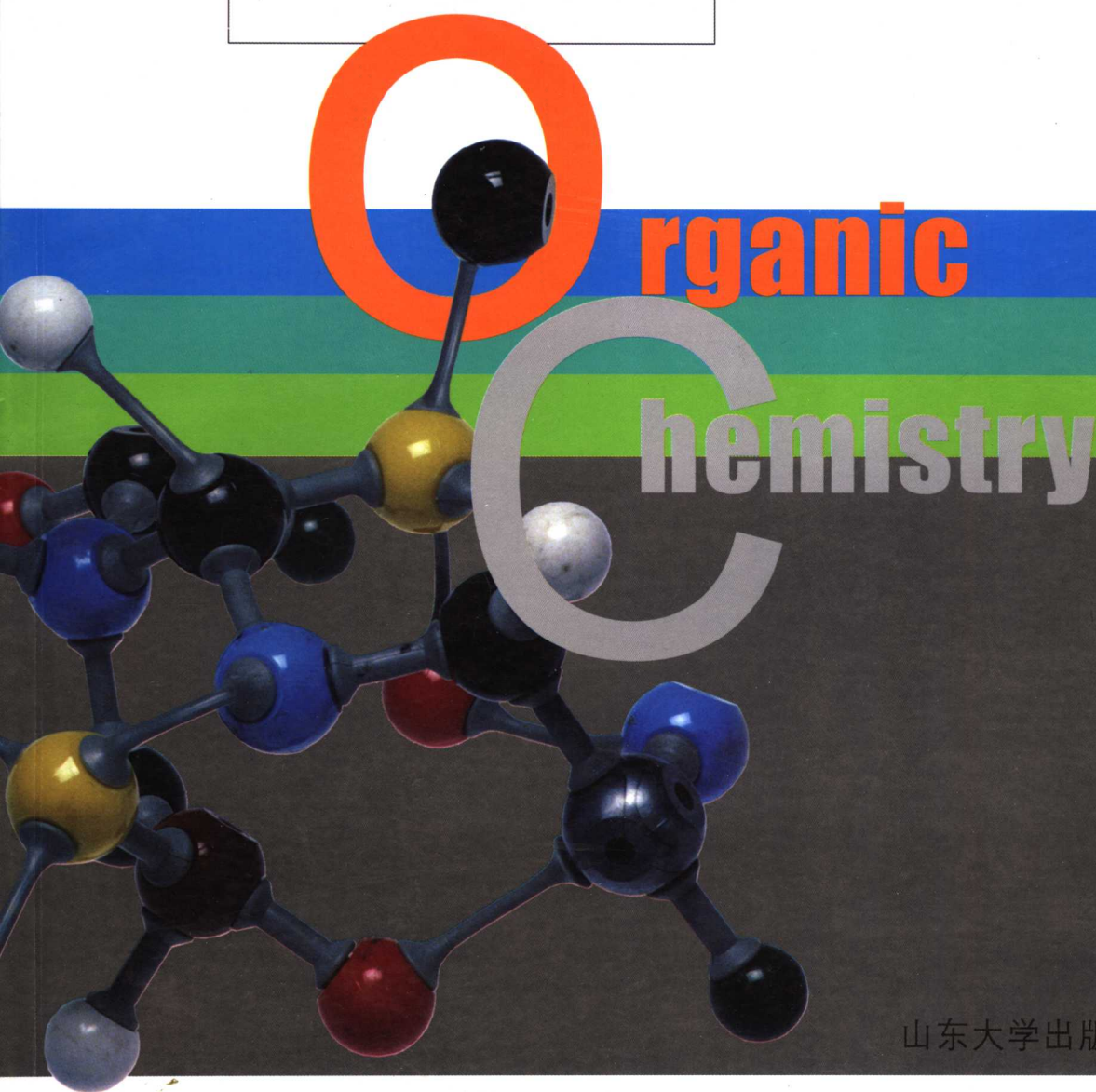


Organic Chemistry

有机化学

李爱玲 主编



山东大学出版社

有机化学

主 编 李爱玲
编 委 王广珠 高 娟 万茂生
王 静 邱召法

山东大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/李爱玲主编. —济南:山东大学出版社,2007.8

ISBN 978-7-5607-3427-9

I. 有...

II. 李...

III. 有机化学—高等学校—教材

IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 126159 号

山东大学出版社出版发行

(山东省济南市山大南路 27 号 邮政编码:250100)

山东省新华书店经销

日照报业印刷有限公司印刷

787×1092 毫米 1/16 19.5 印张 450 千字

2007 年 8 月第 1 版 2007 年 8 月第 1 次印刷

定价:29.50 元

版权所有,盗印必究

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社营销部负责调换

前 言

《有机化学》是药品、食品各专业必须学习的一门重要的基础课程。山东药品食品职业学院任教该课程的资深教师与年轻教师一起,总结多年的教学经验,编写出这本适合相关专业教学需要的教材。

在编写过程中,我们力求做到理论与实际相结合。在确保基本概念、基本理论和基本技能的前提下,在编排上既体现了有机化学的系统性,同时又突出高职高专够用的原则。内容重点突出,简明扼要,表述深入浅出,便于学生自学。

本教材贴近学生的认知规律,在立体化学部分,考虑到立体结构比较抽象难懂,我们采取分散讲解的方式,将构象和顺反异构集中在烷烃和烯烃、环烷烃部分讨论学习,旋光异构则单列一章,以便学生更好地理解 and 掌握;为了适合化学制药、生物制药、中药等专业后续课程的学习,我们在相应的章节中增加了有一定难度的反应类型、人名反应和重要的反应机理;将氨基酸、多肽、蛋白质、核酸单独列为一章,在内容上连贯性、系统性更强;对于萜类和甾体化合物部分,注意强调其生理活性及其应用。因此,本教材更加符合药品、食品各专业的需要。

本教材以官能团为主线,除实验部分共分十六章。每章开篇编有“学习要求”,使学生准确把握知识点;每个知识点后附有相应“练习”,帮助学生将知识及时消化理解;每章结束附有综合性“习题”,利于培养学生融会贯通和综合运用知识的能力;书末附有“单元测试题”,以便使学生能及时了解自己对知识的掌握情况。对后三章实验教学部分,在基本操作实验、性质实验和制备实验的基础上增加了多步合成设计实验,以强化学生的动手能力、探究能力和创新能力的培养。

虽然我们作了一定的努力,但由于水平所限,加之时间仓促,书中不妥和错误之处难免,诚望读者批评指正。

编 者

2007 年 5 月



Contents

第一章 绪 论	1
第一节 有机化学与有机化合物	1
第二节 有机化合物的特点	2
一、有机化合物的性质特点	2
二、有机化合物的结构特点	2
三、有机化合物结构的表示方法	3
第三节 有机化合物的共价键	3
一、共价键理论	3
二、共价键的基本属性	5
第四节 有机化学反应的类型	7
一、共价键的断裂方式	7
二、有机化学反应类型	8
第五节 有机化合物的分类	8
一、按碳架分类	8
二、按官能团分类	9
第六节 有机反应中的酸碱理论	10
一、勃朗斯德酸碱质子理论	10
二、路易斯酸碱理论	10
第七节 有机化合物的学习要领	11
一、在理解的基础上强化记忆	11
二、做好课前预习	11
三、做好练习并及时解决问题	11
四、注重培养自学和总结能力	11
五、重视实验的学习	11
习 题	12
第二章 烷 烃	13
一、烷烃的定义、同系列、同分异构现象	13
二、烷烃的命名	14

三、烷烃的结构	16
四、烷烃的构象	17
五、烷烃的物理性质	18
六、烷烃的化学性质	19
七、重要的烷烃	22
习 题	22
第三章 单烯烃和环烷烃	24
第一节 单 烯 烃	24
一、烯烃的结构	24
二、烯烃的同分异构	24
三、烯烃的命名	26
四、烯烃的物理性质	27
五、烯烃的化学性质	28
六、诱导效应	33
七、重要的烯烃	34
第二节 环烷烃	34
一、环烷烃的分类	34
二、构造异构	34
三、环烷烃的命名	35
四、环烷烃的稳定性	36
五、环烷烃的物理性质和化学性质	37
六、环烷烃的构象	38
七、环己烷衍生物的优势构象	39
习 题	40
第四章 炔烃和二烯烃	42
第一节 炔 烃	42
一、炔烃的结构	42
二、炔烃的命名和同分异构	43
三、炔烃的物理性质	43
四、炔烃的化学性质	44
五、炔烃的制法	47
六、重要的化合物	47

第二节 二烯烃	47
一、二烯烃的分类与命名	47
二、共轭二烯烃的结构和共轭效应	48
三、共轭二烯烃的化学性质	50
四、重要的二烯烃	51
习 题	53
第五章 芳 烃	55
一、苯及其同系物	55
二、稠环芳烃	69
三、非苯系芳烃	71
习 题	72
第六章 卤代烃	74
一、卤代烃的分类与命名	74
二、卤代烃的物理性质	75
三、卤代烃的化学性质	76
四、有机金属卤化物	80
五、卤代烃的制法	81
六、重要的卤代烃	82
习 题	83
第七章 醇、酚、醚	85
第一节 醇	85
一、醇的分类和命名	85
二、醇的结构	87
三、醇的物理性质	87
四、醇的化学性质	88
五、硫 醇	92
六、醇的制备	93
七、重要的醇	93
第二节 酚	94
一、酚的命名	94
二、酚的物理性质	95

三、酚的化学性质	95
四、重要的酚	98
第三节 醚	99
一、醚的分类和命名	99
二、醚的物理性质	99
三、醚的化学性质	99
四、醚的制备	100
五、重要的醚	101
习 题	102
第八章 醛、酮、醌	105
第一节 醛和酮	105
一、羰基的结构	105
二、醛、酮的分类	106
三、醛、酮的命名	106
四、醛、酮的物理性质	107
五、醛、酮的化学性质	109
六、醛、酮的制备	120
七、重要的化合物	120
第二节 醌	121
一、醌的结构和命名	121
二、醌的性质	122
三、重要的醌类化合物	122
习 题	123
第九章 羧酸和取代羧酸	128
第一节 羧 酸	128
一、羧酸的分类和命名	128
二、羧酸的结构	129
三、羧酸的物理性质	129
四、羧酸的化学性质	131
五、羧酸的制备	134
第二节 取代羧酸	135
一、取代羧酸的分类和命名	135

二、取代羧酸的化学性质	136
三、羟基酸的制备	139
四、重要的羧酸和取代羧酸	139
习 题	141
第十章 羧酸衍生物	143
一、羧酸衍生物的分类和命名	143
二、羧酸衍生物的结构	144
三、羧酸衍生物的物理性质	145
四、羧酸衍生物的化学性质	145
*五、蜡和油脂	150
六、酰胺的特性	150
七、羧酸衍生物的制备	151
八、重要的羧酸衍生物	151
九、乙酰乙酸乙酯的性质及其应用	153
十、丙二酸二乙酯	155
习 题	156
第十一章 光学异构	158
一、偏振光和旋光性	158
二、旋光仪和比旋光度	159
三、旋光性和分子结构	160
四、含有一个手性碳原子的构型的标示方法	164
五、含有两个手性碳原子的化合物的对映异构体	166
六、取代环烷烃的旋光异构	167
*七、不含手性碳原子的化合物的对映异构	168
*八、外消旋体的拆分	169
*九、旋光异构体的应用	169
*十、手性药物	170
习 题	170
第十二章 有机含氮化合物	172
第一节 硝基化合物	172
一、硝基化合物的分类和命名	172

二、硝基化合物的物理性质	173
三、硝基化合物的化学性质	173
四、重要的硝基化合物	175
第二节 胺	176
一、胺的分类和命名	176
二、胺的物理性质	177
三、胺的化学性质	177
四、胺的制备	182
五、重要化合物	182
第三节 重氮化合物和偶氮化合物	183
一、重氮化合物和偶氮化合物的结构	183
二、重氮化反应	183
三、重氮盐的性质	183
习 题	186
第十三章 杂环化合物	189
第一节 杂环化合物	189
一、杂环化合物的分类和命名	189
二、五元杂环化合物	191
三、六元杂环化合物	194
四、稠环化合物	197
五、重要的杂环化合物及其衍生物	198
第二节 生物碱	200
一、概 述	200
二、生物碱的分类和命名	200
三、重要的生物碱	200
习 题	202
第十四章 糖	204
第一节 单 糖	204
一、单糖的分类	204
二、单糖的结构	205
三、单糖的物理性质	207
四、单糖的化学性质	207

五、重要的单糖	210
第二节 二糖和多糖	212
一、二 糖	212
二、多 糖	213
习 题	215
第十五章 氨基酸、多肽和蛋白质	217
一、氨基酸	217
二、肽与多肽	222
三、蛋白质	224
四、核 酸	226
五、生物酶与克隆技术	228
习 题	228
第十六章 萜类化合物和甾族化合物	230
第一节 萜类化合物	230
一、萜类化合物的结构	230
二、萜类化合物的分类	231
三、重要的萜类化合物	231
第二节 甾族化合物	233
一、甾族化合物的骨架及骨架编号	233
二、甾族化合物的命名	234
三、重要的甾体化合物	235
习 题	237
第十七章 有机实验的一般知识和基本操作训练	238
第一节 有机化学实验的一般知识	238
一、实验室规则	238
二、有机化学实验室安全知识	238
三、有机化学实验室常用仪器、装置和基本实验技术	239
四、有机化学实验预习、记录和实验报告	243
第二节 有机化学实验的基本操作	244
实验一 熔点的测定	244
实验二 沸点的测定	246

实验三 重结晶	248
实验四 萃取	250
实验五 升华	251
第十八章 有机化合物的制备实验	254
实验一 乙酸乙酯的制备	254
实验二 阿司匹林的制备	256
实验三 乙酰苯胺的制备	257
实验四 从茶叶中提取咖啡因	258
第十九章 有机化合物的性质实验	261
实验一 醇、酚的化学性质	261
实验二 醛和酮的性质鉴定	262
实验三 羧酸及其衍生物的性质	264
第二十章 设计实验	266
实验一 利度卡因的合成	266
实验二 5, 5-二苯基乙内酰脲的合成	267
实验三 鲁米诺的合成	267
附 录 单元测试和模拟试题	268
第一至五章 单元测试(A)	268
第一至五章 单元测试(B)	270
第六至十章 单元测试(A)	273
第六至十章 单元测试(B)	275
第十一至十六章 单元测试(A)	279
第十一至十六章 单元测试(B)	283
模拟试题(一)	286
模拟试题(二)	290
模拟试题(三)	294
参考文献	298

第一章 绪 论

学 习 要 求

1. 掌握有机化合物的概念和特点。
2. 理解碳原子的三种杂化类型和有机反应中的酸碱理论。
3. 了解有机化合物的分类和反应类型。

第一节 有机化学与有机化合物

人类使用有机化合物已有很长的历史,在 18 世纪后期,就开始从动植物中获得一系列较纯的有机化合物。一百多年前,当化学作为一门学科刚刚问世的时候,人们把矿石、金属、食盐和水等物质称为无机物;而把来源于动植物有机体的物质如酒精、醋、蔗糖、油脂、尿素等称为有机化合物,简称有机物,即“有生命的物质”,以区别于矿物质等无机物。当时人们认为有机物不能通过人工方法合成,而只能从有“生命力”的动植物有机体中得到。1828 年,德国化学家乌勒(F. Wohler)成功地用无机物氰酸铵合成了有机物尿素。

尿素的人工合成,打破只能从有生命的机体得到有机物的错误理念,证明可以用无机物合成有机物,之后更多的有机物相继以无机物为原料合成出来。19 世纪中期,人类先后合成了乙酸、油脂等复杂的有机物,“生命力”学说被彻底否定。从此不再以原料来划分,但历史上遗留下来的“有机化学”和“有机物”这些名词仍沿用下来,不过它的含义已经发生了变化。

近年来,生物科学迅速发展。在探索生命奥秘的工作中,我国科学家作出了卓越的贡献。1965 年 9 月,我国首次人工合成了具有生理活性的结晶蛋白质——牛胰岛素;1981 年又人工合成了酵母丙氨酸转移核糖核酸。这使我国在有机化学和生物化学领域达到了世界领先水平,为人工合成生命物质迈开了新的一步。

有机化合物都含有碳,绝大多数有机物还含有氢,有时还含有氧、氮、硫及卤素等元素。因此把“碳氢化合物及其衍生物”称为有机化合物,也可以把有机化合物定义为“含碳化合物”。但有些简单的含碳化合物,如二氧化碳、碳酸、碳酸盐等,由于它们的结构和性质与一般无机物相似,习惯上将它们放在无机物中。

有机化学是化学的一个重要分支,是研究有机化合物的来源,制备、结构、性质、合成、应用及相关理论的一门学科,它与人类的生活以及许多其他学科有着极为密切的关系。世界

上每年合成的近百万个新化合物中约 70% 是有机物, 其中许多已应用于材料、能源、医疗、农业、工业、国防、食品、环境、生命科学与生物技术等领域, 直接或间接地为人类提供了大量的必需品。有机化学的迅速发展, 产生了许多新的三级学科和交叉学科, 例如有机合成化学、有机分析化学、药物化学、生物有机化学等。

波谱技术, 如红外光谱、核磁共振波谱、紫外光谱、质谱等应用于测定有机化合物的结构, 促进了有机化合物的研究; 同时一些新的实验技术, 如光化学技术、催化技术和微波技术的广泛应用, 大幅度地提高有机化合物的反应和产物的选择性。

有机化学与药学和食品学的关系非常密切, 当今用于防治疾病的药物及食品中的防腐剂等, 绝大多数是有机化合物。药学和食品专业的学生, 不但要了解现有药物的组成、结构、性质、制备和药效, 更重要的任务是开发和研制新药, 这就需要具备较丰富的有机化学知识。

◇◇ 第二节 有机化合物的特点 ◇◇

一、有机化合物的性质特点

有机化合物的性质特点主要表现在以下几个方面:

1. 有机物大都易于燃烧

有机化合物是碳氢化合物及其衍生物, 因而绝大多数有机化合物都易燃烧, 燃烧后的产物为二氧化碳和水, 如果含有其他元素, 则生成该元素的氧化物。但有的有机化合物不易燃烧, 甚至可以作灭火剂, 如 CCl_4 等。大多数无机物则不易燃烧。

2. 多数有机化合物的熔点较低

有机化合物的熔点一般较低, 多在 400°C 以下, 而无机物的却高得多。这是由于有机物多属分子晶体, 而无机物多属离子晶体或原子晶体。

3. 有机化合物一般难溶于水

多数有机物是非极性或弱极性分子, 而水是强极性溶剂, 根据“相似相溶”原理, 多数有机物不溶或难溶于水, 而易溶于有机溶剂中。但极性强的有机物如乙醇、乙醛、乙酸等, 则易溶于水, 甚至可与水混溶。

4. 有机反应速率较慢且副反应多

有机反应一般是分子间的反应, 反应速率决定于分子间的有效碰撞, 所以反应速率较慢。为了加快反应速率, 往往需要加热或加入催化剂。另外, 有机物分子发生反应时, 往往可能有若干个反应部位, 所以常伴随一些副反应, 产率低, 产物也比较复杂。

二、有机化合物的结构特点

组成有机化合物的元素主要是碳和氢两种, 此外还有氧、氮、硫、磷、卤素及某些金属元素。但有机化合物的数目庞大且分子结构复杂, 到目前为止已知的有机化合物有近千万种,

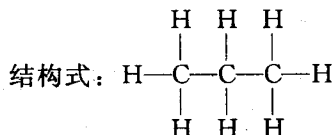
而且这个数目还在不断增长。

有机化合物的分子结构比较复杂,主要因为组成有机物的主体元素——碳原子结构的特殊性。碳原子间可以形成共价键,碳原子和其他原子也可以共价键的方式结合,从而形成数目众多、结构复杂和性质各异的有机化合物。因此,有机化合物的结构特点,可概括为以碳原子为基础共价化合物的结构特点。

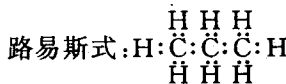
三、有机化合物结构的表示方法

随着有机化合物的种类越来越多,对有机化合物来说,仅用分子式来表示是远远不够的。例如:乙醚和正丁醇的分子式都是 $C_4H_{10}O$,而二者却是两种完全不同的物质。化合物具有相同的分子式、不同结构的现象,称为同分异构现象,具有同分异构现象的化合物互称同分异构体。乙醚和正丁醇就为同分异构体。

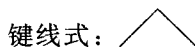
分子结构是指分子中各原子相互结合关系、结合方式以及原子在空间排布的状况,它包括分子的构造、构型和构象。分子结构不同,就是不同的物质。因此,必须用表明分子中原子成键的顺序和键性的构造式来表示有机化合物。必要时,还须用空间结构来表示。如:丙烷可有下面四种表示方法。



结构式:



路易斯式:



◇◇ 第三节 有机化合物的共价键 ◇◇

一、共价键理论

碳元素是形成有机化合物的主体元素,位于周期表的第Ⅳ_A族,核外有四个价电子,在与其他元素成键时,它既不易失去也不易得到电子,往往通过电子对的共用来与其他原子相结合。因此,有机化合物分子中的化学键主要是共价键。要了解碳化合物的结构,必须先讨论碳化合物中的共价键。

价键理论认为,共价键的形成是由于成键原子的原子轨道(电子云)相互重叠或交盖的结果。两个原子轨道中自旋相反的两个电子,在轨道重叠区域内运动,为两个原子所共有,此时受两个原子核的吸引,体系能量降低。

共价键具有两个特点:一是方向性,两原子轨道必须沿着某一方向相互重叠时,重叠程度最大,形成的键最牢固;二是饱和性,两个原子的未成对电子自旋相反配对后,再不能与第三个电子配对。

价键理论能很好地解释共价键形成的本质、成键规则、成键能力等,但不能解释空间构

型问题,例如,碳的核外有四个价电子,电子的填充为 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$,但甲烷分子却是四面体构型。为了解释分子空间构型的问题,价键理论又提出了杂化轨道理论。杂化轨道理论认为:成键时,2s 中的一个电子首先激发到 $2p_z$ 轨道中,然后四个原子轨道重新组合(即杂化),形成四个新的杂化轨道。杂化轨道的形状为一瓣大,一瓣小,四个 sp^3 杂化轨道在碳原子周围是对称分布的,杂化轨道对称轴的夹角为 $109^\circ 28'$,如图 1-1 所示。

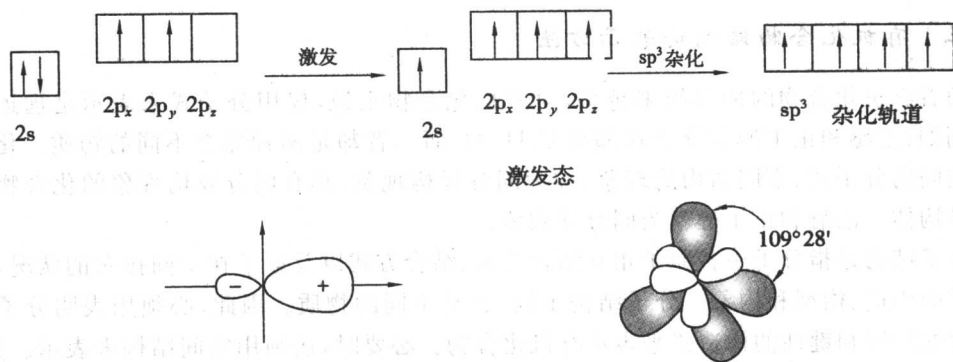


图 1-1 碳原子的 sp^3 杂化轨道

sp^2 杂化轨道是由一个 s 轨道和两个 p 轨道参加的杂化,三个 sp^2 杂化轨道的空间形状为平面三角形,轨道之间的夹角是 120° ,未参加杂化的 p 轨道垂直于 sp^2 杂化轨道平面,如图 1-2 所示。

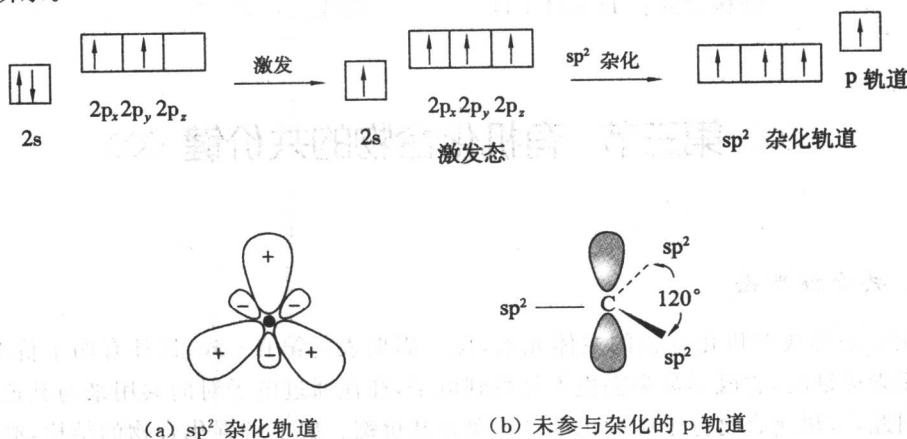
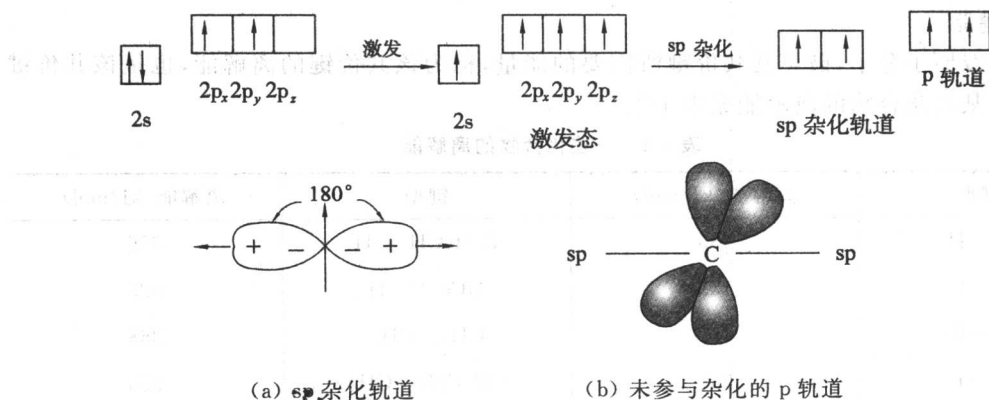


图 1-2 碳原子的 sp^2 杂化

sp 杂化轨道是由一个 s 轨道和一个 p 轨道参加的杂化, sp 杂化轨道的形状为直线形,它们之间的夹角为 180° ,未参加杂化的两个 p 轨道彼此垂直且都垂直于 sp 杂化轨道对称轴,如图 1-3 所示。

图 1-3 碳原子的 sp 杂化

二、共价键的基本属性

1. 键长

以共价键相结合的两个原子核间的距离称为键长。相同的共价键在不同的分子中其键长会稍有不同。因为成键的两个原子在分子中不是孤立的,它们要受到分子中其他原子的影响,因而取决于电子云的重叠程度,重叠程度越大,键长越短。

化学键的键长是考察化学键的稳定性的指标之一。一般来说,键长越长,越容易受到外界的影响而发生极化。一些常见共价键的键长见表 1-1。

表 1-1 一些常见共价键的键长和键能

键型	键长(nm)	键能(kJ/mol)	键型	键长(nm)	键能(kJ/mol)
C—C	0.154	347	C—I	0.212	218
C—H	0.109	414	C=C	0.134	611
C—O	0.143	360	C=N	0.127	749
C—N	0.147	305	O—H	0.096	463
C—F	0.142	485	C=O	0.123	695
C—Br	0.191	285	C≡C	0.120	837

2. 键角

键角是指同一原子上两个共价键之间的夹角。它是决定有机化合物分子的空间构型和某些性质的重要因素。键角的大小与成键的中心原子的杂化状态有关,还与中心碳原子上所连的基团有关。

