

广东省八五级师专函授生物专业

有机化学

自学指导书

陈献芳 罗万友 编

广东省海南教育学院函授部

一九八六年三月

说 明

广东省八五級师专函授生物专业选用汪小兰 编的《有机化学》为教材。为了帮助函授学员掌握教材的重点、难点和有关基础知识,提高学习效果,我们参考了电大、工科、医科等各类型有机化学教材和资料,并结合我们的教学经验编写了这本书,供生物专业函授学员学习时参考。

全书分为学习指导(含目的要求、学习要点)、解题方法和习题解答三大部分。在目的要求中,提出了对各章自学的基本要求。学习要点,则是按教材的顺序,根据各章的目的要求将一些基本概念和必须掌握的内容作简单扼要的叙述,对一些应该注意的地方也特别予以指出,以便于学员自学和复习。解题方法,是指导有机化学解题所遵循的总过程,并总结性地提出解答问题的一般步骤,加强培养学员独立分析问题和解决问题的能力。习题解答,是为了对参加函授的学员做作业时提供核对答案之用,应以自己独立完成作业为主,切勿照抄。应尽可能多做书中每章后面的习题,以加深对教材的理解和锻炼自己的解题能力。

函授学员在自学时,必须首先看书每章的目的要求,其次按章节顺序阅读教材,对照本书的学习要点,进行仔细阅读,阅读时要联系实例,深入理解教材中的基本概念、理论要点和重要反应规律。最后在自学的基础上认真做好各章中教师所指定的作业题。

关于函授教学与自学时数安排,提出如下建议,供任课教师、学员参考。

章次	内 容	总时数	面授	实验	自学
一	绪论	3	0		3
二	开链烃(脂肪烃)	15	5		10
三	环烃	8	3		5
四	卤代烃	10	4		6

续表

章次	内 容	总时数	面授	实验	自学
五	醇 酚 醚	12	4		8
六	醛 酮 醌	12	4		8
七	羧酸及其衍生物	9	3		6
八	取代酸	6	2		4
九	旋光异构	9	3		6
十	碳水化合物	12	4		8
十一	油脂 类脂 萜类 和甾体化合物	12	4		8
十二	含氮化合物, 含磷 化合物	6	2		4
十三	杂环化合物	6	2		4
合 计		120	40	20	80

〔注〕 实验学时, 已计入面授学时中。

这本书是根据中学教师进修高等师范专科生物专业有机化学教学大纲的要求, 按照省的备课会议精神, 由海南教育学院陈献芳、罗万友共同编写的, 在编写过程中, 曾得到华南师范大学化学系杨世柱、徐桂荣两位同志的指导和帮助。同时, 1983年8月在惠州教育学院备课会议上, 各地区兄弟院校的化学老学也提出了宝贵的修改意见, 谨在这里致以谢意。

该书已供广东省八二级师专函授生物专业学员使用, 现在修改重印。由于我们水平有限, 书中难免存在错误及不足之处, 恳望同志们批评指正。

编 者

1986年1月

目 录

第一部分 自学指导 (1)

第一章 绪论 (1)

I 目的要求 (1)

II 学习要点 (1)

第二章 开链烃 (脂肪烃) (10)

I 目的要求 (10)

II 学习要点 (10)

第一节 烷烃 (10)

第二节 烯烃 (18)

第三节 炔烃 (25)

第四节 双烯烃 (28)

第三章 环烃 (32)

I 目的要求 (32)

II 学习要点 (32)

第一节 脂环烃 (32)

第二节 芳香烃 (36)

第四章 卤代烃 (42)

I 目的要求 (42)

II 学习要点 (42)

第五章 醇 酚 醚 (50)

I 目的要求 (50)

II 学习要点 (50)

第一节 醇 (50)

第二节 酚 (53)

第三节 醚 (56)

第四节 硫醇、硫酚、硫醚 (58)

第六章 醛 酮 醌 (60)

I	目的要求	(60)
II	学习要点	(60)
	第一节 醛和酮	(60)
	第二节 醌	(67)
第七章	羧酸及其衍生物	(68)
I	目的要求	(68)
II	学习要点	(68)
	第一节 羧酸	(68)
	第二节 羧酸衍生物	(71)
第八章	取代酸	(77)
I	目的要求	(77)
II	学习要点	(77)
	第一节 羟基酸	(77)
	第二节 羧基酸	(79)
第九章	旋光异构	(82)
I	目的要求	(82)
II	学习要点	(83)
第十章	碳水化合物	(89)
I	目的要求	(89)
II	学习要点	(89)
	第一节 单糖	(90)
	第二节 双糖	(95)
	第三节 多糖	(97)
第十一章	油脂、类酯、萜类和甾体化合物	(97)
I	目的要求	(97)
II	学习要点	(97)
	第一节 油脂和类脂化合物	(98)
	第二节 萜类化合物	(98)
	第三节 甾类化合物	(100)
第十二章	含氮化合物 含磷化合物	(101)
I	目的要求	(101)
II	学习要点	(101)

第一节	含氮化合物	(101)
第二节	含磷化合物	(111)
第十三章	杂环化合物	(113)
I	目的要求	(115)
II	学习要点	(113)

第二部分 解题方法 (119)

(一)	命名和写构造式	(120)
I	命名原则	(120)
II	一般要求	(120)
III	实际范例	(121)
(二)	有机物的鉴别和分离提纯	(123)
I	鉴别	(123)
II	分离和提纯	(127)
(三)	有机物酸碱性强弱的比较	(128)
I	基本要求	(128)
II	实际范例	(128)
(四)	完成化学反应方程式	(131)
(五)	有机物的制备与合成	(132)
(六)	推导构造式	(138)

第三部分 习题解答 (146)

第一章	绪论	(146)
第二章	开链烃	(148)
第三章	环烃	(152)
第四章	卤代烃	(154)
第五章	醇 酚 醚	(155)
第六章	醛 酮 醌	(159)
第七章	羧酸及其衍生物	(162)
第八章	取代酸	(166)

第九章	含氮化合物	(168)
第十章	含硫和含磷化合物	(170)
第十一章	旋光异构和构象	(170)
第十二章	碳水化合物	(171)
*第十三章	氨基酸、多肽与蛋白质	(174)
第十四章	油脂和类脂化合物	(176)
第十五章	萜类和甾体化合物	(177)
第十六章	杂环化合物	(179)

附 录

附录 I	符号汇编	(180)
附录 II	复习提要	(181)
	有机物的分类	(181)
	有机化合物的命名	(187)
	有机化学基本概念	(189)
	有机化合物的结构	(198)
	有机化合物的重要反应	(203)
	有机物的鉴别	(211)
附录 III	总结复习	(214)
	缩写符号	(214)
	重要官能团	(214)
	重要有机反应	(216)

第一部分 自学指导

第一章 绪 论

I 目的要求

本章是绪论，主要要求是：

1. 了解有机化学研究的对象，为学习生物化学等有关课程，打下自学的基础。
2. 复习无机化学学过的化学键理论，着重对价键理论，分子轨道理论进行复习，在此基础上，掌握共价键的属性。
3. 初步掌握有机化合物的分类方法。

II 学习要点

一、有机化学的研究对象

有机化学是碳化合物的化学，也可称为碳氢化合物及其衍生物的化学。有机化学是研究有机化合物的结构、性质、合成和应用的一门科学。

二、研究有机化合物的一般步骤

对一个未知的有机化合物，首先必须确定它的分子结构。大致通过下列步骤：

1. 分离提纯

利用重结晶，升华，蒸馏，分馏，减压蒸馏和色层分析等方法以去掉各种杂质。

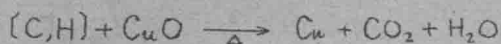
2. 纯度的检验

每一个纯的有机化合物都有它固定的熔点、沸点、折光率和比重，测定它的物理常数，是检验纯度的有效方法。

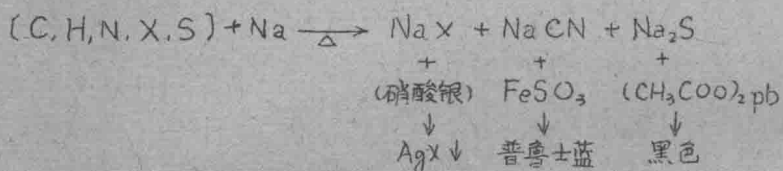
3. 元素的定性分析

目的是确定未知的有机化合物是由哪些元素组成的。其方法是把组成有机化合物的各种元素转变成无机化合物，再用鉴定无机离子的方法去鉴定它。

① 碳和氢的检验：



② 氮、卤素和硫的检验：



4. 元素的定量分析

目的是测定未知物中各种元素的百分含量，以确定它的实验式。例如，某未知物 3.26 克，经燃烧后得到 CO_2 4.74 克， H_2O 1.92 克。从分析得来的这个数据，就可确定它的实验式。

$$C \text{ 的重量} = 4.74 \times \frac{12}{44} = 1.29 \text{ 克}$$

$$H \text{ 的重量} = 1.92 \times \frac{2}{18} = 0.213 \text{ 克}$$

$$C \% = \frac{1.29}{3.26} \times 100 = 39.6 \%$$

$$H \% = \frac{0.213}{3.26} \times 100 = 6.53 \%$$

$$O \% = 100 - (39.6 + 6.53) = 53.87 \%$$

根据百分含量，再确定它的实验式：

$$C = 39.6 / 12 = 3.30, \quad 3.30 / 3.30 = 1;$$

$$H = 6.53 / 1 = 6.53, \quad 6.53 / 3.30 = 1.98;$$

$$O = 53.87 / 16 = 3.36, \quad 3.36 / 3.30 = 1.02。$$

$$\therefore C : H : O = 1 : 2 : 1。$$

实验式应为 CH_2O

5. 确定分子量与分子式

实验式只能说明分子中各种原子数目的比例，不能确定各种原子的具体数目。为此必须先测定其分子量，再找出它的分子式。测定分子量可用沸点升高法、熔点降低法或质谱法。如果上述未知物的分子量为60，则分子式为 $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ，且

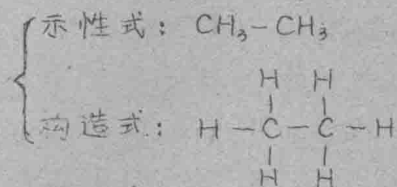
$$(\text{CH}_2\text{O})_n = 60,$$

即 $(12 + 1 \times 2 + 16)n = 60, n = 2.$

分子式为 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 。

小结：

化学式：{ 表示分子中原子数目、种类、比率的化学式，叫分子式。
表示分子中原子种类、比率的化学式，叫实验式，故称最简式。
表示化合物中原子成键顺序的化学式，叫做构造式。



6. 确定构造式

由于有机化合物存在同分异构现象，所以还必须确定其构造式。确定构造式可用物理方法和化学方法，这两者是相辅相成的。最常用的物理方法有：紫外光谱法、红外光谱法、核磁共振谱法和质谱法。

- ① 红外光谱：可以确定分子中某些基团的存在；
- ② 紫外光谱：可以确定化合物中是否有共轭体系；
- ③ 核磁共振谱：可以提供分子中氢原子的结合方式；
- ④ 质谱：可以推断化合物的结构。

三、有机化合物的特性

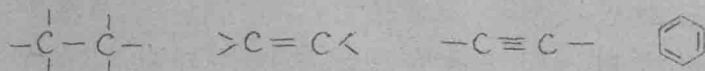
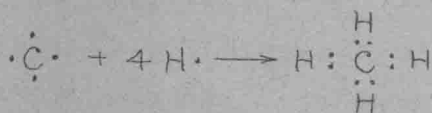
有机化合物是碳的化合物，其中的碳原子主要以共价键与其它原子相结合；而无机化合物，尤其是无机盐类，主要以离子键将原子结合起来。这就使有机物具有不同于无机物的一些特性：

(1) 可燃烧；(2) 熔点低；(3) 难溶于水，易溶于有机溶剂；(4) 反应速度慢；(5) 反应产物比较复杂。当然，这些特性是相对的，不是绝对的。有的有机物并不燃烧，也有的很易溶于水，或者反应速度极快。

四、共价键

共价键是将各个原子结合成有机化合物的基本键型。本节的目的结合有机化学的需要，简单地复习无机化学中关于原子轨道的论述，以正确理解共价键的形成。

碳的原子核对外层四价电子有一定的控制能力。当碳原子和其他元素形成化合物时，它总是和其他元素各提供一个电子，而形成两个原子共有的电子对，即形成把两个原子结合在^{一起的}化学键，叫做共价键。例如：



1. 原子轨道

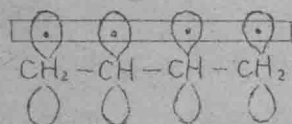
原子中电子的运动状态称为原子轨道，可用波函数 ψ 表示。

原子轨道可分为 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d ... 等轨道。在有机化学中经常遇到的原子轨道是 s 轨道与 p 轨道。

s 轨道呈球形；p 轨道呈无柄哑铃形。它们的界面图形如图 1 所示。

以整个分子作为整体的 π 电子的分子轨道，称为大 π 键。

例如：丁二烯中形成的是四个电子的大 π 键。分子结构可以用下式表示：



π 4 (电子数)
4 (原子数)

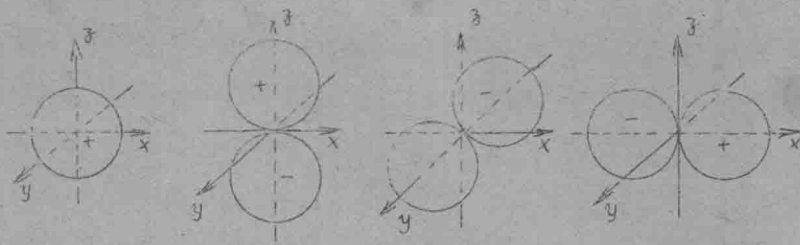


图 1

S 轨道与 P 轨道图形中的“+”“-”号是表示在该区域中波函数是正值还是负值，它并不代表正电荷或负电荷。

由于电子的运动状态不同，各种原子轨道的能量也不同。

2. 分子轨道

分子中电子的运动状态叫做分子轨道，可用波函数 ψ 表示。

分子轨道的形状可以通过原子轨道的线性组合法得到。即：

$\psi = \phi_1 \pm \phi_2$ ， ϕ_1 与 ϕ_2 分别代表两个原子轨道。因此当两个 S 轨道组合时，可形成两个分子轨道。两个波函数相加得到的分子轨道，其能量低于原子轨道，称为成键轨道，用 σ 表示；两个波函数相减得到的分子轨道，其能量高于原子轨道，称为反键轨道，用 σ^* 表示。（图 2）在基态下组成共价键的两个电子都处在成键轨道里。

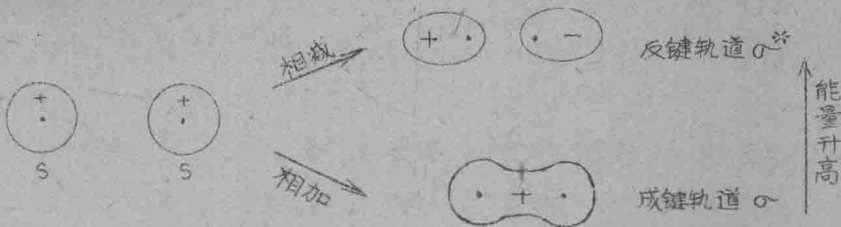


图 2

由两个 P 轨道组合成分子轨道时，可以有两种形式。一种是“头对头”的组合，另一种是“肩并肩”的组合。它们都分别形成一个成键轨道与一个反键轨道。

由“头对头”组合形成的分子轨道仍称为 σ 分子轨道，由“肩并肩”形成的分子轨道称为 π 分子轨道。（图 3）（a）（b）

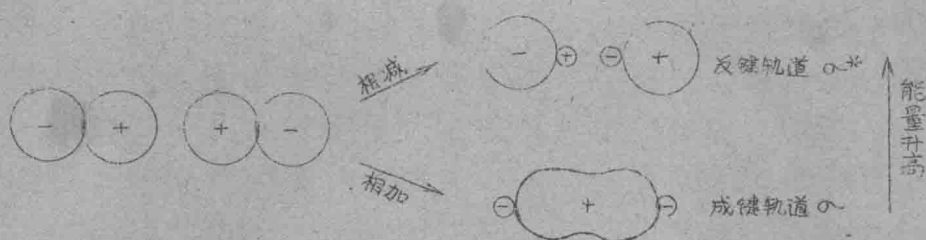


图 3

(a)

分子轨道是由原子轨道组合形成的。一个填充了的轨道最多能有两个电子。两个相同的原子轨道的组合，形成两个分子轨道，其中一个能量比原子轨道能量低的叫成键轨道，另一个能量比原子轨道能量高的叫反键轨道。关于 C-C σ -键，代表原子轨道之间成键和反键的符号是：

两个 (+) 叶瓣之间的作用是成键 (σ -轨道)；符号上不连续，一个 (+) 和一个 (-) 叶瓣之间的作用是反键 (σ^* -轨道)。

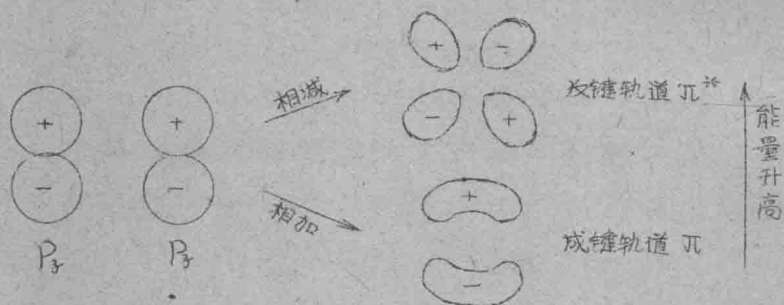


图 3

(b)

组成分子轨道的原子轨道，能量应大致相近，对称性相同，并能最大限度地重叠，这样组成的分子轨道能量最低。

3. 共价键的性质

键长、键能、键角和键的极性都是共价键的重要属性。在研究有机化合物的结构与性质时，它们都起着重要的作用。

(1) 形成共价键的两个原子核间的距离叫键长。共价键的键长和原子半径及成键方式有关。

(2) 组成共价键的两个原子离解时所吸收的能量称为共价键的键能。对于双原子分子，键能和离解能在数值上是一致的；对于多原子分子，共价键的键能是相同键离解能的平均值。键能的大小标志着键的稳定程度，与反应的热效应有密切关系。

(3) 在分子内两个相邻的共价键之间的夹角叫做键角。

(4) 两个元素电负性不同的原子或原子团能组成极性共价键。由于共价键的极性导致分子极性的产生。分子或键的极性大小可以用向量值——偶极矩表示。

键的极性和极化性 共价键连接着两个电负性不同的原子，这时电子云偏移到了电负性大的原子一边，就产生了偶极，共价键就有了极性。

极性的大小用偶极矩来衡量。偶极矩 (μ) 用电荷 (q) 和正负电荷之间的距离 (d) 的乘积 $q d$ 来表示，其单位为德拜 (D)。

当共价键在外电场电场的影响下，引起键内电子云的重分配，从而改变了键的极性。外界电场移去后，键的极性状态又恢复原状。不同键对于外界电场的敏感性也不相同，这种敏感性称为键的极化性。

在外加电场作用下，使分子或键的极性发生改变的现象叫键或分子的极化。它是暂时的现象，外电场消失，极化现象也即消失。

一些元素的电负性：

电负性是指 ① 分子中原子吸引电子的能力；

② 原子对参与成键的自身价电子的吸引能力。

H
(2.1)

Li (1.0)	Be (1.5)	B (2.0)	C (2.5)	N (3.0)	O (3.5)	F (4.0)
Na (0.9)	Mg (1.2)	Al (1.5)	Si (1.8)	P (2.1)	S (2.5)	Cl (3.0)

Br
(2.8)

I
(2.5)

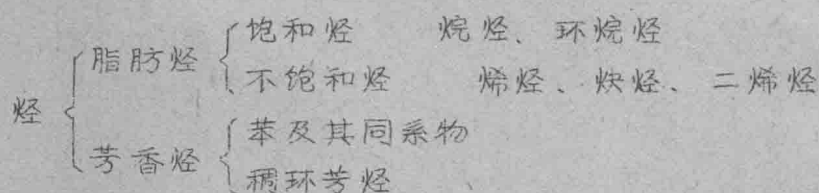
氧和氟的电负性比碳强，C—O 与 C—F 键中电子云偏向氧和氟原子（用“ $\rightarrow$ ”表示），氧和氟带部分负电荷（用 δ^- 表示），碳带部分正电荷（用 δ^+ 表示）：



五、有机化合物的分类

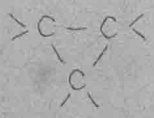
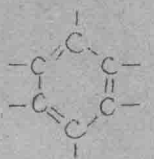
（一）烃

只含碳氢两元素的化合物统称为烃。烃可根据结构的不同分以下几类：



烃在元素组成上最为简单，可看作是其它有机化合物的母体。现将烃的分类及结构特征列表如下

类 别		举 例	结构特征
链 烃	烷 烃	甲烷 CH_4	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$
	烯 烃	乙烯 C_2H_4	$>\text{C}=\text{C}<$
	炔 烃	乙炔 C_2H_2	$-\text{C}\equiv\text{C}-$
	二 烯 烃	丁二烯 C_4H_6	$>\text{C}=\overset{ }{\text{C}}-\overset{ }{\text{C}}=\text{C}<$

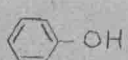
环 烃	环烷烃	环丙烷 C_3H_6	
	芳香烃	苯 C_6H_6	

(二) 烃的衍生物

烃分子中的氢原子被其他原子或原子团取代的生成物，叫做烃衍生物。

通式为：烃的衍生物 = 烃基 + 官能团

现将烃的衍生物的分类及结构特征列表如下：

类 别	举 例	官 能 团
卤代烃	一卤甲烷 CH_3X	$-X = F, Cl, Br, I$
醇	乙醇 C_2H_5OH	$-OH$ (羟基)
酚	苯酚 	同上 (酚羟基)
醛	甲醛 $H-C \begin{smallmatrix} O \\ // \\ H \end{smallmatrix}$	$-C \begin{smallmatrix} O \\ // \\ H \end{smallmatrix}$ (醛基)
酮	丙酮 $CH_3-\overset{\overset{O}{ }}{C}-CH_3$	$-\overset{\overset{O}{ }}{C}-$ (羰基)
羧 酸	乙酸 $CH_3-C \begin{smallmatrix} O \\ // \\ OH \end{smallmatrix}$	$-C \begin{smallmatrix} O \\ // \\ OH \end{smallmatrix}$ (羧基)
醚	二乙醚 $C_2H_5-O-C_2H_5$	$\begin{smallmatrix} \\ -C- \\ \end{smallmatrix} O \begin{smallmatrix} \\ -C- \\ \end{smallmatrix}$ (醚键)
酯	乙酸乙酯 $CH_3-C \begin{smallmatrix} O \\ // \\ O-C_2H_5 \end{smallmatrix}$	$-C \begin{smallmatrix} O \\ // \\ O-C \end{smallmatrix}$ (酯基)
胺	乙胺 $C_2H_5NH_2$	$-NH_2$ (氨基)
腈	乙腈 CH_3CN	$-CN$ (氰基)

第二章 开链烃 (脂肪烃)

I 目的要求

本章要求掌握各类开链烃的通式、结构式、命名、同分异构和典型的化学性质。弄清楚难度较大的烷、烯、炔的结构理论。

II 学习要点

第一节 烷烃

只含有碳和氢两种元素的有机化合物称为烃。烷烃是烃类的一种。在烷烃分子中, 碳原子的四个价, 除以单键与其它碳原子相连成键外, 其余的价都被氢原子所饱和。

一、通式、同系列、同分异构

最简单的烷烃是甲烷, 其次是乙烷、丙烷、丁烷……等等。它们的结构式可表示如下:

