

高 等 医 药 院 校

有机化学自学纲要

(修 订 本)

湛江医学院

广西医学院

修 订

衡阳医学院

一九八六年十二月

修 订 说 明

一九八五年由湛江医学院等十六所全国高等医学院校合编的有机化学自学纲要,经我们使用后师生普遍反映良好,特别是对学生的自学、复习、巩固有机化学知识方面帮助较大。因此我们几所学院决定修订该纲要继续使用。

在修订之前,我们征得原编者中的部分院校的意见以及根据当前教学的实际情况,在篇幅和内容上作了一些调整,即由天津第二医学院马荣贵同志编的第十三章《医用高分子化合物》和上海第二医科大学丁维功同志编的第十四章《有机化学中波谱学基本知识》没有编入,另外补充了综合练习题供学生自学、复习、练习和参考,并对个别章节和字句的某些错漏和欠妥之处作了一些补缺和修正。

此次修订工作是由湛江医学院(谭新智、李炳强、李尚德、杨杜豪、庄海旗)、广西医学院(钟松昇、韦嘉松、秦素毅)、衡阳医学院(谢富筠、王永生)等负责。因时间所限,采用剪贴复印方法。如有不妥,请原编者和读者敬谅。

湛江医学院

广西医学院 化学研究室

衡阳医学院

一九八六年十二月于湛江

在二十世紀八十年代自動化、信息化、
知識日新月異的今天，有機化學自學綱
要一書的出版是很適時的。它能培養
學生的智能，配合學好有機化學，同時
對學好醫學后繼課程亦有很大的幫助。

鄧錫谷
一九八五年
十月十八日

前 言

改革传统的教学方法、启发学生的独立思考、加强能力的培养，是当前教育改革的重要任务之一。就一年级医学生来说，使之具备通过自学以获取新知识、解决新问题的能力，对完成大学阶段的学习任务以及今后的工作，都有着极为重要的意义。

本《纲要》是为了配合使用徐景达主编的《有机化学》（第二版）而编写的以供学生自学和教师讲授参考使用，也可作其他同类型《有机化学》教材的参考资料。《纲要》的每一章都包括四部分内容。“目的要求”部分明确指出了学习本章的目的和要求；在“要求掌握和理解的内容”部分，根据医学专业的需要，具体规定了应该掌握和理解的内容；“本章纲要”部分除了指导自学本章的内容外，还对重点和难点进行阐述和剖析并适当地插入了一些针对性的问题，以引导学生思考或进行自我检查；“练习题”部分中所列题目则用于本章自学效果的检查。《纲要》最后还编写了综合练习题和参考试题。

本《纲要》由湛江等十六所医学院校的同志协作编写，经李炳强、丁维功、杜广才汇集整理。并请魏俊杰、陈泽乃等分章审阅，同时听取了不少兄弟院校的意见。在审定稿期间还得到中山医科大学邓锡谷教授的指导和桂林医学专科学校的支持。

由于编写时间匆忙，错误及不足之处在所难免，希望通过教学实践并广泛听取各方面意见后，再进行修改充实，以便正式出版。

《有机化学自学纲要》编写组

1985.12.于桂林

目 录

第一章 绪 论	1
第二章 链 烃	6
第三章 环 烃	19
第四章 烃的卤代物	28
第五章 醇、酚、醚	36
第六章 醛、酮、醌	43
第七章 羧酸及其衍生物	50
第八章 取代羧酸	57
第九章 有机含氮化合物	72
第十章 脂类及甾族化合物	81
第十一章 碳水化合物	94
第十二章 氨基酸、蛋白质和核酸	104
综合练习题	116
主要自学参考书	126

第一章 绪 论

〔目的要求〕

为系统学习有机化学准备必需的基本知识。

〔要求掌握和理解的内容〕

掌握有机化合物及有机化学的概念、有机化合物的特点。有机化合物结构式的写法。有机化合物的反应类型以及有机化合物的分类。

理解共价键的极化及有机化学与医学的关系。

〔本章纲要〕

一、有机化合物及有机化学的概念

有机化合物就是碳化合物。另一种提法是：有机化合物是碳氢化合物及其衍生物。有机化学是研究有机化合物的化学。

有机化学在研究医学方面非常重要。人体主要是由有机物质组成的，这些物质的化学成分和这些化学成分的化学性质以及它们在人体内进行的一系列的有机反应，都使有机化学与各门医学发生了不可分割的联系。例如，在生物化学中常利用有机化学的原理和方法来研究和了解在生物体内所进行的一切化学反应，并分离生物体内存在的物质和代谢的产物；治疗疾病的药物绝大多数都是有机化合物；药理学关于药物的构效关系的研究；中草药有效成分的提取，揭露生命的本质以及病因的探索等无不和有机化学发生关系。所以，在医学专业中必须学好有机化学，以便为学习后期医学课程和适应现代医学发展的需要打下必要的理论基础。

二、有机化合物的特点

1. 结构特点

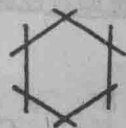
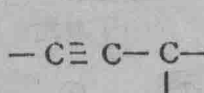
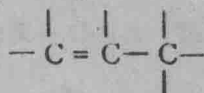
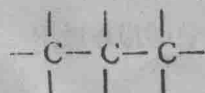
所谓结构，是指分子中各原子间的结合方式和排列顺序。表示化学结构的图式称为结构式。其表示方法有结构式、示性式、简化示性式、立体结构式及骨架式之分。有机化合物的结构有以下特点：

(1) 碳在化合物中都是四价的。

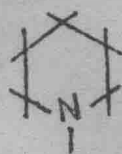
(2) 以共价键结合。

在有机化合物中，碳原子之间或与其它元素的原子多以共价键相互结合。例如：

碳原子之间能以单键、双键或叁键相互自行结合而成链状或环状化合物。



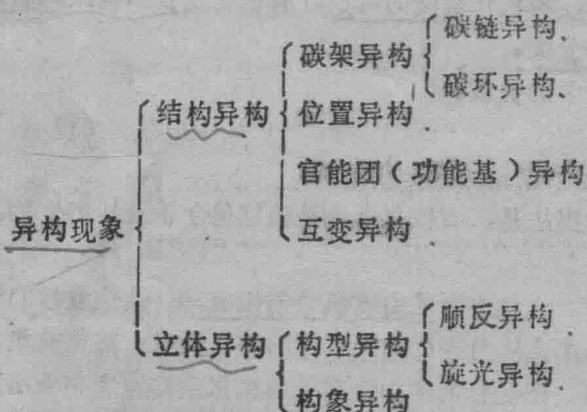
碳原子还能和其它元素的原子结合成链或环。



(3) 有机化合物的结构是立体的。

(4) 异构现象普遍存在。

有机化合物的异构现象是很多的，将在有关章节逐个详细介绍。



2. 性质特点

有机物和无机物之间没有绝对的界限，即没有本质的区别。但有机物一般具有以下特点：可燃性、熔点低、不导电、难溶于水、反应速度慢、反应中常伴有副反应的发生等。

这些特点都是由于共价键结合所决定的。在有机化合物中，结构决定性质，根据性质也可以推断化合物的结构。

三、共价键的本质及属性

共价键是由成键原子的电子云重叠形成的。电子云重叠越多，则形成的共价键越稳定。由于原子轨道重叠方式的不同，共价键又可以分为 σ 键和 π 键两种类型。

由于原子轨道杂化后的电子云变得向一个方向集中，在成键时有利于电子云最大限度重叠，从而增加了成键能力和键的稳定性。

甲烷、乙烯和乙炔中的碳原子分别为 sp^3 、 sp^2 和 sp 杂化轨道。

共价键的属性(参数)：键长、键能、键角及键的极性在无机化学中已讲过，故在此只介绍键的极化。

共价键(极性的或非极性的)在外界电场作用下，而引起键内电子云密度的重新分布，从而改变了键的极性的现象，称为键的极化。

例如，





键极化的难易程度一般称为极化度, 其大小主要决定于成键原子的电子云流动性的大小。例如, 碳卤键的极化度的大小按以下顺序排列:



共价键的极性和极化, 都是有机化合物具有各种性质的内在因素, 对化学反应的进行也起着重要作用, 但二者是有区别的。

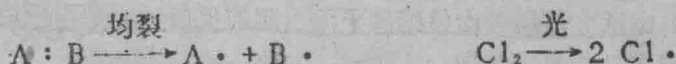
键的极性是由于成键原子的电负性不同而产生的, 其大小决定于成键原子的电负性之差。键的极性是键的内在性质, 是永恒的现象。而键的极化则是在外界电场的作用下产生的, 是一种暂时的现象, 除去外界电场的影响, 即恢复原来的状态。

四、有机化合物的反应类型

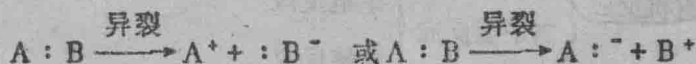
有机反应的实质是旧键断裂和新键形成的过程。

共价键的断裂方式有两种: 一是均裂, 就是一个共价键断裂时, 电子对平均分给成键原子或原子团, 这种带有未成对电子的原子或原子团称为游离基。有游离基参加的反应称为游离基反应。

例如:



另一种断裂方式是成键的一对电子, 保留在一个原子上, 称为异裂。按异裂而产生正、负离子的反应称为离子型反应。

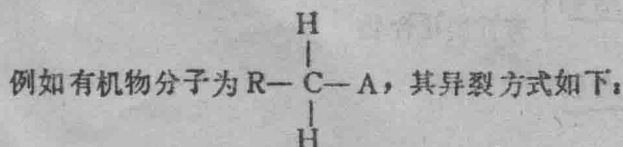


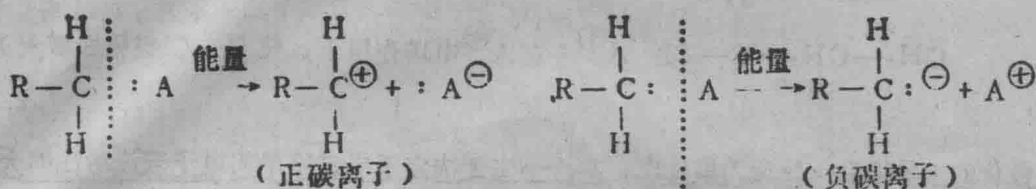
例如:



断裂方式决定于分子结构和反应条件。而游离基反应和离子型反应是有机反应中的两大基本类型。

应该指出的是, 不同于无机物的瞬间的离子反应, 有机化学中的离子型反应一般是发生在极性分子之间, 通过共价键的异裂形成一个离子型的中间体而完成的。





异裂后带正电荷的碳原子（三价）称为正碳离子— $\text{C}^{\oplus}$ ，带负电荷的碳原子称为负碳离

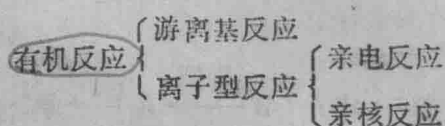
子— $\text{C}^{\ominus}$ ，两者都非常活泼。

缺乏电子的正碳离子寻找能供给电子对的反应物以中和其电荷，而富电子的负碳离子则寻找能接受电子对的反应物以中和其电荷。

正碳离子、 $\text{H}^{\oplus}$ 、 $\text{Cl}^{\oplus}$ 、 $\text{Br}^{\oplus}$ 、 $\text{NO}_2^{\oplus}$ 、 AlCl_3 等试剂，自身缺乏电子，都有接受电子对的能力，即具有亲电子的性质，因此被称为亲电试剂（或电子接收体）。与此相反，负碳离子、 $\text{OH}^{\ominus}$ 、 $\text{CN}^{\ominus}$ 、 H_2O 、 NH_3 、 $\text{R}-\text{NH}_2$ 等试剂，自身富有电子（都有一对未共用电子对），有供给电子对的能力，即具有亲核的性质，因此被称为亲核试剂（或电子供给体）。

当有机物反应时，由亲电试剂进攻负碳离子而引起的反应称为亲电反应。由亲核试剂进攻正碳离子而引起的反应称为亲核反应。

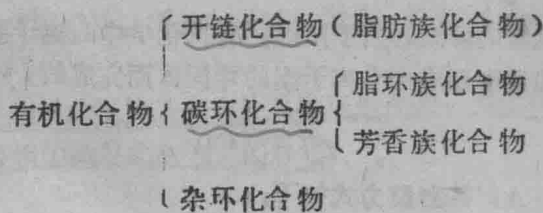
综上所述，有机化合物的反应类型归纳如下：



五、有机化合物的分类

有机化合物的分类方法有二，一是按碳的骨架为基础，二是按官能团为基础。一般把这两种分类方法结合起来。

（一）、按碳的骨架分类



（二）、按官能团（功能基）分类

官能团是有机化合物分子结构中能反映出特殊性质的原子或原子团。

有机化合物 { 单官能团化合物 —— 分子中只含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同官能团的化合物。

有机化合物常见的官能团

化合物的类别	官 能 团		化合物的类别	官 能 团	
	名 称	式 子		名 称	式 子
烯 烃	双 键	$\text{>C}=\text{C}<$	醛 和 酮	羰 基	$\text{>C}=\text{O}$
炔 烃	三 键	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	羧 酸	羧 基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$
卤 烃	卤 素	$\text{X} (\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$	胺	氨 基	$-\text{NH}_2$
醇 和 酚	羟 基	$-\text{OH}$	硝基化合物	硝 基	$-\text{NO}_2$

承德医学院 杜广才

第二章 链 烃

〔目的要求〕

本章主要讨论链烃和电子效应的基本理论和基本知识。学好电子效应为学习有机化学打下基础。

〔要求掌握和理解的内容〕

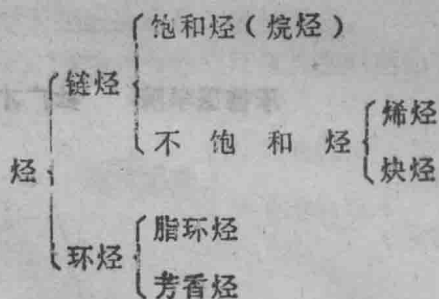
掌握： sp^3 杂化碳原子和甲烷分子的形成， sp^2 杂化碳原子和乙烯分子的形成， sp 杂化碳原子和乙炔分子的形成。乙烷和正丁烷的构象，烯烃的位置异构和顺反异构。烷烃、烯烃、二烯烃和炔烃的系统命名法。烷烃的卤代反应及反应机理。烯烃的亲电加成反应和马尔可夫尼可夫规则，氧化和聚合。共轭双烯的加成反应。炔烃的加成反应，炔化物的生成。

理解：诱导效应， $\pi-\pi$ 和 $p-\pi$ 共轭效应。

〔本章摘要〕

只含有碳和氢两种元素的化合物叫做碳氢化合物，简称烃。

一、烃的分类



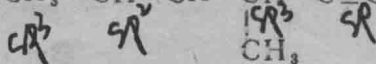
二、烷烃、烯烃和炔烃的结构

烷烃碳原子为 sp^3 杂化。在甲烷分子中形成四个 Csp^3-H_{1s} σ 键，键角为 $109^\circ28'$ ，甲烷分子具有正四面体构型。其它烷烃分子中碳原子之间形成 Csp^3-Csp^3 σ 键，碳原子剩余的 sp^3 杂化轨道形成 Csp^3-H_{1s} σ 键，键角接近 $109^\circ28'$ ，故长碳链主要呈锯齿形。

烯烃分子中，与双键相连的碳原子为 sp^2 杂化。碳碳双键($C=C$)是由一个 σ 键和一个 π 键组成的，乙烯分子具有平面构型，键角接近 120° 。

炔烃分子中，与叁键相连的碳原子为 sp 杂化。碳碳叁键($C\equiv C$)是由一个 σ 键和两个 π 键组成的。乙炔分子中的四个原子在一条直线上，键角为 180° 。

问题 2-1, 指出 $CH_3-CH=CH-CH-CH_3$ 中各碳原子的杂化状态。



三、烷烃、烯烃和炔烃的同分异构现象

(一) 烷烃具有碳链异构和构象异构

碳链异构是指若分子式相同，由于碳链结构不同而产生的异构现象。碳链异构属于一种构造异构。

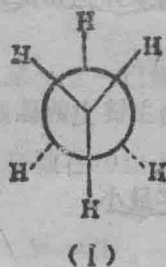
在一个碳链中的碳原子按照它们所连的碳原子数目的不同可分为伯(1°)、仲(2°)叔(3°)和季(4°)四类碳原子。

构象异构是一种立体异构现象。由于单键旋转而产生的分子中的原子在空间的不同排列形式叫构象。分子的不同构象称为构象异构体。构象可用透视式和Newman投影式表示。

乙烷的各种构象式中交叉式最稳定，全重叠式最不稳定。

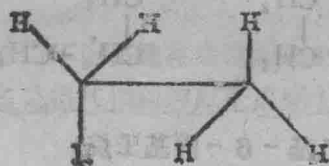
乙烷的两种有典型意义的构象：

纽曼 (Newman) 投影式：

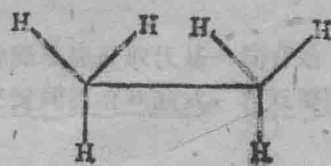


乙烷的投影式

透视式：

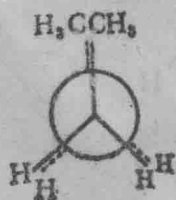


交叉式

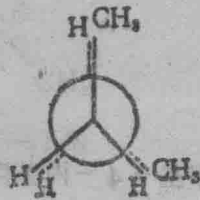


重叠式

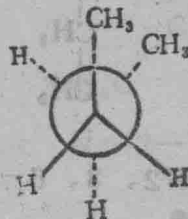
正丁烷 $C_2 - C_3$ 键旋转产生四种有典型意义的构象：



全重叠式



部分重叠式



邻位交叉式

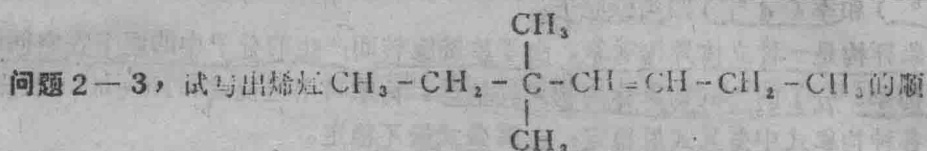


对位交叉式

问题 2-2，画出丙烷的重叠式和交叉式（用透视式和纽曼投影式表示）。

(二)、烯烃除有碳链异构、构象异构外还有位置异构和顺反异构。位置异构是由于双键在碳链中的位置不同而产生的异构现象。位置异构也属于一种构造异构。

顺反异构是由于双键碳原子上所连接的原子或原子团的不同，使分子中的原子或原子团在空间有不同的排列方式，由此而产生的立体异构现象。



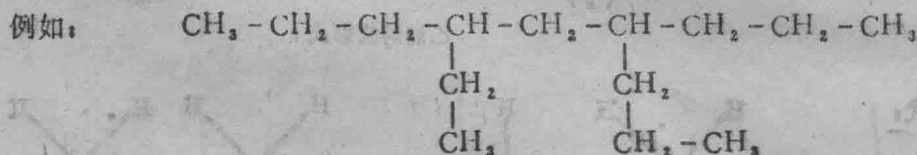
(三)、烷烃与烯烃类似有碳链异构、构象异构和位置异构，但不可能有顺反异构。

四、链烃的系统命名法要点

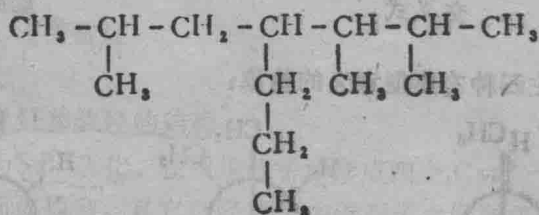
(一)、烷烃

按系统命名法命名，主要是选择主链和给主链上的碳原子以编号。

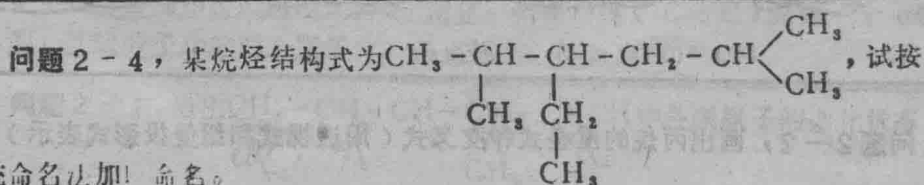
1. 选择连续的最长的碳链为主链。
2. 编号应尽量使表示取代基位置的数字最小。



4-乙基-6-丙基壬烷



2、3、6-三甲基-4-丙基庚烷

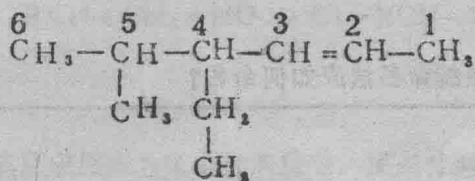


(二)、烯

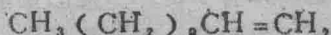
烯烃的系统命名法，基本上和烷烃相似。(由于碳碳双键是烯烃的官能团，选主链和编号时，首先要考虑双键)其要点是：

必须选择含有双键的最长碳链为主链，按主链上所含碳原子数称某烯，在编号时，也必须从靠近双键的一端开始，双键的位次以双键上编号较小数字表示，写在烯烃名称之前，取代基表示的方法与烷烃相同。

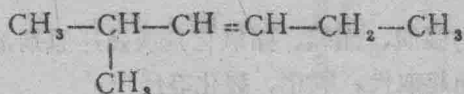
例如：



5-甲基-4-乙基-2-己烯

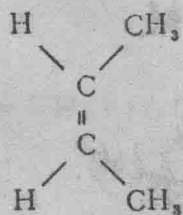


1-十二碳烯(主链上碳原子数在10以上时，烯字前应加一碳字。)

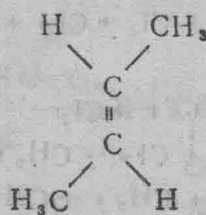


2-甲基-3-己烯(当不饱和键在主链的中央，编号应从靠近取代基一端开始)。

烯烃顺反异构体的命名是将其相同的原子或原子团在双键同侧的叫顺式，在双键两侧的叫反式。例如：



顺-2-丁烯



反-2-丁烯

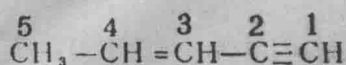
二烯烃的命名与烯烃相似。

(三)、炔

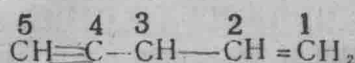
炔烃的系统命名法与烯烃相似，只是将“烯”字改为“炔”字。

当分子中同时含有双键和叁键时，应选择含有双键和叁键在内的最长碳链为主链，编号应从最先遇到双键或叁键的一端开始，但当双、叁键处在相同的位次，则应使双键具有最低编号。命名时烯在前，炔总是放在名称最后。

例如:

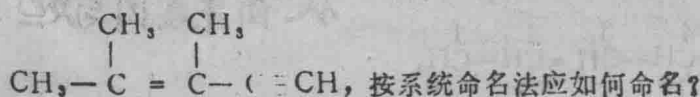


3-戊烯-1-炔



1-戊烯-4-炔

问题 2-5, 不饱和烃 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ 和



五、链烃的化学性质

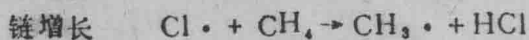
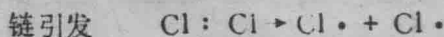
烷烃和烯、炔烃结构不同, 性质不同。烷烃是由 C—C 和 C—H 两种 σ 键组成的非极性分子, 结构决定了烷烃的稳定性。烯烃和炔烃分子结构中有 π 键, π 键的键能较小, 键不稳定, 且 π 电子云受核约束力小, π 键的极化度大, 故不饱和烃比饱和烃活泼, 易发生加成、氧化、聚合反应。

(一) 烷烃的化性

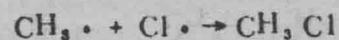
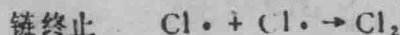
烷烃的化性稳定, 在常温、常压下与强酸、强碱、强氧化剂或强还原剂都不起反应。在一定的温度和压力下或有催化剂存在时能起取代、氧化、裂化等反应。

烷烃在光或热的作用下的卤代反应, 其反应历程分为链的引发、链的增长和链的终止三个阶段。

甲烷的氯代反应历程:

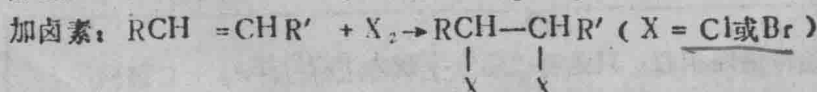
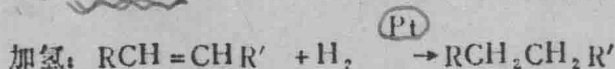


.....

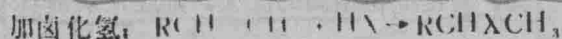


(二) 烯烃的化性:

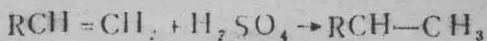
1. 加成反应



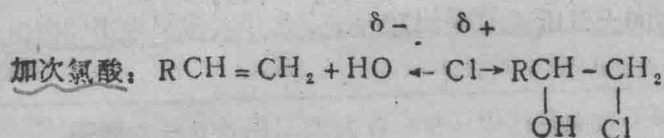
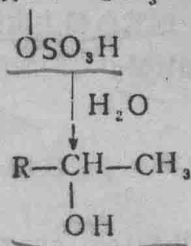
与溴的加成反应可用以鉴定不饱和键的存在, 现象是溴的棕红色褪去。



加硫酸:

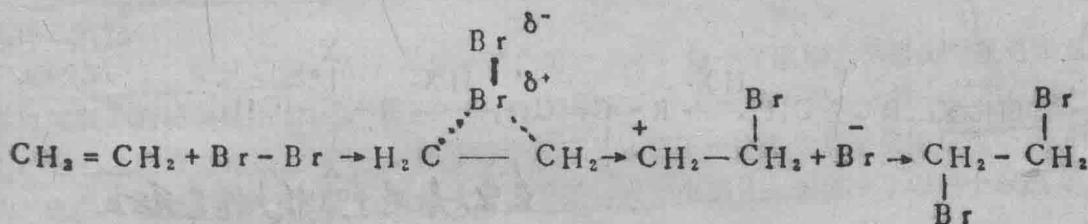


乙烯水合制乙醇:



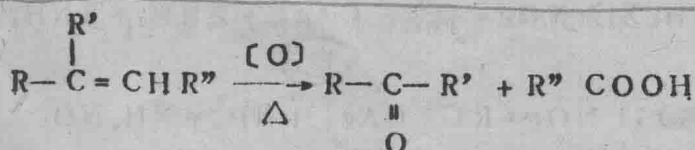
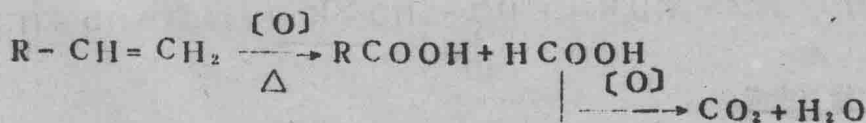
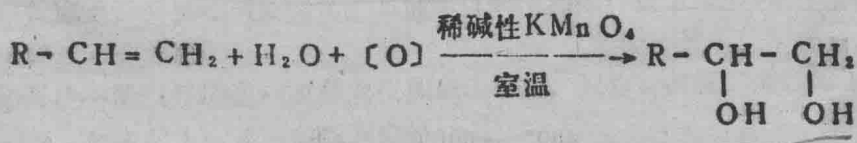
烯烃的加成反应历程为亲电加成反应，反应分两步，第一步烯烃与亲电试剂作用形成 π 络合物和正碳离子，第二步负离子进攻正碳离子完成加成反应。第一步是决定整个反应速度的步骤，第一步生成的正碳离子愈稳定，反应愈容易进行。

乙烯与溴的加成反应历程:



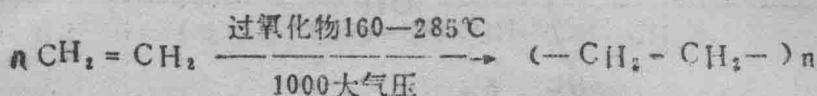
不对称烯烃与不对称试剂的加成遵守马尔可夫尼可夫规则。

2. 氧化反应



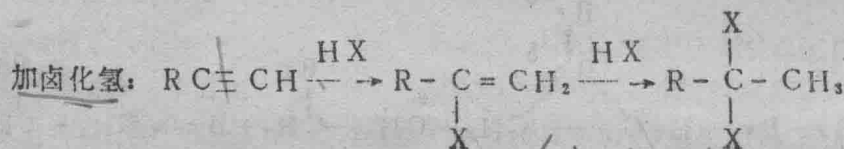
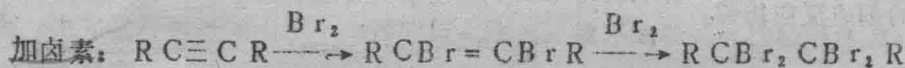
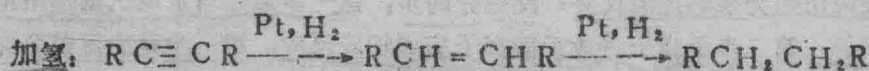
烯烃与高锰酸钾水溶液作用，则紫色褪去生成褐色的 MnO_2 沉淀，该氧化反应常用于鉴别不饱和键。烯烃与强氧化剂（如 $KMnO_4$ 的酸性水溶液）作用。碳碳双键断裂，从氧化产物可以确定烯烃的结构。

3. 聚合反应

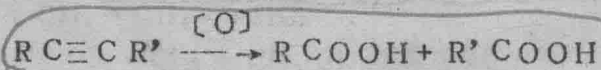
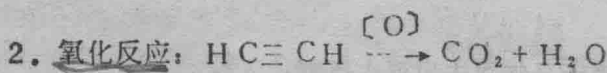


(三) 炔烃的化性

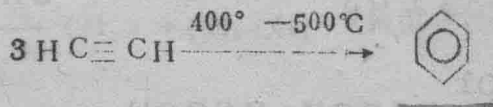
1. 加成反应



氢卤酸加在含氢较少的C原子上



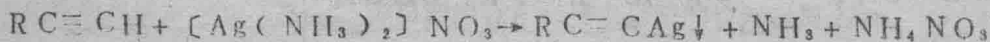
3. 聚合反应:



4. 炔化物的生成:



白色



白色