

全国高等医药院校规划配套教材

医用有机化学

学习与测试

YIYONG YOUJI HUAXUE XUEXI YU CESHI

主编 刘永民 徐 洲



第二军医大学出版社

Second Military Medical University Press

医用有机化学学习与测试

(供临床、麻醉、影像、急救、口腔、检验、预防、药学、生物科学、护理等专业用)

主编 刘永民 徐洲

副主编 朱松磊 朱晓彤 曹亚玲

编委 (按姓氏笔画为序)

朱松磊 徐州医学院

朱晓彤 徐州医学院

刘永民 徐州医学院

刘明星 蚌埠医学院

李俊波 长治医学院

张昌军 泰山医学院

陈天 扬州大学

陈永正 遵义医学院

陈兰美 广东医学院

罗杰 徐州医学院

罗人仕 赣南医学院

赵云洁 温州医科大学

徐洲 徐州医学院

曹亚玲 徐州医学院

嵇学林 江苏大学

谭晓虹 河北北方学院



第二军医大学出版社

Second Military Medical University Press

内 容 提 要

本书根据医学、生命科学及相关专业本科生的培养目标和要求进行编写,选题为学生必须掌握的基础化学的基本理论、基本知识和应试题目,注重基础化学与医学、药学的结合。全书分上下两篇,上篇为学习指南,并列练习题和习题参考答案;下篇是15份模拟试卷及解答。目的在于强化知识,提高能力、提高成绩。

本书可供高等医学院校的临床医学、急救医学、临床药学、药学、麻醉学、影像学、检验、预防、口腔、全科医学、生物科学、护理等专业作为基础化学的配套教材,亦可作为教师教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

医用有机化学学习与测试/刘永民,徐洲主编.一上
海:第二军医大学出版社,2014.10
ISBN 978-7-5481-0945-7

I. ①医… II. ①刘… ②徐… III. ①医用化
学—有机化学—医学院校—教学参考资料 IV. ①R313

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 208841 号

出版人 陆小新
责任编辑 画 恒 高 标

医用有机化学学习与测试

刘永民 徐 洲 主编

第二军医大学出版社出版发行

上海市翔殷路 800 号 邮政编码: 200433

发行科电话/传真: 021-65493093

<http://www.smmup.cn>

全国各地新华书店经销

江苏天源印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 19 字数: 460 千字

2014 年 10 月第 1 版 2014 年 10 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5481-0945-7/R · 1690

定价: 38.00 元

前 言

本书是《医用有机化学》(第二军医大学出版社,2013年版)的配套教学、学习教材。

目前,生命科学的发展已步入分子水平,化学在生命科学中的地位更为突出。为适应当前教育教学形势,符合21世纪医学发展的要求,在本书编写过程中努力遵循“加强基础、趋向前沿、反映现代、注意交叉”的现代课程建设理念,加强“举一反三、触类旁通”训练,提高学生提出问题、分析问题、解决问题的能力,力争使学生在知识、能力方面获得大面积丰收和提高。学生通过练习和测试,成绩能大面积进入优良水平。

该书各章节编排顺序与《医用有机化学》相同。各章由学习指南、练习题及参考答案组成,有利于学生对每章的学习、巩固、提高,有利于学生知晓《医用有机化学》的基本要求、具体内容和掌握程度。另外该书还编了15套模拟试题及参考答案。这些试题知识面宽、针对性强、实用性好。通过模拟试题解答,能加强对基本概念和基本知识的掌握,提高考试成绩。

感谢第二军医大学出版社和各参编高校的大力支持!

对该书可能出现的问题和不足,欢迎交流、指正!

编 者

2014年8月

目 录

上篇 学习指南

绪论	(3)
第一章 开链烃	(10)
第二章 闭链烃	(21)
第三章 卤代烃	(36)
第四章 立体异构	(59)
第五章 醇、酚和醚	(70)
第六章 醛、酮和醌	(85)
第七章 羧酸及其衍生物	(94)
第八章 取代羧酸	(107)
第九章 含氮有机化合物	(115)
第十章 杂环化合物和生物碱	(128)
第十一章 糖类	(143)
第十二章 脂类	(149)
第十三章 氨基酸和蛋白质	(157)
第十四章 核酸	(166)
第十五章 有机波谱学简介	(173)

下篇 模拟试题

模拟试题一	(183)
模拟试题二	(190)
模拟试题三	(197)
模拟试题四	(204)
模拟试题五	(211)
模拟试题六	(219)
模拟试题七	(226)

模拟试题八	(234)
模拟试题九	(242)
模拟试题十	(249)
模拟试题十一	(257)
模拟试题十二	(264)
模拟试题十三	(271)
模拟试题十四	(279)
模拟试题十五	(287)
参考文献	(295)



上 篇

学 习 指 南

结 论

有机化学是研究有机化合物的来源、制备、结构、性能、应用以及有关理论和方法的一门学科。至今已知的约 2 000 万个化合物中,绝大多数属于有机化合物。近两个世纪来,有机化学学科的发展,揭示了构成物质世界的有机化合物分子中原子键合的本质以及有机分子转化的规律,并设计、合成了具有特定性能的有机分子,它又为相关学科(如生命科学、材料科学、环境科学、能源科学等)的发展提供了理论、技术和材料。有机化学的理论和实践,在能源、信息、材料、人口与健康、环境、国防中发挥重要作用。有机化学是整个“科学大厦”中重要的一部分,学好有机化学是学好生命学科的前奏。

物质的性质决定于物质的结构,了解有机化合物结构与性质的关系,是学习有机化学最重要的内容。要了解有机化合物的结构,掌握共价键的有关知识又是十分必要的,因为有机化合物的分子中,原子或原子团相互之间绝大多数是通过共价键相结合的。运用量子力学的方法对共价键的本质进行解释,最常用的是价键理论和分子轨道理论。

(一) 共价键理论

一、价键理论

价键理论认为,当成键原子相互靠近时,原子轨道重叠,在两个原子核之间就出现电子云密度较大的区域,这一方面降低了两个原子核之间的排斥力,同时又增强了两核对共用电子云的吸引力,使整个体系的能量降低,形成稳定的共价键。但成键的电子必须是自旋方向相反的未成对电子,只有这样才能相互配对,否则就不能成键,这种形成共价键的方式称为共价键法或电子配对法。

共价键具有饱和性和方向性。

1. 饱和性

当两个原子的未成键电子相互配对后,就不能再与其他电子配对,即不可能再与第 3 个原子相结合。一般来说,原子的化合价等于未成键电子数。当两个原子各有 2 个或 3 个未成键电子时,可以彼此结合形成双键或三键。

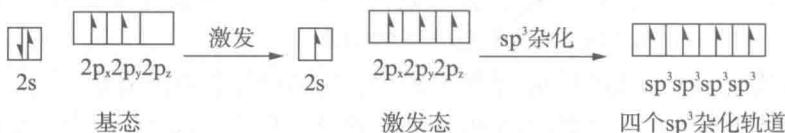
2. 方向性

当两个原子成键时,原子轨道的重叠越大,形成的共价键就越牢固。我们已经知道,s 电子的原子轨道在空间无一定的取向,它是球形对称的;但 p 电子的原子轨道,在空间则有一定的取向,即 x、y、z 三个互相垂直的轴,只有沿着轴的方向,才能使原子轨道的重叠程度最大,分子能量最低、最稳定。否则就是一种不稳定结合,甚至于根本不结合。

价键理论直观、简便,又易于理解,所以应用非常广泛,但是它不能解释为什么有机化合物中碳原子通常显示 4 价,而不是 2 价,也不能解释甲烷 CH₄ 分子为什么具有正四面体构型。为此,美国化学家鲍林(L. Pauling)在价键理论的基础上,提出了杂化轨道理论。

二、杂化轨道理论

碳原子在基态时的最外层电子结构为 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ 。由于 $2s$ 和 $2p$ 的主量子数相同,能量相差较小,碳原子和氢原子形成烷烃时,碳原子 $2s$ 轨道上的一个电子跃迁到 $2p_z$ 空轨道上。这样,碳原子的最外层就有了4个未成对电子,就可以形成四价,但是这样形成的4价,应该是不等同的,因为4个原子轨道中有一个是s轨道,它不仅与其他3个p轨道在能量上有差别,其空间取向也不一样。这就无法解释 CH_4 分子的正四面体构型,也无法解释 CH_4 的一元取代物无同分异构体。杂化轨道理论认为,碳原子经激发后生成的4个成键轨道又发生了“杂化”,重新组合成4个等同的新轨道,这种重新组合的过程称为“杂化”,产生的新轨道被称为杂化轨道,这种杂化方式称为 sp^3 杂化。整个过程可用下式表示:



sp^3 杂化轨道的能量是相等的,高于 $2s$ 轨道而低于 $2p$ 轨道,每个都含 $1/4s$ 成分和 $3/4p$ 成分, sp^3 杂化轨道的形状也不同于s轨道和p轨道,其形状一头大,一头小,当与其他原子成键时,总是以大头相向,这样可以比单独的s轨道或p轨道获得更大程度的轨道重叠,表现出明显的方向性。另一方面,虽然碳原子从基态到激发态时,从外界获得能量使体系的内能升高,但杂化后可形成四价的化合物,比基态时多形成两个价键,成键时所释放的能量远远超过激发时所吸收的能量,最终的结果是体系的内能下降。因此,无论是从能量的角度还是从杂化轨道的形状来考虑,“杂化”都是有利于共价键形成的。

碳原子成键时,由于杂化方式不同,可以形成不同的杂化轨道。除 sp^3 杂化外,还有 sp^2 杂化和 sp 杂化,这些杂化轨道具有相似的形状。

价键理论和杂化轨道理论强调成键电子一定配对,从定域的观点出发,把成键的电子对局限于两个成键的原子之间,有一定的局限性,不能说明氧分子为什么是顺磁性物质,因而发展了分子轨道理论。

三、分子轨道理论

分子轨道理论则认为,原子在形成分子的过程中,成键原子轨道相互作用形成分子轨道,分子轨道是电子在整个分子运动的状态函数(ψ),每个分子轨道 ψ 都有它相应的能量,以形成分子轨道的能量级。分子中的电子不再属于某个原子,而是离域于整个分子。 ψ 的求解比较复杂,我们可以利用原子轨道的线性组合近似地求出。

(二) 共价键参数

有机化合物中的原子主要是以共价键相结合的。共价键的属性即共价键的主要参数,表现于键长、键角、键能和键的偶极矩等。

一、键长

键长是成键原子的核间距离。两个原子形成共价键,是由于成键原子借助于原子核对共用电子对的吸引而连结在一起的,但两核之间又有斥力,这两种力量之间的竞争,使两核之间的距离时远时近,这种变化叫作键伸振动。键长是两核之间的最远距离和最近距离的平均值,或者说是两核之间的平衡距离,此时体系的能量最低,最稳定。

同一类型的共价键的键长,在不同类型的化合物中是不一样的。但在饱和化合物中变化很小,如 C—H 键的键长都接近于 0.109 nm。

H—CH ₃	H—C ₂ H ₅	H—CH ₂ Cl	H—CH ₂ OH	H—CH ₂ SH	H—CH ₂ NH ₂
(nm)	0.109 1	0.110 7	0.111 0	0.109 6	0.110 4

但是,原子轨道的杂化状态对键长有显著的影响,如:

H—CH ₃	H—CH=CH ₂	H—C≡CH
(nm)	0.109 1	0.109 1

一些常见的共价键的键长见表 0-1。

表 0-1 常见的共价键的键长和键能

键	键长(nm)	键能(kJ·mol ⁻¹)	键	键长(nm)	键能(kJ·mol ⁻¹)
C—H	0.109	413.82	C—C	0.154	346.94
C—N	0.147	305.14	C=C	0.134	610.28
C—O	0.143	359.48	C≡C	0.120	836.00
C—S		271.70	C=O 醛	0.122	735.68
			C=O 酮	0.122	748.22
C—F		484.88	C=N	0.130	614.46
C—Cl	0.176	338.58	C≡N	0.116	890.34
C—Br	0.194	284.24	O—H	0.096	463.98
C—I	0.214	213.18	N—H	0.100	388.74

二、键能

两个原子(气态)以共价键相结合,形成 1 mol 分子(气态)时放出的能量,或者 1 mol 双原子分子(气态)解离为原子(气态)时所需的能量叫键能。对于多原子分子,共价键的键能是指同一类的共价键的离解能的平均值。例如,1 mol 甲烷分解为 4 mol 氢原子及 1 mol 碳原子,需要吸收 1661 kJ·mol⁻¹。而甲烷分子中含有 4 个同一类型的 C—H 键,所以 C—H 键的平均键能为 415 kJ·mol⁻¹。平均键能并不等于离解能,离解能是指断裂分子中某一个键时所需的能量。在甲烷分子中:

断裂第 1 个 C—H 键的键能(离解能)为 435 kJ·mol⁻¹。

断裂第 2 个 C—H 键的键能(离解能)为 443 kJ·mol⁻¹。

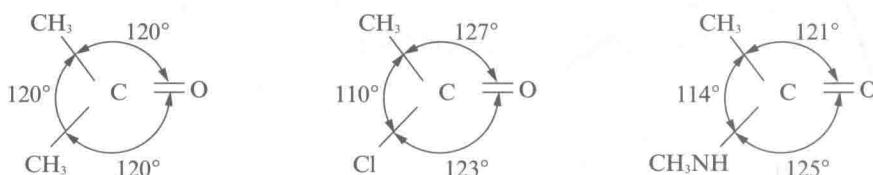
断裂第 3 个 C—H 键的键能(离解能)为 443 kJ·mol⁻¹。

断裂第4个C—H键的键能(离解能)为 $340\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

因此,这里C—H键的键能 $415\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,实际上是上述4个C—H键的离解能的平均值。键能是化学键强度的主要标志之一,它在一定程度上反映了键的稳定性,相同类型的键中,键能越大,键越稳定。表0-1中列举了一些常见共价键的键能。

三、键角

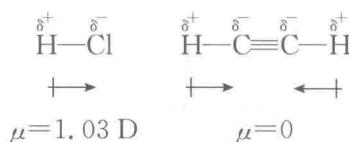
分子中某一个原子与另外两个原子形成两个共价键在空间所夹的角度叫键角。键长与键角决定着分子的立体形状。在不同化合物中,由相同原子形成的键角不一定完全相同,这是由于分子中各原子或基团相互影响的结果。如:



四、键的极性

在对称共价键中,如乙烷的C—C键,电子云在两个原子间对称分布,正电荷中心与负电荷中心相叠合,因此这种键没有极性。在非对称共价键中,如氯乙烷的C—Cl键,由于元素电负性不同,在电负性大的原子一端带部分负电荷,在电负性较小的一端带部分正电荷,也就是在键的两端出现了电的正极和负极,形成了偶极,这种键具有极性。键的极性大小常用偶极矩(也称键矩)表示。

偶极矩(μ)等于电荷(q)与正负电荷中心距离(d)的乘积,即 $\mu=q\times d$ 。偶极矩的单位是德拜(Debye),用D表示。现已改用库仑·米(C·m)表示,1 D= $3.336\times 10^{-30}\text{ C}\cdot\text{m}$ 。偶极矩是有方向性的,用 \rightarrow 表示,箭头所示方向是从正电荷到负电荷的方向。如:



键的偶极矩越大,表示键的极性越大。对于双原子分子来说,分子的极性也大。对于多原子分子,分子的偶极矩是各键偶极矩的向量和。例如,C—Cl键的偶极矩为 2.3 D ,而四氯化碳分子的正电荷中心与负电荷中心相叠合,偶极矩为零,所以是非极性分子。而二氯甲烷分子正负电荷的中心不能叠合,具有偶极,所以是极性分子,如图0-1所示。

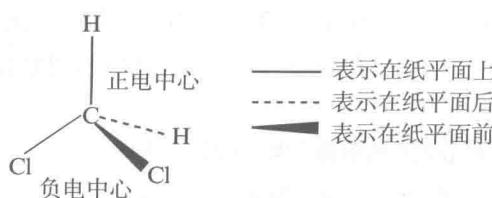


图0-1 二氯甲烷的偶极

不论是非极性分子还是极性分子,当它们处于外界电场中(如溶剂、试剂、极性容器等)时,由于电场的影响,分子中正负电荷中心将发生移动,偶极矩发生变化,即相连两原子间电子云密度发生重新分布,键的极性发生了改变,这种在外界电场影响下发生键的极性改变的现象,称为键的极化。键的极性与键的极化不同,键的极性,取决于两个成键原子的电负性,所以是永久的现象,而键的极化是受外界电场影响而产生的暂时现象,外界电场消失,键的极化也消失。当原子核对最外层电子吸引能力愈强时,键的极化越困难;反之,则键的极化越容易。极化的难易程度,一般称为极化度。在同一族中,原子半径越大,最外层电子受原子核的束缚力越小,极化度越大。所以 C—X 键的极化度大小顺序为: C—I>C—Br>C—Cl>C—F,而 C—X 键的极性大小顺序为: C—F>C—Cl>C—Br>C—I。表 0-2 列出了一些共价键的偶极矩。

表 0-2 一些共价键的偶极矩

键	偶极矩(D)	键	偶极矩(D)
C—H	0.4	H—I	0.38
H—N	1.31	C—N	1.15
H—O	1.50	C—O	1.5
H—S	0.68	C—Cl	2.3
H—Cl	1.03	C—Br	2.2
H—Br	0.78	C—I	2.0

(三) 有机化合物结构

在无机化学中,习惯于用分子式来表示一个无机化合物。虽然分子式只表明了该物质的分子组成,即组成该物质分子的元素种类和原子个数,并不能表明这些元素的原子是如何相互结合在一起的,但毕竟在绝大多数的情况下,用分子式来表示某一无机化合物,尚不至于发生误会。对于有机化合物来说,情况就要复杂得多。在中学化学中,我们就已经知道 C_4H_{10} 有可能是丁烷或是异丁烷。再如,乙醇和甲醚具有相同的分子式 C_2H_6O ,但具有不同的结构式。表 0-3 是常见有机官能团的结构和据官能团得到的有机化合物的分类。

表 0-3 常见官能团和有机化合物类别

官能团 名称	基团结构	有机化合物类别	化合物举例	
碳碳双键		烯烃	$H_2C=CH_2$	乙烯
碳碳三键	$-C\equiv C-$	炔烃	$H-C\equiv C-H$	乙炔
羟基	$-OH$	醇 酚	CH_3-OH C_6H_5-OH	甲醇 苯酚

(续表)

官能团		有机化合物类别	化合物举例	
名称	基团结构			
羧基		醛		乙酸
		酮		丙酮
羧基		羧酸		乙酸
氨基	--NH_2	胺	$\text{CH}_3\text{--NH}_2$	甲胺
硝基	--NO_2	硝基化合物	$\text{C}_6\text{H}_5\text{--NO}_2$	硝基苯
卤素	--X	卤代烃	$\text{CH}_3\text{--Cl}$	氯甲烷
巯基	--SH	硫醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{--SH}$	乙硫醇
磺酸基	$\text{--SO}_3\text{H}$	磺酸	$\text{C}_6\text{H}_5\text{--SO}_3\text{H}$	苯磺酸
氰基	$\text{--C}\equiv\text{N}$	腈	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$	乙腈
醚键		醚	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{--O--CH}_2\text{CH}_3$	乙醚

(四) 有机化学学习与练习

有机化学是一门以实验为基础的化学学科,其理论也是在实验的基础上得以建立和发展的。这就决定了有机化学不可能像其他学科那样具有很强的理论性,而只能是经验或半经验性的。随着学习的深入,起化学反应及现象也越来越多,要记住这些反应及现象也越来越困难,但是有机化学作为一门独立的学科,也必然有其理论性和规律性的地方,掌握这些理论和规律对于学好有机化学至关重要。

一、结构决定性质

结构决定性质,性质反映结构在有机化学中表现得特别明显,这不仅表现在化学性质中,同时也体现在物理性质上。因此在有机化学的学习中,要善于利用这一特性。这样在有机化学学习时能触类旁通,收到事半功倍之效果。

二、掌握“断键”规律

在有机化学反应方程式书写时,同学们面对复杂的有机分子结构有些茫然。化学反应的本质是旧键的断裂和新键的形成,如果能抓住反应过程中化学键的“断键”规律,对正确书写反应产物,配平化学反应方程式提供很大的帮助。

三、学会辩证思维

在有机化学的学习中,我们通过弄懂一个或几个化合物的性质,来推知其他同系物的性

质,从而使庞大的有机物体系化和规律化,这是学习有机化学的基本方法。但是,不同间的事物在考察普遍联系性的同时,还要认识其发展性和特殊性,这就需要我们运用辩证唯物主义的世界观和方法论去更全面、深刻地认识有机化学知识。

四、达到融会贯通

在有机学习中,除了掌握好各类有机物的性质、用途外,更重要的是要掌握有机物之间的相互转化关系,理清知识间的联系,形成知识网络,对有机化学有一个整体的认识,达到对知识的融会贯通之目的。

五、理论联系实际

理论联系实际是一切认识活动的基本原则,注意有机化学的知识与生产、生活、学习密切的联系十分重要。在学习中要善于运用化学原理去分析生活中的化学现象、解决实际问题,又要善于在解决问题的过程中加深对化学原理的理解,培养创造性思维能力。

(刘永民)

第一章 开 链 烃

学习指南

一、烷烃、烯烃和炔烃的结构

1. 烷烃

烷烃的通式为 C_nH_{2n+2} 。烷烃是饱和烃，各原子之间都以 σ 键相连，分子中的碳原子都是 sp^3 杂化，这种杂化轨道间的夹角是 $109^\circ 28'$ 。

2. 烯烃

烯烃的通式为 C_nH_{2n} 。碳-碳双键是烯烃的官能团，又称烯键，由一个 σ 键和一个 π 键组成。烯键上的两个碳原子为 sp^2 杂化，各以一个 sp^2 杂化轨道相互交盖重叠，形成碳-碳 σ 键，以一个垂直于 3 个 sp^2 杂化轨道所在平面的 p 轨道，从侧面交盖重叠，形成 π 键。烯键两个碳原子及与两个碳原子相连的基团在同一平面内，这种杂化轨道间的夹角是 120° 。

3. 炔烃

炔烃的通式为 C_nH_{2n-2} 。碳-碳三键是炔烃的官能团，又称炔键，由一个 σ 键和两个 π 键组成。炔键上的两个碳原子为 sp 杂化，各以一个 sp 杂化轨道相互交盖重叠，形成碳-碳 σ 键，两个碳原子上各有两个相互垂直的 p 轨道，从侧面交盖重叠，形成两个 π 键。炔键两个碳原子及与两个碳原子相连的基团在同一直线上，这种杂化轨道间的夹角是 180° 。

二、烷烃、烯烃和炔烃的异构及命名

1. 烷烃

从丁烷开始出现碳链异构，它是由于组成分子的碳原子连接顺序不同而产生的。

2. 烯烃和炔烃的异构

烯烃和炔烃都有属构造异构的碳链异构和不饱和键所在位置异构。炔烃的异构比烯烃要简单。烯烃有属构型异构的顺反异构，炔烃没有顺反异构。烯烃的顺反异构可以用顺、反或 Z、E 表示。但顺、反和 Z、E 之间没有任何对应关系。

3. 烷烃系统命名法

烷烃系统命名法要点是选择含侧链最多的连续最长的碳链为主链确定母体名称；从靠近侧链一端对主链碳编号；将取代基的位次、数目和名称写在母体名称前，相同的取代基合并，不同的取代基遵循“基团优先次序高者后列”的原则排序。

4. 烯烃和炔烃的命名(遵从“三步走”原则)

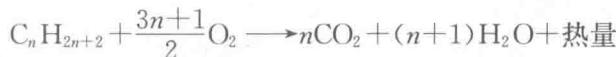
选择含双键或三键在内的最长碳链为母体，称某烯或某炔；从距双键或三键最近的一端开始给碳链编号，把双键或三键碳原子中较小的编号用阿拉伯数字标在母体名称的前面，表示双键或三键的位置；把取代基及数目和取代基位置的编号放在官能团双键或三键位置的

前面。烯烃中双键中有不同构型时，把构型标在最前面。

三、烷烃的化学性质

烷烃是非极性分子，对强酸、强碱、强氧化剂及强还原剂表现出较高的稳定性。

1. 氧化反应



2. 卤代反应



四、烯烃的化学性质

- 1) 加成反应。
- 2) 氧化反应。
- 3) α -H 活泼性。

五、炔烃的化学性质

- 1) 加成反应。
- 2) 氧化反应。
- 3) 聚合反应。
- 4) 金属炔化物的生成及其应用。

六、共轭二烯的化学性质

亲电加成反应有以下两种。

- 1) 1,2-加成。
- 2) 1,4-加成。

练习题

一、选择题

1. 下列化合物名称不符合系统命名法的是()
 A. 3,3-二甲基-1-丁烯 B. 2-乙基-2-戊烯
 C. 2,3-二甲基-2-丁烯 D. 4-甲基-2-戊烯
2. 下列名称正确的是()
 A. 3,3-二甲基-5-异丙基庚烷 B. 3,3,6,7-四甲基-5-乙基辛烷
 C. 2,3,6,6-四甲基-4-乙基辛烷 D. 2-甲基-2,4-二乙基-5-异丙基己烷
3. 下列化合物中,碳原子在一条直线上的是()