

21世纪高等院校应用型规划教材

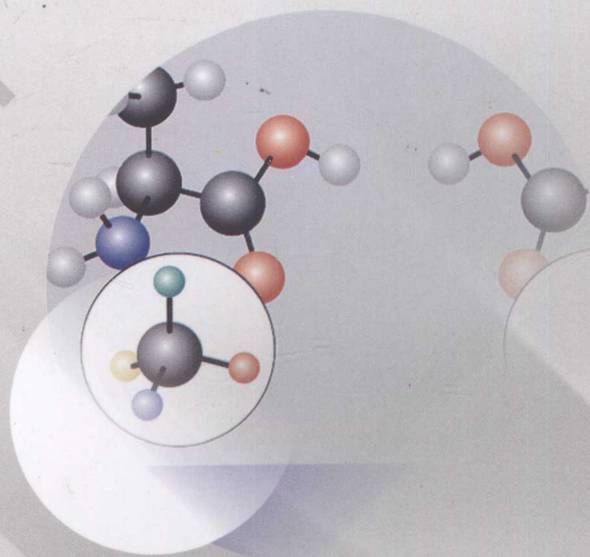
21SHIJI GAODENG YUANXIAO

YINGYONGXING GUIHUA JIAOCAI

有机化学

Youji Huaxue

©孙书明 孙怡 主编



吉林大学出版社

21 世纪高等院校应用型规划教材

有机化学

孙书明 孙 怡 主编

江苏工业学院图书馆
藏书章

吉林大学 出版社

内 容 提 要

本教材一方面紧扣高职高专教育培养目标和课程目标,重视学生的素质培养,本着“实用、实际、实践”的原则,注重理论联系实际。另一方面结合化工、制药及农、林、牧类高职高专学院专业教育的特点和需要,注重有机化学基础知识、基础理论和基本技能的学习与训练。对于理论性较强或比较抽象的有机化学反应机理和有机化合物构象等内容,则涉及较少,使得教材难度适当降低。

本教材适用于普通高等院校(高职高专、应用型本科)、成人高校、民办高校及本科院校举办的二级职业技术学院有机化学的教学,也可供五年制高职学生使用,并可作为社会从业人员的参考读物。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学 / 孙书明, 孙怡主编. — 长春: 吉林大学出版社, 2009.4

21 世纪高等院校应用型规划教材

ISBN 978-7-5601-4283-8

I. 有… II. ①孙…②孙… 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(2009)第 047662 号

21 世纪高等院校应用型规划教材

有机化学

主 编: 孙书明 孙怡

责任编辑: 沈广启

封面设计: 张 毅

排版设计: 大非工作室

印刷装订: 益阳市顺鑫印务有限公司

出版发行: 吉林大学出版社

地 址: 长春市明德路 421 号 邮编: 130021

发行电话: 0431-88499826 13607319363

网 址: <http://www.jlup.com.cn>

E-mail: jlup@mail.jlup.edu.cn

版 次: 2009 年 4 月吉林第 1 版 2009 年 4 月湖南第 1 次印刷

开 本: 787mm × 1092mm 1 / 16

印 张: 16.25

字 数: 460 千字

ISBN 978-7-5601-4284-5

定 价: 29.50 元

(版权所有 翻印必究)

前言

本教材根据教育部颁发的高职高专学校《有机化学》教学大纲的要求,结合化工、制药及农、林、牧高职高专院校的专业特点和教学需求进行编写的。

在内容安排上,教材一方面紧扣高职高专教育培养目标和课程目标,重视学生的素质培养,本着“实用、实际、实践”的原则,注重理论联系实际。另一方面结合化工、制药及农、林、牧类高职高专学院专业教育的特点和需要,注重有机化学基础知识、基础理论和基本技能的学习与训练。对于理论性较强或比较抽象的有机化学反应机理和有机化合物构象等内容,则涉及较少,使得教材难度适当降低。

编写教材时,我们力求做到由浅入深,实用、够用。教材分为理论和实训两部分,理论部分包括绪论,烷烃,烯烃,炔烃,芳香烃,环烷烃,卤代烃,醇、酚、醚,醛、酮、醌,羧酸及其衍生物,胺和酰胺,杂环化合物和生物碱,油脂和类脂化合物,糖类,氨基酸和蛋白质等14章。实训部分包括有机化学实训的一般知识、有机化学基本操作、有机化合物的性质、有机化合物的合成及有机化合物的分离提纯等4个部分。教材设计了学习要求,以使明确重点,掌握难点。

本书由沧州职业技术学院孙书明,河南农业职业学院孙怡担任主编。鹤壁职业技术学院孔晓朵,湖南生物机电职业技术学院姚亚平,长沙航空职业技术学院禹耀萍、邓岚,沧州职业技术学院郑文华、康绍森担任副主编。在编写过程中,我们得到了以上院校的大力支持,在此一并表示感谢。

由于编者水平有限,加之编写时间仓促,错误和疏漏在所难免,恳请广大师生批评指正。

《有机化学》教材编写组

2009. 04. 08

目 录

第一章 绪论

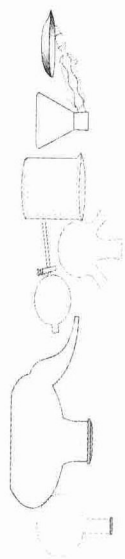
第一节 有机化合物	1
一、有机化合物与有机化学	1
二、有机化合物的特性	1
三、有机化合物的研究方法	2
第二节 有机化合物的结构与分类	3
一、有机化合物的结构	3
二、有机化合物的分类	12

第二章 烷烃

第一节 烷烃的分子结构	14
第二节 烷烃的命名	16
一、伯、仲、叔、季碳原子和伯、仲、叔氢原子	16
二、烷基	16
三、烷烃的命名	17
第三节 烷烃的性质	19
一、烷烃的结构和物理性质	19
二、化学性质	21
第四节 重要的烷烃	24

第三章 烯烃

第一节 烯烃的结构、异构和命名	27
一、烯烃的结构	27
二、烯烃的异构和命名	28
第二节 烯烃的性质	32
一、物理性质	32



二、化学性质·····	32
第三节 二烯烃·····	39
一、二烯烃的分类·····	39
二、共轭二烯烃结构·····	39
三、共轭二烯烃的性质·····	40
第四节 重要的烯烃·····	42
第四章 炔烃	
第一节 炔烃的结构、异构和命名·····	45
一、炔烃的结构·····	45
二、炔烃的异构现象·····	46
三、炔烃的命名·····	46
第二节 炔烃的性质·····	47
一、物理性质·····	47
二、化学性质·····	48
第三节 重要的炔烃·····	51
第五章 芳香烃	
第一节 苯的结构·····	54
一、苯的 Kekule 结构式·····	54
二、苯分子结构的现代解释·····	55
第二节 单环芳香烃的命名·····	56
第三节 单环芳香烃的性质·····	58
一、物理性质·····	58
二、化学性质·····	58
第四节 苯环上取代反应的定位规则·····	61
一、定位规则和活性·····	61
二、定位规则的应用·····	62
第五节 稠环芳烃·····	64
一、稠环芳烃概述·····	64
二、萘的化学性质·····	65
第六节 重要的芳香烃·····	66
第六章 环烷烃	
第一节 环烷烃的结构和命名·····	69
一、环烷烃的结构·····	69
二、环烷烃的命名·····	71
第二节 环烷烃的性质·····	73
一、环烷烃的物理性质·····	73
二、环烷烃的化学性质·····	73

第七章 卤代烃

第一节 卤代烃的结构、分类和命名	77
一、卤代烃的结构	77
二、卤代烃的分类	77
三、卤代烃的命名	78
第二节 卤代烃的性质	80
一、卤代烃的物理性质	80
二、卤代烃的化学性质	81
第三节 重要的卤代烃	84

第八章 醇 酚 醚

第一节 醇	89
一、醇的结构、分类和命名	89
二、醇的性质	92
三、重要的醇	98
第二节 酚	100
一、酚的结构、分类和命名	100
二、酚的性质	101
三、重要的酚	105
第三节 醚	106
一、醚的结构、分类和命名	106
二、醚的性质	108
三、重要的醚——乙醚	110

第九章 醛 酮 醌

第一节 醛 酮	114
一、醛、酮的分类和命名	114
二、醛、酮的结构和性质	116
三、重要的醛和酮	122
第二节 醌	123
一、醌的结构和命名	123
二、醌的性质	124
三、重要的醌	125

第十章 羧酸及其衍生物

第一节 羧酸	127
一、羧酸的分类和命名	127
二、羧酸的结构	128
三、羧酸的性质	129
四、重要的羧酸	132

第二节 取代酸	133
一、羧基酸	133
二、羰基酸	137
第三节 羧酸衍生物	138
一、羧酸衍生物的命名	138
二、羧酸衍生物的性质	139
第四节 旋光异构	140
一、物质的旋光性	140
二、旋光性与分子结构的关系	142
三、旋光异构	142

第十一章 胺和酰胺

第一节 胺	147
一、胺的分类和命名	147
二、胺的结构和性质	149
三、重要的胺	153
第二节 酰胺	154
一、酰胺的结构和命名	154
二、酰胺的性质	155
三、碳酸的酰胺	155

第十二章 杂环化合物和生物碱

第一节 杂环化合物	158
一、杂环化合物的分类和命名	158
二、杂环化合物的结构和性质	160
三、重要的杂环化合物及其衍生物	162
第二节 生物碱	165
一、生物碱的概念及一般性质	165
二、生物碱的提取方法	166
三、重要的生物碱	166

第十三章 油脂和类脂化合物

第一节 油脂	169
一、油脂的存在	169
二、油脂的组成和结构	169
三、油脂的性质	171
四、肥皂和表面活性剂	173
第二节 类脂化合物	175
一、磷脂	175
二、蜡	176

三、甾族化合物·····	177
第十四章 糖	
第一节 单糖·····	180
一、单糖的结构·····	180
二、单糖的性质·····	182
第二节 二糖·····	183
一、还原性二糖·····	184
二、非还原性二糖·····	185
第三节 多糖·····	185
一、淀粉·····	185
二、糖元·····	186
三、纤维素·····	187
四、果胶质·····	187
第十五章 氨基酸和蛋白质	
第一节 氨基酸·····	189
一、氨基酸的分类和命名·····	189
二、氨基酸的性质·····	192
第二节 蛋白质·····	194
一、蛋白质的结构·····	194
二、蛋白质的性质·····	198
第十六章 有机化学实训的一般知识和有机物物理常数的测定技术	
第一节 有机化学实训的一般知识·····	204
第二节 物理常数的测定技术·····	209
实训一 熔点的测定技术·····	209
实训二 沸点测定技术·····	212
实训三 折光率的测定技术——乙醛折光率的测定·····	215
实训四 旋光度的测定技术——旋光法测定葡萄糖的浓度·····	217
第十七章 有机化合物的制备和分离纯化技术	
实训一 茶叶中咖啡因的提取与纯化·····	220
实训二 从松脂中提取松节油·····	221
实训三 阿司匹林的制备·····	223
第十八章 有机化合物的性质实验	
实训一 烃的性质·····	225
实训二 卤代烃的性质·····	226
实训三 醇和酚的性质·····	227
实训四 醛和酮的性质·····	228

实训五 羧酸及其衍生物、油脂的性质·····	230
实训六 胺和酰胺的性质·····	232
实训七 碳水化合物的性质·····	233
实训八 蛋白质的性质·····	234
附录·····	236
参考文献·····	242



第一章 绪 论

【学习要求】

- (1) 掌握有机化合物的概念、特性和研究方法。
- (2) 掌握有机化合物的结构和分类方法。

第一节 有机化合物

一、有机化合物与有机化学

有机化学是研究有机化合物的组成、结构、性质及其变化规律的科学。有机化合物是一类含碳化合物。

有机化合物简称有机物,它和人类的关系非常密切,人类的生产、生活、科学研究都离不开有机物。蛋白质、淀粉、纤维素等天然高分子化合物,合成纤维、塑料、植物生长调节剂、激素、高能燃料、药物、油漆、橡胶等都是有机物。有机物在自然界分布非常广泛,而且每年还有大量新的有机物被合成出来。

所有的有机物中都含有碳,但并不是所有含碳化合物都是有机物,如一氧化碳、二氧化碳(CO 、 CO_2)、金属碳化物(CaC_2)、碳酸(H_2CO_3)及碳酸盐等许多物质在结构和性质上与无机物更相似,仍将其归入无机物。有机物和无机物在一定条件下可以相互转化。有机物确切的定义是碳氢化合物及其衍生物。有机化合物数目众多、结构复杂。常需要根据其结构和性质特点将有机化合物进行分类研究,有机化合物分子中原子间几乎都是以共价键相结合,所以有机化合物具有与无机化合物显著不同的特性。

二、有机化合物的特性

(一) 组成结构特性

组成有机物的元素主要有碳、氢两种元素,此外还含有氧、氮、硫、磷、卤素等,一

些天然有机物还含有铁、铜、锌等金属元素。组成有机物的元素种类虽然少,但数目众多。

有机物数目众多的根本原因首先是构成有机物主体的碳原子之间可以相互结合成链状或环状结构,也可以通过单键、双键或叁键结合,构成各类结构复杂的有机物。其次,碳原子不但可以相互结合,而且可与其他原子结合(O、S、N、X 等)形成各类衍生物。再次有机物中同分异构现象普遍存在。

有机物的分子式相同而结构不同的现象叫做同分异构现象,这些化合物互称为同分异构体。随着有机物分子中碳原子数目的增多,同分异构体的数目也迅速增加。

(二) 物理特性

与无机物相比,大多数有机物的熔点、沸点较低,难溶于水,易溶于有机溶剂。几乎都是电的不良导体。

(三) 化学特性

大多数有机物热稳定性较差,受热易分解,易燃烧。与无机物间的离子反应不同,有机物之间的反应是分子反应,因此,有机物之间的反应速率较慢,反应产物复杂,并伴随有副反应发生。这些都是由有机物分子的复杂结构所决定的。

三、有机化合物的研究方法

有机化学是研究有机物的结构、性质、合成、应用及其相互转变的规律和理论的一门科学。测定有机物的分子结构是其他各项研究工作的基础,对于一个未知化合物来说,测定分子结构的工作一般通过下列几个步骤完成。

(一) 有机物的分离与纯化

获得有机物的途径有两个:一是从生物体中提取天然产物;二是采用人工合成方法获得。一般来说,无论通过哪种途径获得的有机物,通常都是混合物。因此,研究一个化合物之前必须首先采用分离提纯技术获得该化合物的纯品。实验室常用的分离提纯方法有重结晶、升华、蒸馏、萃取和色谱方法等。合适的提取方法需要根据被分离物和杂质的物理性质、化学性质而定。

(二) 有机化合物的纯度检验

纯净的化合物一般都有固定的物理常数,如熔点、沸点、折光率、密度和比旋光度等。这些恒定的数据,称为物理常数。测定物质的物理常数是检验其纯度的有效方法,一般实验测得的数据与文献中记录的纯化合物的相应数据越接近,表明其纯度越高。

(三) 化合物的元素定性分析

化合物的元素定性分析可以确定未知物的元素组成,常用方法是首先将有机物通过燃烧或钠熔法等转变成无机物,再用鉴定无机离子的方法鉴定。C、H 元素一般不做定性鉴定,而是直接进行定量分析。

(四) 化合物元素定量分析与实验式的确定

元素定量分析可确定组成未知物的各元素的质量分数,以便确定它的实验式。其方法有经典的重量法、容量法或元素分析仪自动分析法等。根据分析数据,通过计算便可以确定它的实验式。

(五) 化合物分子量的测定与分子式的确定

实验式只能表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。只有知道分子量后,才能确定分子式。测定分子量可用沸点升高法、冰点降低法或质谱法等。

(六) 有机物分子结构式的确定

测定有机物结构式的方法有经典的化学方法和现代波谱法,两种方法相辅相成,两种方法提供的结构信息可以互为补充,这样可以获得更为可靠的结果。最常用的波谱方法有质谱法、核磁共振谱法、红外光谱法和紫外光谱法等。

第二节 有机化合物的结构与分类

一、有机化合物的结构

(一) 共价键

原子间通过共用电子对形成的化学键,就是共价键。现代的共价键理论主要有两种,一种是价键理论(也称电子配对法),另一种是分子轨道理论。这里我们只介绍价键理论。

1. 价键理论

(1) 共价键的定域性:原子间形成的共价键可以看做是成键原子的原子轨道的重叠或电子的配对。只有当两个原子都有一个未成对的电子,且自旋方向相反时,它们才能配对成键。例如,在 HCl 分子中,氢原子和氯原子都有一个未成对的电子,且自旋方向相反,当它们靠近时,两个电子就配对,形成一个共价单键。如果两个原子各有两个或三个未成对的自旋相反的单个电子,它们可以相互配对形成双键或叁键。例如乙烯分子就具有一个碳碳双键,氮分子就具有一个氮氮叁键。原子间无论形成哪一类共价键,其成键的电子只处于以此化学键相连的原子区域内,这就是说,成键电子对具有定域性。

(2) 共价键的饱和性:在形成共价键时,一个电子和另一个电子配对后,它就不能和其他电子再配对,即共价键具有饱和性。例如,在 HCl 分子中,氢与氯的电子已经配

对,所以,就不能再与第三个电子配对了。

(3) 共价键的方向性:原子轨道重叠时,重叠的程度越大,所形成的共价键越牢固。因此,要形成稳定的共价键,原子轨道只有在一定方向上进行重叠,才能达到最大程度的重叠,这就是共价键的方向性,在图 1-1 中, s 轨道和 p_x 轨道在重叠时,①沿 x 轴接近,能达到最大程度的重叠,形成稳定的共价键;②沿另一方向接近,重叠较少,不能形成稳定的共价键;③沿 y 轴接近,不能重叠。所以 s 轨道和 p_x 轨道在重叠时,按①的方式进行。

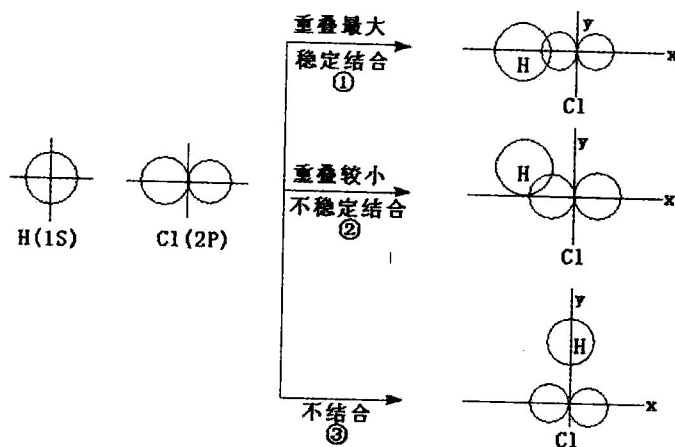


图 1-1 HCl 分子中共价键形成时轨道的重叠方向

2. 共价键的类型

按照原子轨道重叠的方式不同,共价键有两种类型,一种是 σ 键,另一种是 π 键。

(1) σ 键。原子轨道重叠时,两个原子轨道都沿着轨道对称轴的方向重叠,键轴(原子核间的连线)与轨道对称轴重合。轨道重叠部分对称于键轴,这样形成的共价键称为 σ 键。形象地说, σ 键是两个原子轨道以“头碰头”的方式重叠而形成的共价键。如图 1-2 所示。

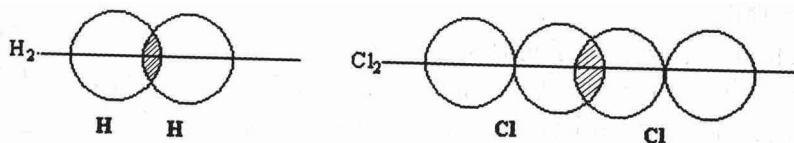
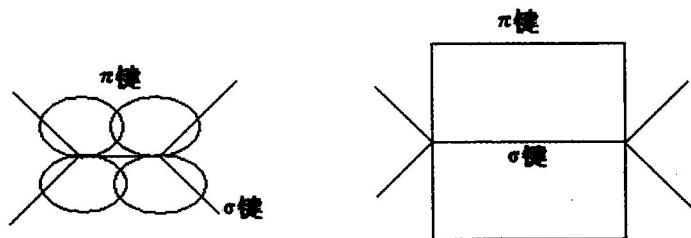


图 1-2 H_2 、 Cl_2 分子中的 σ 键

(2) π 键。如果两个 p 轨道的对称轴相平行,那么这两个 p 轨道就可以从侧面互相重叠,这样形成的共价键称为 π 键。形象地说, π 键是两个 p 道以“肩并肩”的方式重叠而形成的共价键。 π 键只存在于双键和叁键中。如图 1-3 所示。

图 1-3 双键中 p 轨道相互重叠形成 π 键

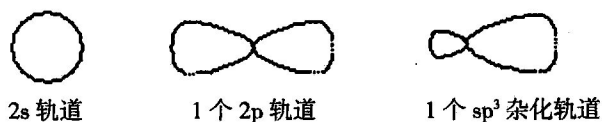
(3) σ 键与 π 键的比较。① σ 键是原子轨道以“头碰头”的方式重叠,重叠程度比较大,键比较稳定。而 π 键是两个 p 轨道以“肩并肩”的方式重叠,重叠程度比较小,键比较活泼;② σ 键电子的流动性小, π 键电子云比较分散,电子的流动性较大,易极化;③以 σ 键相连的两个原子可以绕键轴自由旋转(碳环烃中的碳碳 σ 键除外),而以 π 键相连的两个原子不能旋转;④两个原子间只能有一个 σ 键,而 π 键可以有一个或两个,且 π 键不能单独存在,因此,单键必然是 σ 键,双键中有一个 σ 键,一个 π 键,叁键中有一个 σ 键,两个 π 键。

(二) 有机化合物中的共价键

1. 碳原子的杂化轨道

(1) sp^3 杂化。在甲烷(CH_4)分子中,碳原子与 4 个氢原子形成的 4 个 C-H 键是等同的,键长都是 0.109nm,键能为 435kJ/mol,两个 C-H 键间的夹角是 109.5° 。这说明碳原子是不可能用 1 个 2s 轨道和 3 个 2p 轨道分别去与 4 个氢原子形成 4 个 C-H 键的,因为这样就不能形成 4 个等同的 C-H 键。

现代结构理论认为,这 4 个等同的共价键是由 4 个原子轨道(1 个 2s 和 3 个 2p 轨道)经过杂化,形成 4 个完全等同的 sp^3 杂化轨道后成键的。在每个 sp^3 杂化轨道上都有 1 个可用于成键的电子(未配对电子),分别与氢原子的 1s 轨道重叠形成 4 个等同的 C-H σ 键。如图 1-4 所示。

图 1-4 s 轨道、p 轨道、 sp^3 杂化轨道示意图

原子轨道之所以相互杂化形成新的原子轨道,其根本原因是杂化后电子云集中在一个方向上,这样可实现最大程度的重叠,以形成稳定的共价键。 sp^3 杂化轨道围绕在原子核周围,由于每个杂化轨道上都有 1 个电子,互相间具有排斥力,为使轨道尽可能隔开,所以 4 个 sp^3 杂化轨道分布成正四面体,夹角为 109.5° ,如图 1-5 所示。

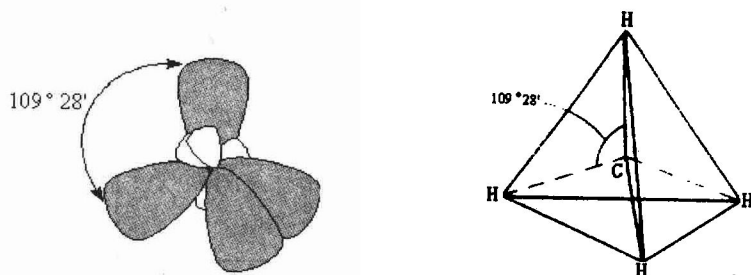


图 1-5 sp^3 杂化轨道和 CH_4 空间结构

(2) sp^2 杂化。当碳原子与其他原子形成双键时, 碳原子是以 sp^2 杂化轨道成键的, 在 sp^2 杂化中, 碳原子的 $2s$ 轨道和 2 个 $2p$ 轨道杂化, 形成 3 个完全等同的 sp^2 杂化轨道, 还有 1 个 $2p$ 轨道未参与杂化。 sp^2 杂化轨道的形状与 sp^3 相似。每个 sp^2 杂化轨道都有 1 个可用于成键的电子, 未参与杂化 $2p$ 轨道也有 1 个可成键的电子。

sp^2 杂化轨道围绕原子核, 为使它们之间处于尽可能分开的位置, 3 个 sp^2 杂化轨道分布在同一平面上, 轨道的夹角 120° , 未参与杂化的 $2p$ 轨道垂直于 sp^2 杂化轨道所组成的平面, 如图 1-6 所示。

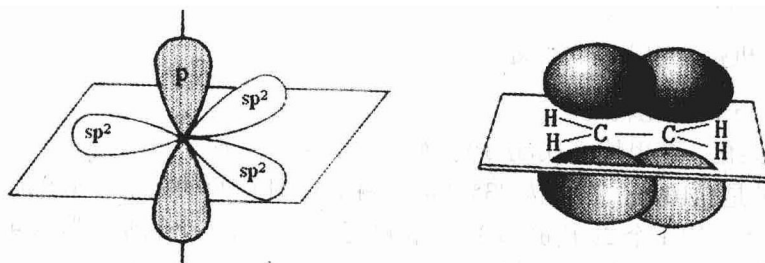


图 1-6 sp^2 杂化轨道和未杂化的 p 轨道 图 1-7 乙烯分子中的 σ 键和 π 键

在乙烯分子中, 如图 1-7 所示, 两个碳原子间各用一个 sp^2 杂化轨道形成一个 $C-C \sigma$ 键(双键中的一个共价键), 碳原子余下的两个 sp^2 杂化轨道分别与两个氢原子的 $1s$ 轨道形成两个 $C-H \sigma$ 键, 每个碳原子未参与杂化的 $2p$ 轨道垂直于 σ 键所组成的平面, 它们从侧面重叠形成 π 键(双键中的另一个共价键)。

(3) sp 杂化。当碳原子与其他原子形成叁键时, 碳原子是以 sp 杂化轨道成键的。在 sp 杂化中, 碳原子的 $2s$ 轨道和 1 个 $2p$ 轨道杂化, 形成 2 个完全等同的 sp 杂化轨道, 还有 2 个 $2p$ 轨道未参与杂化。 sp 杂化轨道的形状也与 sp^3 相似。每个 sp 杂化轨道都有 1 个可用于成键的电子。未参与杂化两个 $2p$ 轨道也各有 1 个可用于成键的电子。

sp 杂化轨道围绕原子核, 为使它们之间处于尽可能分开的位置, 两个 sp 杂化轨道分布在一条直线上, 轨道的夹角为 180° , 未参与杂化的两个 $2p$ 轨道都垂直于两个 sp 杂化轨道所形成的直线, 如图 1-8 所示。乙炔分子中的共价键如图 1-9 所示。

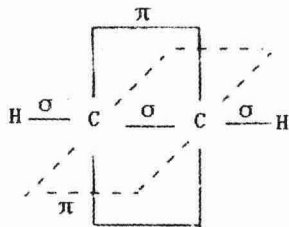
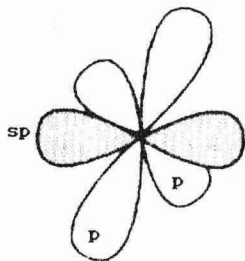


图 1-8 sp 杂化轨道和 2 个未杂化的 2p 轨道 图 1-9 乙炔分子中的共价键

在乙炔分子中碳原子就是 sp 杂化，每个碳原子用 1 个 sp 杂化轨道形成 C-C σ 键，另 1 个 sp 杂化轨道与氢原子的 1s 轨道形成 C-H σ 键，每个碳原子未参与杂化的 2p 轨道以“肩并肩”的形式重叠形成 2 个相互垂直的 π 键。

2. 共价键的性质

共价键的性质也叫键参数。主要包括键长、键能、键角、键的极性等物理参数。

(1) 键能。是指在气态下，拆开 1 mol 共价键所需要的能量。键能是衡量共价键强弱的物理量，键能越大，共价键就越强，由该共价键构成的分子就越稳定。键能可以通过测定键的离解能来得到。在双原子分子中，键的离解能等于键能。一些常见的共价键的平均键能见表 1-1。

表 1-1 常见共价键的平均键能(kJ/mol)

共价键	键能	共价键	键能
C—H	413	C—C	346
N—H	389	C—C	610
O—H	464	C—C	835
S—H	347	C—O	745
C—N	335	C—N	615
C—F	460	C—O	356
C—Cl	335	C—I	230
C—Br	289		

(2) 键长。以共价键相结合的两个原子核间的平均距离叫键长。共价键的键长与形成共价键的原子的种类、原子间共价键的数目及共价键的类型等因素有关。共价键的键长可以用实验方法测定。通常情况下，键能越大，键长越短，共价键就越稳定。一些常见的共价键的键长见表 1-2。