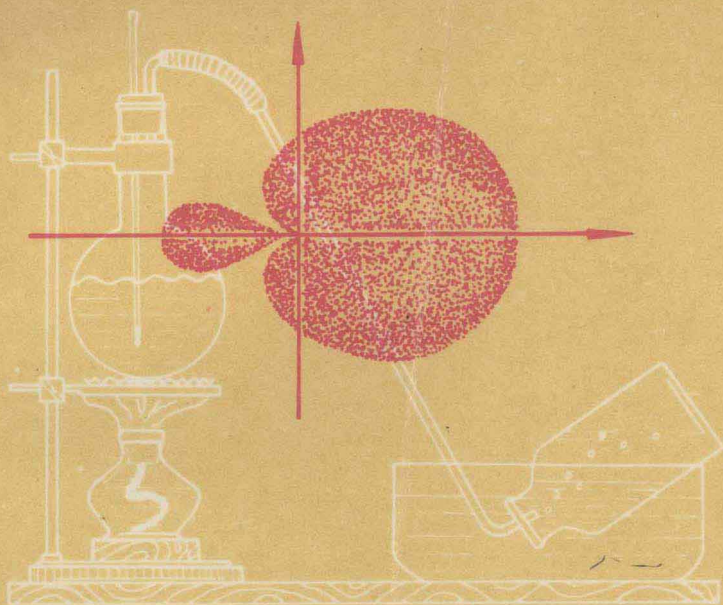


中专技工学校试用教材

# 有机化学

徐幼卿 主编



中国商业出版社

中专技工学校试用教材

# 有机化学

徐幼卿 等编著

中国商业出版社

(京)新登字 073 号

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/徐幼卿等编著, —北京:中国商业出版社,  
1994. 8

中专技工学校试用教材

ISBN 7-5044-2320-3

I. 有… I. 徐… III. 有机化学—专业学校—教材 IV.  
062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(94)第 09255 号

责任编辑:金 贤 张 辉

责任校对:徐幼卿

中国商业出版社出版发行

(100053 北京广安门内报国寺1号)

新华书店总店北京发行所经销

蚌埠中发书刊发行有限公司激光照排

安徽省蚌埠市红旗印刷厂印刷

1994年8月第1版 1996年2月第Ⅱ次印刷

787×1092毫米 32开 印张:12 字数:256千字

印数:5000—10000册

\* \* \* 定价:12.50元

(如有印装质量问题可更换)

## 编审说明

本书由全国部分中专技校有机化学课程骨干教师,根据部颁教学计划和教学大纲编写而成。

全书共十二章,主要介绍各类有机物的结构、命名和性质,同时也介绍了一些有机化学的基础理论。全书着重从结构特点出发,阐述有机物的性质。

为适应中专技校的学习特点,本书除设计一部分演示实验及综合性较强的例题外,每章后还安排了内容提要。

根据大纲要求,书中带\*部分的内容四年制中专可以不讲。书后习题数量较大,教师可以根据教学实际酌情取舍。

经国内贸易部教育司审定,特向各校推荐,以满足教学急需。本书可供作中等专业学校、技工学校、职业中学、职工中专学校有关专业有机化学课程教材,亦可供企事业单位专业技术人员业务学习参考。

参加本书编写工作的有方芜生、朱止平、陈朝祯、桂丽、徐幼卿等。由徐幼卿任主编。全书由黄明山高讲主审,插图由吴海燕绘制。

本书在编写过程中得到有关学校领导的大力支持。万淑荣同志参加了初稿的审阅。书中参考、引用、借鉴了国内不少同类出版物,在此谨向他们表示衷心的感谢。

限于编者水平和时间仓促,书中不足、疏漏甚至错误之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

《有机化学》编审组

1994年8月

# 目 录

绪 论	(1)
第一章 开链烃	(9)
第一节 烷烃	(9)
第二节 烯烃	(26)
第三节 炔烃	(46)
第二章 环烃	(62)
第一节 脂环烃	(62)
第二节 芳香烃	(66)
第三章 卤代烃	(92)
第四章 醇酚醚	(107)
第一节 醇	(107)
第二节 酚	(124)
第三节 醚	(133)
第五章 醛酮醌	(144)
第一节 醛和酮	(144)
第二节 醌	(163)
第六章 羧酸及其衍生物	(171)
第一节 羧酸	(171)
第二节 羧酸衍生物	(190)
第七章 含氮、硫、磷有机化合物	(205)
第一节 含氮有机化合物	(205)
第二节 含硫和含磷有机化合物	(220)

<b>第八章 杂环化合物和生物碱</b> .....	(231)
第一节 杂环化合物.....	(231)
第二节 生物碱.....	(242)
<b>第九章 旋光异构现象</b> .....	(250)
第一节 旋光异构现象.....	(250)
第二节 构象.....	(260)
<b>第十章 糖类</b> .....	(266)
第一节 单糖.....	(267)
第二节 低聚糖和多糖.....	(285)
<b>第十一章 脂类</b> .....	(297)
第一节 油脂.....	(297)
第二节 类脂.....	(309)
<b>第十二章 氨基酸与蛋白质</b> .....	(323)
第一节 氨基酸.....	(323)
第二节 蛋白质.....	(332)
<b>附 录</b> .....	(348)
<b>实验一 开链烃的性质</b> .....	(348)
<b>实验二 芳香烃的性质</b> .....	(352)
<b>实验三 醇、酚、醚的性质</b> .....	(353)
<b>实验四 醛和酮的性质</b> .....	(357)
<b>实验五 羧酸及其衍生物的性质</b> .....	(361)
<b>实验六 糖类的性质</b> .....	(365)
<b>实验七 油脂的性质</b> .....	(368)
<b>实验八 蛋白质的性质</b> .....	(371)

# 绪 论

## 一、有机化学的研究对象

有机化学的研究对象是有机化合物。我们吃的粮食、蔬菜、鱼、肉；穿的棉布、呢绒、合成纤维；用的木制家具、塑料制品、有机玻璃；汽油、柴油等等，它们都属于有机化合物。

有机化合物简称有机物，原意是指动植物体内有生机的物质，因为最早的有机物都取自于生物体，很多有机物与生命现象有关。限于科学发展水平，当时人们不能认识生命活动的本质，认为与生命有关的物质不能由人工合成取得，只能由一种神奇的“生命力”创造。这就长期给有机物蒙上了一层神秘的面纱。尽管如此，人们对与自身关系密切的有机物的关注和研究还是比较早的。史前的人类已经会酿酒和制醋，这是人们早期对有机物的加工和利用。1828年，德国青年化学家浮勒首次在实验室由蒸发氰酸铵溶液获得尿素，打破了有机物不能由人工合成的预言。十九世纪中叶，更多的有机物被科学家用人工合成的方法制取出来，神秘的“生命力”学说被彻底摧毁，以有机物为主要研究对象的有机化学迅速发展。目前，人们不仅可以仿制出各种天然有机物，而且还可以合成出自然界不存在的且具有特殊性能的有机物，如药物、合成染料、塑料、合成纤维、合成橡胶等等。人们对生命现象本质的研究已进入分子水平，即把生命现象归结为有机分子的形成、运动和变化的过程，因此，现在“有机物”这个名称已失去了原来的涵义，只是由于习惯而沿用下来。

综观各类有机物,尽管形式多样,性质各异,但在结构上都有一个共同的特点——含有碳原子。碳元素在周期表中占有比较特殊的位置。它位于第二周期第Ⅳ主族,核外电子排布是 $1s^2 2s^2 2p^2$ ,最外层(即第二层)有4个电子,得电子能力和失电子能力相当,可以形成四个共价键。碳原子彼此之间可以形成碳碳单键( $C-C$ )、碳碳双键( $C=C$ )、碳碳叁键

( $C\equiv C$ ),还能形成碳碳环键() ,构成各种碳链(碳

架)。碳原子和其它原子一般也以共价键结合,尤其是氢原子,由于其大小合适,恰好能和碳原子形成稳定的碳氢键( $C-H$ ),从而构成了自然界广泛存在的碳氢化合物。碳氢化合物又派生出许多含氧、含氮、含硫或含磷的衍生物,组成了种类繁多的有机界,因此有机化学可以说是“含碳化合物的化学”。但是,一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐、金属碳化物、氰化物等简单的含碳化合物仍属于无机物。有机物和无机物并没有十分严格的界限。有机物和有机化学比较确切的定义是:有机化合物是碳氢化合物及其衍生物;有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的组成、结构、性质及其变化规律的一门学科。

## 二、有机化合物的结构

有机化合物分子中的原子绝大多数以共价键结合,原子间通过共用电子对即电子云的重叠互相连结。共用电子对常常用一根短线“—”表示。有机化合物分子一般有以下四种书写方式:



名称	分子式	电子式	结构式	结构简式
甲烷	CH <sub>4</sub>	$  \begin{array}{c}  \text{H} \\  \vdots \\  \text{H} : \text{C} : \text{H} \\  \vdots \\  \text{H}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{H} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{H} \\    \\  \text{H}  \end{array}  $	CH <sub>4</sub>
乙烯	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$  \begin{array}{c}  \text{H} : \text{C} : : \text{C} : \text{H} \\  \vdots \quad \vdots \\  \text{H} \quad \text{H}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\    \quad   \\  \text{H} \quad \text{H}  \end{array}  $	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>
乙炔	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$  \text{H} : \text{C} \equiv \text{C} : \text{H}  $	$  \text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}  $	CH≡CH
环丁烷	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	$  \begin{array}{c}  \text{H} \quad \text{H} \\  \vdots \quad \vdots \\  \text{H} : \text{C} : : \text{C} : \text{H} \\  \vdots \quad \vdots \\  \text{H} : \text{C} : : \text{C} : \text{H} \\  \vdots \quad \vdots \\  \text{H} \quad \text{H}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{H} \quad \text{H} \\    \quad   \\  \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\    \quad   \\  \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\    \quad   \\  \text{H} \quad \text{H}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\    \quad   \\  \text{CH}_2-\text{CH}_2  \end{array}  $

有机化学中用得较多的是结构简式,结构简式也称示性式。它省略了碳碳单键和碳氢键,书写简洁明了,能突出决定该有机物特性的关键部位。

有机化合物的结构与共价键密切相关。共价键的重要键参数有键长、键角和键能,这些键参数分别从不同角度描述了共价键的性质。两个成键原子的核间距离叫键长;分子中某一原子与其它二个原子之间形成的共价键在空间形成的夹角叫键角。键长和键角决定了分子的立体结构。共价键的形成或断裂都伴随有能量的变化。使1摩尔A—B分子(气态)拆开成为1摩尔A原子和1摩尔B原子所需要吸收的能量叫A—B键的键能。键能越大,表示该共价键越牢固,由该键形成的分子就越稳定。

共价键有极性键和非极性键之分。同种原子间的共价键,

共用电子对不偏向任何一方,为非极性键。不同种原子间的共价键,共用电子对偏向电负性较大的一方,为极性键。分子的极性与共价键的极性有关系。双原子分子的极性与其共价键的极性相一致,如非极性键的双原子分子  $H_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2$  等,是非极性分子,而由极性键形成的双原子分子,  $HCl$ 、 $HBr$ 、 $HI$  等,是极性分子。多原子分子的极性取决于键的极性和分子的构型。如甲烷分子,虽然  $C-H$  键是极性键,但甲烷分子的构型是正四面体,正负电荷的中心重合,偶极矩为零,因此甲烷是非极性分子;多原子分子的构型若不对称,则一般为极性分子。分子的极性与该有机物的物理性质如熔点、沸点、水溶性等有较大关系。

有机物在外电场的作用下,其共价键中重叠的电子云因静电作用会发生偏移,键的极性也因此发生改变,但是如果外电场撤去,便又会恢复原状,这种现象叫键的极化。形成共价键的原子核对电子的约束力越小,该电子云的流动性就越大,该键也就越易极化,例如,  $C-X$  键的极化性次序是:  $C-I > C-Br > C-Cl$ 。键的极性和键的极化对有机物的化学性质有较大的影响。

### 三、有机化合物的特点

共价键的特性,使得主要以共价键结合的有机化合物具有一些不同于典型的无机离子化合物的特点,归纳起来,大致有以下几个特点。

#### (一)难溶于水、易溶于有机溶剂

根据“相似相溶”的经验规律:离子化合物和极性化合物易溶于水,非极性化合物易溶于非极性有机溶剂。有机化合物大多易溶于有机溶剂而难溶于水。一些带有极性基团的分子

量较小的有机物,由于分子中极性基团所占比例较大,可溶于水,还有些有机物能与水形成氢键,水溶性也很大,但是大部分能溶于水的有机物在水溶液中仍以分子形式存在。

#### (二)热不稳定性

高温下有机物易分解以至炭化变黑。大部分有机物易燃,燃烧的最终产物是二氧化碳和水。

#### (三)熔、沸点较低,易挥发

大多数有机物分子聚集时,是分子晶体,熔、沸点普遍较低。常温下,有机物多为气体、液体或低熔点固体。有机物的沸点最高不过 350℃左右,超过该温度则可能发生共价键的断裂,即分子发生热解。

#### (四)导电性差

有机物分子中极少存在带电的离子,即使处于液态或水溶液时绝大部分仍然是以分子形式存在的,因此不易导电。

#### (五)反应速度慢且伴有副反应

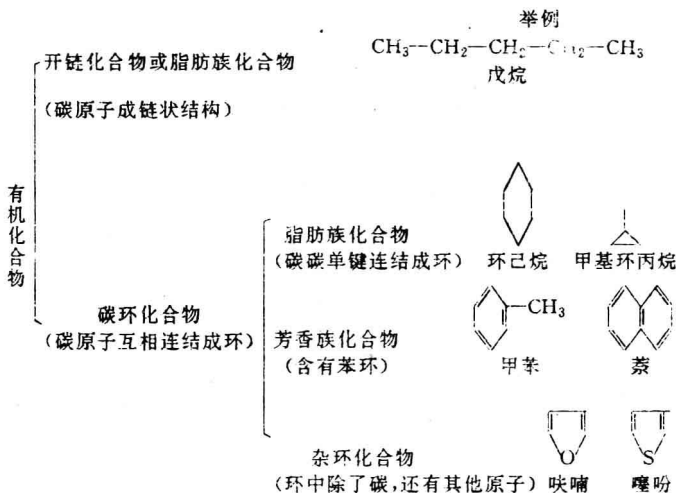
有机反应的速度远远不及离子反应,而且需要加热、加压、光照或催化剂等条件来促使共价键的断裂,同时发生反应的部位也不可能严格地局限于某一部位,因此,有机反应常常伴有副反应发生,而使反应产物中往往混有副产物。

以上特点并非对每一种有机物都适用,尚有不少例外,例如四氯化碳非但不能燃烧,而且是常用的灭火剂。TNT 炸药(主要成分是三硝基甲苯)的爆炸反应速度极快等等。

### 四、有机化合物的分类

有机化合物通常根据分子的碳架结构和官能团(决定该化合物主要化学性质的特殊原子或基团)进行分类。


有机化合物按碳架结构的分类如下图所示:




按官能团分类是将含有相同官能团的有机物归于一类。

比较重要的化合物及其官能团详见下表：

几种主要的有机物类别及其官能团

化合物类别	官能团名称与结构	具体化合物举例
烯烃	碳碳双键 $\text{>C=C<}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 乙烯
炔烃	碳碳叁键 $-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 乙炔
卤代烃	卤原子 $-\text{X}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 氯乙烷
醇或酚	羟基 $-\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 乙醇  苯酚
醚	醚键 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 乙醚
醛	醛基 $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CHO}$ 乙醛

(续表)

酮	酮基 $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{C}- \end{array}$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 丙酮
羧酸	羧基 $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$ 乙酸
胺	氨基 $-\text{NH}_2$	 苯胺

本书先按碳架分类讨论烃,然后按官能团分类讨论烃的衍生物。如有必要则在具有相同官能团的化合物中再按碳架加以分类。

### 五、有机化学的任务和作用

有机化学是一门基础科学,它主要研究有机物的组成、性能,探求有机物结构与性质的内在联系和规律。早期的有机化学主要以天然有机物为对象,近代的有机化学已经发展为用人工的方法合成自然界没有的、具有人类需要的各种优良性能的新的有机物。有机化学的发展推动并促进了许多部门的建立和发展,如农药、医药、合成染料、高分子材料、基本有机合成等等。

有机化学目前已派生出许多分支,如高分子化学、石油化学、食品化学、油脂化学等等,有机化学也是生物化学的基础。我们必须学好有机化学,这是学好各门与有机化学相关的专业课的必备条件。

学习有机化学,必须注重从内在本质去分析各类现象。要学会用分子结构、电子云分布等理论分析各类有机化合物的理化性质。在学习各类有机物性质时,还要善于应用归纳、比较的方法,做到触类旁通。当然更要重视有机实验操作技能的

训练,这样,我们才能学好有机化学,为今后学习各门后继课程打下坚实的基础。

### 复习思考题

1. 什么是有机化合物? 什么是有机化学?
2. 有机化合物具有哪些特点? 其内因何在?

# 第一章 开链烃

由碳和氢两种元素形成的有机化合物叫碳氢化合物, 简称为烃。它是一类非常重要的有机物质, 大量存在于自然界。很多有机化合物都是烃的衍生物, 因此烃可以看作是其他有机化合物的母体。

烃的种类很多, 根据烃分子和碳原子的连接方式不同, 可以把烃分成开链烃和环烃两大类。开链烃是指分子中的碳原子相连成链状(非环状)而形成的化合物, 也叫脂肪烃, 环烃将在第二章叙述。

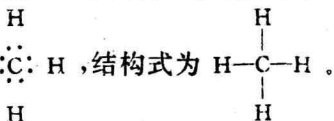
开链烃又可分为饱和烃和不饱和烃两类。

## 第一节 烷 烃

烷烃是指分子中的碳原子之间以单键相连, 其余碳价都和氢结合而成的化合物。烷烃又叫饱和烃, 饱和意味着分子中的碳原子达到了与其他原子结合的最大限度。

### 一、甲烷

最简单的烷烃是甲烷。甲烷分子中只含一个碳原子。它的分子式是  $\text{CH}_4$ , 电子式为  $\text{H} \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \text{C} \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} \text{H}$ , 结构式为  $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 。



甲烷是一种无色、无臭、无味的气体，比空气轻，极难溶解于水。它是沼气、坑气和天然气的主要成分。

实验室里，甲烷是用无水乙酸钠和碱石灰混和加热制得的。碱石灰是氢氧化钠和生石灰的混和物。反应式如下：



注：有机物参与的化学反应往往较复杂，常有副反应发生。因此，有机物反应的化学方程式通常不用等号而用箭号(→)表示。

实验室制取甲烷的装置见图 1-1。

甲烷通常用排水集气法收集。

甲烷的化学性质在一般情况下较稳定，跟强酸、强碱或强氧化剂等不起反应，但在特定情况下，也会发生某些反应，如纯净的

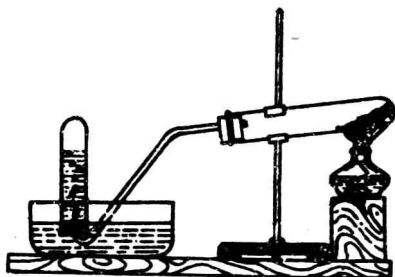
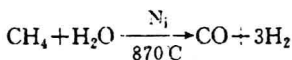


图 1-1 甲烷的制取

甲烷在空气中能安静地燃烧，产生淡蓝色的火焰，同时放出大量的热。空气中若含有约 5~14% 的甲烷时，遇火就会爆炸。



在高温和有催化剂存在下，甲烷与水蒸汽作用产生一氧化碳和氢气的混和物(即水煤气)：



(蒸汽)

甲烷是很好的气体燃料，甲烷在高温下分解生成的炭黑是橡胶工业的主要原料，也可以用于制造颜料、油墨、油漆等。



## 二、烷烃的结构

### (一) 同系列和同系物

烷烃中除甲烷外,还有一系列性质与它相似的烃,如乙烷、丙烷等。若将烷烃按其碳原子数目的增加排列如下:

名称	分子式	结构式	结构简式
甲烷	$\text{CH}_4$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_4$
乙烷	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_3$
丙烷	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
丁烷	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$
戊烷	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$

由上表可以看出,任意两个相邻的烷烃在组成上都相差一个  $\text{CH}_2$  基团。这些结构相似,在组成上相差一个或几个  $\text{CH}_2$  基团的许多化合物,组成一个系列,叫同系列,同系列中的各化合物叫做同系物。相邻两个同系物分子组成上相差的  $\text{CH}_2$  基团叫系差。