

有机化学

ORGANIC CHEMISTRY

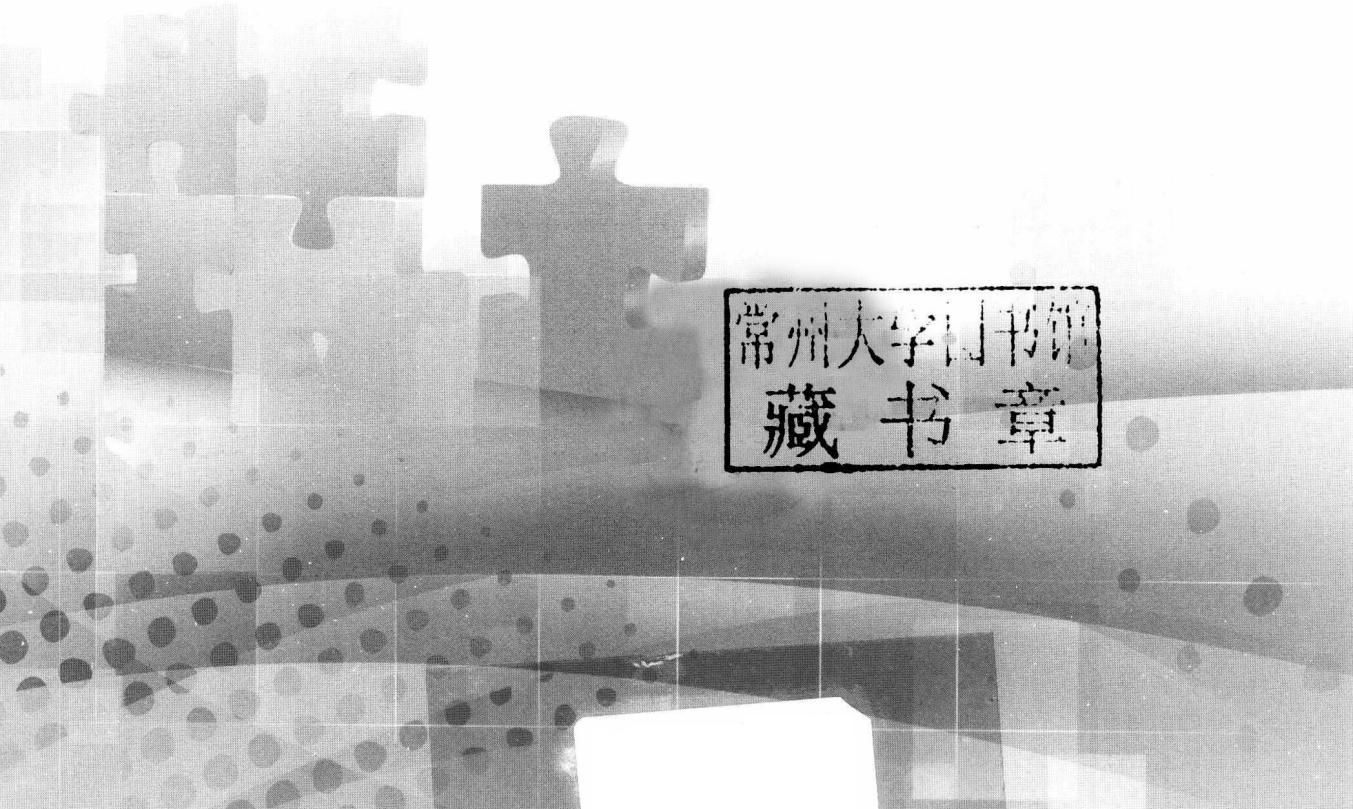
陈优生 主编



有机化学

ORGANIC CHEMISTRY

陈优生 主编



常州大学图书馆
藏书章



中国·广州

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学/陈优生主编. —广州: 暨南大学出版社, 2012. 2

ISBN 978 - 7 - 5668 - 0105 - 0

I. ①有… II. ①陈… III. ①有机化学—高等职业教育—教材 IV. ①062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 019148 号

出版发行: 暨南大学出版社

地 址: 中国广州暨南大学

电 话: 总编室 (8620) 85221601

营销部 (8620) 85225284 85228291 85228292 (邮购)

传 真: (8620) 85221583 (办公室) 85223774 (营销部)

邮 编: 510630

网 址: <http://www.jnupress.com> <http://press.jnu.edu.cn>

排 版: 广州市天河星辰文化发展部照排中心

印 刷: 佛山市浩文彩色印刷有限公司

开 本: 787mm × 1092mm 1/16

印 张: 23.625

字 数: 606 千

版 次: 2012 年 2 月第 1 版

印 次: 2012 年 2 月第 1 次

印 数: 1—2000 册

定 价: 48.00 元

(暨大版图书如有印装质量问题, 请与出版社总编室联系调换)

《有机化学》编委会

(供高职高专使用)

主 编：陈优生

副主编：王 希 贾红圣

编 者：(按姓氏笔画排序)

王 希 (广东食品药品职业学院)

刘尚莲 (健雄职业技术学院)

刘晓庚 (南京财经大学)

陈优生 (广东食品药品职业学院)

贾红圣 (健雄职业技术学院)

主 审：顾 准

前　言

有机化学是医药类、化工类等的专业基础课，对专业培养效果起着举足轻重的作用，本教材主要供制药、药学、中药、化学、化工等专业的高职高专学生使用。

高职重在培养学生的应用型能力，编者在教材编写的过程中本着够用为度、实用为主的方针对有机化学课程的内容进行了编排。

本教材共分十五章，分别为：绪论，链烃，环烃，对映异构，卤代烃，醇和酚，醚和环氧化合物，醛、酮、醌，羧酸及其衍生物，羟基酸和酮酸，有机含氮化合物，杂环化合物，碳水化合物，氨基酸、蛋白质和核酸，光谱法在有机化学中的应用。编者在教材编排中删除了药学、化工等专业少用的一些知识，对一些内容加大了深度，以利于高职学生理解能力的培养，从而更有利于学生的深度学习。碳水化合物，氨基酸、蛋白质和核酸，光谱法在有机化学中的应用为拓展内容。

本书的编写分工如下：广东食品药品职业学院陈优生负责第1章、第3章、第8章，广东食品药品职业学院王希负责第4章、第9章、第12章，南京财经大学刘晓庚负责第2章、第6章、第15章，健雄职业技术学院贾红圣负责第5章、第11章、第13章，健雄职业技术学院刘尚莲负责第7章、第10章、第14章。

由于时间仓促，本书在编写中难免有疏漏之处，欢迎读者批评指正。

本书的编写工作得到了主审健雄职业技术学院顾准老师的指导与帮助，在此一并表示感谢。

编　者
2012年1月

目 录

前 言	1
第1章 绪 论	1
1.1 有机化合物和有机化学	1
1.2 有机化学与生命科学的关系	1
1.3 有机化合物结构与结构理论	2
1.4 共价键参数	10
1.5 共价键的断裂方式	14
1.6 有机化学中的酸碱概念	15
1.7 有机化合物的分类方法	17
第2章 链 烃	20
2.1 烷 烃	20
2.2 烯 烃	36
2.3 二烯烃与炔烃	52
第3章 环 烃	69
3.1 脂环烃	69
3.2 芳香烃	80
第4章 对映异构	103
4.1 对映异构的基本概念	103
4.2 对映异构体的标记	109
4.3 具有手性中心的分子	112
4.4 立体选择性和立体专一性反应	117
第5章 卤代烃	120
5.1 卤代烃的分类和命名	120
5.2 卤代烃的物理性质	122
5.3 卤代烃的化学性质	122
第6章 醇和酚	151
6.1 醇	151
6.2 酚	165

第 7 章 醚和环氧化合物	174
7.1 醚的结构、分类和命名	174
7.2 醚的物理性质	176
7.3 醚的化学性质	176
7.4 环氧化合物的开环反应	178
第 8 章 醛、酮、醌	182
8.1 醛和酮的结构、分类与命名	182
8.2 醛和酮的物理性质	184
8.3 醛和酮的化学性质	185
8.4 α , β -不饱和醛、酮	211
8.5 醌的结构和命名	215
8.6 苯醌的化学性质	216
第 9 章 羧酸及其衍生物	219
9.1 羧酸的结构、分类和命名	219
9.2 羧酸的物理性质	221
9.3 羧酸的化学性质	222
9.4 羧酸衍生物的结构和命名	230
9.5 羧酸衍生物的物理性质	233
9.6 羧酸衍生物的化学性质	234
9.7 Claisen 酯缩合反应	236
9.8 羧酸衍生物的还原反应	238
9.9 酰胺的特性	239
9.10 碳酸衍生物	242
第 10 章 羟基酸和酮酸	246
10.1 羟基酸的结构和命名	246
10.2 羟基酸的物理性质	247
10.3 羟基酸的化学性质	247
10.4 乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯	251
第 11 章 有机含氮化合物	258
11.1 硝基化合物的结构、命名及性质	258
11.2 胺的结构、分类和命名	262
11.3 胺的物理性质	265
11.4 胺的化学性质	266
11.5 重氮盐	275
11.6 重氮甲烷	280

第 12 章 杂环化合物	285
12. 1 杂环化合物的分类	285
12. 2 杂环化合物的命名	286
12. 3 五元杂环化合物	291
12. 4 六元杂环化合物	301
第 13 章 碳水化合物	317
13. 1 单糖的结构	317
13. 2 单糖的物理性质	323
13. 3 单糖的化学性质	323
13. 4 二 糖	330
13. 5 多 糖	332
第 14 章 氨基酸、蛋白质和核酸	337
14. 1 氨基酸	337
14. 2 蛋白质	342
14. 3 核 酸	345
第 15 章 光谱法在有机化学中的应用	350
15. 1 电磁波谱的一般概念	350
15. 2 紫外和可见光吸收光谱	352
15. 3 红外光谱	354
15. 4 核磁共振谱	359
15. 5 质 谱	370
参考文献	372

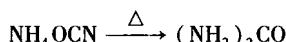
第1章 絮 论

1.1 有机化合物和有机化学

有机化合物都含碳元素，是含碳的化合物。绝大多数有机化合物还含有氢，有的还含氮、硫、氧和卤素等元素。有机化学是研究有机化合物的结构、性质、反应、合成和相互转变等规律的一门科学。

对有机化合物的认识和其他事物的认识一样，都是由表及里，由浅入深，并在此基础上发展成一门学科的。有机化合物与人的生活和生存环境密切相关，人们在生活和生产实践中，早已使用各种有机化合物，后来从动植物中提取和加工得到各种有用的物质，如糖、酒、染料和药物等都为有机化合物。18世纪末人们得到许多纯的化合物，如酒石酸、尿酸和乳酸等。这些化合物与矿物质相比，在性质上有明显差异，如对热不稳定、加热后易分解等。当时人们认为只有来自生物体，在“生命力”作用下产生的化合物才有这些特性，同时为区别这两类不同来源的化合物，分别把它们称为有机化合物和无机化合物，从此有了有机化合物和有机化学的概念。

1828年德国一位年仅28岁的青年化学家Wöhler F. 在实验室里浓缩氰酸铵时，偶然制得了有机物尿素。



随后化学家们又合成了不少有机化合物，如1845年德国化学家Kolber H. 合成了醋酸，1854年法国化学家Berthelot M. 合成了油脂等，人们才冲破了传统观念“有机物是来自生物体中的物质”的束缚，从此有机化学进入有机合成时代，从1850年至1900年的50年中，数百万种有机化合物被合成出来。如今，许多生命物质，例如蛋白质（我国科学家于1965年首次合成了相对分子质量较小的蛋白质——结晶牛胰岛素）、核酸和激素等也都被成功地合成出来。1848年Gmelin L. 根据Wöhler F. 的实验和越来越多的有机合成事实，确立了有机化合物的新概念，即有机化合物是含碳化合物。而有机化学就是研究含碳化合物的化学。由于历史的沿用，现在人们仍然使用“有机”两字来描述有机化合物和有机化学，不过它的含义与早期Berzelius J. 提出的“有机”的含义有本质的区别。

1.2 有机化学与生命科学的关系

有机化学最初的含义是生物质的化学，即以生物体中的物质为研究对象。可见“有

机”二字是同生命现象紧密相连而产生的，是历史的遗物。近 200 年来，有机化学已经发展成一门庞大的学科，它同其他科学技术一起创造了人类的美好生活，仅 1995 年一年化学家就创造了 100 万种以上的新化合物。现在，从结构复杂多样的生物大分子的合成到模拟生物过程模型的确立，标志着有机合成技术已达到了相当高的境界。

有机化学理论和实验上的成就，为现代分子生物学的诞生和发展打下了坚实的基础，是生命科学的有力支柱。生命科学也为有机化学的发展充实了丰富的内容。20 世纪后半期诺贝尔奖的授予对象也反映了学科之间的交叉和融合的力量。Watson J. 和 Crick F. 的 DNA 双螺旋结构分子模型的提出是分子生物学发展史上划时代的成果。这一发现是基于对 DNA 分子内各种化学键的本质，特别是对氢键配对的充分了解。Cech T. 和 Altman S. 对核酶的发现，改变了酶就是蛋白质的传统观念。美国医学家、诺贝尔奖获得者 Kornberg A. 认为，“人类的形态和行为……都是由一系列各负其责的化学反应来决定的”，“生命的许多方面都可用化学语言来表达，这是一个真正的世界语”。实践表明，几乎所有生命科学中的问题都必将接受化学的挑战。20 世纪 90 年代后期兴起的化学生物学是一门用化学理论、研究方法和手段在分子水平上探索生命科学问题的学科，这是化学自觉进入生命科学领域的标志。

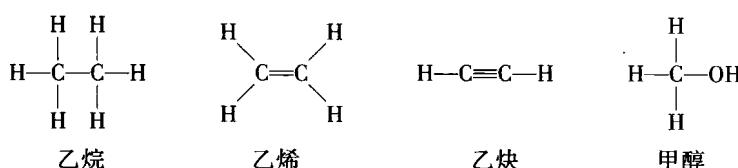
有机化学与生命科学广泛地相互渗透，相互融合，二者的学科界限越来越模糊，令人看到有机化学在研究生物体本义上的回归。药理学关于药物的构效关系的研究、中草药成分提取分离以及病因的探索等，无一不是以有机化学知识为基础的。人类的衣食住行无不与有机化学有关系，人人都需要化学制品，我们生活在有机化学的世界里。

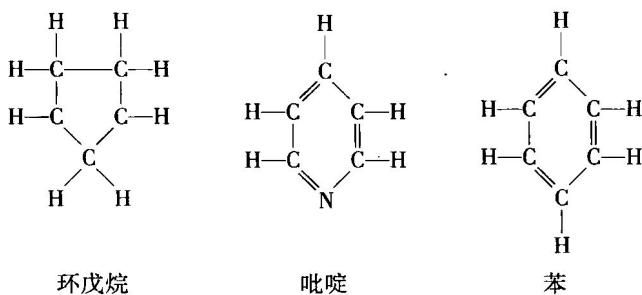
1.3 有机化合物结构与结构理论

有机化合物的结构是指分子中原子间的排列次序、原子相互间的立体位置、化学键的结合状态以及分子中电子的分布状态等各项内容的总称。

1.3.1 凯库勒结构式

19 世纪后期凯库勒和古柏尔在有关结构学说的基础上，确定有机化合物中碳原子为四价；碳原子可以相互连接成碳链或碳环，也可与其他元素的原子（其他原子也有一定的化合价）连接成杂环；碳原子间可以单键、双键或叁键相互连接或与其他元素相互连接。例如，乙烷中两个碳原子以 1 价相互结合，乙烯中两个碳原子以 2 价相结合等，并采用以下凯库勒（Kekulé）结构式来表示：





1.3.2 碳原子的四面体结构

在19世纪末20世纪初，电子的发现、原子结构的揭示使物质结构理论有了极大的发展。荷兰化学家范霍夫（J. H. Van't Hoff, 1852—1911）和法国化学家勒贝尔（J. A. Le Bel, 1847—1930）分别独立提出了碳原子的立体概念，认为碳原子具有四面体结构。碳原子位于四面体中心，四个相等的价键伸向四面体的四个顶点，各个键之间的夹角为 $109^{\circ}28'$ （见图1-1）。例如，当碳原子与四个氢原子结合成甲烷时，碳原子位于四面体中心，四个氢原子在四面体的四个顶点上（见图1-2）。

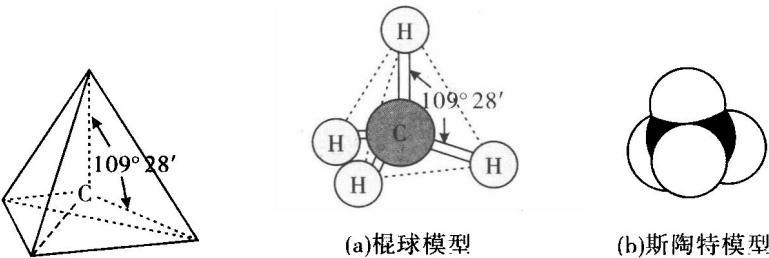


图1-1 碳原子的四面体结构

图1-2 甲烷的四面体结构

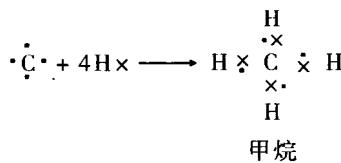
碳原子的四面体结构不仅反映了碳原子的真实形象，而且为研究有机分子的立体形象奠定了基础。

1.3.3 路易斯结构式

对于碳原子为什么是四价的，两个原子之间靠什么力量相结合的问题，是直至原子结构学说的诞生才得到说明的。美国物理化学家路易斯（G. N. Lewis, 1875—1946）等，在原子结构学说的基础上提出了著名的“八隅学说”，认为通常化学键的生成只与成键原子的最外层价电子有关。惰性元素原子中，电子的构型是最稳定的。其他元素的原子，都有达到这种稳定构型的倾向，因此它们可以相互结合形成化学键。惰性元素最外层电子数为8或2，故一般情况下，原子相互结合生成化学键时，其外层电子数应达到8或2。为了达到这种稳定的电子层结构，它们采取失去、获得或共用电子的方式成键。

有机化合物中的主要元素是碳，其外层有4个电子，它要失去或获得4个电子都不容易，因此，采用折中的办法，即和其他原子通过共用电子的方式成键。

例如：

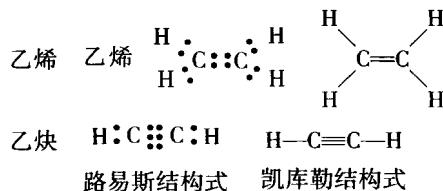


在甲烷分子中，碳原子和氢原子最外层分别有 8 个和 2 个电子，都达到了最稳定的构型。

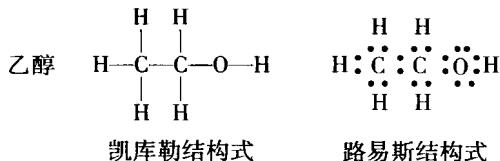
原子间通过共用一对电子而形成的化学键称为共价键。有机化合物中绝大多数的化学键是共价键。

用电子对表示共价键的结构式称为路易斯 (Lewis) 结构式，路易斯结构中的一对电子，在凯库勒结构式中用一短横线来表示。

两个原子间共用两对或三对电子，就生成双键或叁键。例如：

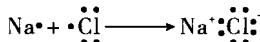


书写路易斯结构式时，要将所有的价电子都表示出来。将凯库勒结构式改写成路易斯结构式时，要将未共用的电子对应标出。例如：



有机化合物的一些性质与未共用电子对有关。

原子间通过电子转移产生正、负离子，两者相互吸引所形成的化学键称离子键。例如：



这两个离子的最外电子层都有 8 个电子，都达到了最稳定的构型。

配位键：这是一种特殊的共价键，其特点是形成共价键的一对电子是由一个原子提供的。例如：氨分子与质子结合生成铵离子时，由氨分子中的氮原子提供一对电子形成氮氢 N—H 共价键。

1.3.4 原子轨道

路易斯价键理论虽然有助于对有机化合物的结构与性质的关系的理解，但仍是一种静态的理论，并未能说明化学键形成的本质，即未能从电子的运动来阐明问题。对分子如何形成的概念和共价键本质的更深入理解，还是在量子力学建立以后的事。

量子力学创始于 20 世纪 20 年代，是现今用来描述电子或其他微观粒子运动的基本理论。化学家们用量子力学的观点来描述核外电子在空间的运动状态和处理化学键问题，建立了现代共价键理论。

现代共价键理论包括价键理论和分子轨道理论，现就相关概念和知识作一些简单介绍。

20 世纪 20 年代，人们用电子衍射实验证明，凡是微观粒子如光子、电子等，都具有波粒二象性，其运动是服从微观运动规律的，可以用量子力学的波动方程——薛定谔方程来描述。

$$H\psi = E\psi$$

求解波动方程所得的每一个 ψ 值，则表示粒子的一个运动状态。与每一个 ψ 相应的 E 就是粒子在该状态下的能量。因此，对于原子来说，波函数 ψ 就是描述其核外电子运动的状态函数，称原子轨道。轨道有不同的形状和大小；不同能量的电子分占不同类型的轨道。

由于电子围绕原子核作高速运动，无法在确定时间内找出电子的准确位置，但是可以知道电子在某一时间某一空间范围内出现的概率。如果将电子出现的概率看作带负电荷的云，波函数的平方 (ψ^2) 则代表原子核周围小区域内电子云出现的概率。 ψ^2 与概率密度成正比。电子出现的概率越大，则“云层”越厚，在图 1-3 (b) 中的黑点越密（图 1-3 是氢原子的 1s 轨道示意图）；电子出现的概率越小，则“云层”越薄。

轨道的形状和“云”的形状大致相似。s 轨道为球形核对称，沿轨道对称轴转任何角度，轨道的位相不变，没有方向性。轨道的大小为 $1s < 2s < 3s$ 。

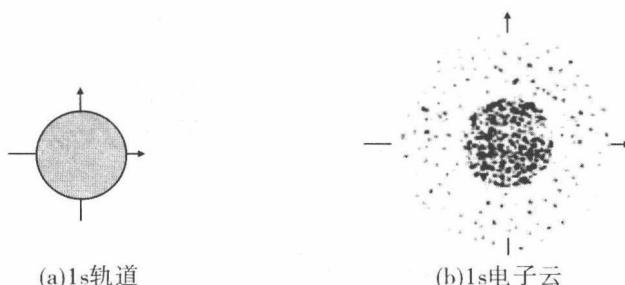


图 1-3 氢原子的 1s 轨道示意图

p 轨道为哑铃形，以通过原子核的直线为轴对称分布。p 轨道有方向性，沿 x 、 y 、 z 三个方向伸展，分别为 p_x 、 p_y 、 p_z 三个轨道。它们的对称轴互相垂直，但能量相等。如图 1-4 所示。

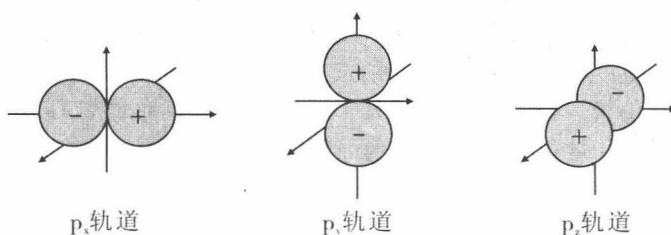


图 1-4 2p 轨道及 2p 轨道的位相

轨道图中的“+”和“-”表示波位相。 p 轨道的大小为 $2p < 3p < 4p$ 。

任何一个原子轨道只能被两个自旋相反的电子所占据，通常用向上和向下的箭头（↑↓）来表示。电子首先占据能量最低的轨道，将此种轨道填满后，才依次占据能量较高的轨道。当有几个能量相同的轨道时，则电子尽可能分占不同的轨道。以上三点就是保里（W. Pauli）不相容原理、能量最低原理和洪特（E. Hund）规则。

1.3.5 共价键的本质

两个氢原子通过共用一对电子形成氢分子，并且在通常条件下，氢分子不会自动分解成氢原子。这说明两个氢原子共用一对电子比各自带一个电子要稳定得多。1927年德国化学家海德勒（W. Heiter）和伦敦（F. London）首次成功地论证了这一事实。他们利用量子力学的近似方法处理化学键问题，计算氢分子中共价键形成时体系的能量变化。结果发现，当各自带有一个单电子且自旋相反的两个氢原子相互接近到一定程度（核间距 $r = 0.074$ nm）时，两个原子轨道重叠，核间产生电子云密度较大的区域，吸引着两个原子核，此时体系能量降低（比两个孤立的氢原子的能量低），形成了稳定的氢分子（如图 1-5 所示），降低的能量就是氢分子的结合能，这就是共价键的本质。

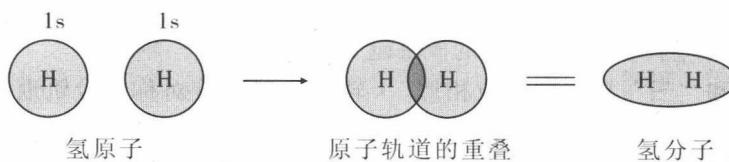


图 1-5 氢分子的生成

后来美国化学家鲍林（L. Pauling, 1901—1994）等，把处理氢分子的共价键的方法定性地推广到双原子和多原子分子时，发现通过近似方法计算可以得到与实验大致符合的结果。近似方法中最常用的两种方法是价键法和分子轨道法。

1.3.6 价键法

价键法把键的形成看作是原子轨道的重叠或电子配对的结果。原子在化合前所含的未成对电子如果自旋反平行，则可两两偶合构成电子对，每一对电子的偶合就生成一个共价键，所以价键法又称电子配对法。

价键法的主要内容：

- (1) 形成共价键的两个电子必须自旋反平行（↑↓）。
- (2) 共价键有饱和性：元素原子的共价键数等于该原子的未成对电子数。如果一个原子的未成对电子已经配对，它就不能再与其他原子的未成对电子配对。例如，氢原子的 1s 电子与一个氯原子的 3p 电子配对形成 HCl 分子后，就不能再与第二个氯原子结合成 HCl₂。
- (3) 共价键有方向性：原子轨道重叠成键时，轨道重叠越多，形成的键越强，即最大重叠原理。因此，成键的两个原子轨道必须按一定方向重叠，以满足两个轨道最大程度的重叠，形成稳定的共价键。例如，在形成 H—Cl 时，只有氢原子的 1s 轨道沿着氯原子的 3p 轨道对称轴的方向重叠，才能达到最大重叠而形成稳定的键（如图 1-6 所示）。这就是共价键的方向性。

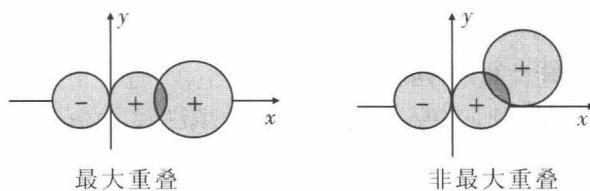


图 1-6 s 轨道和 p 轨道的重叠

(4) 能量相近的原子轨道可以进行“杂化”(hybridization)，从而组成能量相等的“杂化轨道”。

1.3.7 杂化轨道理论

杂化轨道理论是鲍林等人于1931年提出来的。杂化轨道理论认为，元素的原子在成键时，不但可以变成激发态，而且能量近似的原子轨道可以重新组合成新的原子轨道，称杂化轨道。杂化轨道的数目等于参与杂化的原子轨道的数目，并包含原子轨道的成分。杂化轨道的方向性更强，成键的能力也更强。

碳原子有 sp^3 、 sp^2 和 sp 杂化轨道：

(1) sp^3 杂化轨道。碳原子在基态时的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ ，按理只有 $2p_x$ 和 $2p_y$ 可以形成共价键，键角为 90° ，但实际在甲烷分子中，是四个完全等同的键，键角均为 $109^\circ 28'$ 。这是因为在成键过程中，碳的 $2s$ 轨道有一个电子激发到 $2p_z$ 轨道，成为 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 。然后三个 p 轨道与一个 s 轨道重新组合杂化，形成四个完全相同的 sp^3 杂化轨道。其形状一头大一头小。每个轨道都是由 $\frac{1}{4}s$ 与 $\frac{3}{4}p$ 轨道杂化而成。这四个 sp^3 轨道的方向都指向正四面体的四个顶点，因此 sp^3 轨道间的夹角都是 $109^\circ 28'$ ，见图 1-7。

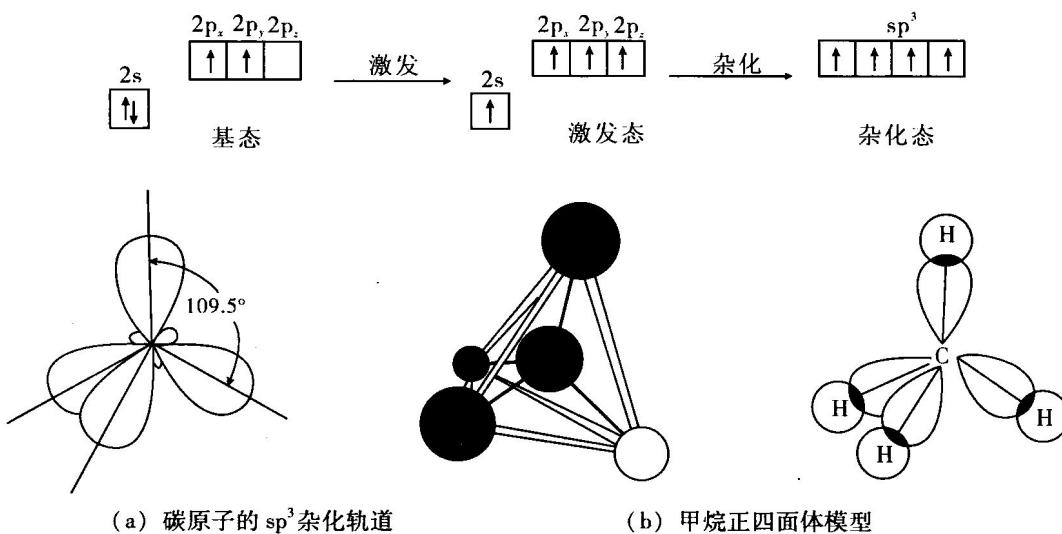


图 1-7

(2) sp^2 杂化轨道。其碳原子在成键过程中，首先是碳的基态 $2s$ 轨道中的一个电子激

发到 $2p_z$ 空轨道，然后碳的激发态中一个 $2s$ 轨道和两个 $2p$ 轨道重新组合杂化，形成三个相同的 sp^2 杂化轨道，还剩余一个 p 轨道未参与杂化。

每一个 sp^2 杂化轨道均由 $\frac{1}{3}$ 与 $\frac{2}{3}$ 轨道杂化组成，这三个 sp^2 杂化轨道在同一平面，夹角为 120° 。余下一个 $2p_z$ 轨道，垂直于三个 sp^2 轨道所处的平面，见图 1-8。

乙烯分子中的两个碳原子和其他烯烃分子中构成双键的碳原子均为 sp^2 杂化。

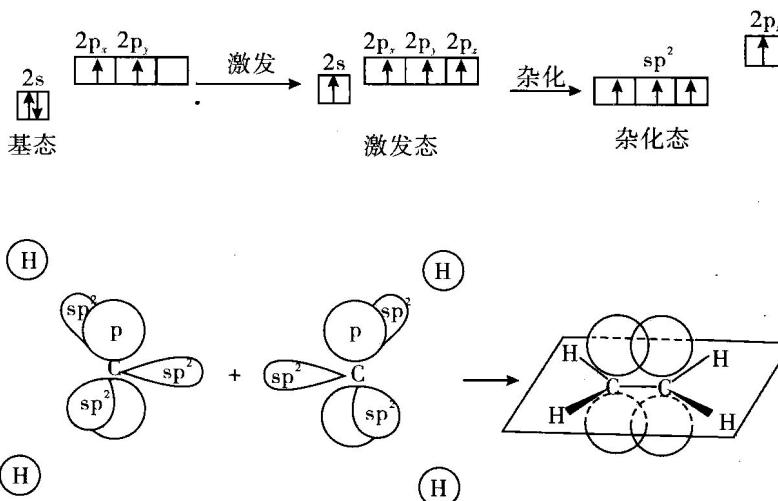


图 1-8 碳原子的 sp^2 杂化轨道

(3) sp 杂化轨道。 sp 杂化轨道是碳原子在成键过程中，碳的激发态的一个 $2s$ 轨道与一个 $2p$ 轨道重新组合杂化形成两个相同的 sp 杂化轨道，还剩余两个 p 轨道未参与杂化。

sp 杂化轨道夹角为 180° ，呈直线形。余下两个互相垂直的 p 轨道又都与此直线垂直，见图 1-9。

乙炔分子中的碳原子和其他炔烃分子中构成碳碳叁键的碳原子均为 sp 杂化。

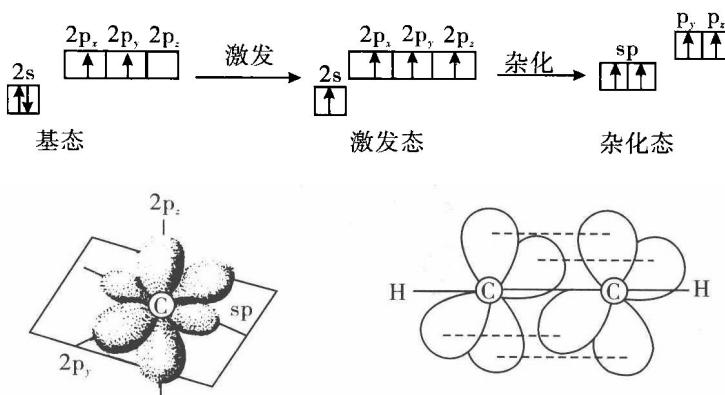


图 1-9 碳原子的 sp 杂化轨道

1.3.8 分子轨道法

分子轨道法中目前应用最广泛的是原子轨道线性组合法，简称 LCAO 法，认为共价键的形成是成键原子的原子轨道相互接近相互作用而重新组合成整体的分子轨道的结果。分子轨道是电子在整个分子中运动的状态函数。分子轨道法认为“形成共价键的电子分布在在整个分子之中”，这是一种“离域”的观点。其主要内容简单归纳如下：

(1) 分子轨道由原子轨道线性组合而成。分子轨道法认为， n 个原子轨道组合成 n 个分子轨道。例如 A、B 两个原子的原子轨道 ϕ_A 和 ϕ_B 可以线性组合成两个分子轨道 ψ_1 和 ψ_2 。

$$\phi_A + \phi_B = \psi_1$$

$$\phi_A - \phi_B = \psi_2$$

原子轨道组合成分子轨道时，虽然轨道数不变，但必然伴随着轨道能量的变化，能量低于 2 个原子轨道的分子轨道称成键分子轨道（上式中的 ψ_1 ），能量高于 2 个原子轨道的分子轨道称反键分子轨道（上式中的 ψ_2 ），图 1-10 是氢分子的分子轨道示意图。

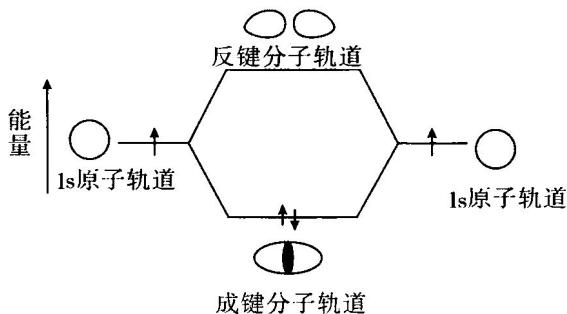


图 1-10 氢分子的分子轨道

(2) 能量相近原则。分子轨道法认为，只有能量相近的原子轨道才能线性组合形分子轨道。

(3) 对称性匹配原则。成键的两个原子轨道，必须是位相相同的部分相互重叠才能形成稳定的分子轨道，称为对称性匹配。图 1-11 中的 (c)、(e)、(f) 为对称性匹配，而 (a)、(b)、(d)、(g) 为对称性不匹配，对称性不匹配则不能形成稳定的分子轨道。

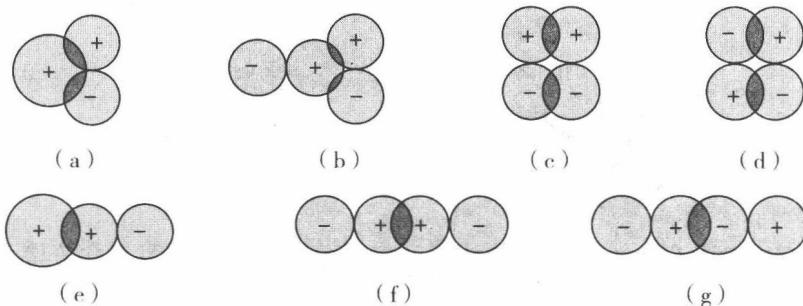


图 1-11 对称性匹配原则