

上海电视大学化学系试用教材

有机化学讲义

第一册

华东师范大学化学系有机化学教研组选编
华东化工学院有机化学教研组校阅

上海电视大学

說 明

本教材主要根据人民教育出版社高教用书編輯部組織选編的“有机化学”加以修改，使其比較适合业余教育教学之用。由于未經原选編者审查，如有錯誤及其他問題由改編者負責。

上海电视大学

化学系有机化学学习指导书

1962年第一学期

緒 論

(一)目的要求:

- 一、了解有机化学的发展简史和定义。
- 二、了解有机化合物具有那些特性,有机化学为什么成为独立的一门学科。
- 三、知道有机化合物的主要来源。
- 四、明确有机化学在国民经济中的重要性及其主要发展方向。
- 五、了解我国有机化学和有机化学工业的成就和无限光明的发展远景。
- 六、初步知道研究有机化合物的一般步骤。
- 七、掌握布特列洛夫化学结构理论的基本内容。
- 八、了解有机化合物的分类方法。

(二)具体内容说明:

一、有机化学是从生活实践和社会生产实践出发,与唯心主义作斗争的过程中发展起来的。对唯心的“生命力”学说应给以有力的批判,并指出其严重阻碍有机化学发展的危害性。正确了解有机化学研究的对象是含碳化合物,其确切的定义是“碳氢化合物及其衍生物的化学”。

二、有机化合物数量多、用途广、具有某些特性，为了便于学习和研究，有机化学乃独立成为一门学科。有机化合物数量多是由于碳原子能互相结合成链状或环状，也可以呈单键、双键、三键连结。另外有机化合物的同分异构现象极为普遍。

有机化合物的特性(即碳原子的特性)与无机化合物不同，它对热不稳定，易燃烧，熔点和沸点都较低，难溶于水而易溶于有机溶剂，化学反应慢且常发生副反应。但是有机化合物与无机化合物都服从统一的化学定律，二者没有绝对的分界线，仅仅是程度上的差异。

三、有机化合物的来源范围很广，如生物、煤、天然气、石油等。我们不但可从自然界大量取得，而更重要的是通过上述原料合成自然界所未有的物质，以满足人民生活不断增长的物质需要。天然产物的综合利用是我国社会主义建设的重要经济政策之一。

四、有机化学是有机化学工业的基础，它对农业及其他工业的关系亦很密切，在国家经济建设和国防建设上具有重大意义。有机化学发展方向是合成的方向，其主要领域分基本有机合成、高分子化合物、天然有机化合物和元素有机化合物四方面。

五、我国有机化学具有悠久的历史 and 光辉的成就，如酿酒、染料、造纸、药物等。但由于长期处于封建制度的统治下，不能得到发展。解放前的科学只不过为反动统治装饰门面而已。解放后在党的领导下，有机化学的研究和有机工业的建设，均有重大进展。由于1958年开始的大跃进和1960年的技术革命，填补了许多有机化学工业的空白环节，取得了惊人的成就。希望同学们随时注意报章杂志所发表的资料。

六、初步知道研究有机化合物的步骤是精制、定性分析、定量分析、确定实验式、分子式、结构式。了解一般定性分析的方法和确定有机物结构式的重要意义。

七、掌握有机化合物结构理论的要点：

(1)布特列洛夫结构理论创立之前，有机化学发展的速度缓慢，而且没有正确的方向。

(2)布特列洛夫吸收当时已有的实验和理论知识，根据原子、分子、原子价、化学键的概念，用辩证唯物的观点加以归纳整理，创立了化学结构理论。现简述于下：

1. 分子并不是许多原子的简单堆积，而是由各原子依一定的分布次序，借化合价而互相结合起来的，这种次序叫做“化学结构”。

2. 分子的性质决定于其组成和化学结构，反过来，一定的组成和化学结构就有一定的性质。因此，一个化合物只有一个化学结构，可以用一个合理的结构式来表示。

3. 分子中各原子或原子团并不是孤立存在的，而是在一定结构中相互联系、相互影响的。直接相连的原子相互影响最大，不直接相连的原子相互影响较小。

(3)布氏理论推动有机化学迅速的发展，并奠定了现代分子结构的理论基础，进一步促进有机工业的建立。今后学习各章时，都要贯穿布氏理论的观点。

(4)了解碳原子的正四面体学说和各种化学键（尤其是共价键）的概念。

八、熟悉有机化合物分类的原因和分类的方法。本书按无环族、碳环族、杂环族分为三大类。碳环族可细分为脂环族和芳香族。每族化合物中以碳氢化合物（烃）为母体，其他的可

看成是烃的氢原子被某些原子或原子团（称为官能团）取代后的生成物；根据官能团的不同，族以下再分为若干系。

第一章 烷 炔

这章是开头介绍有机化合物，所谈到的内容都是最基本最重要的，如果能学深学透，那么在学到以后的章节时，就会觉得比较容易了。本章的内容大体上可分四部分：第一部分从§1—1到§1—3. 讲述烷烃的定义，同分异构和命名。第二部分是§1—4. 讲述烷烃的结构及其共价键的性质。第三部分从§1—5到§1—8. 讲述烷烃的来源，制法，性质。第四部分从§1—9到§1—11. 谈甲烷（天然气的主要成分），石油及石油工业。

对于第一部分的了解是比较容易的，在这里提出“同系列”的意思是使我们知道，凡属同系列的化合物，其性质都是相似的，用途有时也相同。关于异构现象，是有机化合物的普遍规律，也是有机化合物种类繁多的原因。在命名法中，着重于系统命名法，要求能对烷烃的不同异构体加以正确的系统命名。

第二部分的理论性较强，学习时应结合无机化学中已学过的原子、分子结构以及化学键的本质，加以理解，必要时应参看一些教学模型和图表，以加深立体的概念。先弄清楚甲烷是一个典型的正四面体结构，它的四个氢原子都是相同的，然后推导到其他的多碳烷烃，为书写方便起见，一般用平面投影式来表示。

其次应从电子理论来描述烷烃的结构，电子结构式是布特列洛夫结构理论的进一步发展。我们要明确什么叫电子云？S电子？P电子？共价键是怎样形成的？碳原子为什么一般都是

四价？什么叫 sp^3 杂化电子？ σ 电子？ σ 键？另外对于共价键的键长、键能、键角、键的极性均应有一般的概念。

第三部分谈到天然气和石油是烷烃的主要来源，天然气和石油的综合利用是有机工业的发展方向。在这部分主要掌握烷烃的一般制法和化学性质，其主要反应式应加以记忆。烷烃是有机化合物的母体，通过烷烃可合成其他众多的有机化合物。烷烃的卤化反应历程，用小字体印出，有时间可参阅一下。

第四部分中要求对石油及石油工业有一全面的知识，如石油的提炼（分馏）、汽油的品质（辛烷值）、石油的热裂、合成汽油在我国的意义等。

总的说来，通过本章学习应使同学知道有机化学本身是极为系统性的，而每类有机物的讲述总是理论与叙述相间，而以最基本的理论（如本章的第二部分）为重点，通过理论以收举一反三之效，以帮助记忆最重要的反应式（如本章的第三部分）。而讲述的顺序总是按照定义、同分异构、命名、结构。从结构特点的分析引导到制法、性质。最后再补述最重要的代表物及其用途（如本章的第四部分）。

第二章 烯 烃

（一）目的要求：

- 一、了解烯烃的命名方法。
- 二、了解烯烃的各种同分异构现象。
- 三、用电子理论解释烯烃中双键的本质。
- 四、明确烯烃的特性主要是由双键的存在而引起。
- 五、了解烯烃加成反应的历程。
- 六、掌握马尔柯夫尼可夫规律，并能用电子理论加以解释。

七、掌握烯烃双键的定性鉴别方法和烯烃分子结构的测定方法。

八、了解几种重要烯烃的工业来源及用途。

(二)具体内容说明:

一、烯烃的衍生命名法与烷烃衍生命名法类似,是以最简单的烯烃——乙烯为母体命名。系统命名法原则上与烷烃系统命名法同,但由于烯烃分子中有双键,因此必须注意二点:

(1)主链应是包括双键的最长链。

(2)双键的位置必须表示出来,因为以“烯”为主,所以碳原子数应从靠近双键的一端数起。

二、烯烃的同分异构体比烷烃多,因除了与烷烃一样,由于碳链结构的不同可以有同分异构外,又由于双键所在位置的不同,有更多的同分异构。

三、双键不等于两个单键,其中一个 σ 键,另一个是 π 键, π 键是由两个平行的P电子侧面重叠所形成。

四、烯烃分子中 π 键的存在,决定了它的化学特性。 π 键与 σ 键不同,它的结合力比 σ 键弱,流动性较大,即易于破裂,易于极化;所以烯烃可以发生加成反应、氧化反应、聚合反应等。而这些反应都是发生在双键所在之处。由此可见物质的结构与其性质有密切的关系。

五、烯烃加成反应的历程在极性溶剂及极性分子影响的条件下,主要是离子型的,反应的第一步是亲电的,第二步发生负离子的加成,因此,烯烃的加成反应属于亲电加成。

六、马氏规律是经验规律,但现在可以电子理论解释之。在烯烃的加成反应中,马氏规律是很普遍的,必须加以掌握并灵活的应用于合成习题中。应说明的是:马氏规律的产生,是

由于烯烃的加成反应属于“离子型”反应。

七、实验室中常利用溴水或高锰酸钾溶液的退色与否，来鉴定分子中是否存有双键。烯烃氧化成羧酸及烯烃臭氧化反应，则常用来测定烯烃分子中双键的位置，或由产物的结构推测原来烯烃的结构。因此，这两个反应亦很重要。

八、乙烯、丙烯、丁烯都是重要的烯烃，应了解它们的主要来源和用途。

目 录

绪论	1
§ 0—1 有机化学的研究对象和发展简史	1
§ 0—2 有机化学的来源	6
§ 0—3 近年来我国有机化学及有机工业的成就和发展	7
§ 0—4 有机化学在国民经济中的重要性	9
§ 0—5 有机化合物的特性及其与碳元素的关系	10
§ 0—6 有机化合物的结构理论	12
§ 0—7 研究有机化合物的一般程序	22
§ 0—8 有机化合物的分类	23
第一章 烷烃	26
§ 1—1 烷烃的定义, 通式和同系列	26
§ 1—2 烷烃的同分异构	27
§ 1—3 烷烃的命名法	30
§ 1—4 烷烃的结构及其共价键的性质	33
§ 1—5 烷烃的来源	40
§ 1—6 烷烃的制法	41
§ 1—7 烷烃的物理性质	43
§ 1—8 烷烃的化学性质	45
§ 1—9 甲烷	50
§ 1—10 石油	52

§ 1—11 我国的石油工业	58
第二章 烯烃	60
§ 2—1 烯烃的同分异构和命名法	60
§ 2—2 双键的近代电子概念	62
§ 2—3 烯烃的来源和制法	64
§ 2—4 烯烃的物理性质	66
§ 2—5 烯烃的化学性质	66
§ 2—6 几个重要的烯烃	75
第三章 炔烃	78
§ 3—1 叁键的近代电子概念	78
§ 3—2 炔烃的制法	80
§ 3—3 炔烃的物理性质	81
§ 3—4 炔烃的化学性质	82
§ 3—5 乙炔	86
第四章 二烯烃	91
§ 4—1 二烯烃的分类和命名	91
§ 4—2 共轭二烯烃的特性	93
§ 4—3 重要的共轭二烯烃	99
§ 4—4 天然橡胶	101
§ 4—5 合成橡胶	105
第五章 卤代烃	111
§ 5—1 卤代烷的同分异构和命名法	111
§ 5—2 卤代烷的制法	113
§ 5—3 卤代烷的物理性质	116
§ 5—4 卤代烷的化学性质	118
§ 5—5 卤代烯烃的分类和命名	125

§ 5—6	卤代烯烃的制法	126
§ 5—7	卤代烯烃的性质和结构的关系	127
§ 5—8	重要的卤代烯烃	132
§ 5—9	多卤代烷的分类和命名	133
§ 5—10	多卤代烷的制法和性质	133
§ 5—11	重要的多卤代烷	134
§ 5—12	氟化物的制法	136
§ 5—13	氟化物的性质	138
§ 5—14	重要的氟化物	138
第六章	醇	141
§ 6—1	饱和的一元醇的结构、同分异构和命名	141
§ 6—2	饱和的一元醇的制法	144
§ 6—3	饱和的一元醇的物理性质	145
§ 6—4	饱和的一元醇的化学性质	148
§ 6—5	重要的饱和一元醇	157
§ 6—6	二元醇的制法	161
§ 6—7	二元醇的物理性质	162
§ 6—8	二元醇的化学性质	162
§ 6—9	乙二醇	166
§ 6—10	丙三醇(甘油)	166
§ 6—11	不饱和一元醇的三种类型	169
§ 6—12	乙烯醇	170
§ 6—13	丙烯醇	171
第七章	醚	173
§ 7—1	饱和醚的制法	174
§ 7—2	饱和醚的物理性质和化学性质	176

§ 7—3	重要的饱和醚·····	179
§ 7—4	乙烯基醚类·····	181
§ 7—5	环氧乙烷·····	182
§ 7—6	1, 4-二氧杂环·····	185
第八章	醛和酮·····	186
§ 8—1	饱和醛和酮的同分异构和命名·····	186
§ 8—2	饱和醛和酮的制法·····	188
§ 8—3	饱和醛和酮的物理性质·····	191
§ 8—4	饱和醛和酮的化学性质·····	194
§ 8—5	重要的饱和醛和酮·····	209
§ 8—6	重要的不饱和醛和酮·····	214
§ 8—7	烯酮·····	218

緒 論

§ 0-1 有机化学的研究对象和发展簡史

“化学是研究各种物质因数量，成分改变而发生质变的科学”。有机化学是研究有机物质的化学。有机物质是指碳的化合物，有机化学就是碳化合物的化学。但有些简单的碳化合物，如二氧化碳、一氧化碳、碳酸盐等和典型的无机物非常相似，通常在无机化学中讨论。

现在认为有机化学可看作是碳氢化合物及其衍生物的化学。这个定义更能反映有机化学的特点。

有机化学和其他科学一样也是随着社会生产力的发展和人类对于物质世界的认识的增长而产生并发展起来的一门科学。

古时候，人们为了生活上的需要，在与自然的斗争中和生产劳动的实践中，就早已和有机化学有了接触。在有机物的加工利用方面，我国是世界上最早的国家之一。我国不但有着悠久的历史，而且在文化上是一个光辉灿烂的国家。在几千年以前，我们的祖先就在长期的辛勤劳动中积累了许多宝贵经验，为人类作出了重大贡献。下面简单地介绍一些历史上在有机化学方面我国的重大成就：

我国在夏、商时代（公元前 2205—1766 年）已能酿造美酒^①。酿造方法的发明和应用，比世界上其他国家要早得多。

① 战国策上说：“帝女仪狄作酒，而进于禹，禹飲而甘之曰‘后世必有以酒亡其国者’。遂疏仪狄而絕旨酒”。

欧美各国在酿造方面的发展，是从研究和分析我国的酒药开始的。

天然染料的利用，在周朝时（公元前 1122—247 年）已有高度的发展。根据历史记载，当时设有专门官吏，管理漂染事业。我国所产的靛蓝，在中世纪时由阿拉伯商人大量运销欧洲。

在西汉时（公元前 206—公元 25 年），我国人民已发现了煤和石油，并能加以利用。这是人类历史上的重大事件之一。

我国在东汉以前就已发明造纸。东汉和帝时（89—105 年），蔡伦^② 利用树皮、鱼网、麻、破布等造成纸张，造纸的技术大为改进。纸的发明，使人类有了记录经验和传播知识的优良工具，因而加速了文化的发展。我国的造纸方法，从八世纪起由伊斯兰教徒传到大马士革。后来又传到地中海沿岸。再后来又传入法国和欧洲各地。

漆器是我国的特产。在汉朝时已能达到精工细作经久不变的程度。直到今天，对于中国漆的研究，仍为各国科学家所重视。

我国在秦朝时就有关于糖的记载。到了唐朝（618—907 年）已能制成结晶糖。这是制糖工业上的重要成就。

根据可以查考的资料，关于把有机化合物应用在医药方面的记载是很多的。周朝时已用酒作麻醉剂。三国时的名医华佗^③ 常利用麻醉剂以进行外科手术。各种药草的采用，在我国有着

② 蔡伦，汉朝桂阳人，字敬仲，和帝时中常侍。他总结了当时民间的造纸经验，把造成的纸献给皇帝，称为蔡侯纸。所以一般把他当作我国造纸的创始人。

③ 华佗，东汉谯人，字元化，他是当时著名的医士，善于针灸和施行外科手术，并用酒精等作麻醉剂。他精于药方，丰富了中药的宝库。

悠久的历史。应该特别指出的，我国明朝时候的药学大师李时珍，对于研究天然药物作出了伟大的贡献。他化了多年的精力和时间，写成一部“本草纲目”。这是世界上部伟大的药物名著，已翻译成许多国文字，对于医学的发展起着巨大的作用。

我们祖先虽然作出这么多的重大贡献，但是由于长期处于封建统治之下，生产力发展得很慢，许多发明和创造没有受到重视，因此在一个相当长的年代里，我国的科学处于落后状态。

在中世纪时期，由于封建社会的残酷统治，生产力的低下，和统治者对科学的冷漠，致使在一个相当时期，化学知识的增长也受着相当的限制。直到十六世纪以后，欧洲开始兴起了资本主义，随着社会生产力的提高，化学的发展进入了新的阶段。

十七世纪后半期，化学家把自然界中所有的物质，按照它们的来源分为三大类：来自动物的称为动物物质，来自植物的称为植物物质，来自地壳的称为矿物物质。后来发现，有些物质在动物和植物中都能存在，于是动物物质和植物物质之间的界限开始消除，而把所有存在于生物界的物质统称为有机物质。由非生物所得的物质，则称为无机物质。

十八世纪中叶，由于欧洲资本主义国家的工业革命，建立了纺织、食品和香料工业，大大的推动了化学及其他科学的发展。到十八世纪末叶，化学家用分析方法研究了大量的有机物质。当时发现一切有机物质都含有碳元素。此外，最常见的还有氢、氧、氮等元素。有机物质似乎由少数的元素所组成^①。这样，在有机物质与无机物质之间就形成了一个明显的对比；因为组成无机物质的元素，在当时所知道的已有几十种之多。

① 現在已經知道，有机物質中所含元素的种类是很多的。

有机化学这个名词是在 1806 年由贝齐里斯提出来的。贝齐里斯是当时一个有名的化学家。他在研究有机物质的过程中，遇到了许多困难，觉得有机物质不论在组成上或性质上都具有它们的特点。同时又因为当时的有机物质都是从生物中得来，并没有人能够在实验室内制出。因此，贝齐里斯认为：只有生物才能制造有机物质，因为生物具有一种“生命力”。依靠这种“生命力”，便可以进行那些在实验室内所不能进行的化学反应。化学家在实验室内虽然能够制出各种无机物质，但不能制出任何有机物质。贝齐里斯还认为：元素在生物界中所遵守的定律，与它们在非生物界中所遵守的定律是不相同的。他给有机化学下了一个定义：有机化学是“动植物的或在生命力影响下所生成的物质的化学”。显然，把有机化合物的来源和特性认为是不可思议的“生命力”所引起的结果，这个观点是错误的，是当时反动的唯心观点在有机化学中的反映。这种反动的学说和当时反动的宗教观念有着密切的关系，以致为当时统治阶级所支持，而长期的统治着有机化学，严重的阻碍了有机化学的发展。

但是，新的实验材料证明，生命力学说是站不住的。1824 年，武勒从无机物质氰与水合成了草酸，而草酸是普遍存在于植物中的有机物质。1828 年，他又从一种称为氰酸铵的无机物质加热而得到尿素。



尿素含在哺乳动物的尿里，是一种典型的有机物质。尿素的合成，虽广泛地引起了化学家的注意，但是由于当时的唯心论者为生命力学说提出了许多辩护，所以一时还没有能够把生命力学说完全推翻。

虽然如此，尿素的合成毕竟启发了许多化学家。他们研究