



新世纪高等学校教材

化学系列教材

有机化学

尹冬冬 主 编



北京师范大学出版集团
BEIJING NORMAL UNIVERSITY PUBLISHING GROUP
北京师范大学出版社

YOUJI HUAXUE

014041624

新世纪高等学校教材

062
167

化学系列教材

有机化学

YOUJI HUAXUE

尹冬冬 主 编

北京师范大学

广西师范大学

南京师范大学 编

福建师范大学

山西师范大学



北航

C1724768



北京师范大学出版集团
BEIJING NORMAL UNIVERSITY PUBLISHING GROUP
北京师范大学出版社

062

167

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/尹冬冬主编. —北京:北京师范大学出版社, 2014. 2
 新世纪高等学校教材. 化学系列教材
 ISBN 978-7-303-16803-3

I. ①有… II. ①尹… III. ①有机化学—高等学校—教材
 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 172864 号

营销中心电话	010-58802181 58805532
北师大出版社高等教育分社网	http://gaojiao.bnup.com
电子邮箱	gaojiao@bnupg.com

出版发行: 北京师范大学出版社 www.bnup.com
 北京新街口外大街 19 号
 邮政编码: 100875

印 刷: 北京东方圣雅印刷有限公司
 经 销: 全国新华书店
 开 本: 170 mm×230 mm
 印 张: 26
 字 数: 430 千字
 版 次: 2014 年 2 月第 1 版
 印 次: 2014 年 2 月第 1 次印刷
 定 价: 45.00 元

策划编辑: 范 林	责任编辑: 范 林
美术编辑: 纪 潇	装帧设计: 纪 潇
责任校对: 李 菡	责任印制: 陈 涛

版权所有 侵权必究

反盗版、侵权举报电话: 010-58800697

北京读者服务部电话: 010-58808104

外埠邮购电话: 010-58808083

本书如有印装质量问题, 请与印制管理部联系调换。

印制管理部电话: 010-58800825

序

有机化学已成为与生命科学、环境科学等学科相互交叉和渗透的、联系密切的一门学科，在推动科技发展、社会进步，研究生物体及生命现象及实现人类的可持续发展等方面已经并将继续显示出它的创造新物质和解决重大问题的能力。这也对有机化学教学工作提出了新的、更高的要求。

这本教材是五所参编学校对有机化学教学进行探索和改革，并且在教学实践中取得良好经验的基础上完成的，具有很强的实用性。

教材在编写体系和内容安排上都有创新，既体现了有机化学的基本思想方法，又适应了生命、环境等学科的教学需求，针对性强。各章既独立成篇又相互关联，知识层次由浅入深、循序渐进，便于学生理解和掌握。全书不但注重有机化学基础知识，还写入了许多新的内容，介绍学科的研究前沿和热点。教材也强化了与相关学科的交叉渗透，有机化合物与生态环境等章节均极富特色。

尹冬冬教授及教材编写团队成员都是长期从事化学、生命与环境科学等专业有机化学基础课教学的优秀教师，有丰富的科研和教学经验，这本教材是他们多年教学体会和经验的结晶。相信教材的出版将对师范院校生命、环境及其相关专业的有机化学教学起到积极的促进作用。



2013年11月

内容提要

本书是为高等师范院校生命(物)、环境及其相关专业编写的有机化学教科书。全书以有机物的官能团为线索安排教学内容,共 15 章,第十五章有机化合物与生态环境极富特色。前沿及热点内容附有近 3~5 年主要的参考文献,各章均配有数量较多、深浅适度的习题,书末配有习题参考答案。

本书可供各类院校生命(物)、环境及其相关专业师生选用,也可供相关专业科研人员参考。

前言

21 世纪有机化学学科持续飞速发展, 有机物种类以惊人的速度增长, 对经济社会的发展及对生命、环境的影响越来越受到世人的关注; 世界各国都在应对新世纪对人才的挑战, 我国高等教育改革不断深入, 为适应培养新世纪科技创新人才的需要, 我们比较、分析、探讨和研究了一些国内外较有影响的有机化学教材, 在五所参编学校——北京师范大学、广西师范大学、南京师范大学、福建师范大学、山西师范大学近十几年来有机化学教学改革、创新的教学实践中取得较好经验的基础上, 进行推广使用的可行性论证后, 策划编写了本教材。

编写本教材的基本指导思想是: 从我国高等师范院校生命(物)、环境及其相关专业有机化学课程的实际出发, 将提高学生的综合素质与教师的发展放在首位, 创新编写体系和内容, 充分体现教学改革、创新的成果。夯实基础、突出前沿、关注热点, 强化相关学科的交叉和渗透。

本教材分为 15 章。为夯实三基——基本反应、基础理论、基本研究思想、方法与技术, 我们给了第一~六章较大的篇幅; 为贴近学习者的专业需求, 方便教师组织教学, 撰写了全新的一章——有机化合物与生态环境, 提供了农药残留及与食品安全相关的最新国家标准, 生态环境最新的分析方法和技术; 将杂环化合物, 多羟基醛、酮的核心基础内容分别安排在第四章与第九章……各章既独立成篇又相互关联, 知识层次由浅入深, 内容循序渐进, 实用性较强。力求做到为不同院校提供较大的选择空间, 适应各校的实际需求。

前沿及热点内容附有近3~5年主要的参考文献,各章均配有数量较多、深浅适度的习题,书末配有习题参考答案用来帮助学习者检验学习效果、提高学习的兴趣和效率。

参加本教材撰写的有:北京师范大学尹冬冬(第一、二、三、七章),张站斌(第四、十二章),谢梦峡、焦鹏(第六、十五章),李敏峰(第九章);广西师范大学潘英明(第八章),苏桂发(第十一章);南京师范大学孙培培(第十三章),韩维(第十四章);福建师范大学杨发福(第五章);山西师范大学王君文(第十章)。

本教材的编者都是长期从事化学、生命科学、生物工程、环境科学与工程专业有机化学基础课教学和科研的教师。我们为了一个共同的目标,各尽所能、通力合作,期盼这本书作为一种新的尝试,能在新时期课程体系和教学内容的改革中,起到“抛砖引玉”的作用。

在本书的撰写过程中,我们得到了中国科学院院士、南开大学周其林教授,北京师范大学刘正平教授、卢忠林教授、范楼珍教授、段新方教授的大力支持和帮助。我们还得到了本单位许多老师及兄弟院校老师们的热情鼓励和帮助。特此表示诚挚的感谢!

由于我们水平有限,恳请各位用过或读过本书的师生,对书中的错误和不妥之处不吝赐教!敬请各位读者批评指正!

编 者
2013年6月

目 录

第一章 绪 论	(1)
第二章 烷 烃	(10)
第一节 链烷烃	(10)
第二节 环烷烃	(26)
第三章 烯烃、炔烃	(42)
第一节 单烯烃	(42)
第二节 共轭双烯烃	(57)
第三节 炔烃	(62)
第四章 芳香族化合物	(74)
第一节 单环芳烃	(74)
第二节 稠环芳烃	(89)
第三节 杂环化合物	(92)
第五章 对映异构	(107)
第一节 分子的对称性、手性与旋光活性	(107)
第二节 含手性原子的化合物	(112)
第三节 外消旋体的拆分与不对称合成	(118)
第六章 有机波谱	(124)
第一节 紫外光谱	(124)
第二节 红外光谱	(128)
第三节 质谱	(139)

第四节	核磁共振谱	(144)
第七章	卤代烃	(154)
第一节	卤代烃	(154)
第二节	取代与消除反应机理	(164)
第八章	醇、酚、醚	(171)
第一节	醇	(171)
第二节	酚	(180)
第三节	醚	(187)
第四节	硫醇、硫酚、硫醚	(194)
第九章	醛、酮、醌	(200)
第一节	醛和酮	(200)
第二节	多羟基醛、酮	(221)
第三节	醌类化合物	(229)
第十章	羧酸、取代酸、羧酸衍生物	(243)
第一节	羧酸	(243)
第二节	取代酸	(251)
第三节	羧酸衍生物	(259)
第十一章	含氮有机化合物	(272)
第一节	硝基化合物	(272)
第二节	胺	(275)
第三节	重氮与偶氮化合物	(287)
第十二章	碳水化合物	(297)
第一节	单糖	(297)
第二节	寡糖	(300)
第三节	多糖	(304)
第十三章	氨基酸、多肽、蛋白质、核酸	(309)
第一节	氨基酸	(309)
第二节	多肽	(314)

第三节 蛋白质	(318)
第四节 核酸	(322)
第十四章 类脂化合物	(330)
第一节 油脂	(330)
第二节 磷脂	(332)
第三节 蜡	(333)
第四节 萜类化合物	(334)
第五节 甾类化合物	(335)
第十五章 有机化合物与生态环境	(341)
第一节 环境有机污染	(341)
第二节 优先控制有机污染物	(346)
第三节 有机农药及食品环境安全	(358)
参考答案	(366)

第一章 绪 论

有机化学诞生于 19 世纪初，是化学学科的一个重要分支。是研究有机化合物(简称有机物)的来源、制备、结构、性能、应用以及有关理论和方法学的科学。

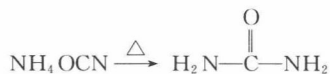
据《化学文摘(Chemical Abstracts)》报道，截至 2013 年 6 月 7 日，已知化合物的数量为 64 641 202 种，其中绝大多数属于有机物。有机物数目庞大，性质、功能各异，是生命形成、进化，人类生存、发展的物质基础。有机物参与自然界中的物质循环，与人类赖以生存的生态环境有着密不可分的关系。

有机化学在推动科技发展、社会进步，研究生物体及生命现象及实现人类可持续发展等方面，已经并将继续显示出它的高度开创性和解决重大问题的巨大能力。

一、有机化学的研究对象

早在 1806 年，瑞典化学家贝采利乌斯(Berzelius J J)首先把来源于植物和动物有机体的物质称为有机物(organic compounds)，并把对这些化合物的研究称为有机化学。当时化学家们普遍认为，生物体内存在一种神奇莫测的“特殊力量”——“生活力”，或称“生命力”，有机物只能在生物体内受“生命力”的作用才能产生出来。

1828 年，德国化学家维勒(Wöhler F)在加热蒸发氰酸铵(典型无机物)的水溶液时得到了脲(典型有机物)：



当年维勒 28 岁，他把这一重要的发现写信告诉他的老师——贝采利乌斯，他写到：“我要告诉您，我不需要肾脏或动物，无论是人或犬，就能制出脲来。”但是，未能给“生命力”学说以致命的打击，未能将有机物与无机物之间的“鸿沟”填平。

直到 19 世纪中叶，更多的有机物由无机物合成出来：1845 年柯尔贝

(Kolbe H)合成了醋酸；1854年贝特洛(Berthelot M)合成了油脂；其他的一些有机物也相继由无机物合成出来。至此，“生命力”学说被彻底否定。

19世纪50年代，德国化学家格麦林(Gmelin L)和凯库勒(Kekulé F)提出：有机物是碳的化合物，有机化学是研究碳化合物的化学。该定义一直沿用至今。但一氧化碳、二氧化碳及大量的碳酸盐却不是有机物。

另一种定义认为：有机物是共价键化合物。由此得出，有机化学是研究共价键化合物的化学。但水、氢氧化钠、汞等却有形成共价键的能力。

第三种定义认为：有机物是烃及烃的衍生物。由此得出，有机化学是研究烃及其衍生物的化学。但有机物并非都可以由烃制出。若将 C_{60} 算作有机物，它的分子中却不含氢，不属于烃及其衍生物。

以上三种定义，尽管都有美中不足之处，然而它们都摒弃了“生命力”学说，故特作介绍。定义是人为的，它反映人们对某一客观事物的认识程度。随着生产力的发展，人们的认识不断深化，定义也会不断改变。

有机化学是一门非常重要的学科。它和人类的生活有着极为密切的关系。人体的变化本身就是一连串非常复杂、彼此制约、相互协调的有机物的变化过程；人要生存、发展，一刻也离不开有机物，有些有机物对人来说是根本不可缺少的；有的缺少了它们，将会使人们的生活返回到很原始的地步。

有机化学是一门基础科学。它和许多学科的发展有着极为密切的关系。它是生物化学、生物工程学和环境化学、环境工程学的基础。例如，目前很热门的“分子生物学”、“环境生物化学”的研究对象均为有机物。

20世纪60年代以来，人工合成出了叶绿素、维生素 B_{12} 、前列腺素等重要的活性物质，大大地促进了生命科学的发展。

我国科学家在1965年首先人工合成了胰岛素，1971年首先从黄花蒿中发现抗疟有效提取物，1972年又分离出新型结构的抗疟有效成分青蒿素，1981年合成了酵母丙氨酸 tRNA，这些国际上的首创成果，为人类做出了重大贡献。

有机化学和环境科学、医学、生物学等学科密切配合，预计可以攻克目前人类尚束手无策的疾病，控制遗传，延长人的寿命。这也必然会使人类的社会生活发生相应的、深刻的变化。

当前，科学的发展已经进入了全新的相互渗透、相互交叉、相互融合的阶段。生命科学和环境科学中的化学问题给有机化学发展带来资源、机遇与挑战，有机化学的迅猛发展必将赋予生命科学和环境科学以灵感、活力与推动力。

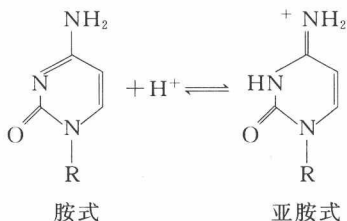
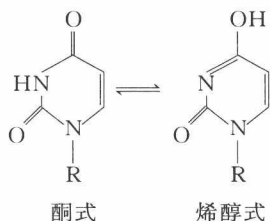
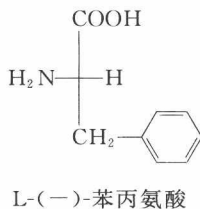
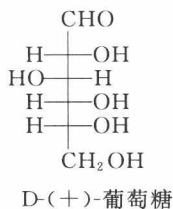
二、有机物的特征

有机物与无机物间虽无不可逾越的鸿沟，然而典型的有机物在结构与性质方面与典型的无机物有着显著差异。

首先，组成与结构特点不同。组成无机物的元素种类很多，目前已知的100多种元素中的大多数都参与其中。有机物只由碳、氢、氧、硫、磷、卤素等7~8种元素组成，种类繁多、数目庞大，结构复杂精巧，性质、功能各异。

由于组成有机物不可或缺的元素——碳元素的特殊性质，碳原子彼此间可以成键，并且既可以是直链，也可以带有支链，还可以成环；碳的四价不仅可以由氢，而且可以由氧、卤素等元素的原子或原子团饱和起来；同分异构现象很普遍，碳原子数越多，同分异构体数目越多，同分异构现象的内容越丰富。除碳链异构、官能团异构、官能团位置异构外，还存在构象异构、顺反异构（几何异构）、旋光异构、互变异构现象。

生物体的重要组成物质——糖类、油脂、蛋白质、核酸等均具有丰富的同分异构现象。每种蛋白质均有特定的稳定构象，赋予其某种特定的生理活性，一旦构象遭到破坏，生理活性就完全消失。天然油脂中碳碳双键的构型均为顺式，若为反式，则对人体有害；只有D-(+)-葡萄糖才可以被动物体代谢，由天然蛋白质水解得到的氨基酸都是L构型；核酸碱基中的嘌呤存在酮式、烯醇式，胺式、亚胺式的互变异构。参见下图：



具有丰富异构现象的有机物将自然界装扮得千姿百态，绚丽多彩，生生不息，推动着人类社会文明高速前进！

其次,性质上的特点亦不同。碳原子处于周期表的第2周期第ⅣA族,恰好在电负性极强的卤素和电负性极弱的碱金属之间。使有机物具有不同于无机物的诸多特点。

易燃烧:大多数有机物容易燃烧,例如食油、酒精等。若有机物中只含碳和氢元素,充分燃烧的结果生成二氧化碳和水。利用这个性质,可以鉴别有机物及用作有机物中碳和氧元素定量测定的标准方法。

注:鉴别有机物时,将样品放在一小块白金片上,在火焰上慢慢加热,如样品是有机物,立刻着火或炭化变黑,完全燃烧,无残留物。大多数无机物不能着火,也不能燃尽。

熔点低:大多数有机物都有一定的熔点,通常为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。如蔗糖的熔点为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 186\text{ }^{\circ}\text{C}$ (分解)。实验室中很容易测定出有机物的熔点,鉴别固体有机物时,熔点往往是不可或缺的物理常数。

难溶于水:水是一种极性很强、介电常数很大的液体。无机物溶于水的过程,经常是溶剂化的过程,主要是静电作用。有机物通常是以共价键结合的,极性弱或全无极性,所以很多有机物都难溶于水,而易溶于有机溶剂,如苯、乙醚、氯仿、二硫化碳、四氯化碳等。

酒精、糖、醋酸易溶于水,是因为它们和水一样,分子中含有 $\text{HO}-$,习惯上用 $\text{Ac}-\text{OH}$ 这个符号表示醋酸,为的是着重指出这一事实。

稳定性差:有机物常常不如无机物稳定,尤其是具有生物活性的有机物在光、热、细菌等因素的影响下,较易发生变化。例如,白色的Vc药片,长期暴露在空气中会被氧化而变黄;抗菌素药片或针剂久置后会失效。因此,在包装上都标有保质期。

必须强调指出,理解有机物的特点时,切忌绝对化。例如, CCl_4 不易燃烧,曾经被用作灭火剂;TNT(黄色炸药)发生的氧化反应并不慢,是爆炸性的;六六六(1,2,3,4,5,6-六氯环己烷)是稳定的分子,使用过程中对人及牲畜的毒害是积累性的,我国在20世纪80年代已禁止生产。

再次,有机物分子中常含有不止一个官能团,大多数以共价键结合,各共价键的极性差距不大。当有机物与某试剂作用时,反应不一定只在分子的某一特定部位(反应中心)发生,在特定部位外发生的反应称为副反应。因此,有机反应副反应多,极少是定量完成的。

实质上,有机反应是旧共价键断裂,新共价键生成的过程,反应速率较无机反应慢。例如:

醋酸和乙醇的酯化反应,达到平衡要16年,即使用无机酸催化,达到平衡也要几小时。



因此,在进行有机反应时,常采用加热、加催化剂、搅拌、光照等方法,以加速反应的进行。

三、有机物的分类

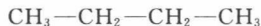
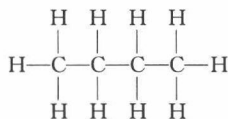
数以千万计的有机物,逐一研究颇为困难。为此,化学工作者将其分类,以期工作进行顺利。

常用的分类方法有:依据分子中碳原子的连接方式(简称碳架)分类;依据决定分子主要化学性质的特殊原子或原子团(官能团)分类。

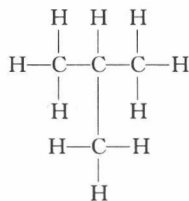
依据分子中的碳架,可将有机物分为3类:

(1)开链化合物(open chain compounds, acyclic compounds)。由于最初是在油脂中发现的此类结构,又称为脂肪族化合物。

这类化合物中的碳架成直链,或是有支链的开链,无环状结构。例如:



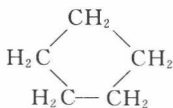
丁烷



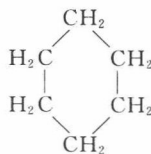
2-甲基丙烷

(2)碳环化合物(carbocyclic compounds)。化合物分子中含有完全由碳原子组成的环。根据碳环的特点它们又分为脂环族化合物与芳香族化合物。

脂环族化合物(alicyclic compounds)的性质与脂肪族化合物相似,结构上可看作是由开链化合物关环形成的。例如:

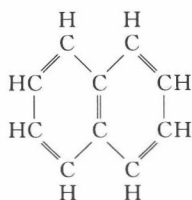


环戊烷

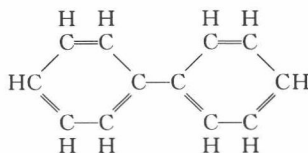


环己烷

芳香族化合物(aromatic compounds)分子中大多含有苯环,性质上与脂肪族化合物有较大差别。例如:

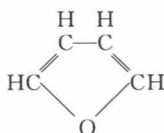


萘

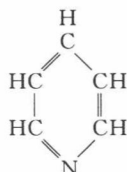


联苯

(3) 杂环化合物(heterocyclic compounds)。化合物分子中的环由碳原子和其他元素原子组成。例如：



呋喃



吡啶

开链化合物和碳环化合物的母体是相应的碳氢化合物，杂环化合物的母体是最简单的杂环化合物，即成环的原子在环外只与氢原子结合。

由于含有相同官能团的化合物化学性质基本相同，因此依据分子中含有的官能团，将含有相同官能团的化合物归为同一类化合物。

在基础有机化学中，有的先按碳架分类，然后再按官能团分类；有的直接按官能团分类。本书中主要采用后一种方法，最重要的官能团见表 1-1。

表 1-1 重要官能团

结 构	名 称	结 构	名 称
	双 键	$-\text{OX}$	次卤基
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	三 键	$-\text{NH}_2$	氨 基
$-\text{OH}$	羟 基	$-\text{NHR}$	二级氨基
$-\text{X}$	卤 基	$-\text{NHX}$	卤氨基
	醚 键	$-\text{NHOH}$	羟氨基
	过氧基	$-\text{NH}-\text{NH}_2$	肼 基
			醛基(甲酰基)

续表

结 构	名 称	结 构	名 称
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	羰 基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{X} \end{array}$	酰卤基
$\begin{array}{c} \text{OR} \\ \diagup \\ -\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{OR} \end{array}$	缩醛基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR} \end{array}$	酯 基
$\begin{array}{c} \text{OR} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OR} \end{array}$	缩酮基	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \end{array}$	酸酐基
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N}-\text{R} \\ \diagdown \end{array}$	亚氨基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	酰氨基
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N}-\text{NH}_2 \\ \diagdown \end{array}$	胂 基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NHR} \end{array}$	二级酰氨基
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \diagdown \end{array}$	肟 基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NR}_2 \end{array}$	三级酰氨基
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	羧 基	$-\text{NO}_2$	硝 基
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}- \end{array}$	酰 基	$-\text{NO}$	亚硝基
		$-\text{SO}_3\text{H}$	磺酸基

四、有机反应的类型

为了深入研究化学反应的实质，化学工作者需要研究由反应物分子经过化学作用生成产物所经历过的全过程，即反应机理。反应机理应包括：每步反应，每一个分子中原子的动态及活泼(性)中间体的结构、稳定性和能量等诸多方面的整体描述。尽管目前无法完全了解反应机理，然而它确实能使我们在实际的研究工作中有了某些理论依据，并给我们带来极大的方便。

按反应时键的断裂方式，有机反应主要可分为 3 种类型。

1. 均裂反应(homolytic reaction)

在反应中，共价键断裂时，成键的 1 对电子平均分给 2 个原子或基团，这种断裂方式称为均裂。例如，1 个氯分子在紫外光的照射下，生成 2 个氯原子：



均裂时生成的原子或基团带有 1 个单电子，用黑点表示，称为自由基(free