

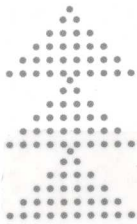


新世纪高等学校教材

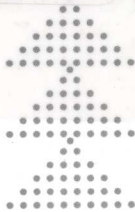
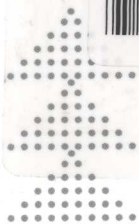
JIANMING
JICHU YOUJI
HUAXUE

简明基础有机化学

师春祥 主 编



YZLI0890113148



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

新世纪高等学校教材

简明基础有机化学

JIANMING JICHU YOUJI HUAXUE

师春祥 主 编



YZLI0890113148



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

图书在版编目(CIP)数据

简明基础有机化学 / 师春祥主编. —北京: 北京师范大学出版社, 2011.1

ISBN 978-7-303-11750-5

I. ①简… II. ①师… 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(2010)第215805号

营销中心电话 010-58802181 58808006
北师大出版社高等教育分社网 <http://gaojiao.bnup.com.cn>
电子信箱 beishida168@126.com

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

印刷: 北京中印联印务有限公司
经销: 全国新华书店
开本: 170 mm × 230 mm
印张: 19
字数: 295千字
版次: 2011年1月第1版
印次: 2011年1月第1次印刷
定 价: 38.00元

策划编辑: 范林 责任编辑: 范林
美术编辑: 毛佳 装帧设计: 天泽润
责任校对: 李茵 责任印制: 李啸

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

简明基础有机化学

编委会

- 主 编** 师春祥 (内蒙古农业大学职业技术学院)
- 副主编** 刘新元 (内蒙古农业大学职业技术学院)
张宇飞 (内蒙古农业大学职业技术学院)
郭 园 (内蒙古农业大学职业技术学院)
- 编 者** 师春祥、刘新元、张宇飞、郭 园、那仁格日乐、
贾纯琰、张红梅、包七十三
- 主 审** 王 贵 (教授、博士 鄂尔多斯职业学院副院长)

前 言

有机化学是高等农业院校开设的一门理论性和实践性很强的重要基础课。它是医学类、生物类、食品科学类、水产类各专业的主要基础课程。是各专业的后续课程如生物化学、动植物生理学、医学生理生化、分子生物学、生物技术、基因工程及药理学等学习的基础。

本书根据“面向 21 世纪课程教材”有机化学教学研讨会制定的教学大纲，结合面向 21 世纪高等农业院校有机化学课程体系和教学内容改革方案的要求；结合有机化学教学的具体特点，努力适应农林、牧医、食品、水产类专业的要求，在多年教学实践经验的基础上编写了本教材。可作为高等农、林、牧、医、水产院校各相关专业的有机化学教材，也可作为其他院校生物类、医学类专业的教材，以及农业科技人员的参考书。

内容编写上力求做到讲清结构与性质的关系，适当介绍有机化学反应机理和立体化学的基础知识。注意到各专业对有机知识的需求不同，注重有机化学的基础知识与基本理论的介绍，结合有机化学的新发展，以适应各专业的需求；内容以“基本知识和新成果、新内容和新技术”为原则。在每一类化合物后面介绍一些与生产生活紧密相关的化合物，以拓展知识面，增加趣味性。内容编排上力争做到理论与实践并举。尽量做到语言精练、通俗易懂。本教材讲授学时以 54 学时为宜，可根据不同专业予以增减。

本书由师春祥担任主编(负责编写提纲的撰写，并提供了大部分章节的讲义及统稿)，刘新元副主编编写了第 1、2、14 章，张宇飞副主编编写了第 3、4 章及第 5 章 5.3、5.4、5.5、习题的内容，郭园副主编编写了第 7、11、12 章，那仁格日乐编写了第 8、10 章及第 5 章 5.1、5.2 的内容，贾纯琰编写了第 9、13 章，张红梅编写了第 15 章，包七十三编写了第 6 章。在编写过程中副主编刘新元、张宇飞、郭园协助主编进行了统稿工作。王贵教授(博士)对本书的编写工作给予了热情的指导，提出了许多宝贵的建议，并审阅了全部书稿。

本书编写过程中得到了内蒙古农业大学职业技术学院领导及教务处的大力支持，在此深表谢意。在编写过程中参阅了大量参考文献(书后列出)，并引用部分章节的内容与习题，一并表示感谢！

尽管穷尽所知，不妥和错误之处在所难免，恳请使用本书的广大师生及其他人士不吝指正。

编者
2010 年 7 月

目 录

第 1 章 有机化合物的结构与性质 /1

- 1.1 有机化合物和有机化学 1
- 1.2 有机化合物的结构 2
- 1.3 有机化合物的分类 10

第 2 章 烷烃与环烷烃 /13

- 2.1 烷烃 13
- 2.2 环烷烃 25
- 习题 31

第 3 章 烯烃、炔烃、二烯烃 /33

- 3.1 烯烃 33
- 3.2 炔烃 46
- 3.3 二烯烃 51
- 3.4 萜类化合物 58
- 习题 60

第 4 章 芳香烃 /64

- 4.1 苯分子的结构 65
- 4.2 单环芳烃 67
- 4.3 芳烃的亲电取代反应 73
- 4.4 稠环芳烃与非苯芳烃 76

4.5	重要的芳烃	80
	习题	81
第5章 旋光异构 /84		
5.1	旋光性与旋光度	84
5.2	对映异构现象与分子结构的关系	85
5.3	含一个手性碳原子化合物的旋光异构	87
5.4	相对构型与绝对构型	88
5.5	含两个手性碳原子的旋光异构	90
	习题	92
第6章 卤代烃 /94		
6.1	卤代烃的分类、命名与制备	94
6.2	卤代烃的性质	96
6.3	亲核取代机理与消除反应机理	99
6.4	卤代烃中 X 原子的化学活性	102
6.5	常见卤代烃	103
	习题	104
第7章 醇、酚、醚 /105		
7.1	醇	105
7.2	酚	112
7.3	醚	117
7.4	硫醇、硫酚、硫醚	120
	习题	123
第8章 醛、酮、醌 /126		
8.1	醛与酮	127
8.2	醌	141
	习题	144

第 9 章 羧酸、羧酸衍生物及其取代酸 /147

9.1 羧酸	147
9.2 羧酸衍生物	153
9.3 取代酸	157
9.4 脂类	162
习题	166

第 10 章 含氮、磷有机化合物 /168

10.1 胺	168
10.2 酰胺	177
10.3 其他含氮化合物	181
10.4 含磷有机化合物	185
习题	188

第 11 章 杂环化合物 /190

11.1 杂环化合物的分类及命名	190
11.2 杂环化合物的结构	192
11.3 杂环化合物的性质	193
11.4 重要的杂环衍生物	200
11.5 生物碱	204
习题	208

第 12 章 碳水化合物 /210

12.1 单糖	210
12.2 二糖	226
12.3 多糖	229
习题	233

第 13 章 氨基酸与蛋白质 /235

13.1 氨基酸	235
----------------	-----

13.2 蛋白质	241
习题	245

第 14 章 波谱知识简介 /246

14.1 电磁波谱概念	246
14.2 紫外吸收光谱(UV)	248
14.3 红外吸收光谱(IR)	250
14.4 核磁共振谱(NMR)	253
14.5 质谱(MS)	257

第 15 章 有机化学技能训练 /259

15.1 有机化合物的物理常数测定技术	259
15.2 有机化合物的分离与提纯	268
15.3 天然有机化合物的性质	279
15.4 色谱法	285

参考文献 /295

第1章 有机化合物的结构与性质

教学目标：

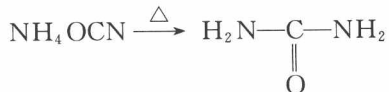
1. 了解有机化学发展简史及有机化合物的定义。
2. 掌握有机化合物的特性。

1.1 有机化合物和有机化学

1.1.1 有机化合物和有机化学

有机化学的研究对象是有机化合物，有机化合物简称为有机物。最初人们把来源于有生命的生物体中的物质叫做有机物，其性质与组成不同于从矿物中得到的化合物，有机物意思为“有生命”之物。

19世纪，随着化学科学的发展，人们发现从动物体内分离出来的有机物，也可以从无机化合物合成得到。1828年，德国化学家魏勒(F. Wöhler)用氰酸铵合成了尿素，从而打破了有机物只能在生物体中在“生命力”的存在下制造得到的传统认识。



之后，化学家们以简单无机物为原料，合成了许多有机化合物，极大地丰富了有机物家族的数目。已知由合成或分离方法得到的有机物有几百万种之多。在这些有机物分子中都含有碳元素和氢元素，因而把有机物称为碳氢化合物。许多有机物中还含有氧、氮、硫、磷及卤素等元素，把含有这些元素的有机物称为碳氢化合物的衍生物。

所以，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化学。

1.1.2 有机物的一般特性

有机化合物中都含有碳元素，碳原子半径较小，价电子比较多，碳原子与碳原子之间的结合能力比其他元素要强。碳原子之间能以单键、双键、三键相互

结合成链状、环状、有分支的从简单到复杂的结构。而结构稍有不同，即使元素组成不变，也已成了另一化合物。因此有机化合物中，同分异构现象普遍存在。

碳原子有 4 个价电子，要失去 4 个电子或得到 4 个电子使之形成惰性气体的稳定电子结构十分困难。因而在有机分子中，碳原子与碳原子或者其他元素的原子之间只能通过电子对的共享，以共价键相结合，形成共价化合物。

有机化合物是碳氢化合物及其衍生物，原子间以共价键结合，结构十分复杂，普遍存在同分异构现象。正是由于这样的结构特点，使其与无机化合物相比，在性质上具有如下特点：

(1) 容易燃烧。一般的有机化合物都可以燃烧，生成二氧化碳和水。

(2) 热稳定性较差，受热易分解。许多有机物在常温条件下是气体或液体，常温下是固体的有机物，熔点较低(一般小于 300 °C)。这主要是由于分子间作用力较弱(主要是色散力)的缘故。

(3) 大多数有机物难溶或不溶于水，易溶于有机溶剂。

(4) 有机反应速度较慢且比较复杂。有机反应由于是分子间反应，只有当分子具有一定能量时才能反应，所以反应时间较长；又因有机分子能反应的部位不只局限于一个，常常几个部位同时发生反应，有时得到的产物又会与原有有机分子反应，因此除了主要产物外，还有副产物生成。

1.2 有机化合物的结构

.....

1.2.1 共价键

原子核外排列着不同能级的电子，每一能级能容纳的电子数目有一个最大值：第一层 2 个电子、第二层 8 个电子、第三层 8 个或 18 个电子等。当外层填满电子时，原子处于稳定状态。化学键都是由于原子要达到这个稳定的电子构型而形成的。原子间为达到这个稳定的电子构型，是通过电子的转移或共享实现的，从而使原子间有了使之结合在一起的力，称为化学键。通过电子的共享而形成的化学键称为共价键。绝大多数有机物中的原子是以共价键相连接的。

1. 原子轨道

原子轨道可以简单地理解为核外电子在三维坐标空间出现几率最大的空间范围。不同能量的电子在不同能级的原子轨道上运动。不同能级的原子轨道的

形状大小各不相同。

有机化学中常遇到的原子轨道为 $s(1s, 2s)$ 轨道和 $p(2p)$ 轨道。 s 轨道是一个以原子核为中心的球体, 如图 1-1 所示。 $1s$ 轨道的能量最低, $2s$ 轨道的能量比 $1s$ 高。 $2p$ 轨道有 3 个, 它们的能级相同, 每个 $2p$ 轨道都是哑铃形状, 如图 1-2 所示。原子核处于哑铃的两瓣中间, 每个 $2p$ 轨道的轴垂直于另外两个 $2p$ 轨道的轴, 它们分别用 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 来区别。

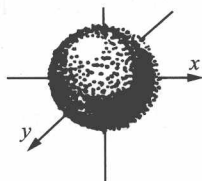


图 1-1 s 轨道

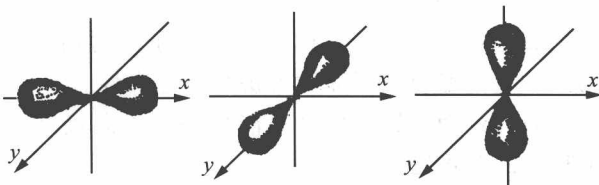


图 1-2 p 轨道

2. 共价键的形成

共价键是原子间通过电子的共享而形成的。量子力学的价键法(VB)认为: 若两个原子轨道上各有 1 个电子, 而且自旋方向相反, 那么这两个原子轨道就可重叠, 两个自旋方向相反的电子就可配对成键。配对的电子在两核之间即轨道重叠部分出现的几率最高, 由于电子的屏蔽效应, 克服了两核之间的斥力, 使两原子结合在一起形成共价键。如图 1-3 所示, 两个氢原子形成氢气分子时, 按价键法可表示如下:

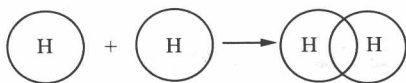


图 1-3 H_2 共价键的形成

按原子轨道重叠方式不同, 共价键分为 σ 共价键和 π 共价键。

(1) σ 共价键

σ 共价键是两个原子轨道以“头碰头”的形式重叠, 即原子轨道重叠时, 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(如图 1-4 所示)。

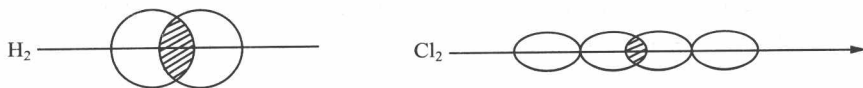


图 1-4 σ 共价键

(2) π 共价键

对于两个对称轴，轴向平行的 p 轨道，如果它们的节面也相互重合，那么这两个 p 轨道就可以侧面相互重叠，重叠部分对称于节面，就形成了 π 共价键，如图 1-5 所示。形象地说， π 共价键是两个 p 轨道以“肩并肩”方式重叠而形成的。 π 共价键只存在于双键与三键中。

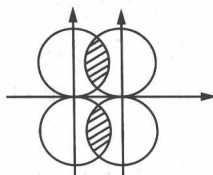


图 1-5 π 共价键

(3) 共价键的两个特性

① 饱和性：两个自旋方向相反的电子配对后，就不能再与第三个电子配对，因而共价键具有饱和性。

② 方向性：两个原子轨道只能按一定方向接近，才能有最大限度的重叠，形成最稳定的共价键。

(4) σ , π 键的比较

① σ 键是两个原子轨道以“头碰头”的形式重叠，因而重叠程度较大，键较稳定； π 键是两个原子轨道以“肩并肩”的形式重叠，重叠程度较小，键比较活泼。

② σ 键电子流动性小， π 键电子流动性大，易极化，键比较活泼。

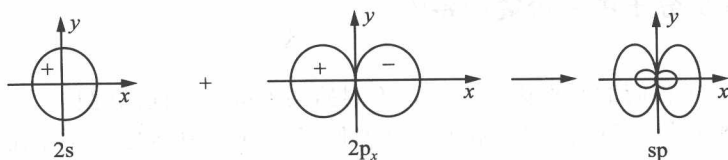
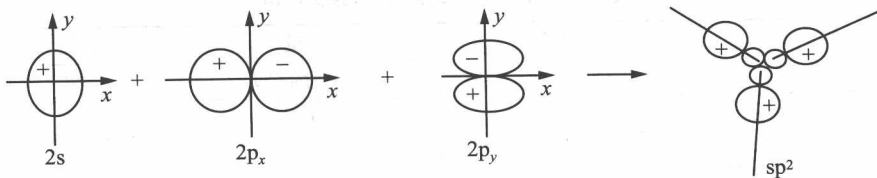
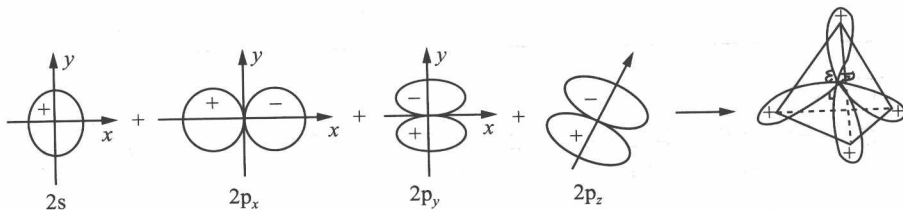
③ 以 σ 键相连的两个原子可以绕键轴旋转，以 π 键相连的两原子不能沿键轴旋转。

④ 两个原子间只能形成一个 σ 键，但可以同时生成一个或两个 π 键，且 π 键不能单独存在。因而单键必然是 σ 键，双键与三键中除一个为 σ 键外，其余都是 π 键。

1.2.2 有机化合物中的共价键

1. 碳原子的轨道杂化与成键方式

碳原子的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^2$ 。它在与其他原子成键时，先经过电子跃迁，形成 4 个价电子，然后进行轨道杂化。杂化是原子轨道重新混合的过程，通过杂化形成的杂化轨道，形状与原来的电子轨道形状不同。碳原子有 4 个可成键的轨道和 4 个价电子，它可以形成 4 个共价键。有机物中碳原子的杂化类型有 sp 杂化（由 1 个 s 轨道和 1 个 2p 轨道杂化而成）、 sp^2 杂化（由 1 个 s 轨道和 2 个 2p 轨道杂化而成）、 sp^3 杂化（由 1 个 s 轨道和 3 个 2p 轨道杂化而成）三种方式（如图 1-6、图 1-7、图 1-8 所示）。

图 1-6 sp 杂化轨道图 1-7 sp^2 杂化轨道图 1-8 sp^3 杂化轨道

三种杂化轨道比较见表 1-1。

表 1-1 碳原子三种杂化态

杂化轨道类型	s 成分	p 成分	构型	轨道夹角	举例
sp	1/2	1/2	直线形	180°	乙炔分子
sp^2	1/3	2/3	平面三角形	120°	乙烯分子
sp^3	1/4	3/4	正四面体形	109.5°	乙烷分子

有机分子中碳原子满足四价结构，即形成 4 个共价键。两个碳原子之间可以形成 C—C 单键、C=C 双键、C≡C 三键三种化学键；碳原子与氢原子可以形成 C—H 单键。单键均为 σ 键，双键含一个 σ 键，一个 π 键，三键含一个 σ 键，两个 π 键。

2. 有机分子中共价键的特性

(1) 键长

成键原子核间的距离称为键长，不同的共价键有不同的键长，有机分子中共价键的平均键长见表 1-2。由于成键两原子在分子中不是孤立存在的，还要受到其他原子的影响，即使是同一类型的共价键，在不同化合物中键长也稍有不同。

表 1-2 常见共价键的平均键长 (nm)

共价键	键长	共价键	键长
C—H	0.107	C=C(烯烃)	0.135
C—C(烷烃)	0.154	C=O(酮)	0.122
C—O(醇)	0.143	C=N(脞)	0.129
C—N(胺)	0.147	C≡C(炔烃)	0.120
C—Cl(氯代烷)	0.176	C≡N(腈)	0.116
C—Br(溴代烷)	0.194	N—H	0.109
C—I(碘代烷)	0.214	O—H	0.096

(2) 键角

键角是两个共价键之间的夹角。有机分子的键角与碳原子的杂化状态有关，键角还会因所连的原子或基团的不同而有所变化。

一般情况下，碳原子采取 sp^3 杂化形成的键角近似或等于 109.5° ，采取 sp^2 杂化形成的键角近似或等于 120° ， sp 杂化形成的键角近似或等于 180° 。

(3) 键能

键能指断裂单个特定共价键所吸收的能量，也称为该键的离解能。共价键的键能是断裂分子中全部同类共价键所需离解能的平均值。

键能的大小反映了键的稳定性，键能越大，键也越稳定。表 1-3 列举了一些常见共价键的键能。

表 1-3 常见共价键的键能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

共价键	键能	共价键	键能	共价键	键能
C—C	347.3	C=O(醛)	736	C—Cl	340
C=C	611	O—H	464	C—Br	285
C≡C	837	C—N	305	C—I	218
C—H	414.2	C=N	615	N—H	435
C—O	360	C—F	485	S—H	347.4
C=O(酮)	749	H—H	435	C—S	272

3. 键的极性与分子的极性

(1) 键的极性

共价键的极性与成键原子的电负性大小有关, 见表 1-4 常见元素的电负性。两个相同原子形成的共价键, 由于两个原子电负性相同, 成键电子云均匀分布在两原子核之间, 这样的共价键没有极性, 为非极性共价键。两个不相同原子形成的共价键, 由于两原子电负性不同, 成键电子云偏向电负性大的原子, 两原子一个带有部分正电荷, 另一个带有部分负电荷, 从而使共价键具有极性。例如:



键的极性大小用偶极矩 μ 表示, 单位为 D(Debye, 德拜)。

表 1-4 常见元素的电负性

元素	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	P	S
电负性	2.1	2.5	3.0	3.5	4.0	3.0	2.5	2.0	2.1	2.5

注: $1\text{D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 。

(2) 分子的极性

分子中各个化学键偶极矩(键矩)的向量和称为分子的偶极矩。分子的偶极矩等于零, 分子为非极性分子; 分子的偶极矩不等于零, 分子为极性分子, 分子具有偶极(分子的固有偶极, 也叫永久偶极。分子的偶极还有诱导偶极、瞬时偶极)。

4. 共价键的断裂与有机反应的类型

(1) 共价键的断裂

共价键有两种断裂方式: 均裂和异裂。均裂是成键两原子间的共用电子对均匀地分配给两个原子, 形成有未成对电子的原子或原子团, 称为自由基(也称为游离基)。异裂是成键两原子间的共用电子对完全给了电负性大的原子, 形成带正电荷或带负电荷的离子, 称为离子基。

(2) 有机反应的类型

化学反应是旧键的断裂与新键的形成, 共价键断裂产生的自由基与离子基非常活泼, 可发生一系列的反应。通过自由基进行的反应称为自由基反应(链反应), 通过离子基进行的反应称为离子型反应。

5. 分子间力和氢键

(1) 分子间力

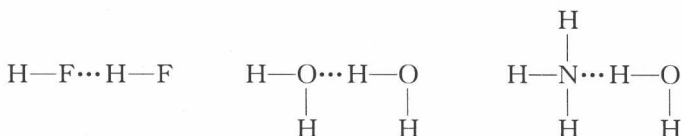
分子间因偶极-偶极相互作用产生一种弱的吸引力, 称为分子间力(范德华

力)。分子间力没有方向性与饱和性,这种力极其微弱,比键能小1~2个数量级。只有在两分子相距很近时才有作用。如物质在气态时,分子相距甚远,分子间力可忽略不计。

分子间力由永久偶极产生的称为取向力,由诱导偶极产生的称为诱导力,由瞬间偶极产生的称为色散力。有机物分子间的作用力主要是色散力。

(2) 氢键

当H与电负性较强的F、O、N形成共价键后,H与另一分子中的F、O、N之间可以形成一种特殊的偶极-偶极相互作用,即氢键。其键能约为 $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,比共价键键能弱,比范德华力大得多。氢键对有机化合物的沸点和溶解度影响非常大,经常用虚线表示:



1.2.3 有机分子的构造与构型

1. 构造和构造式

分子中原子的连接顺序和方式称为分子的构造。表示分子中各原子的连接顺序的化学式叫构造式(结构式)。构造式可以用电子式、价键式、结构简式、键线式等表示。例如:

物质	乙烷	乙烯	乙醇	甲醚
分子式	C_2H_6	C_2H_4	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
价键式	$ \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} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} $
结构简式	CH_3-CH_3	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$

构造式的书写,只要能准确表示出分子中原子的连接顺序和方式,在形式上并无严格的规定。如下面几个式子都表示同一化合物:

