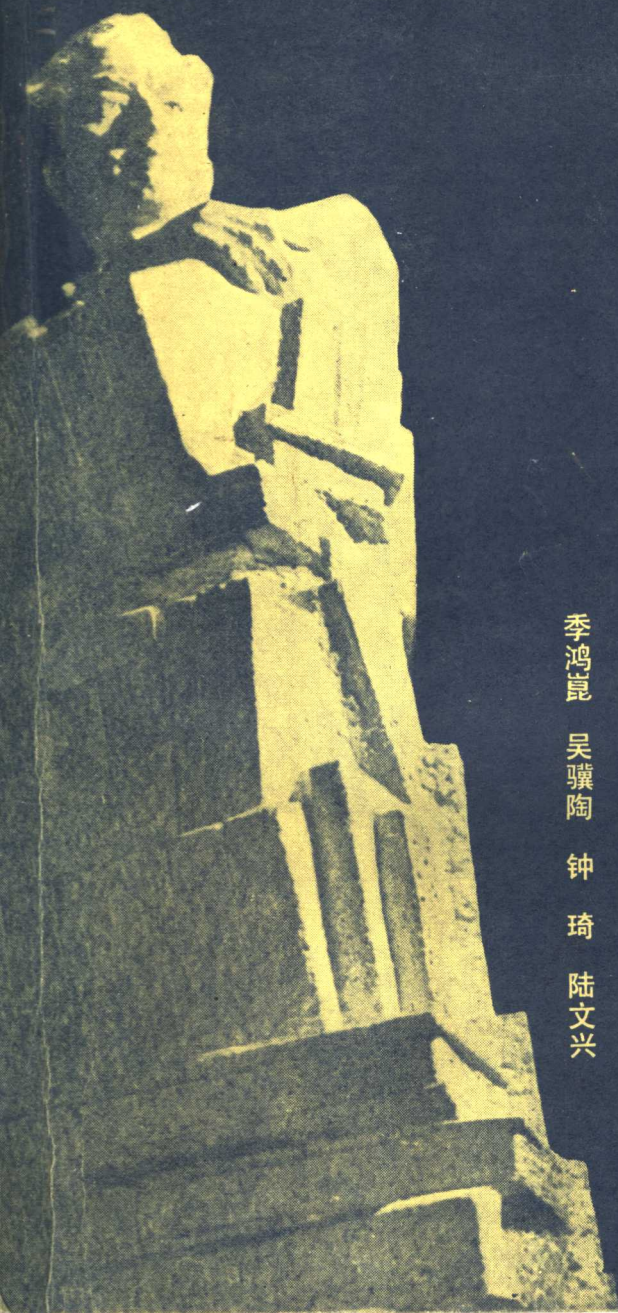


大学基础化学自学丛书

有机化学

上册

季鸿崑 吴骥陶 钟琦 陆文兴



大学基础化学丛书

有机化学

(上)

季鸿崑 吴骥陶 钟 琦 陆文兴

上海科学技术出版社

大学基础化学自学丛书

有机化学

(上)

季鸿崑 吴骥陶 钟 琦 陆文兴

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海新华印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 21 字数 465,000

1982 年 9 月第 1 版 1982 年 9 月第 1 次印刷

印数: 1-33,000

统一书号: 13119·995 定价: (科三) 1.65 元

序 言

我们伟大的祖国,为了尽早实现四个现代化的宏伟大业,需要造就大批又红又专的,具有高度文化修养和现代科学知识的工业大军、农业大军、科技大军、文化大军和国防大军。这是一项摆在全国人民面前的极为艰巨的任务。人才的培养,基础在教育。然而,目前我国每年只可能吸收很小一部分中学毕业生进入高等院校深造,大批已经走上或将要走上各种工作岗位的千千万万青年人,都迫切要求学习现代科学基础知识,以适应新时期新长征的需要。所以,在办好高等院校的同时,还应尽量为那些不能升入大学或无法离职进入大学的青年提供良好的业余学习条件。为此,上海科学技术出版社编辑出版《大学基础数学自学丛书》、《大学基础物理自学丛书》和《大学基础化学自学丛书》。

《大学基础化学自学丛书》由我们负责主编,由华东师范大学、上海师范学院、杭州大学和扬州师范学院等化学系有关教师执笔编写。包括《无机化学》、《分析化学》、《有机化学》和《物理化学》等共四种,《无机化学》分上、中、下三册,其他各分上、下两册,共为九册。可供具有相当于高中文化程度,有志于自学大学化学课程的广大读者使用。

本《丛书》是一套大学基础课的自学读物,与中学程度的《数理化自学丛书》相衔接。为了使自学读者在没有教师讲课的条件下读懂、学好,其内容选取和编排不同于一般的大学课本。文字叙述用讲课的形式书写;概念引入尽量从具体的、通

俗的地方入手,逐步深入;内容安排抓住重点,讲深讲透。为了对读者解题有所启发,巩固所学的基础知识等,文中举有较多的例题;凡估计读者容易发生困难的地方,尽量给予必要的分析。习题、例题均按章分节安排,书后附有部分习题答案。每册之首都有编者的话,指导读者自学全书。总之,想尽可能减少自学中的困难。

自学,时间总比在校学习紧得多。要自学有成就,没有什么“诀窍”,如果有的话,那就是“多思考,多练习,持之以恒”。

学习必须从自己实际水平出发,学每本书要有一定的基础。选读顺序可根据编者的话的指导进行。有志者,事竟成。希望广大读者循序渐进、锲而不舍地学习。愿大家努力学好。

化学是一门实验科学。单从书本自学有一定的局限性,希望读者利用一切可能的机会做些化学实验,这样,将有助于正确理解所学的内容和掌握一些基本实验技能。

《丛书》编审过程中,有顾可权、周洵钧、汪葆浚、毛志翔、朱榆良、周志浩、谢高阳等同志参加了提纲、样稿的讨论,并提供了宝贵的意见,编撰者和审稿者为《丛书》付出了辛勤的劳动,谨此一并致谢。

由于《丛书》编写和出版的时间仓促,难免有缺点和错误,希望读者不吝赐教!

华东师范大学

夏 炎

1981年10月15日

编 者 的 话

《大学基础化学自学丛书》中的《有机化学》部分分上、下两册,共计二十三章,上册包括第一到十二章,下册包括第十三到二十三章。

我们在编写本书时,把重点放在系统的官能团反应和某些常见的重要的基础理论上,并辅以适当的专题材料,以便提高理论水平,扩大知识眼界。在描述性材料和理论性材料的分配方面,以描述性材料为主,辅以适当的理论性的专章和专节。使用本书的同志们,可根据自己的实际需要,或详或略地阅读学习有关的章节。我们在内容的安排上,采取坡度不大的阶梯式,就是考虑到这些可能的情况。任何一本书,特别是基础学科方面的基础读物,读者的面是很广的。本书除了对于那些有志于自学的同志们以外,对于从事中学化学教学的教师、全日制大学和业余大学的在校学生,以及参加电视、函授学习的同志们,也同样具有参考价值。

在编写过程中,我们尽可能的从自学的角度考虑问题和安排材料,并且力求写上我们的教学经验,做到寓教学方法于学习内容之中。我们希望大家在使用本书之后,多多反映情况,提出批评,指明谬误,以期日后改进。我们觉得如果能为我们伟大的祖国,在向四个现代化进军的征途中,在为广大青年在自学成才的道路上,贡献一点力量,那是非常值得欣慰的事情。

基础有机化学,是一门以描述性知识为主的科学,因此记

忆一些有机化学反应和典型有机物的性质，是学好有机化学的关键，为了帮助大家做到这一点，我们在编写时，采取了分段总结、反复练习、难点重现、重点循环等措施。只要读者能够持之以恒的学下去，入门既有可能，熟练亦非不易，在经过努力之后，必然会掌握基础有机化学这门科学知识。

自学有机化学，应该在理解的基础上，加强记忆，在记忆的基础上，反复练习，并且还要能够分析对比，归纳综合。许多官能团反应，都有其相应的分子结构基础。因此，从结构的特征去认识官能团反应，再从有关的反应归纳出各类分子的结构特征，并把一些有关的法则、规律等有机地穿插在其中，就更便于加深理解。为了加强记忆能力的训练，用反应系统表把许多反应联系在一起，是行之有效的方法。为了帮助读者巩固所获得的知识，加强前后的联系，我们编选了一定数量的习题，并于书后附有习题的答案。我们希望读者，在自己做好习题的基础上，再去核对答案，这样才能更好地学习有机化学，培养自己的能力。

本书在编写过程中，曾得到丛书的主编、华东师范大学副校长夏炎，编委、杭州大学化学系主任周洵钧和编委、华东师范大学化学系顾可权等三位教授的精心指教，他们详细地审阅了书稿，提出了许多宝贵的意见，为本书的修改定稿工作指示了方向。上海科学技术出版社理科编辑室的同志们不辞辛劳，不惮其烦地提供各种条件，大力支持。我们的工作单位——扬州师范学院的领导，对编写工作非常关心，多方鼓励。对于这些，我们在此一并表示衷心的感谢。

参加本书编写工作人员的分工情况是：吴骥陶写第一～三章及第二十二和二十三章、钟琦写第四～六章及第十三～十五章、陆文兴写第七、八章、第十七章、第十九章及第二十一

章和季鸿崑写第九~十二章、第十六章、第十八章和第二十章,全书由季鸿崑统一整理、补充、删节、修改、润色文字、编制反应索引,最后定稿。

编写自学读物,对于我们来说,这是第一次,没有经验。加之我们的业务水平又有限,书中的谬误和缺点,在所难免,希望大家多多批评指正,以便不断提高本书的质量。

编 写 者

1981年3月

目 录

序言

编者的话

第一章 绪 论

- | | |
|-------------------------|------------------------|
| § 1-1 有机化合物和有机化学.....1 | § 1-6 有机化学反应中共价键断 |
| § 1-2 有机化合物的特点 4 | 裂的方式37 |
| § 1-3 有机化学的发展简史11 | § 1-7 有机化合物的分类39 |
| § 1-4 有机化合物的研究方法 ...16 | 本章小结42 |
| § 1-5 共价键的本质和共价键的 | 本章总习题44 |
| 属性24 | |

第二章 烷 烃

- | | |
|-------------------------|-----------------------|
| § 2-1 烃的分类46 | § 2-6 烷烃的物理性质73 |
| § 2-2 烷烃的通式和同系列48 | § 2-7 烷烃的化学性质77 |
| § 2-3 烷烃的结构50 | § 2-8 烷烃的来源88 |
| § 2-4 烷烃的同分异构现象和 | 本章小结90 |
| 命名56 | 本章总习题92 |
| § 2-5 烷烃的构象67 | |

第三章 烯 烃

- | | |
|---------------------|-----------------------|
| § 3-1 烯烃的结构94 | § 3-3 烯烃的顺反异构.....100 |
| § 3-2 烯烃的同分异构现象和命 | § 3-4 烯烃的物理性质.....106 |
| 名98 | § 3-5 烯烃的化学性质.....107 |

§ 3-6 炔烃的制法·····127	本章小结·····133
§ 3-7 乙烯、丙烯的工业来源—— 石油化工·····129	本章总习题·····136

第四章 炔烃和二烯烃

§ 4-1 炔烃的结构·····139	§ 4-6 二烯烃·····157
§ 4-2 炔烃的同分异构现象和 命名·····143	§ 4-7 共轭二烯烃的化学性质··162
§ 4-3 炔烃的物理性质·····144	§ 4-8 丁二烯和异戊二烯·····166
§ 4-4 炔烃的化学性质·····145	本章小结·····169
§ 4-5 乙炔·····153	本章总习题·····171

第五章 脂 环 烃

§ 5-1 脂环烃的分类和命名·····173	§ 5-4 环己烷和环戊二烯·····201
§ 5-2 脂环烃的性质和环的稳定 性·····178	本章小结·····202
§ 5-3 脂环烃的构象异构·····188	本章总习题·····203

第六章 芳 香 烃

§ 6-1 苯的结构·····206	§ 6-5 苯环取代定位规则·····236
§ 6-2 芳香烃的同分异构现象和 命名·····213	§ 6-6 稠环芳烃——萘, 蒽, 菲··248
§ 6-3 苯及其同系物的物理性 质·····218	§ 6-7 芳香性概念的近代进展··255
§ 6-4 苯及其同系物的化学性 质·····219	§ 6-8 芳香烃的工业来源·····258
	本章小结·····259
	本章总习题·····262

第七章 卤 代 烃

§ 7-1 卤代烃的分类和命名·····267	§ 7-2 卤代烃的物理性质·····272
-------------------------	------------------------

§ 7-3 卤代烃的化学性质.....273	§ 7-6 常见的多卤代烃.....299
§ 7-4 卤代烃的一般制法.....293	本章小结302
§ 7-5 有机氟化物.....296	本章总习题303

第八章 醇、酚、醚

§ 8-1 醇的结构、分类和命名 ...307	§ 8-8 酚的制备.....351
§ 8-2 醇的物理性质.....311	§ 8-9 苯酚、苯二酚和萘酚353
§ 8-3 醇的化学性质.....316	§ 8-10 醚的结构和命名356
§ 8-4 一元醇的制法.....328	§ 8-11 乙醚359
§ 8-5 甲醇、乙醇、乙二醇和丙三醇.....332	§ 8-12 环醚和大环多元醚(冠醚).....363
§ 8-6 酚的结构和命名.....338	本章小结369
§ 8-7 酚的物理性质和化学性质.....341	本章总习题371

第九章 立体异构化学

§ 9-1 立体化学命名原则.....374	本章小结.....440
§ 9-2 对映异构392	本章总习题.....442
§ 9-3 构象分析.....432	

第十章 取代和消除反应的历程

§ 10-1 化学动力学方面的几个基本概念444	§ 10-4 消除反应的历程483
§ 10-2 取代反应的类型459	§ 10-5 有机化学反应的竞争性.....495
§ 10-3 饱和碳原子上的亲核取代反应的历程461	本章小结497
	本章总习题499

第十一章 醛 和 酮

§ 11-1 醛和酮的分类和命名 ...503	§ 11-3 醛和酮的化学性质509
§ 11-2 醛和酮的物理性质506	§ 11-4 一元醛、酮的一般制法...540

§ 11-5 重要的醛、酮.....	545	本章小结	560
§ 11-6 醌	550	本章总习题	563
§ 11-7 有机物的氧化还原反应	553		

第十二章 加成反应的历程

§ 12-1 加成反应的分类	566		583
§ 12-2 碳碳重键上的亲电加成反应	567	§ 12-4 自由基型的加成反应 ...	603
		本章小结	605
§ 12-3 羰基上的亲核加成反应		本章总习题	607
习题答案			612

第一章

绪 论

有机化学是一门重要的基础化学课程,它是专门研究碳化合物的科学,与无机化学有密切的关系。我们在无机化学中学过的许多基本知识和基础理论,在有机化学中同样适用。所以,在系统地讨论有机化学的主要内容之前,有必要将无机化学中已学过的一些基本知识和基础理论,再从有机化学的角度加以研究讨论和概括,其中特别重要的是关于共价键的特性及其属性。这些基本知识和基础理论,在以后的学习过程中,经常要用到。

本章还要介绍有机物和有机化学的定义,有机化学发展简史,研究有机化合物的一般方法,有机化合物的分类等有关的基本知识,作为以后各章学习的前提。

§ 1-1 有机化合物和有机化学

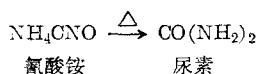
早在有机化学成为一门科学以前,人类就在日常生活和生产过程中,积累了大量的从动植物有机体中提取和利用有机物的知识。我国早在夏禹时代便知道酿酒、制醋。埃及在公元前 2,500 年已经使用茜素、石蕊等天然染料染色。到了十八世纪,这方面的知识便积累得更多了,很多重要的有机物如吗啡、尿素、甘油、草酸等都先后提取成功。有机物的大量发现,促进了物质的科学分类的发展。当时人们把从矿物中取得的物质如铁、铜、食盐等称为无机物或无机化合物;把从生

物有机体中取得的物质，称为有机物或有机化合物。而对有机化合物的研究便成为化学科学中一个独立的分支，瑞典化学家贝齐利乌斯(Jöns Jacob Berzelius)首先将化学的这个分支称为有机化学。

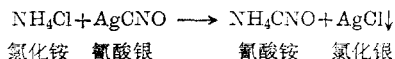
在那个时代，人们划分无机物和有机物的根据便是按它们的自然来源和性质的不同。例如从甘蔗提取出来的糖，加热就会变焦而发黑，冷却后又不能恢复原状；但是食盐即使加热到熔融也不会变黑，冷却后立即恢复原状。从来源方面讲，认为有机物只能从动、植物中得到，而不能从矿物或无机物中得到。

由于科学发展时代的局限性，人们当时还不能从无机物制取有机物，也不能从天然矿物提取有机物。对无机化学作过杰出贡献，而且首先给有机化学定名，在当时是化学大师的贝齐利乌斯，在这个问题上持一种僵化的观点。他认为有机物是从有生命的有机体中取得的，它们在生物体内的形成，须借“生命力”的帮助。因此，离开生物体，人是无法从无机物合成有机物的。这便是历史上显赫一时的“生命力”学说。

因为“生命力”学说是一种违背客观规律的错误，它必然经不起实践的检验。1828年，贝齐利乌斯的学生、年青的德国化学家乌勒(Friedrich Wöhler)在蒸发氰酸铵水溶液时，得到了尿素。



虽然这两者的分子式相同，但认为氰酸铵是无机物，因它可由无机物氯化铵和氰酸银反应制得。



尿素是用人工方法从无机物合成的第一个有机物，以前认为它只能从人尿中提取。乌勒的实验，震动了整个化学界，也是对“生命力”学说的第一次否定。自此以后，更多的有机化合物如醋酸、甲烷等相继从无机物合成成功，“生命力”学说全部被否定了。

既然无机物和有机物的鸿沟已经填平，那么把物质分为无机物和有机物两类是否还有必要呢？究竟什么是有机物，怎样给有机物下一个确切的定义呢？有机化学研究的对象是什么？关于前一个问题，将留到下一节讨论，本节先讨论后两个问题。将有机物进行燃烧，收集并分析燃烧的气体，发现气体中都含有二氧化碳，在绝大多数情况下都含有水蒸汽，这证明碳和氢这两种元素是有机化合物的基本组成。因此，人们明确地知道有机化合物就是含碳的化合物，有机化学就是研究“含碳化合物的化学”。但是，有一些含碳化合物如 CO 、 CO_2 、 CS_2 、碳酸盐、金属碳化物、金属氰化物等，它们具有无机化合物的典型性质，放在无机化学中讨论更合适一些，一般不把它们列为有机化合物。

有机化合物中除了含碳以外，绝大多数有机物都含有氢，很多有机化合物还含有氧、氮、卤素、硫、磷等。随着有机化学的发展，有机化合物除了含有以上元素外，还含有很多金属元素，形成为数众多的“有机金属化合物”，例如有机镁化合物、有机汞化合物等。

有机化学是研究有机化合物的来源、结构、性质、化学变化的规律及其应用的一门基础科学。学习有机化学，掌握有机化学的基本知识、基础理论和实验操作技术，是认识世界和改造世界的一个重要方面。在我国当前的条件下，则是为把我国建设成为现代化的社会主义强国而服务的一个重要方面。

§ 1-2 有机化合物的特点

上一节中已经提到,把物质分为无机物和有机物两类,是否有必要? 现在我们从有机化合物的数量、性质和结构特征这三个方面来回答这个问题。

一、有机化合物的数量

有机化合物的数量极多,而且每天都在增加。根据 1961 年的统计,有机化合物的数量为 175 万种,而当时由其他元素形成的无机化合物才 5 万种。目前已知的有机化合物的数量已在 700 万种以上。

有机化合物数量极多,涉及范围也极广,工业、农业、国防、尖端科学、人民生活都和有机化合物有密切的关系。工业方面燃料和有机化工原料;农业方面农药和有机化学肥料;国防和尖端科学方面炸药、高能燃料、耐高温、耐低温、高绝缘性材料;人民生活方面糖、脂肪、蛋白质、抗生素药物、抗癌药物等都是有机化合物,其他如塑料、纤维、橡胶以及染料、油漆、香料、合成洗涤剂等都是有机化合物。

二、有机化合物的性质

不同的有机化合物各有其个性,它们的性质各不相同。有机化合物也有其共性,一般有机化合物具有可燃、不耐热、不易溶解于水,进行化学反应时速度较慢,反应情况复杂,副反应多等共性。以下分别讨论有机化合物的这些性质。

1. 有机化合物的可燃性 几乎所有有机化合物都可以燃烧,汽油、棉花、油脂、酒精都是明显的例子。多数无机化合物如酸、碱、盐、氧化物则不能燃烧。因此,检查物质能否燃烧,是初步区别无机物和有机物的方法之一。

2. 有机化合物一般都不耐热 有机化合物的熔点、沸点都比较低,多数有机化合物受热易分解。固态有机物如尿素的熔点为 135°C , 无水葡萄糖的熔点为 146°C , 即使熔点比较高的有机物也很少超过 400°C , 有些有机物受热时, 温度略高就有分解现象发生。而无机化合物的熔点都比较高, 如氯化钠熔点为 801°C , 氧化铝的熔点高达 2000°C 。液态的有机物的沸点也较低, 例如酒精的沸点为 78.5°C , 醋酸的沸点为 117.9°C , 有些沸点比较高的有机物加热到沸腾温度时, 往往也发生分解。

3. 有机化合物的溶解性 很多有机化合物难溶于水, 但能溶于有机溶剂, 常见的有机溶剂有酒精、乙醚、氯仿、丙酮、苯等。诸如乙炔可溶于丙酮, 油脂可溶于氯仿等。也有些有机物如葡萄糖、尿素等等也易溶于水。要指出的是很多有机物溶于水后, 不电离成正、负离子, 它们多数是非电解质。

4. 有机化合物的反应性 有机化合物进行化学反应时, 反应速度一般较慢, 不象很多无机化合物在溶液中进行的反应, 瞬时就可完成。有机化学反应经常需要几小时、几天以至几年才能完成。日常生活中如橡胶老化、桐油变干、油脂变质、牛奶变酸、陈酒变香这些有机化学反应都进行得很慢。

有机化合物进行化学反应的另一特点是反应复杂, 副反应多, 而且温度、压力、催化剂等反应条件的改变, 生成的产物也会不同。由于有机化学反应副反应多, 有时产率也较低, 很少能达到完全。

由于有机化学反应速度较慢, 反应复杂, 产率较低, 因此在有机化学中经常要研究如何加快反应速度, 提高产率, 分离提纯以及副产品的综合利用等问题。

现将有机化合物性质上的特点和无机化合物比较列如