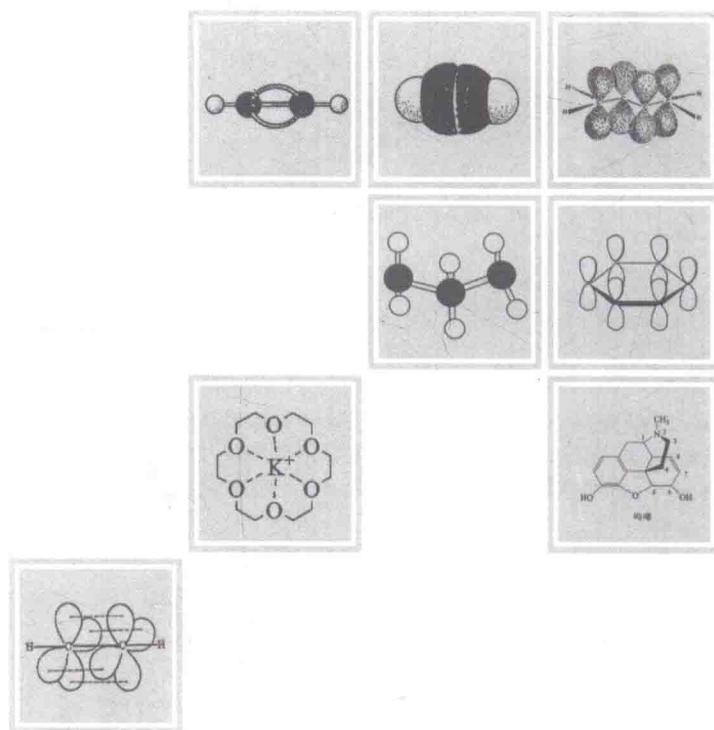




有机化学

主编 崔 鑫 韩德红



中国海洋大学出版社

21世纪高职高专化学化工类规划教材

YOU JI HUA XUE
有机化学

主编 崔 鑫 韩德红

中国海洋大学出版社
• 青岛 •

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/崔鑫,韩德红主编. —青岛:中国海洋大学出版社,2011.9

ISBN 978-7-81125-809-7

I. ①有… II. ①崔…②韩… III. ①有机化学—高等职业教育—教材 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 176658 号

出版发行 中国海洋大学出版社

社 址 青岛市香港东路 23 号 **邮政编码** 266071

出版人 杨立敏

网 址 <http://www.ouc-press.com>

电子信箱 xianlimeng@gmail.com

订购电话 0532—82032573(传真)

责任编辑 孟显丽 **电 话** 0532—85901092

印 制 日照报业印刷有限公司

版 次 2012 年 1 月第 1 版

印 次 2012 年 1 月第 1 次印刷

成品尺寸 185 mm×260 mm

印 张 21

字 数 485 千字

定 价 38.00 元

“21世纪高职高专化学化工类规划教材”

指导编委会

编 委 (按英文字母先后排序)

崔 鑫 董传民 耿佃国 郭 立
高荣华 吕海金 王 峰 魏怀生
张 波 赵东风

《有机化学》编委会

主 编 崔 鑫 韩德红
副主编 张珊珊 魏庆云 孙玉泉 窦建芝
马江燕 赵瑜藏 吕广宇
编 委 默书霞 左常江 王艳丽 付耀美
宋建华 孟祥梅 王国成 王崇妍
胡 鹏 步召胜

前 言

有机化学是化工专业的重要基础理论课程。本课程的学习可培养学生的专业素质及其分析、解决问题的能力,为学生学习后续专业课程奠定理论基础。

本书是为适应 21 世纪高等职业教育的需求而编写的,可作为高职院校化工及相关专业的教学用书。教材编写过程中广泛听取一线教师的意见和建议,并吸取其他优秀教材的特点,注重以下两点:(1)以“必需、够用”为度,加强教材的实用性和系统性。本书在每一章前指出了明确的学习目标,再导入学习内容,每章后有突出重点的小结和习题,便于学生复习、练习和掌握。(2)以应用、实用为目的,注重内容的先进性和科学性。为了让学生了解相关的知识,拓宽视野,在每章后附有相关知识链接,专门介绍工业生产和日常生活中的典型例子,作为阅读材料,以提高读者的学习兴趣。

全书共计 17 章,主要内容分为两大部分。第一部分为基础知识:包括绪论、烷烃、烯烃、炔烃、二烯烃、环烷烃、芳香烃、卤代烃、醇酚、醚、醛酮、羧酸及其衍生物、含氮有机化合物、杂环化合物。第二部分为拓展知识:包括对映异构、碳水化合物、氨基酸蛋白质和核酸。本书每小节及章节之后附有精选习题,以便强化学习内容,总结所学知识,达到提升能力的目的。鉴于大部分学校都有专门的仪器分析课程,本书不再编入红外和核磁共振谱的有关内容。书中第十五、十六、十七三章,都属选学内容,不同专业视情况酌情取舍。

本书由潍坊科技学院崔鑫副教授任主编并编写了绪论、第五章、第七章、第八章,其他参加编写的有:张珊珊(第九章、第十三章),魏庆云(第十一章、第十五章),默书霞(第十章、第十六章、第十七章),孟祥梅(第十二章、第十四章),王艳丽(第二章、第六章),付耀美(第三章、第四章),孙玉泉、赵瑜藏(第五章、第七章)。最后由崔鑫统稿并定稿。本书在编写过程中也得到了其他兄弟院校化工系领导和老师们的关怀、鼓励和指导,在此,我们表示衷心感谢。

限于编者的水平,在内容选择、结构安排上一定有不足之处,恳切希望使用本书的各校教师和读者,在教学和学习过程中发现有不妥或错误之处,及时向编者提出批评和指正。我们在此也向关心这本教材的同志们致以诚挚的谢意。

编者

2012 年 1 月

目 次

第一章 绪论

学习目标	1
§ 1-1 有机化合物与有机化学	1
§ 1-2 有机化合物的结构	3
§ 1-3 有机反应类型和试剂类型	8
§ 1-4 质子酸碱和路易斯酸碱	9
§ 1-5 有机化合物的分类	10
本章小结	12
【阅读材料】碳循环	13

第二章 烷烃

学习目标	15
§ 2-1 烷烃的通式和构造异构	15
§ 2-2 烷烃的命名	16
§ 2-3 烷烃的结构	19
§ 2-4 烷烃的构象	21
§ 2-5 烷烃的物理性质	23
§ 2-6 烷烃的化学性质	26
§ 2-7 烷烃的天然来源	29
本章小结	30
【阅读材料】高效新能源——可燃冰	31

第三章 烯烃

学习目标	33
§ 3-1 烯烃的同分异构现象和命名	33
§ 3-2 烯烃的结构	37
§ 3-3 烯烃的来源和制法	39
§ 3-4 烯烃的物理性质	39
§ 3-5 烯烃的化学性质	40
§ 3-6 C=C 双键亲电加成反应机理	47
§ 3-7 聚乙烯和聚丙烯	51
本章小结	53
【阅读材料】聚丙烯腈的应用	54

第四章 炔烃

学习目标	56
§ 4-1 炔烃的命名	56
§ 4-2 炔烃的结构	57
§ 4-3 乙炔及其他炔烃的制法	58
§ 4-4 炔烃的物理性质	59
§ 4-5 炔烃的化学性质	60
本章小结	63
【阅读材料】绿色农药与传统农药给人们带来的利与弊	64

第五章 二烯烃

学习目标	68
§ 5-1 二烯烃的分类和命名	68
§ 5-2 共轭二烯烃的结构和共轭效应	70
§ 5-3 1,3-丁二烯的制法	72
§ 5-4 共轭二烯烃的性质	73
本章小结	77
【阅读材料】齐格勒-纳塔聚合	78

第六章 环烷烃

学习目标	80
§ 6-1 环烷烃的分类和命名	80
§ 6-2 环烷烃的性质	81
§ 6-3 环烷烃的结构	83
本章小结	86
【阅读材料】拜尔张力学说	87

第七章 芳香烃

学习目标	89
§ 7-1 苯的结构	89
§ 7-2 单环芳烃的构造异构和命名	91
§ 7-3 单环芳烃的来源和制法	93
§ 7-4 单环芳烃的物理性质	94
§ 7-5 单环芳烃的化学性质	95
§ 7-6 苯环上亲电取代反应的定位规律	102
§ 7-7 稠环芳烃	109

§ 7-8 重要的单环芳烃	113
§ 7-9 Huckel 规则	114
本章小结	115
【阅读材料】吸烟危害健康	117

第八章 卤代烃

学习目标.....	123
§ 8-1 卤代烃的分类和命名	123
§ 8-2 卤代烃的制法	126
§ 8-3 卤代烃的物理性质	127
§ 8-4 卤代烃的化学性质	128
§ 8-5 亲核取代反应的反应机理	132
§ 8-6 消除反应机理	136
§ 8-7 卤代烯烃和卤代芳烃	138
§ 8-8 重要的卤代烃	140
本章小结.....	141
【阅读材料】有机氟化物	143

第九章 醇酚

学习目标.....	149
I 醇	149
§ 9-1 醇的分类和命名	149
§ 9-2 醇的来源和制法	151
§ 9-3 醇的物理性质	153
§ 9-4 醇的化学性质	155
§ 9-5 硫醇	161
§ 9-6 重要的醇	163
II 酚	165
§ 9-7 酚的结构、分类和命名	165
§ 9-8 酚的物理性质	166
§ 9-9 酚的化学性质	167
§ 9-10 重要的酚	171
本章小结.....	173
【阅读材料】乙醇生产废渣的综合利用——利用酒糟制甲烷	175

第十章 醚

学习目标.....	179
§ 10-1 醚的分类和命名	179

§ 10-2 醚的制法	180
§ 10-3 醚的物理性质	181
§ 10-4 醚的化学性质	182
§ 10-5 重要的醚	183
§ 10-6 环醚和冠醚	184
§ 10-7 硫醚	186
本章小结	187
【阅读材料】21世纪的绿色燃料——二甲醚	188

第十一章 醛酮

学习目标	191
§ 11-1 醛和酮的分类和命名法	191
§ 11-2 多官能团有机化合物的命名法	193
§ 11-3 醛和酮的制法	194
§ 11-4 醛和酮的物理性质	196
§ 11-5 醛和酮的化学性质	197
§ 11-6 重要的醛和酮	208
本章小结	210
【阅读材料】黄鸣龙	212

第十二章 羧酸及其衍生物

学习目标	215
§ 12-1 羧酸的分类和命名法	215
§ 12-2 羧酸的制法	217
§ 12-3 羧酸的物理性质	218
§ 12-4 羧酸的化学性质	219
§ 12-5 重要的羧酸	223
§ 12-6 羧酸衍生物的命名法	226
§ 12-7 羧酸衍生物的物理性质	227
§ 12-8 羧酸衍生物的化学性质	229
§ 12-9 重要的羧酸衍生物	232
§ 12-10 β -二羰基化合物在合成上的应用	234
§ 12-11 蜡与油脂	238
本章小结	240
【阅读材料】聚羧酸系高效减水剂知识简介	242

第十三章 含氮有机化合物

学习目标	245
-------------------	-----

§ 13-1 硝基化合物	245
§ 13-2 胺的分类和命名法	250
§ 13-3 胺的制法	252
§ 13-4 胺的物理性质	254
§ 13-5 胺的化学性质	255
§ 13-6 重要的胺	259
§ 13-7 季铵盐和季铵碱	261
§ 13-8 重氮和偶氮化合物	262
§ 13-9 腈 异氰酸酯 三聚氰胺	266
本章小结	268
【阅读材料】含氮化合物与液晶材料	269

第十四章 杂环化合物

学习目标	274
§ 14-1 杂环化合物的分类和命名法	274
§ 14-2 杂环化合物的结构	276
§ 14-3 杂环化合物的性质	277
本章小结	286
【阅读材料】6-巯基嘌呤在治疗儿童急性淋巴细胞白血病中的作用	288

*** 第十五章 对映异构**

学习目标	291
§ 15-1 物质的旋光性与对映异构体	291
§ 15-2 含有一个手性碳原子的开链化合物的对映异构	294
§ 15-3 含有两个手性碳原子的开链化合物的对映异构	297
§ 15-4 异构体的分类	298
本章小结	299
【阅读材料】手性药物	300

*** 第十六章 碳水化合物**

学习目标	303
§ 16-1 碳水化合物的定义和分类	303
§ 16-2 单糖	304
§ 16-3 二糖	307
§ 16-4 多糖	308
本章小结	311
【阅读材料】德国化学家 E·费歇尔(Emil Fischer)	313

* 第十七章 氨基酸 蛋白质 核酸	
学习目标	316
§ 17-1 氨基酸	316
§ 17-2 多肽	321
§ 17-3 蛋白质	322
§ 17-4 核酸	324
本章小结	328
【阅读材料】美国生物化学家保罗·伯格(Paul Berg)	330
参考文献	332

第一章 絮 论

学习目标

知识目标

1. 了解有机化合物和有机化学的含义、有机化学的结构特点、有机化学的发展概况、有机化合物的分类。
2. 理解有机化合物的特征性质、共价键的形成及其属性、质子酸碱和路易斯酸碱。
3. 掌握有机化学反应类型和试剂类型，重要的官能团。

能力目标

1. 能识别重要的官能团。
2. 能判断有机化学反应的类型。

§ 1-1 有机化合物与有机化学

一、有机化合物含义的演变

有机化学是化学的一个重要分支，它是研究有机化合物的化学。作为一门单独的学科，有机化学奠基于 18 世纪中叶，但直到 19 世纪初，化学家才将化合物按其来源进行分类：一类是从生物体（植物或动物）中获得的物质，称为有机化合物；另一类是从非生物或矿物中得到的物质，称为无机化合物。

现在，绝大多数有机物已不是从天然的有机体内取得的，但是由于历史和习惯的关系，仍保留着“有机”这个名词。像人类认识其他事物一样，人们对有机化合物的认识也是逐步深化的。

自从拉瓦锡（Lavoisier A L）和李比希（Von Liebig J F）创造有机化合物的分析方法之后，科学家们发现有机化合物均含有碳元素，绝大多数含氢元素。此外，很多的有机化合物还含氧、硫、氮等元素。于是，葛美林（Gmelin. L）凯库勒（KeKule . A）认为碳是有机化合物的基本元素，把“含碳化合物称为有机化合物”。

后来，肖莱马（Schorlemmer C）在此基础上发展了新的观点，认为碳原子的四个价键除自己相连之外，其余与氢原子结合，于是就形成了各种各样的碳氢化合物——烃，其他

有机化合物都是由别的元素取代烃中的氢衍生出来的,因此,把有机化合物定义为“烃(碳氢化合物)及其衍生物”,把研究有机化合物的化学称为有机化学。

二、有机化学的发展概况

有机化学是研究有机化合物的组成、结构、制备、性质及其变化规律的学科,是化学学科的一个分支,是一门理论与实验并重的学科。

“科学的发生和发展一开始就是由生产决定的。”古时候,人们利用天然有机物制成生产和生活中有实际用途的产品,如古埃及、巴比伦的染色、酿造技术给人类生活带来了很多方便。在中国的四大发明中,造纸和火药就属于化学的范畴,我们的祖先还开拓了制糖、医药等工艺。瑞典药剂师舍勒(1742—1786)首先提纯出酒石酸、柠檬酸等有机物。以后不少人进行了这方面的工作,析离出大量纯的有机物。1824年,德国化学家维勒(1800—1882)用无机物氰酸与氨水作用得到氰酸铵,这是当时公认的一种无机物,但使维勒大为吃惊的是,当这种物质受热后竟变成了一种在性质上与尿素完全相同的白色结晶,经过四年的细心研究,最后证明它就是动物机体内的代谢产物——尿素,从而证实了人工合成有机物的真实性。

从此以后,有机分析和合成得到了很大发展,积累了丰富的实践材料。1834年,法国化学家杜马(1800—1884)提出了“类型论”,从分子整体出发考察分子,从而打破了“电化=元论”的局限性。1843年,法国化学家日拉尔(1816—1856)提出了“同系列”的概念,建立了有机物的分类系统。1865年,德国化学家开库勒(1829—1896)提出了苯的环状结构学说,这位天才科学家的贡献对于芳香族化合物的研究起了极大的促进作用。

19世纪初期,人们从生产焦炭和煤气的副产品——煤焦油中分离出了苯、萘和蒽等芳香族化合物,开创了煤焦油的工业利用时代。随着苯的环状结构学说的建立,染料、医药、炸药等有机合成工业迅速发展起来。经过100多年来许多伟大的科学家的探索,有机化学终于从一堆零星的、或多或少不完备的关于有机物成分的资料变成了一门真正的科学。

综上所述,根据自然科学的发展特点,当代科学正酝酿着重大突破,作为六大基础科学之一的化学也同样面临着突破。有机化学作为化学的一门基础课程是许多有关学科的理论和技术基础,通过有机化学课程的学习,可以为今后进一步掌握新的科学技术打下必需的基础。

三、有机化合物的特点

有机化合物和无机化合物并没有不可逾越的界限。实验证明,有机化合物是可以从无机化合物合成得到的。但是,无论在结构上还是性质上,无机化合物和有机化合物还是有明显差异的。从性质上来看,有机化合物具有以下特点:

(一) 同分异构现象普遍存在

异构现象是指具有相同分子式但结构不同,从而性质各异的现象。在无机化合物中,

同一种组成的化合物通常只有一种结构；而在有机化合物中，同一种组成的化合物可能有多种结构。例如，同为 C_2H_6O 的有机化合物就有两个：气体甲醚($CH_3—O—CH_3$)，液体乙醇($CH_3CH_2—OH$)。

(二) 熔点较低, 难溶于水, 易溶于有机溶剂

有机化合物的熔点较低, 一般不超过 $400^{\circ}C$ ；无机化合物熔点较高, 常常难以熔化。绝大多数有机化合物难溶于水, 易溶于酒精、乙醚、丙酮、汽油或苯等有机溶剂；而大部分无机化合物则易溶于水, 不易溶于有机溶剂。这是因为水是极性化合物, 而有机化合物是共价化合物, 极性小, 因此根据相似相溶原理, 它们不溶于水、易溶于有机溶剂。

(三) 对热不稳定, 容易燃烧

除了极少数(如可做灭火剂的 CCl_4 等)例外, 绝大多数有机化合物不稳定, 受热容易分解, 也很容易燃烧；而无机化合物却难以燃烧。所以, 常用灼烧实验来区别有机化合物和无机化合物。

(四) 反应速率比较慢, 副反应多, 产物复杂

无机反应多是离子型反应, 一般反应速率都很快, 瞬间即可完成；有机反应大部分是分子间的反应, 反应过程中包括共价键旧键的断裂和新键的形成, 反应速率比较慢。有机反应往往并不是按照某一反应式定量进行, 常伴随着副反应的发生。

§ 1-2 有机化合物的结构

一、共价键的形成

有机化合物分子中各原子之间一般是以共价键结合的, 对于共价键形成的理论解释, 常用的方法是价键法。

(一) 原子轨道

原子是由原子核和核外电子两部分组成的。电子在核外运动的几率分布就好像云雾一样, 因此把这种分布形象地称为电子云。如果用一个界面把这样的分布划出一个区域, 电子在这个区域内出现的几率很大。这种电子在空间可能出现的区域称为原子轨道。氢原子的 $1s$ 原子轨道如图 1-1 所示:

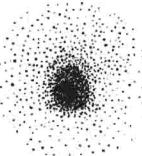


图 1-1 氢原子的 $1s$ 原子轨道示意图

s 、 p 电子的原子轨道形状如图 1-2 所示:

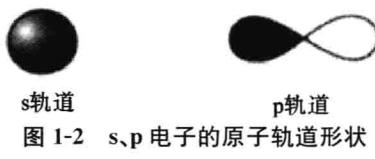


图 1-2 s、p 电子的原子轨道形状

1s、2p 轨道的电子云如图 1-3 所示：

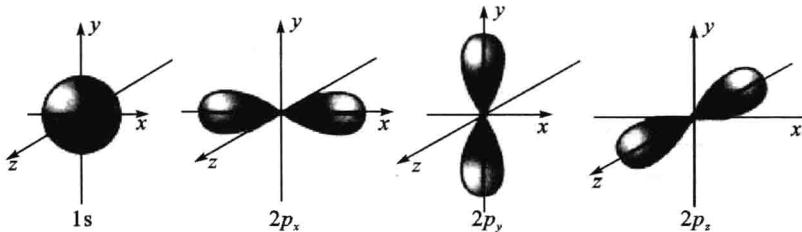


图 1-3 1s、2p 轨道的电子云

基态时，原子中的电子都按互不相容原理、洪特规则和能量最低原理排布在原子轨道中，每一个原子轨道只能容纳两个自旋方向相反的电子。

(二) 价键理论

价键法认为，两个原子间形成的共价键可以看做两个原子的原子轨道重叠或电子的配对。形成共价键时，两个原子都有一个或多个未成对电子且自旋方向相同时，才能配对成键，形成的共价键数目等于未成对电子数目。轨道重叠越多，共价键就越牢固。所以，形成共价键时，在两个原子间距离(键长)一定的条件下，轨道总是尽可能地达到最大程度的重叠，这就是轨道最大重叠原理，如图 1-4 所示：

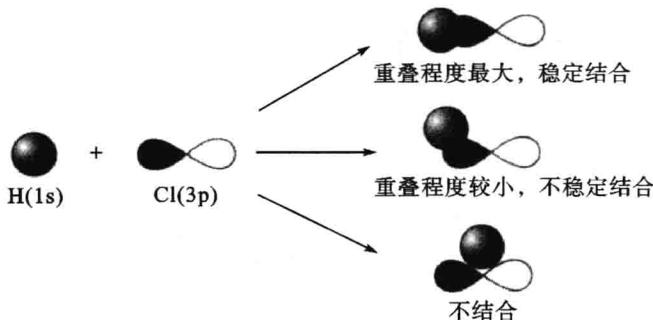


图 1-4 轨道最大重叠示意图

价键法又可称为电子配对法。一个未成对电子最多只能和一个自旋方向相反的未成对电子配对成键，这就是共价键的饱和性。由于成键原子轨道不都是球形对称的，为使原子轨道最大程度地重叠，因此共价键也就具有了方向性，并且成键电子只能在成键区域内运动，从而形成了共价键的定域性。

如果是从与轨道相对应的电子云的观点看，共价键的形成则是来自电子云的重叠，电子云重叠得越多，共价键就越牢固。所以，形成共价键时，在键长一定的条件下，电子云总

是尽可能地达到最大程度的重叠,这就是电子云最大重叠原理。

二、共价键的类型

按成键原子轨道重叠方式不同,共价键又可分为 σ 键和 π 键。

(一) σ 键

两个成键原子轨道沿对称轴方向相互重叠(“头碰头”方式重叠)而形成的共价键叫做 σ 键。因 σ 键是沿原子轨道对称轴方向重叠形成的,重叠程度大;以 σ 键连接的原子或基团可以绕键轴自由旋转而键不致发生断裂; σ 键电子云密集在两原子核之间,分布近似圆柱形,受核束缚力大,较稳定。 σ 键存在于一切共价键之中。

(二) π 键

两个成键原子轨道对称轴相互平行彼此重叠(两个p轨道从侧面“肩并肩”地重叠)而形成的共价键叫做 π 键。

在 π 键中无对称轴,有对称面; π 键的电子云分散在两核连线的上下方呈平面对称分布;不能单独存在,必须与 σ 键共存; π 键的形成,限制了 σ 键的自由旋转; π 键电子云离核较远,受核的束缚力较小,不稳定,易受外界的影响而发生极化。因 π 键电子云重叠程度较小,故键能较小;发生化学反应时 π 键易断裂,具有较强的化学活性。

三、共价键的属性

(一)键长

形成共价键的两个原子核之间的平均距离称为键长。键长的单位为nm(10^{-9} m)。一般来说,共价键键长越短,键越牢固。例如,实验测得氢分子中两个氢原子的核间距离是0.074 nm,H—H键的键长就是0.074 nm。X射线衍射法、电子衍射法、光谱法等一些物理方法,能够非常准确的测定共价键的键长。表1-1给出的是一些共价键的键长。

表1-1 一些共价键的键长

键型	键长/nm	键型	键长/nm
C—C	0.154	C—N	0.147
C=C	0.134	C—F	0.141
C≡C	0.12	C—Cl	0.177
C—H	0.109	C—Br	0.191
C—O	0.143	C—I	0.212

从表1-1可以看出,C=C双键的键长比C—C单键的短,C≡C叁键的键长比C=C双键的短,这是因为C—C只有一个共价键(σ 键),而C=C则是两个共价键(σ 键和 π 键),与C—C单键相比,由C=C双键连接起来的两个C原子应该结合得更加牢固,所以距离较近,

键长较短;同样 C≡C 叁键(σ 键、 π 键、 π 键)的键长比 C=C 双键的短,道理是一样的。

(二) 键角

由于共价键具有方向性,所以出现了键角。一个两价以上的原子与其他原子成键时,两个共价键之间的夹角称为键角。现以水分子为例说明键角的含义。H₂O 分子有两个 O—H 键,这两个 O—H 键键轴之间的夹角叫做水分子的键角。实验测得水分子的键角是 104.5°。显然,双原子分子没有键角,在原子个数≥3 个的分子中才存在键角。

在有机化合物分子中,碳原子与其他原子所形成键角的情况大致有以下几种:C 原子以四个单键分别于四个原子相连时,键角接近 109.5°;C 原子以一个双键和两个单键分别与三个原子相连时,键角接近 120°;C 原子以一个三键和一个单键或两个双键分别与两个原子相连时,键角是 180°。

(三) 键能(平均键能)

双原子分子的键能是指 1 mol 双原子分子(气态)离解成原子(气态)所需吸收的能量。多原子分子中,1 mol 多原子分子(气态)离解成原子(气态)吸收的能量等于多原子分子中所有共价键键能的总和,如:



CH₄ 分子中有四个 C—H 键,所以 C—H 键的键能就是

$$1\,656.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/4 = 414.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

对多原子分子来说,键能是指分子中几个同类型键的离解能的平均值,所以又称为平均键能。键能可表示化学键牢固的程度相同类型的键中,键能越大,表明两个原子结合越牢固,即键越稳定。表 1-2 给出了一些共价键的键能。

表 1-2 一些共价键的键能

键型	键能/kJ · mol ⁻¹	键型	键能/kJ · mol ⁻¹
C—C	347.3	C—N	305.4
C=C	610.9	C—F	485.3
C≡C	836.8	C—Cl	338.9
C—H	414.2	C—Br	284.5
C—O	359.8	C—I	217.6
N—H	464.4	O—H	389.1

(四) 键的极性、分子的极性

在共价键中,成键电子受到两个原子核的吸引,当两个原子核吸引电子的能力相同时(如两个同种原子之间形成的共价键),则成键电子云均匀地分布在两个原子核的周围;当两个原子的电负性不同时,则电子云可能偏向于电负性较强的原子核,即成键电子在一端出现的几率高,而在另一端出现的几率较低。这种成键电子在两个核之间分布不均匀的