




全国高等农林院校“十一五”规划教材

有机化学

李楠 侯士聪 肖玉梅 主编

 中国农业出版社

全国高等农林院校“十一五”规划教材

有机化学

李楠 侯士聪 肖玉梅 主编



中国农业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学/李楠, 侯士聪, 肖玉梅主编. —北京:
中国农业出版社, 2010. 12
全国高等农林院校“十一五”规划教材
ISBN 978-7-109-15238-0

I. ①有… II. ①李…②侯…③肖… III. ①有机化
学-高等学校-教材 IV. ①062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 233020 号

中国农业出版社出版

(北京市朝阳区农展馆北路 2 号)

(邮政编码 100125)

策划编辑 曾丹霞

文字编辑 曾丹霞

中国农业出版社印刷厂印刷 新华书店北京发行所发行

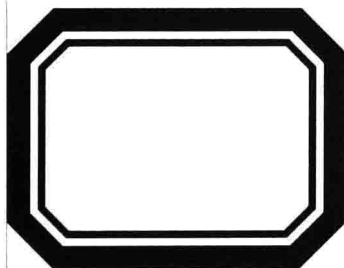
2010 年 12 月第 1 版 2010 年 12 月北京第 1 次印刷

开本: 820mm×1080mm 1/16 印张: 21.75

字数: 515 千字

定价: 34.00 元

(凡图书出现印刷、装订错误, 请向出版社发行部调换)



主 编 李 楠 侯士聪 肖玉梅

编 者 (按姓氏笔画排序)

边庆花 刘吉平 李 楠

肖玉梅 金淑惠 侯士聪

主 审 覃兆海

前 言

根据教育部高等农林院校教学指导委员会制定的《高等农林院校教学基本要求》，并参考了教育部制定的《农学门类硕士研究生统一入学考试大纲》，中国农业大学有机教研组具有丰富教学经验和优秀教学效果的教师集体精心编写了这本教材。本教材适用于50~80学时的有机化学教学，可供动植物生产类、生物类、生态环境类、食品科学类等农林院校学生学习有机化学课程使用，也可供相关院校及农林科技工作者参考。

本书以学生为本，编写上循序渐进，富有启发性。主要是按化合物官能团来分设章节，对每一类化合物的介绍均从该类化合物的特征结构入手，注重从结构的角度阐述各类化合物的理化性质，可利于学习者掌握有机化学反应的基本规律。针对农林院校有机化学教学特点，对自由基取代反应、亲电反应、亲核反应等反应机理进行了系统而简洁的阐述。

为了加深理解并熟练掌握所学内容，本教材在每章的后面都选取了具有代表性的习题，并于书后附有主要参考答案。为了适应双语教学需要，正文中有机化学中常用名词和术语加注了英文，并在书后附有索引。

本教材在部分章节中增加了阅读内容，书中采用小字体，并用“*”标明，目的是拓宽学生的知识面，加深对部分有机化学内容的理解，提高学生的学习兴趣。教师在授课时可酌情介绍。每章后设有重要化合物一节，介绍在日常生活中、工农业生产和人类生命健康中占有重要地位的有机化合物，使读者认识到有机化合物与社会生活的密切关系。

本教材力求完美，但肯定存在着缺陷与不足，甚至错误，全体编写人员诚恳希望使用者在使用过程中发现问题，积极对本书提出意见与建议，以利于再次修订时改正。

编 者

2010年9月

目 录

前言

1 绪论	1
1.1 有机化学的产生和发展	1
1.2 有机化合物的一般特点	2
1.3 有机化合物中的化学键	2
1.3.1 原子轨道	2
1.3.2 有机物分子中的共价键	2
1.4 有机化合物中共价键的性质	6
1.4.1 键长	7
1.4.2 键角	7
1.4.3 键能	7
1.4.4 键的极性和键矩	8
1.5 分子间的作用力	8
1.5.1 分子的极性和偶极矩	8
1.5.2 分子间的作用力	9
1.6 有机化合物分子的表达式	9
1.6.1 电子式	9
1.6.2 蛛网式	9
1.6.3 缩写式	10
1.6.4 键线式	10
1.7 有机化学中的酸碱概念	10
1.7.1 Brønsted - Lowry 酸碱质子理论	10
1.7.2 Lewis 酸碱电子理论	11
1.8 有机化学反应的主要类型	11
1.8.1 按共价键断裂的方式分类	11
1.8.2 按反应物和产物之间的相互关系分类	12
1.9 有机化合物的分类	12
1.9.1 根据碳架不同分类	12
1.9.2 根据官能团不同分类	13
习题	14
2 有机化合物波谱知识简介	16
2.1 红外光谱	16

2.2 紫外光谱	21
2.3 核磁共振谱	23
2.3.1 基本原理	24
2.3.2 化学位移	25
2.3.3 自旋耦合与裂分	26
2.4 质谱	28
习题	31
3 烷烃和环烷烃	33
3.1 烷烃	33
3.1.1 同系列及同分异构现象	33
3.1.2 烷烃的命名	34
3.1.3 烷烃的构型及构象	37
3.1.4 物理性质	41
3.1.5 化学性质	43
3.1.6 自然界的烷烃	48
3.2 环烷烃	49
3.2.1 分类和命名	49
3.2.2 环烷烃的结构和稳定性	52
3.2.3 环己烷及其衍生物的构象	54
3.2.4 十氢化萘的构型与构象	56
3.2.5 物理性质	57
3.2.6 化学性质	57
习题	58
4 对映异构与非对映异构	60
4.1 手征性和手征性分子	60
4.2 平面偏振光和旋光活性	61
4.3 分子的对称性和手征性	63
4.4 Fischer 投影式与手性碳原子的构型标记法	64
4.5 含有两个不同手性碳原子的化合物	66
4.6 含有两个相同手性碳原子的化合物	67
4.7 其他手性分子	67
4.7.1 联苯类衍生物手性分子	67
4.7.2 丙二烯衍生物手性分子	68
4.7.3 螺烷类化合物	69
4.8 环状化合物的立体异构	69
4.9 不对称合成	70
4.10 外消旋体的拆分	70

4.10.1 化学分离法	70
4.10.2 直接色层分离法	71
4.10.3 诱导结晶拆分法	71
习题	71
5 不饱和烃	73
5.1 单烯烃	73
5.1.1 单烯烃的结构	73
5.1.2 异构和命名	74
5.1.3 物理性质	76
5.1.4 化学性质	78
5.2 二烯烃	86
5.2.1 分类和命名	87
5.2.2 共轭二烯的结构	87
5.2.3 共轭二烯的特征反应	88
5.2.4 异戊二烯和橡胶	90
5.3 炔烃	92
5.3.1 分类和命名	92
5.3.2 乙炔的结构	93
5.3.3 物理性质	94
5.3.4 化学性质	94
习题	97
6 芳香烃	100
6.1 芳香烃的分类和命名	100
6.1.1 芳香烃的分类	100
6.1.2 芳香烃的命名	100
6.2 芳香烃的结构	102
6.2.1 苯的结构	102
6.2.2 萘的结构	104
6.3 芳香烃的物理性质	104
6.4 单环芳香烃的化学性质	106
6.4.1 加成反应	106
6.4.2 氧化反应	106
6.4.3 亲电取代反应	107
6.4.4 苯环侧链上 α -氢的取代反应	110
6.5 苯环上亲电取代反应的定位规律	110
6.5.1 定位基的分类	110
6.5.2 定位效应的理论解释——电子效应	111

6.5.3	二取代苯的定位规律	112
6.5.4	定位规律在合成芳香族化合物中的应用	112
6.6	多环芳烃	113
6.6.1	稠环芳烃	113
6.6.2	联苯	115
6.6.3	多苯代脂烃	116
6.6.4	致癌芳烃	116
6.7	非苯芳烃	116
6.7.1	轮烯	117
6.7.2	其他非苯芳烃	117
	习题	118
7	卤代烃	121
7.1	卤代烃的分类和命名	121
7.1.1	卤代烃的分类	121
7.1.2	卤代烃的命名	121
7.2	卤代烷的结构	122
7.3	卤代烃的物理性质	123
7.4	卤代烷的化学性质	124
7.4.1	亲核取代反应	124
7.4.2	消除反应	129
7.4.3	与金属镁的反应	131
7.5	重要的卤代烃化合物	131
7.5.1	溴甲烷	131
7.5.2	三氯甲烷	131
7.5.3	四氯化碳	132
7.5.4	有机氯农药	132
7.5.5	氟利昂	133
	习题	133
8	醇、酚、醚	135
8.1	醇	135
8.1.1	分类和命名	135
8.1.2	分子结构	136
8.1.3	物理性质	136
8.1.4	化学性质	139
8.1.5	一些重要的醇	144
8.2	酚	146
8.2.1	分类和命名	146

8.2.2	分子结构	146
8.2.3	物理性质	147
8.2.4	化学性质	147
8.2.5	一些常见的酚	150
8.3	醚	151
8.3.1	分类和命名	151
8.3.2	分子结构	152
8.3.3	物理性质	152
8.3.4	化学性质	152
8.3.5	环醚	154
8.3.6	冠醚	155
	习题	156
9	醛、酮、醌	159
9.1	醛和酮	159
9.1.1	分类与命名	159
9.1.2	羰基的结构	161
9.1.3	物理性质	161
9.1.4	化学性质	163
9.1.5	一些重要的醛、酮	172
9.2	醌	173
9.2.1	命名与结构	173
9.2.2	化学性质	174
9.2.3	一些重要的醌	175
	习题	176
10	羧酸及其衍生物	180
10.1	羧酸	180
10.1.1	羧酸的分类与命名	180
10.1.2	结构	181
10.1.3	羧酸的物理性质	181
10.1.4	羧酸的化学性质	182
10.1.5	几种常见的羧酸	187
10.2	羧酸的衍生物	189
10.2.1	羧酸衍生物的命名	190
10.2.2	羧酸衍生物的物理性质	191
10.2.3	羧酸衍生物的化学性质	192
10.3	碳酸衍生物	195
10.3.1	光气	195

10.3.2	尿素	195
10.3.3	氨基甲酸酯类化合物	197
10.4	油脂、蜡和磷脂	197
10.4.1	油脂	197
10.4.2	蜡	201
10.4.3	磷脂	201
10.5	肥皂及合成表面活性剂	202
10.5.1	肥皂的组成和乳化作用	202
10.5.2	合成表面活性剂	202
10.6	取代酸	203
10.6.1	取代酸的命名	204
10.6.2	卤代酸的性质	204
10.6.3	羟基酸的性质	205
10.6.4	羧酸的性质	207
10.6.5	乙酰乙酸乙酯	208
10.6.6	乙酰乙酸乙酯及丙二酸二乙酯在有机合成上的应用	210
10.6.7	取代酸的重要代表物	211
	习题	213
11	含氮化合物	216
11.1	硝基化合物	216
11.1.1	分类与命名	217
11.1.2	结构	217
11.1.3	物理性质	217
11.1.4	化学性质	217
11.2	胺	218
11.2.1	分类与命名	218
11.2.2	结构	220
11.2.3	物理性质	221
11.2.4	化学性质	222
11.2.5	胺的重要化合物	226
11.3	重氮盐与偶氮化合物	227
11.3.1	重氮盐的性质及应用	227
11.3.2	偶氮化合物	229
	习题	230
12	含硫和含磷的有机化合物	233
12.1	含硫有机化合物	233
12.1.1	含硫有机化合物的分类	233

12.1.2 含硫有机化合物的命名	234
12.1.3 硫醇、硫酚、硫醚及二硫化物	235
12.1.4 磺酸	236
12.1.5 重要的含硫有机物	237
12.2 含磷有机化合物	239
12.2.1 含磷有机化合物的分类	239
12.2.2 含磷有机化合物的命名	240
12.2.3 含磷有机化合物的化学性质	241
12.2.4 有机磷农药	241
习题	242
13 杂环化合物与生物碱	244
13.1 杂环化合物	244
13.1.1 杂环化合物的分类与命名	244
13.1.2 五元杂环化合物	246
13.1.3 六元杂环化合物	248
13.1.4 重要的杂环衍生物	249
13.2 生物碱	254
13.2.1 咖啡碱	254
13.2.2 颠茄碱	255
13.2.3 金鸡纳碱	255
13.2.4 吗啡碱	255
13.2.5 小檗碱	256
13.2.6 麻黄碱	256
13.2.7 喜树碱	256
13.2.8 秋水仙碱	257
习题	257
14 碳水化合物	259
14.1 单糖	259
14.1.1 单糖的结构	260
14.1.2 单糖的性质	265
14.1.3 重要的单糖及其衍生物	271
14.2 寡糖	273
14.2.1 还原性二糖	273
14.2.2 非还原性二糖	274
14.2.3 环糊精	275
14.3 多糖	275
14.3.1 淀粉	276

14.3.2 糖原	277
14.3.3 纤维素	277
习题	279
15 氨基酸、蛋白质及核酸	281
15.1 氨基酸	281
15.1.1 结构、分类与命名	281
15.1.2 物理性质	283
15.1.3 化学性质	284
15.1.4 个别氨基酸	287
15.2 多肽与蛋白质	288
15.2.1 多肽的结构与命名	288
15.2.2 生物活性肽	289
15.2.3 蛋白质的结构	289
15.2.4 蛋白质的理化性质	291
15.3 核酸	292
15.3.1 组成和分类	292
15.3.2 核酸的结构	293
15.3.3 核酸的生物功能	295
习题	296
16 萜类和甾体化合物	298
16.1 萜类化合物	298
16.1.1 单萜	298
16.1.2 倍半萜	301
16.1.3 二萜	301
16.1.4 三萜	302
16.1.5 四萜	302
16.2 甾体化合物	304
习题	308
索引	310
习题参考答案	317
主要参考文献	331

1 绪 论

1.1 有机化学的产生和发展

有机化学是一门研究有机化合物结构、性质及其相互转化的科学。

人们对于有机化合物的认识，是经过了从实践到理论、从理论到实践的多次反复。最早的有机物是指从动植物体内所取得的物质，如糖、染料、酒和醋等。但这些物质都是混合物。人们对纯有机物的认识是18世纪末的事。1769—1785年间得到了许多有机酸（从葡萄汁内取得酒石酸，从柠檬汁内取得柠檬酸，由尿里提取出尿酸，从酸牛奶里取得乳酸）；1773年又分离出尿素；1805年从鸦片中取得了第一个生物碱——吗啡。那时，虽然人们制得了不少有机物，但这些有机物的内部组成及结构分析却长期没有得到解决。这主要是由于一种错误的“燃素说”统治了化学界的思想，它认为燃烧是由于物质中含有一种不可捉摸的“燃素”引起的。A. Lavoisier于1777年前后首次弄清了燃烧的概念，即燃烧是物质和空气中的氧结合。他继而又研究了分析有机物的方法，确定了一般有机物含有碳和氢元素，一些有机物还含有氧、氮、硫、磷、卤素等元素。

19世纪初，当化学刚刚成为一门科学的时候，化学家们把从动植物体内得到的物质与从矿物界得到的物质区分开来，分别叫做有机物和无机物。享有盛誉的瑞典化学家J. Berzelius于1806年首先引用了“有机化学”这个名词。但是Berzelius认为有机物只能在生物的细胞中受一种特殊力量——“生命力”的作用才会产生出来，人工合成是不可能的。这种思想也曾一度牢固地统治并阻碍了有机化学界的发展。1828年F. Wöhler发现无机物氰酸铵很容易转变为尿素，他的观点在当时并没有得到广泛的认可。1845年H. Kolbe合成了醋酸，1854年M. Berthelot合成了油脂，“生命力”学说才彻底被否定。从此，有机化学进入了合成时代，仅1850—1900年，就有成千上万的药品、染料被合成。

从元素组成来看，有机化合物都含有碳。1848年L. Gmelin将有机化合物定义为含碳的化合物。后来，C. Schorlemmer提出碳的四个价键除各自相连外，其余都与氢相连，于是有了烃的概念，而其他含碳化合物都是由别的元素取代烃中的氢衍生而来的，这一概念一直沿用至今。组成有机化合物的元素并不多，绝大多数有机化合物是由碳、氢、氧、氮、卤素、硫、磷等少数元素组成，但有机化合物的数目非常庞大，2001年，美国化学文摘收录的化合物的数目已达到2500多万个，其中绝大多数是有机化合物。

有机化学是与人类的生活、生产、生命活动有着极密切关系的一门学科。它研究有机物在自然界的存在和获取的方法，研究它们在各种不同条件下的形成、变化的过程，研究在实验室的制备方法，研究各种有机物的元素组成、分子的空间结构、空间形象以及由此形成的各种有机物特有的物理、化学性质等。

有机化学已经渗透到我们日常生活的方方面面。100 多年前染料来自于植物，自从发现煤焦油后，在很短时间内人们合成了几百种色泽鲜艳的产品代替天然染料；现代新兴的石油工业为我们有机合成提供了丰富的原料；绝大多数西药是通过各种途径合成的有机物；农业上使用的杀虫剂、杀菌剂、除草剂和植物生长调节剂等大量的是合成有机物。20 世纪 40 年代兴起的合成高分子化合物技术，使人类进入了征服材料的时代，目前世界上合成的高分子化合物如合成纤维已超过了天然生产的棉、毛、丝、麻，合成橡胶已超过了天然橡胶，塑料制品到处可见。生命科学与有机化学密切相关。生物的生长过程实际上是无数的有机分子的合成与分解过程，正是这些连续不断并相互依赖的化学变化构成了生命现象。生物体中进行的许多化学变化与实验室中进行的有机反应在一定程度上有其相似性。所以有机化学的理论与方法，是研究生物学的基础。

1.2 有机化合物的一般特点

有机化合物都含有碳元素，与无机物相比有独特的结构，在物理与化学性质方面存在着较大差异，主要归纳如下：

①绝大多数有机化合物可以燃烧。

②有机化合物的熔点、沸点普遍较无机化合物低。

③多数有机物难溶或不溶于水，而易溶于有机溶剂（个别小分子极性化合物，例如乙醇、丙酮等可以与水以任何比例互溶）。

④多数有机反应速度较慢，常需要加热或加催化剂促进反应。有机反应的副产物一般较多，合成反应后，往往需要经过多步分离纯化，才能得到所需的纯净有机物。

⑤有机化合物普遍存在同分异构体，即具有相同的分子式而结构不同的化合物（如乙醇和甲醚），它是造成有机化合物数目巨大的原因之一。

1.3 有机化合物中的化学键

1.3.1 原子轨道

原子是由原子核和核外高速运动的电子两部分组成的。化学反应主要涉及原子外层电子运动状态的改变。核外电子作为一种微观粒子，它的运动具有粒子性和波动性，即它的运动可以是量子化的。对这种微观粒子的运动规律用量子力学来描述时，电子在核外的分布就好像云雾一样，我们把这种分布形象地称为电子云，电子在空间可能出现的区域称为原子轨道（atomic orbital），通常用 1s 轨道、2s 轨道、2p 轨道、3s 轨道、3p 轨道等来表示。任何一个原子轨道最多只能被两个自旋方向相反的电子占据。电子排布时首先占据能量最低的 1s 轨道，能量低的轨道排满后，依次占据能量较高的轨道（如 2s、2p、3s……）轨道。当有几个能量相同的简并轨道时（如 2p_x、2p_y、2p_z），电子总是尽可能分别占据各简并轨道。这些原则就是 Pauli 不相容原理、能量最低原理和 Hund 规则。

1.3.2 有机物分子中的共价键

有机物分子结构与碳原子的结构密切相关。在周期表中，碳是第二周期第ⅣA 族元素。这个位

置是金属元素与非金属元素的过渡区，碳元素既没有典型的金属性，也没有典型的非金属性。在形成化合物的反应中，碳原子难于得到或失去电子，难于形成离子化合物，而是通过共用电子对形成共价化合物。原子是如何通过电子共享形成共价键（covalent bond）的，现代共价键理论给出了相当精确的表述，其中价键理论和分子轨道理论是描述有机化合物分子结构常用的基本方法。

1.3.2.1 价键理论

价键理论（valence bond theory）是量子化学中处理化学键问题的一种近似方法。价键理论认为，共价键的形成可以看作是原子轨道的重叠或电子配对的结果。原子轨道重叠后，在两个原子核间电子云密度较大，因而降低了两核之间的正电排斥，增加了两核对负电的吸引，使整个体系的能量降低，形成稳定的共价键，成键的电子定域在两个原子核之间。

如果一个原子的未成对电子已经配对成键，就不能再与其他原子的未成对电子配对，这就是共价键的饱和性。碳原子的核外价电子排布形式为 $2s^2 2p^2$ ，有四个价电子。在发生化学反应时，成对的两个 $2s^2$ 电子中会有一个跃迁到空着的 $2p$ 轨道上，得到四个未成对电子。碳原子的这四个未成对电子可与四个氢原子（或其他原子）的单电子分别配对形成具有稳定八隅体结构的四个共价键。共价键是由参与成键的原子间电子云重叠形成的，电子云重叠越多，共价键越稳定。因此原子轨道成键时总是以其电子云密度最大方向相互重叠，这就是共价键的方向性。

碳原子形成的共价键有两种：一种是 σ 键，这是由参与成键的原子轨道沿着轨道的对称轴方向，以“头对头”的轨道叠加方式形成的共价键。 σ 键有对称轴，一般可以绕对称轴自由旋转。另一种是 π 键，这是由参与成键的原子轨道依轨道轴的垂直方向，从侧面实现“肩并肩”的轨道叠加方式形成的共价键（图 1-1）。形成 σ 键的原子轨道重叠程度大于形成 π 键的原子轨道重叠程度，因此 σ 键比 π 键更牢固。

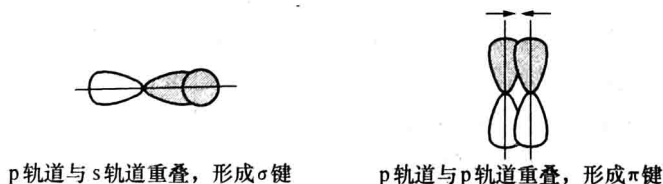


图 1-1 σ 键与 π 键的形成

1.3.2.2 杂化轨道理论

实验证明甲烷分子具有四面体结构。这与碳原子以一个 $2s$ 轨道、三个 $2p$ 轨道参与形成四个碳氢键时可能具有的空间构型不一致。1931 年，L. Pauling 提出了杂化轨道理论（hybridized orbital theory），用数学方法建立了包括碳原子在内的许多原子的立体模型，解释了甲烷等有机物分子具有一定空间构型的原因。

杂化轨道理论是价键理论在描述有机物分子结构时，采用的一种对原子轨道进行数学处理的方法。它利用波函数可以叠加的性质，将碳原子的 $2s$ 和 $2p$ 轨道组合得到杂化轨道。这种碳原子的杂化轨道包含杂化前的原子轨道特征，但又有不同。杂化轨道的数目与参与形成杂化轨道的原子轨道数目相同。

碳原子能形成的杂化轨道有三种，分别是 sp^3 杂化轨道、 sp^2 杂化轨道和 sp 杂化轨道。

(1) sp^3 杂化轨道 碳原子的一个 $2s$ 轨道和三个 $2p$ 轨道组合，形成四个 sp^3 杂化轨道。这些是以碳原子核为中心，向空间伸展成正四面体构型的四个新轨道，轨道间夹角 109.5° ，具有高度对称的空间分布（图 1-2）。

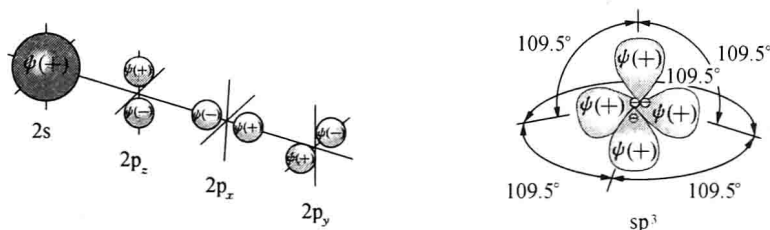


图 1-2 碳原子的 sp^3 杂化轨道的形成

sp^3 杂化轨道具有 $1/4$ 的 $2s$ 轨道和 $3/4$ 的 $2p$ 轨道成分，电子云分布较 p 电子云更向原子核集中，而且方向性更明显，有利于轨道叠加形成共价键。

甲烷 (CH_4) 分子中的碳原子是 sp^3 杂化的。碳原子以四个 sp^3 杂化轨道与四个氢原子的 $1s$ 轨道叠加，电子成对共享，形成甲烷分子中的四个 $C-H$ σ 键。因此，甲烷分子具有正四面体构型，四个 $C-H$ 键是等同的（图 1-3）。

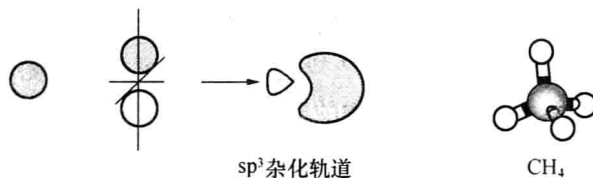


图 1-3 sp^3 杂化轨道的形状与甲烷分子的立体模型

(2) sp^2 杂化轨道 碳原子的一个 $2s$ 轨道和两个 $2p$ 轨道组合形成三个 sp^2 杂化轨道，这三个杂化轨道以碳原子为中心成平面分布，轨道间夹角 120° ，是具有高度对称的平面分布；剩下一个未参与杂化的 p 轨道垂直于杂化轨道平面（图 1-4）。

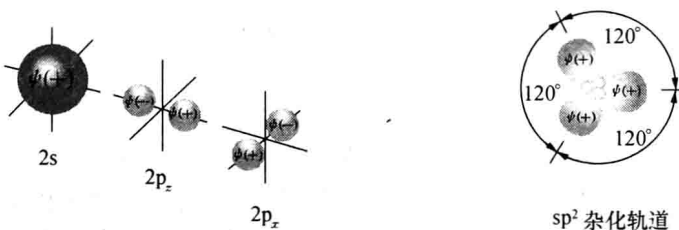


图 1-4 碳原子的 sp^2 杂化轨道的形成

乙烯 ($CH_2=CH_2$) 分子中的两个碳原子都是 sp^2 杂化碳原子，每个碳原子都是以两个 sp^2 杂化轨道与两个氢原子形成两个 $C-H$ σ 键；以一个 sp^2 杂化轨道与另一个碳原子的一个 sp^2 杂化轨道叠加，形成一个 $C-C$ σ 键；未参与杂化的 p 轨道与另一个碳原子的 p 轨道叠加，形成一个 $C-C$ π 键，从而构成乙烯分子中的 $C=C$ 双键。双键的两个碳原子及连接于其上的四个氢原子