

北京市高等学校教育
教学改革试点项目

基础化学 II

(有机化学)

主编 司宗兴

科学出版社

XIANDAIQICHE YUNSHU
QIYE GUANLI

现代汽车运输企业管理

李作敏 主编
李刚 主审

人民交通出版社

D1183/30

内 容 简 介

本书是根据高等农业院校专业目录的调整及面向 21 世纪社会发展对高等农业院校专业本科生人才素质的要求而编写的一部基础性教材。

本书内容涉及有机化学的基础知识,有机化学的基础理论,有机化合物的分离鉴定,各类化合物的结构与性质的关系等,力求反映当代有机化学的前沿。同时考虑到农业院校的特点,尽力体现有机化与植物生理、生态环境、植物保护、农副产品加工储藏、兽医药等学科的结合,以体现有机化学在农业和生命科学中的基础地位。

本书可供高等农林院校的大学本科及相关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

基础化学Ⅱ(有机化学)/司宗兴主编.-北京:科学出版社,2000.2
ISBN 7-03-008158-7

I.基… II.司… III.有机化学-高等学校-教材 IV.O6
中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 72387 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码:100717

北京双青印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

2000 年 2 月第 一 版 开本:787×960 1/16
2000 年 2 月第 一 次印刷 印张:12 3/4
印数:1—5 000 字数:254 000

定价:19.50 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

《中国农业大学基础课系列教材》编辑委员会

主任：江树人

副主任：谭向勇 李绍华

委员：(以姓氏笔画为序)

| | | | |
|-----|-----|-----|-----|
| 司宗兴 | 乔惠理 | 李国辉 | 杨世杰 |
| 杨苏生 | 陈薇 | 武维华 | 郑行 |
| 金仲辉 | 阎隆飞 | 揭念芹 | 曾善玉 |
| 戴景瑞 | | | |

序

我国的高等教育正在进入一个迅速发展的时期,我们要在扩大办学规模,提高办学效益的同时,加快教育教学改革的步伐,培养高质量的人才。

近年来,我校坚持以研究促教改,通过采取立项研究的方式,调动了广大教师投身教学改革的积极性,将转变教师的教育思想观念与教学内容、教学方法改革紧密结合起来,取得了实效。这次推出的农科主要基础课系列教材,就是基础课教师长期钻研课程体系和教学内容的重要成果。他们从转变教育思想入手,站在面向21世纪科技、社会发展趋势的高度,对农科主要基础课的教学内容进行“精选”、“重组”和“拓宽”,将现代科学理论的观点和方法引入基础课,强调学生思维能力等综合素质的培养。

与我校过去编写的基础课教材相比,这套教材以“整体优化”和“内容更新”为出发点,强化了基础课在传授基础知识、培养基本能力和提高综合素质方面的作用,它的出版,将对提高农科主要基础课的教学质量做出贡献。

在科学出版社的大力支持下,我校组织编写了农科类大学生适用的《大学基础物理》、《大学数学》、《大学数学(续)》、《应用概率统计》、《基础化学Ⅰ》、《基础化学Ⅱ》、《基础化学Ⅰ实验》、《生物化学》、《植物生物学》、《动物生物学》、《植物生理学》、《微生物生物学》、《动物生理学》、《普通遗传学》等14种教材。建设农科主要基础课系列教材的设想也得到了北京市教委的重视和支持,列入了北京市教育教学改革试点项目。

当前,以“统编教材”或“规划教材”为核心的教材建设机制面临转变,这套教材是我校加强自身教材建设的一次尝试,目的是以教材建设来推动学校基础课教学内容和课程体系的整体改革。

江树人

编写说明

为贯彻高等农业院校专业目录调整及我校“加强基础、缩减学时、淡化专业、拓宽知识面、重在素质教育”的有关精神,面向 21 世纪社会发展对高等农业院校各专业本科生人才素质的要求,基础化学Ⅱ即有机化学作为一门基础性课程,对学生的基本要求应是掌握有机化学一般理论的应用、了解与农业有关的有机化学知识,学会必要的有机化学实验技术。

纵观生命科学发展,预计到 21 世纪有机化学将有飞跃的发展,从有机分子水平探索生命的奥秘备受各方关注。新化合物的大量涌现和化合物结构、反应机理的研究及现代物理方法和计算机的辅助设计将对分子生物学、农业科学产生重要的影响。具有特殊功能的核酸、蛋白质等生物大分子的研究离不开有机化学,有机化学也将以生命科学为研究对象。所以教学内容必然有所提高和补充,一些传统的经典内容必然要简化。本教材力图能符合上述思路和目的,以发挥教师和学生的主观能动性,调动学生学习的积极性,培养学生独立思维和自学能力。

编写内容一方面涉及有机化学基础知识,例如有机化合物的分离鉴定;有机化合物的分类和命名;有机化学的基本理论——简要的反应机理和立体化学;各类化合物的结构与性质的关系等,力求反应当代有机化学的前沿。另外也考虑到农业院校的特点,尽力与植物生理、生态环境、植物保护、农副产品加工储藏、兽医药等学科密切结合,以体现有机化学在农业和生命科学中的基础地位。

近代有机化学在理论和技术上已经有很大的发展,加之农业院校各专业对有机化学知识需求各异,作为一本基础性教材,内容的广度和深度比较难以掌握,我们编写此书也是一种初步的尝试,教师在教学实践中对一些内容可根据学时和教学要求灵活掌握。希望广大读者在使用过程中对不适之处给予批评和指正。

本书第一、三、八、九、十、十一、十二、十三章由司宗兴编写,第二、四章的初稿由李楠完成、司宗兴补充修改,第五、六、七章的初稿由陈敏编写、李楠补充修改,全书由司宗兴统稿。本书承蒙北京林业大学杨涵贞教授主审,并对不适之处做了认真修改,中国农业大学基础科技学院基础化学部有机化学教研组和应用化学系部分老师提出不少建议,同时,本书的编写得到中国农业大学教务处领导和有关同志的关怀与帮助,作者在此一并致以诚挚的谢意。

编者

1999 年 8 月于北京

目 录

| | |
|-----------------------------------|-----|
| 第一章 有机化学概论 | 1 |
| 第一节 有机化合物概述..... | 1 |
| 第二节 有机化合物的酸碱概念..... | 12 |
| 第三节 有机分子中的电子效应..... | 13 |
| 第四节 如何学习有机化学..... | 15 |
| 第二章 有机化合物的分类和命名 | 16 |
| 第一节 有机化合物的分类..... | 16 |
| 第二节 有机化合物的命名..... | 18 |
| 第三章 有机化合物分子的立体结构 | 22 |
| 第一节 构象..... | 22 |
| 第二节 构型..... | 25 |
| 第四章 有机化学反应类型及重要反应的机理 | 37 |
| 第一节 自由基反应..... | 37 |
| 第二节 离子型反应..... | 38 |
| 第三节 周环反应..... | 43 |
| 第五章 烃及其含卤衍生物 | 45 |
| 第一节 烃的反应..... | 45 |
| 第二节 烃的制备..... | 56 |
| 第三节 甲烷与烃类..... | 58 |
| 第四节 烃的含卤衍生物..... | 60 |
| 第五节 卤代烃的制备和用途..... | 63 |
| 第六章 烃的含氧衍生物 | 64 |
| 第一节 醇..... | 64 |
| 第二节 酚..... | 68 |
| 第三节 醚..... | 73 |
| 第四节 醛、酮..... | 75 |
| 第五节 羧酸及其衍生物..... | 82 |
| 第六节 烃的其他含氧衍生物..... | 92 |
| 第七章 烃的含氮衍生物 | 100 |
| 第一节 硝基化合物..... | 100 |
| 第二节 胺..... | 102 |

| | | |
|------|-------------|-----|
| 第三节 | 重氮盐 | 107 |
| 第四节 | 酰胺 | 108 |
| 第五节 | 氨基甲酸酯类农药化合物 | 109 |
| 第八章 | 烃的含硫、磷衍生物 | 112 |
| 第一节 | 含硫化合物 | 112 |
| 第二节 | 有机磷农药化合物 | 117 |
| 第三节 | 磷酸 | 121 |
| 第九章 | 杂环化合物 | 123 |
| 第一节 | 杂环的结构 | 123 |
| 第二节 | 杂环的性质 | 124 |
| 第三节 | 重要杂环化合物 | 129 |
| 第十章 | 糖类 | 136 |
| 第一节 | 单糖 | 136 |
| 第二节 | 双糖 | 148 |
| 第三节 | 多糖——淀粉和纤维素 | 150 |
| 第十一章 | 氨基酸、蛋白质、核酸 | 152 |
| 第一节 | 氨基酸 | 152 |
| 第二节 | 蛋白质 | 158 |
| 第三节 | 核酸 | 165 |
| 第十二章 | 甾体与萜类化合物 | 169 |
| 第一节 | 甾体化合物 | 169 |
| 第二节 | 萜类化合物 | 170 |
| 第十三章 | 波谱基础 | 177 |
| 第一节 | 紫外(UV)光谱 | 177 |
| 第二节 | 红外(IR)光谱 | 180 |
| 第三节 | 核磁共振(NMR)谱 | 182 |
| 第四节 | 质谱(MS) | 187 |
| 参考书目 | | 191 |

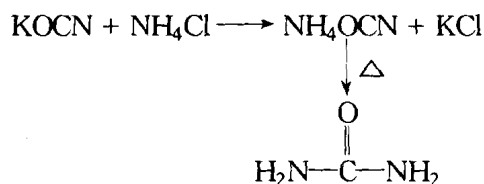
第一章 有机化学概论

第一节 有机化合物概述

一、有机化学研究的对象

有机化学研究的对象是有机化合物。有机化合物是以含碳和氢为主要元素的化合物,有许多分子中也含氧、氮、硫、磷及卤素原子,因此统称为碳氢化合物及其衍生物。由于这类化合物最初来源于生物体,例如,构成植物体的结构和组织;它们在生物体内的形成、变化与生命现象有关,所以被称为有机化合物。

在19世纪以前,人们一直错误地认为动植物体内的有机物是靠一种神秘的“生命力”影响下所造成的,人工是合成不出来的。这种“生命力”学说的错误观念一直到1828年才被德国化学家魏勒(F. Wöhler)所动摇,他用典型的无机化合物氰酸钾(银)与氯化铵,合成了有机化合物——尿素。



随后人们又陆续地合成出成千上万种有机化合物,至今那些十分复杂的蛋白质、核酸也被合成出来。这些事实说明了根本不存在什么神秘的“生命力”。因此,在探索一些未知领域的奥秘时,必须把握辩证唯物主义世界观,谨防唯心主义将自己引入歧途。

近年来由于生物学的发展,对于复杂生命现象的研究已进入分子水平,即将生命现象归结为分子的形成、运动、变化的过程,而这些分子主要是有机化合物分子。因此要探索生命的奥秘,须在原子水平上研究有机分子的组成、分子结构、立体形状、分子的性质、分子的变化及变化的条件等。这些内容正是有机化学研究的内容,这完全确定了有机化学在生命科学、生物学和农业中的基础地位和作用。

二、原子轨道与分子轨道

价键理论认为,所谓原子轨道是指原子内的电子运动出现几率最大的空间区域。处于不同能层的电子有不同的轨道。最低能层为1s轨道,第二能层为2s轨道和能量稍高的3个能量相等的2p_x, 2p_y, 2p_z轨道,第三能层为3s轨道和3个能

量等同的 $3p_x, 3p_y, 3p_z$ 轨道与 5 个能量相等的 $3d$ 轨道。 $3s, 3p, 3d$ 能量依次升高。随着原子所在的周期升高, 轨道能层亦上升。 s, p, d 轨道形状各不相同: s 轨道为圆球状, p 轨道为哑铃形, 原子核处于哑铃两球的中间, 哑铃两端对称的球状部分处于正负不同位相, 3 个能量相同的 p 轨道分别沿三维坐标轴向分布, 且互相垂直, 原子核处于三维坐标的原点。5 个 d 轨道的形状则不相同。见图 1.1。

原子轨道在成键过程中, 有一种增强轨道的成键能力, 使体系更趋稳定的趋势。正是在这种内在趋势的驱动下, 出现了杂化轨道, 但不是任何轨道都能杂化, 它必须满足一定条件, 其一就是杂化的轨道必须能量相近。如碳原子的外层原子轨道为 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 。它们能量相近, 所以可以杂化, 形成四个能量等同、每个轨道上有一个电子的 sp^3 杂化轨道, 也可以形成三个等同的 sp^2 杂化轨道和一个 p 轨道, 还可形成两个等同的 sp 杂化轨道和两个 p 轨道, 每个杂化轨道上都有一个价电子。杂化轨道的组成不同(如 sp^3 杂化是一个 $2s$ 轨道和三个 $2p$ 轨道杂化而成的), 形成的杂化轨道的大小与方向也各异, 但它们的共同点是使电子云向一个方向聚集(见图 1.2)。若在该方向上与另一原子的适当轨道重叠, 比未杂化的 s 轨道或 p 轨道的方向性更强, 重叠更加有效, 生成的共价键更稳固。

由于杂化轨道有更强的方向性, 同时成键必须满足最大限度的轨道重叠, 这就决定了共价键的方向性, 因而也相应地决定了分子的形状及相应的共价键参数。如甲烷分子, 碳的价电子轨道以 sp^3 杂化形成四个 sp^3 杂化轨道与四个氢的 $1s$ 轨道重叠, 形成四个 σ -共价键, 每个碳氢键之间的键角为 $109^\circ 28'$, 分子呈正四面体状; 乙烯分子中的碳, 以 sp^2 杂化形成三个 sp^2 杂化轨道, 分别与碳、氢的原子轨道形成三个 σ 键, 其键角为 120° , 呈平面三角形。碳原子上还有一个与此平面垂直的 p 轨道, 与相邻碳原子重叠形成 π 键, 如图 1.3 所示。

根据氮的电子结构 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 可以与氢形成三个 N—H 共价键, 它们的键角似应为 90° 。但观察到的键角为 107° , 与 $109^\circ 28'$ 相差不多, 因此认为氮的原子轨道也进行了 sp^3 杂化。这样, 三个氢的 s 轨道与三个 sp^3 轨道形成三个 σ 键, 剩下的一个 sp^3 轨道上有一对电子可以不形成共价键, 因而氨分子是稳定的。氨中三个 N—H 键的键角比 $109^\circ 28'$ 略小是因为该电子对受到原子核的吸引束缚不如其他成键轨道的电子对受到原子核的吸引束缚大。成键轨道的电子受到二个原子核的吸引, 而它只受一个原子核的吸引, 所以未共享电子对的轨道大, 因而压缩其他 3 个成键轨道, 使键角变小。这对电子虽然不能形成共价键, 但是可以形成配价键, 这对氨或胺的性质有极其重要的影响。与氮原子相似, 在 sp^3 杂化轨道出现成对电子的还有氧、磷等原子, 所不同的是它的外层比氮原子多一个电子, 当氧与氢化合时, 形成二个 O—H 共价键, 另外二个 sp^3 轨道上还各有一对电子。

分子轨道理论认为, 分子轨道可用原子轨道的线性组合来表示。两个原子轨道通过线性组合可以形成两个分子轨道, 如 ψ_1 与 ψ_2 分别为原子 1 与原子 2 的原

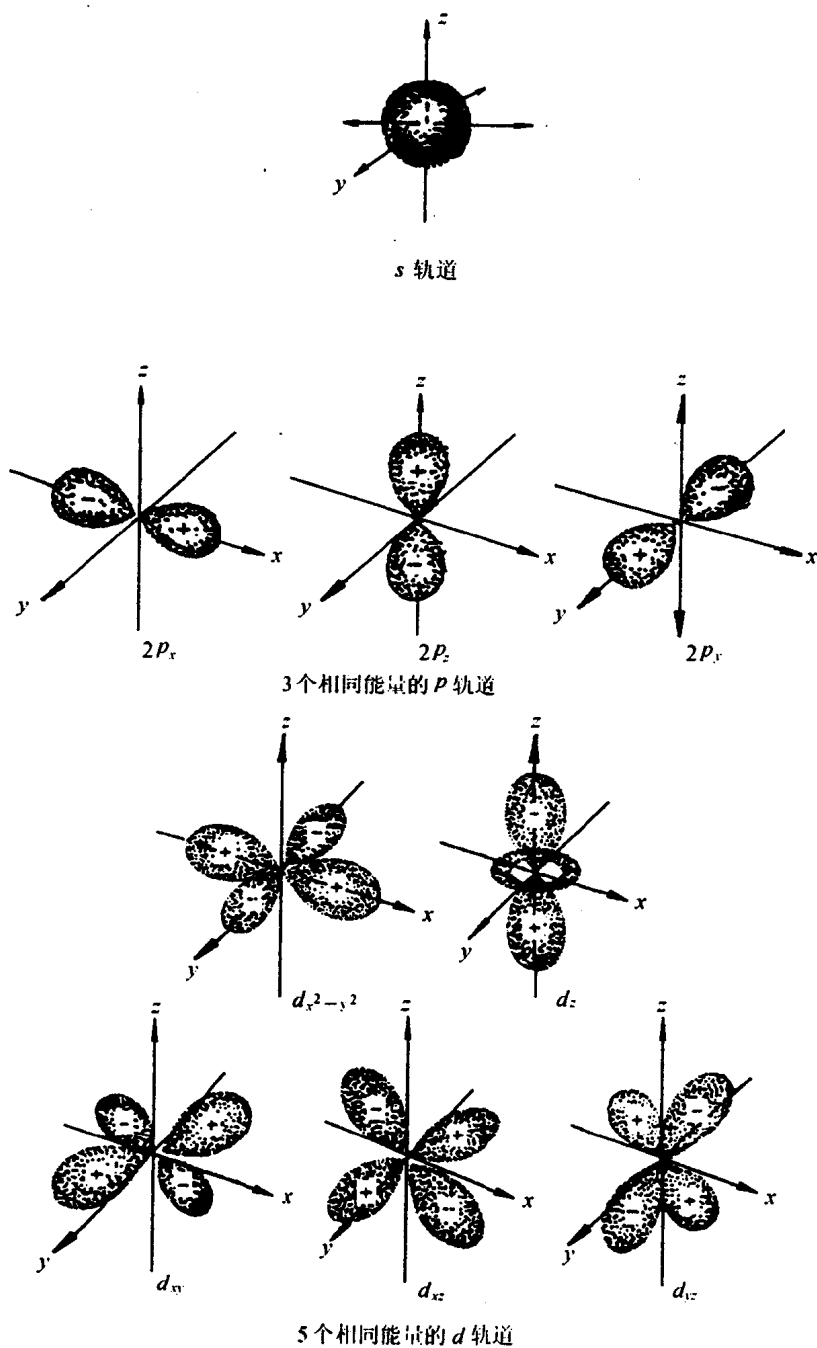


图 1.1 s、p、d 轨道形状图

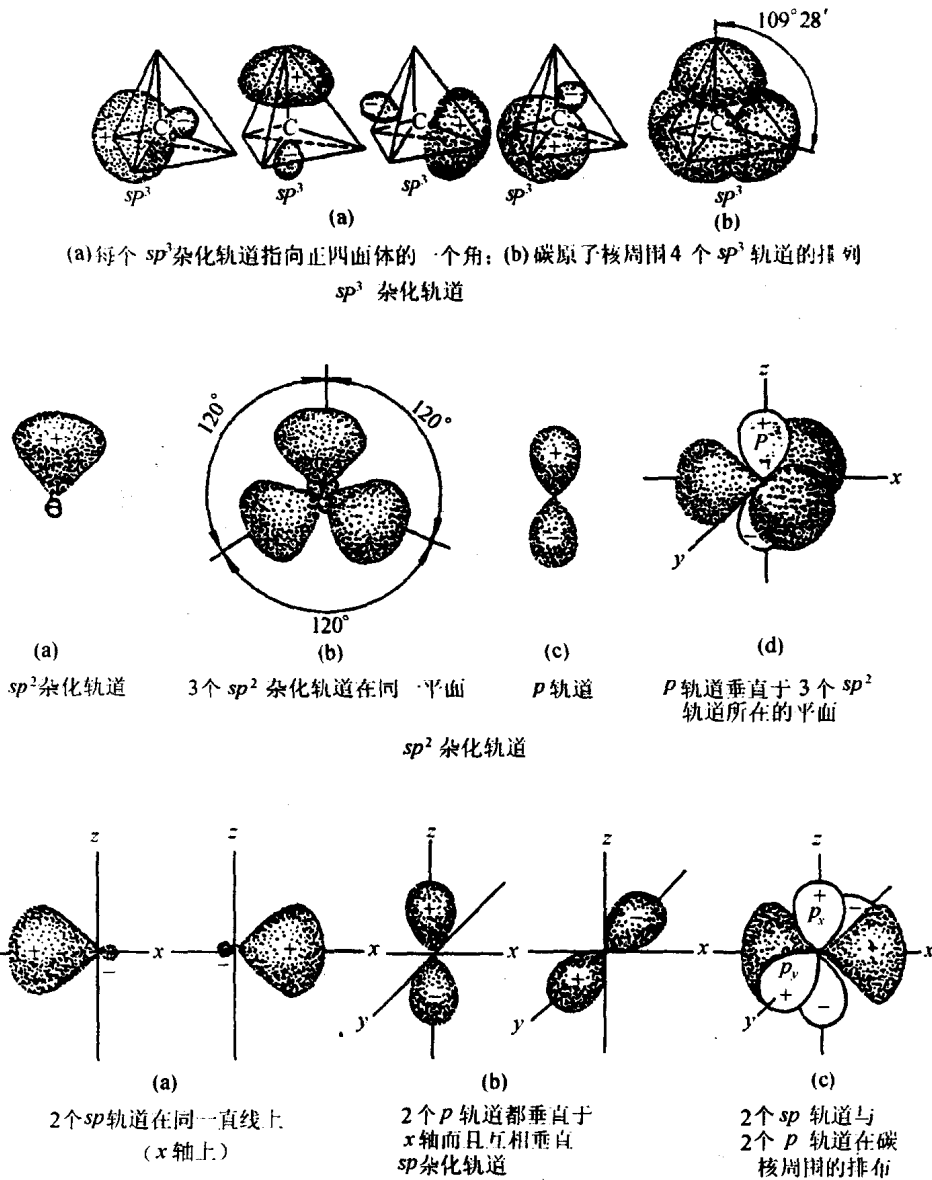
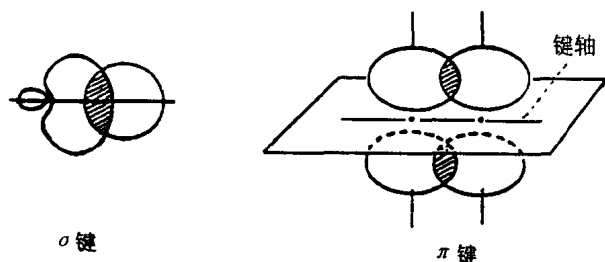


图 1.2 各种杂化轨道电子云分布

子轨道的波函数, c_1 和 c_2 为系数, 成键与反键轨道的波函数可表示为:

$$\psi_{\text{成键}} = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad \psi_{\text{反键}} = c_1\psi_1 - c_2\psi_2$$

反键轨道位能较高, 不稳定, 一般不存在电子, 只有处在激发状态才有电子存在。简单地说, 分子轨道是由两个原子的价电子轨道重叠而形成的, 但形成分子轨道的原子轨道必须满足: 能量相近条件、对称性匹配条件、轨道最大重叠条件及分子中

图 1.3 σ 和 π 键的形成

的电子必须按照鲍里原则、能量最低原理排布在分子轨道上。

三、共价键的键参数与分子间的力

(一) 共价键的键参数

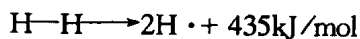
键长、键角、键能、极性、等键参数是反映共价键性质的重要物理量。

键长:即成键的两原子核间最远与最近距离的平均值。因为成键的两原子核对成键的一对电子有吸引力,但同时两原子核间又有排斥力,因此也可以把吸引力与排斥力达到平衡时,两原子核间距离称为键长(其单位:nm)。若两原子间键型不变,键长受与其相连的其他元素影响较小,因此可以根据键长判断两原子间的键型。键型是指单、双和叁键,它们是由 sp^3 、 sp^2 、 sp 这些不同杂化轨道形成的。见表 1.1。

表 1.1 不同键型与键长

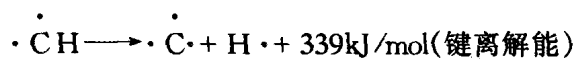
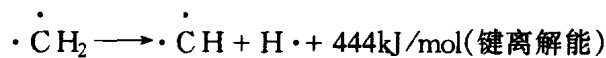
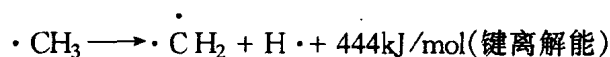
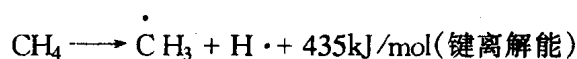
| 键 型 | 键长/nm | 键 型 | 键长/nm |
|-----------|----------|---------|-------|
| C—H { | sp^3-s | C—C(烯烃) | 0.134 |
| | sp^2-s | C—O(酮) | 0.122 |
| | $sp-s$ | C—N(脞) | 0.129 |
| C—C(烷烃) | 0.154 | C—C(苯) | 0.139 |
| C—O(醇) | 0.143 | C≡C(炔) | 0.120 |
| C—N(胺) | 0.147 | C≡N(腈) | 0.116 |
| C—Cl(氯代烷) | 0.176 | | |
| C—Br(溴代烷) | 0.194 | | |
| C—I(碘代烷) | 0.214 | | |

键能:双原子分子的键能是使分子分裂成两个原子所需要的能量。见表 1.2, 如:



对于多原子分子,如甲烷有四个碳氢键,甲烷分解成碳与氢原子需1662kJ/mol

的能量。若按四个 C—H 键平均,其键能为:415.5kJ/mol。但实际上,甲烷分解时每步的键离解能是不一样的,而 C—H 的键能是取离解能的平均值。



$$\text{C—H 的键能} = 1662 \div 4 = 415.5\text{kJ/mol}$$

表 1.2 共价键的键能(kJ/mol)

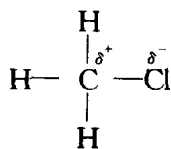
| | | | | | | | | | | |
|-----|------------------|------------------|------------------|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| H | C | N | O | F | Si | S | Cl | Br | I | |
| 435 | 415.5 | 389 | 464 | 565 | 318 | 347 | 431 | 364 | 297 | H |
| | 347 ^a | 305 ^b | 360 ^c | 485 ^d | 301 | 272 | 339 | 285 | 218 | C |
| | | 163 | 222 ^e | 272 | | | 192 | | | N |
| | | | 197 | 188 | 452 | | 218 | 201 | 234 | O |
| | | | | 155 | 565 | | 255 | 255 | | F |
| | | | | | 222 | | 381 | 310 | 234 | Si |
| | | | | | | 251 | 255 | 259 | | S |
| | | | | | | | 243 | 218 | 209 | Cl |
| | | | | | | | | 192 | 180 | Br |
| | | | | | | | | | 151 | I |

a C=C 610, C≡C 836
 b C=N 614.5, C≡N 890.3
 c C=O 735.7(醛), 748.2(酮)
 d 由 CF₄ 测出
 e 由亚硝酸酯与硝酸酯测出

键能是很有用的数据。从它们的大小可以知道键的稳定性。相同类型的键中,键能越大则键愈稳定。

键角:键与键之间的夹角称键角。甲烷的 4 个键角均为 109°28′。在分子内,键角可受其他原子(基团)和未共享电子对所占轨道等影响而有变化,如果改变过大就会影响键的稳定性。

极性:由于成键两原子电负性(原子吸引电子的能力)不同,使两原子间形成共价键的电子云不是平均分配在两个核之间,而是偏向于电负性较大的原子,这种键称为极性共价键。如氯化氢、氯甲烷等:

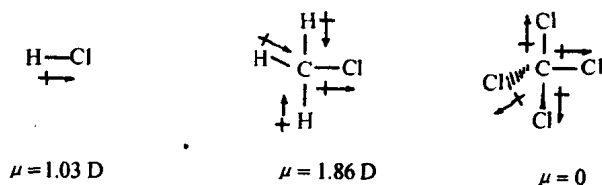


一些原子的电负性相对值见表 1.3。

表 1.3 原子电负性相对值

| | | | | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| H | | | | | | | | He |
| 2.1 | | | | | | | | — |
| Li | Be | B | C | N | O | F | | Ne |
| 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.5 | 3.0 | 3.5 | 4.0 | | — |
| Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | | Ar |
| 0.9 | 1.2 | 1.5 | 1.8 | 2.1 | 2.5 | 3.0 | | — |
| K | | | | | | | Br | |
| 0.8 | | | | | | | 2.8 | |
| Rb | | | | | | | I | |
| 0.8 | | | | | | | 2.5 | |

键的极性大小以键的偶极矩来度量,单位为德拜(Debye)——D(非法定许用单位, $1D=3.335 \times 10^{-30} C \cdot m$)。偶极矩是一个向量,常用 \rightarrow 表示其方向,箭头指向负极的方向。对于双原子分子,键的偶极矩就是分子的偶极矩。对于多原子分子的偶极矩,则是所有极性键偶极矩的向量之和。如四氯化碳每个碳氯键都是极性键,但是这些极性键偶极矩向量之和为零。在氯甲烷中,碳氯键的偶极矩没有被抵消,偶极矩向量之和为 1.86D。因此一个分子的偶极矩不仅和键的极性有关,还与键的方向性有关。 $\mu=0$ 的分子为非极性分子, $\mu \neq 0$ 的分子为极性分子。



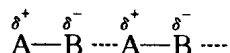
由于分子具有极性,分子间相互作用力就会增加,因而影响它的沸点、熔点与溶解度。

(二) 分子间的力

分子中相连原子之间存在强烈的吸引力,这种吸引力叫做化学键,它是决定分子化学性质的重要因素。在物质的聚集态中,分子之间还存在着一种较弱的吸引力,把它统称为范德华引力,它是决定物质的沸点、熔点、气化热、熔化热、溶解度、粘度、表面张力等物理化学性质的重要因素。从本质上讲,这种吸引力是由于分子中电荷分布不均匀(或瞬间分布不均)而出现的静电作用力。归纳起来大致有四种。

1. 偶极-偶极作用力(静电力):这种作用力产生于极性分子的偶极间静电相互作用。如氯甲烷分子中,氯原子电负性较大,氯原子一端带有部分负电荷,而碳原子上带有部分正电荷。这样一个分子带负电荷的一端吸引另一分子带正电荷的

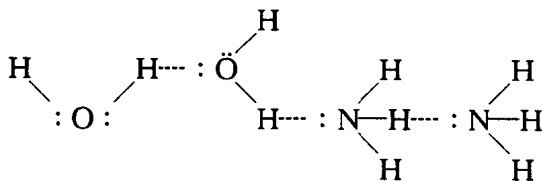
一端而排斥其带负电荷的一端,于是分子间出现正负极相吸的排列,即



2. 色散力:非极性分子具有瞬间的周期性变化的偶极矩,伴随这种周期变化的偶极矩有一同步的电场,它使邻近的分子极化,邻近极化了的分子又反过来使瞬间偶极矩的变化幅度增加。这样的反复作用也产生一种静电力,称为色散力。

3. 诱导力:在极性分子旁或某种电场中,非极性分子的电荷分布将受到影响而产生诱导偶极矩。由此而引起分子间的静电力,称为诱导力。

4. 氢键:氢原子与电负性很大、原子半径较小且带有未共享电子对的原子(如O,N,F等)相结合时(如X—H),由于X有极强的电负性,使X—H键上的电子云密度偏向X一端,而H显示部分正电荷,它可与另一分子中X原子(O、N、F等)上的未共享电子对产生静电引力,形成氢键。一般把形成氢键的静电引力也称为范德华引力,所不同的是它具有饱和性和方向性。这种力比一般的键能小得多。



分子间的这些作用力,对生物大分子,如蛋白质、酶、核酸等分子形状和生理功能具有极为重要的作用。

四、有机化合物的特点

(一) 结构特点

组成有机物的元素不是很多,但是由于碳原子之间相互以共价键结合,分子组成复杂,加之立体形状的不同,有机物的数量十分繁多。分子中各个原子的内在关系也十分复杂,即除了组成和连接方式的不同形成结构异构外,还有空间排列方式的不同,形成各种立体异构体。

1. 结构异构

结构异构是指具有相同的分子式,但由于分子中原子结合的顺序不同而产生的异构现象。结构异构可分为4种。

(1) 碳架异构

碳架异构是由碳原子结合的顺序不同而产生的异构,如丁烷与异丁烷是碳架异构。



