

有机化学

主编 熊前程 魏红艳



西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

有机化学

主 编 熊前程 魏红艳

副主编 熊传银 侯银臣

编 者 (按姓氏笔画排序)

王和平 石 钰 孙 哲 林联君

罗杜娟 侯银臣 秦 魏 秦芳玲

黄晓珠 寇 凯 董林娟 雷 欢

熊传银 熊前程 魏红艳



西安交通大学出版社

XI' AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/熊前程,魏红艳主编. —西安:西安交通大学出版社,
2018.7

ISBN 978-7-5693-0761-0

I. ①有… II. ①熊…②魏… III. ①有机化学-教材 IV. ①062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 162257 号

书 名 有机化学
主 编 熊前程 魏红艳
责任编辑 黄 璐

出版发行 西安交通大学出版社
(西安市兴庆南路 10 号 邮政编码 710049)

网 址 <http://www.xjupress.com>
电 话 (029)82668357 82667874(发行中心)
(029)82668315(总编办)

传 真 (029)82668280
印 刷 西安日报社印务中心

开 本 787mm × 1092mm 1/16 印张 18.625 字数 451 千字
版次印次 2018 年 8 月第 1 版 2018 年 8 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5693-0761-0
定 价 50.00 元

读者购书、书店添货,如发现印装质量问题,请与本社发行中心联系、调换。

订购热线:(029)82665248 (029)82665249

投稿热线:(029)82668803 (029)82668804

读者信箱:med_xjup@163.com

版权所有 侵权必究

前 言

为贯彻《国家中长期教育改革和发展规划纲要(2010—2020年)》基本精神,着力整合知识、能力相统一的适应时代发展的德育理念与整体思路,鉴于应用型院校课程体系改革的趋势及“学为所用”的指导思想,本教材以“育人为本”、培养学生能力、强化实用性为目的来突出重点,力求适用、实用、简明、精炼,加强实践性与应用性。本书编写过程中主要体现以下特点:

1. 本着培养应用型人才的目标,结合相关专业特点,本书分为两部分:理论知识与实验指导。
2. 以脂肪族化合物与芳香族化合物混合编排的方式,以官能团为主线,化合物的性质和其在相关专业中的应用为重点。
3. 本书设立了独特的模块:“相关知识”模块可以对内容进行延伸,“要点提示”模块更有利于对知识点的掌握,“知识拓展”模块加入了相关知识的实际应用,充分体现了基础理论和应用技术的一体化。

本书适用性强,可作为化学、应用化学、药学、制药工程、化学工程与工艺及材料类专业的有机化学课程教材,也可供其他相关专业选用。

本书第一章、第二章、第五章、第六章由熊前程(陕西服装工程学院)编写,第三章、第七章、第十二章由熊传银(陕西科技大学)编写,第四章、第八章、第十五章由侯银臣(河南牧业经济学院)编写,第九章由秦芳铃(西安石油大学)、秦魏(西安医学院)编写,第十章由罗杜娟、林联君(陕西服装工程学院)编写,第十一章由石钰(陕西服装工程学院)编写,第十三章由王和平(安康学院)编写,第十四章由董林娟(陕西服装工程学院)编写,第十六章、第十七章由魏红艳(西安中储粮粮油质监中心)编写,第十八章由孙哲、雷欢(西安国联质量检测技术股份有限公司)、黄晓珠(西安大唐制药集团有限公司)、寇凯(陕西顺久环保科技有限公司)编写。

本书在编写过程中得到了西安交通大学出版社和陕西服装工程学院领导与同行们的热情帮助与关心,在此表示由衷的敬意和衷心的感谢!

本教材的编者长期工作在教学一线和实践一线,具备丰富的教学与实践经验。尽管编者非常尽心,但限于能力、学识等方面,书中难免存在不足与纰漏,恳请教师、学生及其他读者在使用过程中给予批评指正。

编 者

2018年7月

目 录

上篇 理论知识

第一章 绪论	(3)
第一节 有机化合物和有机化学	(3)
第二节 有机化合物的结构和共价键	(8)
第三节 有机酸碱理论简介	(13)
第二章 链烃	(15)
第一节 烷烃	(15)
第二节 烯烃	(28)
第三节 炔烃	(36)
第四节 二烯烃	(41)
第五节 立体异构	(47)
第三章 环烷烃	(68)
第一节 环烷烃的分类和命名	(68)
第二节 环烷烃的性质	(70)
第三节 环烷烃的相对稳定性	(73)
第四章 芳香烃	(76)
第一节 苯的结构	(77)
第二节 单环芳烃的同分异构和命名	(78)
第三节 单环芳香烃的性质	(80)
第四节 稠环芳烃	(87)
第五节 休克尔规则和非苯系芳香烃	(91)
第五章 卤代烃	(94)
第一节 卤代烃的分类、命名和结构	(94)
第二节 卤代烃的性质	(95)
第三节 不饱和卤代烃的结构与反应活性	(100)
第六章 醇、酚、醚	(102)
第一节 醇	(102)

第二节 酚	(109)
第三节 醚	(114)
第七章 醛、酮、醌	(118)
第一节 醛和酮	(118)
第二节 醌	(130)
第八章 羧酸及其衍生物	(133)
第一节 羧酸	(133)
第二节 羧酸衍生物	(141)
第三节 取代羧酸	(147)
第九章 杂环化合物	(158)
第一节 杂环化合物的分类和命名	(158)
第二节 五元杂环化合物	(160)
第三节 六元杂环化合物	(163)
第四节 重要的杂环化合物	(165)
第十章 含氮有机化合物	(172)
第一节 硝基化合物	(172)
第二节 胺	(173)
第十一章 糖类	(189)
第一节 单糖	(189)
第二节 二糖	(197)
第三节 多糖	(199)
第十二章 脂类、萜类和甾族化合物	(204)
第一节 脂类	(204)
第二节 萜类化合物	(209)
第三节 甾体化合物	(214)
第十三章 氨基酸、肽、蛋白质和核酸	(220)
第一节 氨基酸	(220)
第二节 肽	(225)
第三节 蛋白质	(227)
第四节 核酸	(229)

下篇 实验指导

第十四章 有机化学实验的基本知识	(235)
------------------------	---------

第十五章	有机化学实验基本操作	(249)
第一节	有机化合物物理常数的测定	(249)
第二节	蒸馏和分馏	(255)
第三节	水蒸气蒸馏	(259)
第四节	重结晶	(264)
第五节	萃取与洗涤	(268)
第六节	升华	(271)
第十六章	基础有机化合物的制备实验	(273)
第十七章	天然产物的提取	(281)
第十八章	有机化合物的性质	(284)
参考文献		(288)

上 篇

理论知识

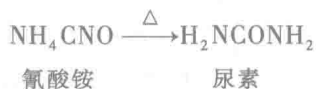
第一章 绪 论

第一节 有机化合物和有机化学

一、有机化合物与有机化学

有机化合物简称有机物,它和人类的关系非常密切。人类的生产、生活、科学研究都离不开有机物。蛋白质、淀粉、纤维素等天然高分子化合物,合成纤维、塑料、植物生长调节剂、激素、高能燃料、药物、油漆、橡胶等都是有机化合物。有机化合物在自然界分布非常广泛,而且每年还有大量新的有机物被合成出来。

人类使用有机物的历史很长,世界上几个文明古国很早就掌握了酿酒、造醋和制饴糖的技术。据记载,中国古代曾制取到一些有机物质,如没食子酸、乌头碱、甘露醇等;18世纪末人们已经能得到许多纯的化合物,如酒石酸、尿酸和乳酸等。这些化合物与从矿物中得到的化合物相比,在性质上有明显差异,如对热不稳定、加热易分解等。于是有人提出了“生命力”学说,认为这些物质只能在生命体中、在神秘的“生命力”作用下才能产生,不能用人工的方法由无机物制取,故称这些物质为有机物。直到1828年,德国化学家维勒(Friedrich Wohler)首次用无机物氰酸铵合成了有机物——尿素;1844年柯尔柏(H. Kolbe)合成了醋酸;柏赛罗(M. Berthelot)在1854年合成了油脂,等等,“生命力”学说才彻底被否定。从此,有机化学进入了合成时代。



随着人工合成有机物的发展,大量的有机物被发现或合成出来。人们发现,在元素组成上,所有的有机物中都含有碳,多数含氢,其次还含有氧、氮、卤素、硫、磷等。因此,1848年德国化学家葛美林(L. Gmelin)和凯库勒(A. Kekule)等将有机物定义为含碳的化合物。但随着人们的实践活动不断深入,人们对有机物的认识也越来越深刻,发现有些含碳的化合物从结构和性质上与无机物相似,如碳的氧化物(CO 、 CO_2)、金属碳化物(CaC_2)、碳酸(H_2CO_3)及碳酸盐等许多简单的含碳化合物。所以人们得出了一个重要的结论:含碳化合物不一定是有机化合物,但有机化合物一定是含碳化合物。有机物与无机物在组成和性质方面确实存在着某些不同之处,但并没有一个明确的界限,两者之间在一定的条件下可以相互转化。直到1874年肖莱马(C. Schorlemmer)将有机化合物定义为“碳氢化合物及其衍生物”,人们对有机物和无

有机化学

有机物才有了清晰的认识[1777年瑞典化学家贝格曼(T. D. Bergman)将化学分为“无机”和“有机”两大类],所以,有机化合物相对确切的定义为碳氢化合物及其衍生物,而有机化学则是研究碳氢化合物及其衍生物的组成、结构、性质、合成、反应机制及化学变化规律和应用的科学。

有机化学的研究任务是分离、提取自然界存在的各种有机物,测定、确定其结构、性质;研究有机物的结构与性质间的关系,有机物的反应、反应历程、影响反应的因素,揭示有机反应的规律,以便控制反应的有利发展方向;以简单的有机物(石油、煤焦油)为原料,通过反应合成自然界存在或不存在的为人们所需的物质,如维生素、药物、香料、染料、农药、塑料、合成纤维、合成橡胶等。

二、有机化合物的一般特性

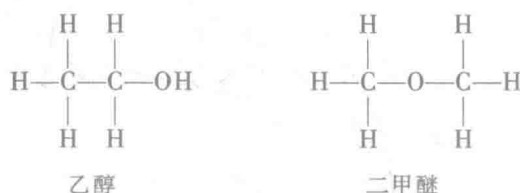
(一)组成结构特性

组成有机化合物的元素较少,除碳元素外,常常还含有氢、氧、氮、硫、磷、卤素等,一些天然有机化合物还含有铁等金属元素。组成有机化合物的元素种类虽然少,但有机化合物的数目众多,原因在于:

1. 构成有机化合物主体的碳原子相互结合的能力很强。碳原子之间可以相互结合成链状或环状结构,也可以通过单键、双键或三键等不同方式相互结合,构成各类结构复杂的有机物。例如维生素 B_{12} 的分子式为 $C_{63}H_{90}N_{14}P$,沙海葵毒素的分子式为 $C_{129}H_{221}O_{53}N_3$,而蛋白质、核酸等的结构还要复杂得多。

2. 碳原子不但可以相互结合,而且可与其他原子结合(N、O、X等)形成各类衍生物。

3. 有机化合物中普遍存在同分异构现象。同分异构现象是指分子式相同,但结构和性质不同的现象。例如分子式为 C_2H_6O 的有机化合物有两种结构:一个是乙醇,另一个是二甲醚。



这些分子式相同、结构不同的化合物互称为同分异构体。随着有机物分子中碳原子数目的增多,同分异构体的数目也迅速增加。

(二)物理特性

与无机物相比,大多数有机化合物的熔、沸点较低,难溶于水,易溶于有机溶剂,几乎都是电的不良导体。

(三)化学特性

一般有机物热稳定性较差,受热易分解、易燃烧。与无机物间的离子反应不同,有机物之间是离子型反应或游离基反应,因此,有机物之间反应速度较慢,反应产物复杂,常常伴有副反应。这些都是由有机物分子复杂结构所决定的。在相同的条件下,有机物分子的不同部位都

可能发生反应而生成不同的产物。

三、有机化合物的分类和表示方法

(一) 有机化合物的分类

有机化合物数量众多、结构复杂,为了便于学习和研究,常根据有机化合物的结构特点或性质特点对有机化合物进行分类,一般采用的方法有两种。

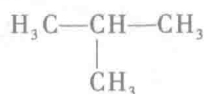
1. 按碳架分类

根据有机化合物分子的基本碳架(即碳原子的连接方式)不同,把有机化合物分为两大类:链状化合物和环状化合物。

(1) 链状化合物 也称脂肪族化合物,这类化合物中碳原子相互结合成链状,没有环状结构存在,但在链状结构中可以有支链存在,例如:



丁烷



2-甲基丙烷



2-丁烯

(2) 环状化合物 这类有机化合物原子间结合成闭合的环状结构。根据环状化合物中是否含有杂原子(N、O、S等),又可分为碳环化合物和杂环化合物两类。

① 碳环化合物:组成环的原子全部是碳原子的化合物称为碳环化合物。碳环化合物又分为脂环族化合物和芳香族化合物两类。

脂环族化合物:分子中的化学键类型和性质与脂肪族化合物相似,例如:



环戊烷



环己烯

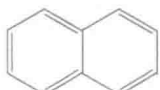


环己醇

芳香族化合物:具有特殊结构和性质的一类有机化合物,例如:



苯



萘



蒽

② 杂环化合物:组成环的原子除碳原子外还有其他元素的原子,这类化合物称杂环化合物,例如:



吡咯



吡啶



呋喃

2. 按官能团分类

官能团是指决定一类有机化合物主要化学性质的原子或原子团。有机化学反应一般发生在官能团上(或者说是该类化合物的特征反应)。具有同一官能团的有机物一般具有相同或

有机化学

相似的化学性质。有机化合物中的主要官能团及其分类见表 1-1。

表 1-1 有机化合物中主要常见的官能团

官能团结构	官能团名称	化合物类别	化合物实例
	双键	烯烃	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	三键	炔烃	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
$\text{X}-(\text{F Cl Br I})$	卤素	卤代烃	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$
$-\text{OH}$	羟基	醇或酚	CH_3OH 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
	醚键	醚	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$
	醛基	醛	
	酮基	酮	
	羧基	羧酸	
	酯基	酯	
	酰胺基	酰胺	
$-\text{NH}_2$	氨基	胺	CH_3-NH_2

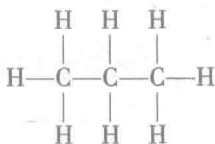
在对有机化合物进行分类时,常常把按碳架分类和按官能团分类两种分类方法结合起来使用,这样更能反映有机化合物的结构和性质特点。

(二)有机化合物结构的表示方法

有机化合物普遍存在同分异构现象,往往一个分子式可以表示多个化合物,因此,有机化合物一般不用分子式表示。有机化学常用结构式、结构简式以及键线式表示有机化合物分子的结构。

1. 结构式

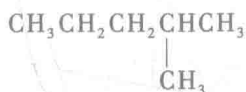
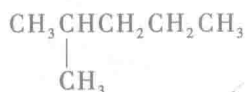
结构式是表示分子里原子的排列顺序和结合方式的化学式,例如:



2. 结构简式

结构简式是将有机物分子结构式中的 C—C 键和 C—H 键省略不写所得的化学式。如丙烷的结构简式为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, 乙烯为 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 。注意官能团不能省略。如乙醇的结构简式可写成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 或 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 醛基、羧基则可简写为 $-\text{CHO}$ 和 $-\text{COOH}$ 。

书写结构简式的基本要求: 准确地表示出分子中原子的连接顺序和方式, 在书写形式上并无严格的限制。例如下面几个式子都是 2-甲基戊烷。



3. 键线式

将碳、氢元素符号省略, 只表示分子中键的连接情况, 每个拐点或终点均表示有一个碳原子, 称为键线式。每个交点、端点代表一个碳原子, 每一条线段代表一个共价键, 每个碳原子有四条线段, 用四减去线段数即是氢原子个数。例如:



环丁烯



2-丁烯



甲基环丙烷

四、有机化学与医药学、生命科学的关系

研究医学和药物的主要目的是为了防病、治病, 研究的对象是组成成分复杂的人体。组成人体的物质除水和一些无机盐以外, 绝大部分是有机物。例如构成人体组织的蛋白质, 与体内代谢有密切关系的酶、激素和维生素, 人体贮藏的养分——糖原、脂肪等, 这些有机化合物在体内进行着一系列复杂的变化(也包括化学变化), 以维持体内新陈代谢作用的平衡。为了防治疾病, 除了研究病因以外, 还要了解药物在体内的变化, 它们的结构与药效、毒性的关系, 这些都与有机化学密切相关。

有机化学作为药学、医学专业的一门基础课, 为药物化学、天然药物化学、药物制剂、药物合成、药物分析、生物化学、生物学、免疫学、遗传学、卫生学、临床诊断等提供必要的基础知识。同时, 有关生命的人工合成, 遗传基因的控制, 癌症、艾滋病等的治疗都是目前正在探索和研究的重大学课题, 在这些领域中也离不开有机化学的密切配合。所以, 有机化学与生命科学的关系也是极为密切的。有机化学中的价键理论、构象学说、反应机制等已成为解释生化反应的有力手段, 蛋白质和核酸的组成和结构研究、顺序测定方法的建立、合成方法和创建等重大成就为现代生物学及生物技术开辟了道路。有机化学与生物问题的密切结合是推动生命科学发展的有力支柱。

只有学好有机化学, 掌握有机化学的基本技能和研究方法, 才能更深一层学习和掌握专业知识和技能。

第二节 有机化合物的结构和共价键

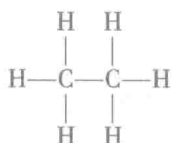
一、有机化合物结构特点

(一) 碳原子呈四价

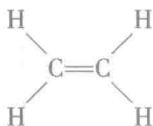
有机化合物是碳化合物,碳原子的电子结构决定有机物化学键特征。碳原子的最外层有四个价电子,可以通过与其他元素的原子形成共价键达到稳定的电子构型。因此,有机化合物分子中的化学键主要是共价键,碳原子总是四价的。

(二) 碳原子的成键特点

碳原子不仅可以通过共价键与其他原子相结合,还可以自身以共价键相结合,结合方式可以以单键、双键和三键的形式构成链状或环状。例如,碳原子间可以共用一对电子形成碳碳单键,也可以共用两对或三对电子形成双键和三键。



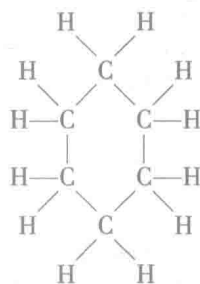
乙烷



乙烯



乙炔



环己烷

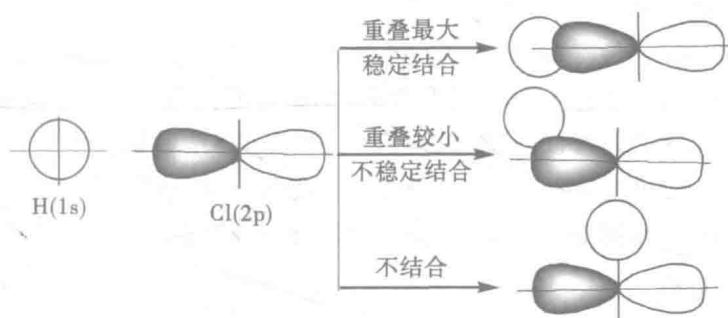
二、有机化合物中的共价键

(一) 共价键的概念及形成

共价键是指成键的两个原子各提供一个电子,通过共用电子对而形成的化学键。现代价键理论认为:共价键的形成是由于成键原子的原子轨道(电子云)相互重叠或交盖的结果,或者说是自旋方向相反的两个电子配对的结果。只有当两个原子都有一个未成对的电子,且自旋方向相反时,它们才能配对成键。原子间无论形成哪一类共价键,其成键的电子只处于此化学键相连的原子区域内。这就是说,成键电子对具有定域性。

在形成共价键时,一个电子和另一个电子配对以后,它就不能和其他电子再配对,即共价键具有饱和性。

原子轨道重叠时,重叠的程度越大,所形成的共价键越牢固。因此,要形成稳定的共价键,原子轨道只能在一定方向上进行重叠,才能达到最大限度的重叠,这就是共价键的方向性。例如,在图 1-1 中,s 轨道和 p_x 轨道在重叠时:①沿 x 轴接近,能达到最大限度的重叠,形成稳定的共价键;②沿另一方向接近,重叠较少,不能形成稳定的共价键;③沿 y 轴接近,不能重叠。所以 s 轨道和 p_x 轨道在重叠时,按①的方式进行。

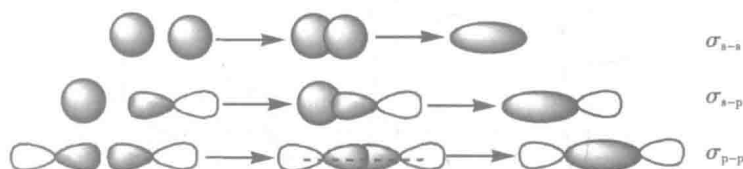
图 1-1 HCl 分子中 σ 键形成时轨道的重叠方向

(二) σ 键和 π 键

按照原子轨道重叠的方式不同,共价键有两种类型:一种是 σ 键,另一种是 π 键。

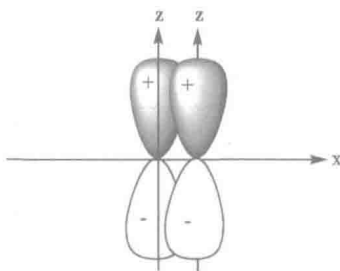
1. σ 键

原子轨道重叠时,两个原子轨道都沿着轨道对称轴的方向进行重叠,键轴(两原子核间的连线)与轨道对称轴重合。这样形成的共价键称为 σ 键。形象地说, σ 键是由两个原子轨道以“头碰头”的方式重叠而成的。 σ 键的特点是重叠程度大,键比较牢固;成键电子云沿键轴呈圆柱形对称分布,成键两原子可以绕键轴自由旋转,如图 1-2 所示。

图 1-2 σ 键的形成

2. π 键

如果两个 p 轨道的对称轴相平行,同时它们的界面又互相重合,那么这两个 p 轨道就可以从侧面互相重叠,形成的共价键称为 π 键。形象地说, π 键是两个 p 轨道以“肩并肩”的方式重叠而形成的共价键,如图 1-3 所示。 π 键的特点是成键电子云分布在对称平面的上、下方,电子云比较分散,键能小,成键的两个原子不能沿键轴自由旋转。需要说明一点, π 键只存在于双键和三键之中。

图 1-3 π 键

3. σ 键与 π 键的比较

① σ 键是原子轨道以“头碰头”的方式重叠的,因而重叠程度较大,键较稳定;而 π 键是两个 p 轨道以“肩并肩”的方式重叠的,重叠程度较小,键比较活泼。② σ 键电子的流动性小; π 键电子的流动性大,易极化。③以 σ 键相连的两个原子可以绕键轴自由旋转(碳环烃中的碳碳 σ 键除外),而以 π 键相连的两个原子不能旋转。④两个原子间只能有一个 σ 键,而 π 键可以有一个或两个。因此,单键必然是 σ 键,而 π 键不能单独存在。

(三) 共价键的参数

共价键的参数也叫共价键性质(属性),主要包括键能、键长、键角、键的极性等物理量。

1. 键能

键能是指在气态下,断开 1mol 共价键所需要的能量。键能是衡量共价键强弱的物理量,键能越大,共价键就越强,由该共价键构成的分子就越稳定。键能可以通过测定键的离解能来得到。在双原子分子中,键的离解能等于键能。一些常见的共价键的平均键能见表 1-2。

表 1-2 常见共价键的平均键能(单位:kJ/mol)

共价键	键能	共价键	键能
C—H	413	C—C	346
N—H	389	C=C	610
O—H	464	C≡C	835
S—H	347	C=O	745
C—N	335	C≡N	615
C—F	460	C—O	356
C—Cl	335	C—I	230
C—Br	289		

2. 键长

形成共价键的两个原子核间的平均距离称键长。共价键的键长与形成共价键的原子的种类、原子间共价键的数目及共价键的类型等因素有关。共价键的键长可以通过实验方法测定。通常情况下,键能越大,键长越短,共价键就越稳定。一些常见的共价键的键长见表 1-3。

表 1-3 常见共价键的键长(单位:nm)

共价键	键长	共价键	键长
C—F	0.141	C—C	0.154
C—Cl	0.177	C=C	0.134
C—Br	0.191	C≡C	0.120
C—I	0.212	C—O	0.143
C—H	0.109	C=O	0.123