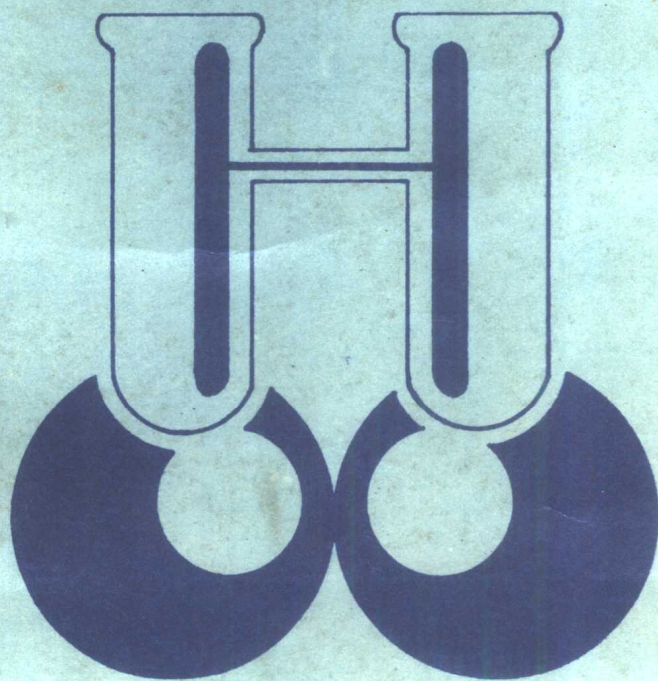


981609

高等学校试用教材

有机化学

姚映钦 主编



武汉工业大学出版社

高等学校试用教材

有机化学

姚映钦 主编

编者 (按执笔章节先后为序)

姚映钦 王兴明 刘 军

庞金兴 童慈昌 王典芬

武汉工业大学出版社

(鄂)新登字 13 号

内 容 简 介

本书是根据国家教委工科有机化学课程教学指导委员会 1992 年颁布的《高等工业学校有机化学课程教学基本要求》(70~80 学时)编写的,可作为高等工业学校短学时有机化学课程(如建材类,给排水和环境工程等)专业的教材,也可供其他有关专业参考使用。

全书共十八章,采用按官能团分类方法,将脂肪族和芳香族混合编写,把杂环化合物、对映异构、碳水化合物、氨基酸和蛋白质、有机硅和有机钛化合物、高分子化合物、测定有机化合物分子结构的物理方法等专题编写成章,各章后面均附有习题。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/姚映钦. —武汉: 武汉工业大学出版社, 1995. 8

ISBN 7-5629-0992-X/O · 47

- I. 有…
- I. 姚…
- Ⅱ. 有机化学
- IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 08381 号

武汉工业大学出版社出版

新华书店湖北发行所发行 各地新华书店经销

武汉工业大学出版社核工业三〇九印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 21.75 字数: 520 千字

1995 年 8 月第 1 版 1995 年 8 月第 1 次印刷

印数: 1—4000 册

定价: 19.80 元

敬爱的读者：

您好！

在您阅读了我社出版的_____一书以后，请对本书质量给予综合评价并指出其不足。请填写“教材质量信息卡”，并及时将意见反馈给我社，以便提高教材质量，更好地为您和广大读者服务。此外，您急需何种教材？请给我们信息，如我社目前无此本版书提供，也将积极组织出版，或给您提供外版书的信息。欢迎保持联系。

武汉工业大学出版社

联系人：曹文聪 朱益清

教材质量信息卡 (请在栏中打 0)				
书名：		作者：		责任编辑：
教材质量	优质品	良好品	合格品	不合格品
内容质量				
编校质量				
装帧设计质量				
印刷质量				
书 中 差 错				
页 码	错 误		改 正	

页 码	错 误	改 正

您急需的教材品种：_____

062
4268

序 言

科学技术的发展使人类进入了全新的信息时代，人们把信息技术、生物工程和新型材料称为新技术革命的三大前沿科学。各种学科的相互渗透、相互影响和相互促进推动着建材工业的快速发展，人们以极大的热情开拓有机化合物在建材方面的应用，各种性能优异的建筑涂料、粘结剂、防水材料、偶联剂和复合材料层出不穷；大多数属有机化合物的混凝土外加剂已成为混凝土中除水泥、水、砂、石之外的第五种重要组成材料；有机物在玻璃、陶瓷、水质处理和环境工程等方面的应用也在不断取得新进展。总之，有机化学及其衍生的分支学科的发展，对于国民经济和建材工业的发展正在起着越来越重要的作用。

有机化学是研究有机物的组成、结构、性质、合成和应用的学科，是一门理论和实践并重的课程。不同类型和层次的高等院校的教学需要有相适应的有机化学教材，本书是为了满足工科短学时有机化学课程（如建材类、给排水和环境工程等专业）的教学需要而编写的。本书对有机化学的基本教学内容作了简明的叙述，从烃类至各类官能团的化合物都列章进行了讨论，保持了学科的系统性、逻辑性和完整性；在讲述有机化学基本知识和基本理论的同时，注意联系建材、给排水和环境工程等行业的实际，因而具有建材的特色。本书文字简洁，内容组织精炼，构成了一个优秀的文体，适于教和学。因此，本书对于建材行业的学生学习有机化学是可贵的。

在本书出版之际，我心里感到很高兴，乐于为之作序和推荐，以示庆贺。

冯修吉

1994年元月

2AB64/13 05

前 言

本书是根据国家教委工科有机化学课程教学指导委员会 1992 年审订的《高等工业学校有机化学课程教学基本要求》(70~80 学时)重新编写的。国家建材局教材办公室指定作为高等工业学校短学时有机化学课程(如建材类、给排水和环境工程等专业)的教材,也可供其他有关专业人员参考使用。

全书共十八章,可分为两大部分。前十一章(绪论除外)按官能团分类,将脂肪族和芳香族混合编写,后七章按专题组成专章。书中突出了结构与性质的关系,从结构的角度阐述各类化合物的物理性质和化学性质;对于一些成熟的电子理论和反应机理作了一定的介绍;关于有机化合物的合成方法,除在讲述某些反应时适当提及外,没有单独讨论。为了适应不同专业的不同要求和因材施教,各章中尚有一些超出《基本要求》的内容,讲授时可以依据具体情况选用。对于有机化合物应用方面的介绍(用*符号标明),目的在于扩大学生的知识面,可以根据各专业的具体要求斟酌取舍或布置学生自学。

本书由清华大学刘庄教授、李永德副教授主审,武汉工业大学胡晋昌副教授参审;我国著名水泥专家、武汉工业大学博士导师冯修吉教授为本书作了序。在本书的编写和出版过程中,清华大学刘庄教授、华东理工大学徐寿昌教授、武汉大学黄涛教授、武汉工业大学冯修吉教授给予了热情的指导和鼓励;武汉工业大学有机教研室的全体老师给予了大力的支持和帮助;武汉工业大学张金亮、童丹萍同志担任了绘图工作;武汉工业大学出版社曹文聪副总编为本书的出版作了大量工作,在此一并致以深切的谢意。

参加本书编写的有武汉工业大学姚映钦、童慈昌、王典芬、庞金兴、刘军和西南工学院王兴明。具体分工为:姚映钦编写第一、二、四、五、六、九、十一、十三、十六章;王兴明编写第三、十、十二章;刘军编写第七章;庞金兴编写第八、十七章;童慈昌编写第十四、十五章;王典芬编写第十八章。最后由姚映钦统一整理定稿。

由于编者经验与水平所限,书中难免有缺点和错误,敬请广大教师和读者批评指正。

编者

1994 年元月于武昌

目 录

第一章 绪论	1
第一节 有机化合物和有机化学	1
第二节 有机化合物的特点	1
第三节 有机化合物中碳的价态	2
第四节 有机化合物中共价键的性质	4
第五节 有机化学反应的基本类型	6
第六节 有机化合物的分类	7
第七节 有机化合物的来源	8
第八节 学习有机化学的重要性	8
习 题	9
第二章 烷烃	11
第一节 烷烃的定义、通式和同系列	11
第二节 烷烃的命名法	11
第三节 烷烃的结构	13
第四节 烷烃的同分异构现象	14
第五节 烷烃的物理性质	18
第六节 烷烃的化学性质	19
一、取代反应	19
二、氧化反应	21
三、热裂反应	21
第七节 烷烃的来源	22
第八节 几种常用的烷烃	22
习 题	23
第三章 烯烃	25
第一节 烯烃的结构	25
第二节 烯烃的同分异构及命名	26
第三节 烯烃的物理性质	29
第四节 烯烃的化学性质	30
一、加成反应	30
二、氧化反应	32
三、聚合反应	33
四、 α -氢原子的取代反应	34

第五节 烯烃的亲电加成反应历程	34
第六节 诱导效应对马尔可夫尼可夫规律的解释	35
第七节 重要的烯烃	37
习 题	37
第四章 炔烃和二烯烃	39
第一节 炔烃	39
一、炔烃的同分异构和命名	39
二、乙炔的结构	39
三、炔烃的物理性质	40
四、炔烃的化学性质	41
1. 加成反应	41
2. 氧化反应	43
3. 聚合反应	43
4. 金属炔化物的生成	44
五、乙炔的制法和用途	45
第二节 二烯烃	45
一、二烯烃的分类和命名	45
二、1, 3-丁二烯的结构与共轭效应	46
三、共轭二烯烃的性质	50
1. 1, 4-加成反应	50
2. 双烯合成	51
3. 聚合反应	52
习 题	52
第五章 脂环烃	54
第一节 脂环烃的分类和命名	54
第二节 环烷烃的物理性质	55
第三节 脂环烃的化学性质	56
一、环烷烃的反应	56
二、环烯烃的反应	57
第四节 脂环烃的结构	58
一、环的结构及其稳定性	58
二、脂环化合物的顺反异构	59
三、环己烷及其衍生物的构象	60
习 题	63
第六章 芳烃	65
第一节 芳烃的分类、构造异构和命名	65
第二节 苯的结构	68
第三节 单环芳烃的物理性质	70

第四节 单环芳烃的化学性质	70
一、取代反应	70
二、加成反应	74
三、氧化反应	75
第五节 苯环上亲电取代反应历程	76
第六节 苯环上亲电取代反应的定位规律	78
第七节 重要的单环芳烃	83
第八节 多环芳烃	84
第九节 非苯芳烃	90
*第十节 混凝土减水剂简介	92
习 题	95
第七章 卤代烃	99
第一节 卤代烃的分类和命名	99
第二节 卤代烃的物理性质	100
第三节 卤代烷烃的化学性质	101
一、取代反应	101
二、消除反应	102
三、与金属反应	103
第四节 亲核取代反应历程	104
第五节 消除反应历程	107
第六节 卤代烯烃的化学性质	108
一、双键位置对卤素原子活泼性的影响	108
二、卤素原子对双键加成反应的影响	109
第七节 重要的卤代烃	110
*第八节 塑料	111
习 题	112
第八章 醇、酚、醚	114
第一节 醇	114
一、醇的构造、分类、构造异构和命名	114
二、醇的物理性质	116
三、醇的化学性质	118
1. 与活泼金属的反应	118
2. 卤代烃的生成	118
3. 酯的生成	119
4. 脱水反应	120
5. 氧化与脱氢反应	120
四、重要的醇	121

五、硫醇	122
第二节 酚	123
一、酚的构造、分类和命名	124
二、酚的物理性质	125
三、酚的化学性质	125
1. 酚羟基的反应	125
2. 芳环上的反应	127
3. 氧化反应	130
四、重要的酚	131
第三节 醚	131
一、醚的构造、分类和命名	131
二、醚的物理性质	132
三、醚的化学性质	132
1. 锌盐的生成	133
2. 醚键的断裂	133
3. 过氧化物的生成	134
四、重要的醚	134
五、冠醚	136
六、硫醚	137
* 第四节 含酚废水的处理	138
习 题	139
第九章 醛和酮	142
第一节 醛、酮的构造、分类和命名	142
第二节 醛、酮的物理性质	145
第三节 醛、酮的化学性质	145
一、羰基的加成反应	146
二、羰基上氧的取代反应	149
三、 α -氢原子的反应	150
四、氧化和还原反应	153
五、珀琴反应	156
六、与希夫试剂反应	157
第四节 羰基的亲核加成反应历程	157
第五节 重要的醛、酮	159
* 第六节 涂料简介	160
习 题	162
第十章 羧酸及其衍生物	165
第一节 羧酸	165

一、羧酸的构造、分类和命名	165
二、羧酸的物理性质	166
三、羧酸的化学性质	168
1. 酸性	168
2. 羧酸衍生物的生成	170
3. 羧酸的还原	170
4. 脱羧反应	171
5. α -氢原子的卤代反应	171
四、重要的羧酸	172
第二节 羧酸衍生物	174
一、羧酸衍生物的构造和命名	174
二、羧酸衍生物的物理性质	175
三、羧酸衍生物的化学性质	177
1. 水解	177
2. 醇解	177
3. 氨解	178
4. 与格利雅试剂的反应	178
5. 还原	179
6. 酯缩合反应	180
7. 酰胺的特殊反应	181
四、重要的羧酸衍生物	182
五、蜡和油脂	185
六、碳酸衍生物	187
1. 碳酰氯	187
2. 碳酰胺	188
* 第三节 粘合剂在建筑上的应用	190
习 题	191
第十一章 含氮化合物	194
* 第一节 硝基化合物	194
一、硝基化合物的构造、分类和命名	194
二、硝基化合物的物理性质	195
三、硝基化合物的化学性质	196
1. 与碱作用	196
2. 还原	196
3. 硝基对苯环上取代基的影响	197
第二节 胺	197
一、胺的分类、命名和构造	197

二、胺的物理性质	200
三、胺的化学性质	200
1. 碱性	200
2. 伯胺的异腈反应	202
3. 氧化作用	202
4. 烃基化反应	202
5. 酰基化反应	203
6. 磺酰化反应	203
7. 与亚硝酸反应	203
8. 芳环上的取代反应	204
四、季铵盐、季铵碱和表面活性剂	206
五、重要的胺	207
第三节 重氮化合物和偶氮化合物	207
一、芳香族伯胺的重氮化反应	208
二、芳香族重氮盐的化学性质	208
1. 失去氮的反应	208
2. 保留氮的反应	210
第四节 腈	211
一、腈的构造和命名	211
二、腈的性质	212
三、丙烯腈	212
* 第五节 混凝土调凝剂简介	212
习 题	213
第十二章 杂环化合物	216
第一节 杂环化合物的分类和命名	216
第二节 五元杂环化合物	218
一、呋喃、噻吩和吡咯的结构	218
二、呋喃、噻吩和吡咯的性质	219
三、糠醛	222
第三节 六元杂环化合物	224
一、吡啶	224
二、喹啉	227
习 题	229
第十三章 对映异构	231
第一节 偏振光的原理和应用	231
第二节 手性和对称因素	233
第三节 含有一个手性碳原子的对映异构	234
第四节 构型的表示和标记法	235

第五节 含有两个手性碳原子的对映异构·····	240
习 题·····	241
第十四章 碳水化合物·····	244
第一节 单糖·····	244
一、葡萄糖的结构·····	244
二、果糖的结构·····	247
三、单糖的化学性质·····	248
四、重要的单糖及其衍生物·····	252
第二节 二糖·····	254
一、蔗糖·····	254
二、麦芽糖·····	255
三、纤维二糖·····	255
四、乳糖·····	256
第三节 多糖·····	256
一、淀粉·····	256
二、糖元·····	258
三、纤维素·····	258
习 题·····	261
第十五章 氨基酸和蛋白质·····	263
第一节 氨基酸·····	263
一、分类和命名·····	263
二、氨基酸的构型·····	265
三、氨基酸的性质·····	266
四、重要的氨基酸·····	268
第二节 多肽·····	269
第三节 蛋白质·····	270
一、蛋白质的组成和分类·····	270
二、蛋白质的性质·····	271
三、蛋白质的腐败·····	273
习 题·····	274
第十六章 有机硅和有机钛化合物·····	276
第一节 元素有机化合物的涵义和分类·····	276
第二节 元素有机化合物的命名·····	276
第三节 有机硅化合物·····	277
一、硅的化学特点·····	277
二、有机硅化合物的基本类型及反应·····	278
三、有机硅化合物在建材方面的应用·····	280
第四节 有机钛化合物·····	283

一、有机钛化合物的分类	283
二、原钛酸酯的性质	283
三、钛酸酯偶联剂简介	284
习 题	287
第十七章 高分子化合物	288
第一节 高分子化合物的相对分子质量	288
第二节 高分子化合物的分类和命名	289
第三节 高分子化合物的特性	290
第四节 高分子化合物的结构与性能的关系	291
第五节 高分子化合物的合成反应	293
一、加聚反应	293
二、缩聚反应	295
第六节 高分子化合物的化学反应	295
一、聚合度不变的反应	295
二、聚合度增大的反应	296
三、聚合度减小的反应	297
第七节 离子交换树脂	298
第八节 橡胶	299
* 第九节 有机高分子絮凝剂	301
习 题	302
第十八章 测定有机化合物分子结构的物理方法	304
第一节 光谱分析法	304
一、概述	304
二、紫外-可见光谱	306
三、红外光谱 (IR)	307
四、核磁共振谱 (NMR)	310
第二节 质谱分析法 (MS)	313
第三节 谱图的综合解析	317
习 题	319
附录 常用中英文有机化学名称对照表	322
参考文献	331

第一章 绪 论

第一节 有机化合物和有机化学

有机化学是研究有机化合物的化学。人类在长期的实践中,经过研究和分析了许多有机物质,发现从最简单的甲烷到最复杂的蛋白质都毫无例外的含有碳,绝大多数含有氢;此外,还有许多有机化合物中含有氧、氮、硫、磷和卤素等元素。迄今,关于有机化合物和有机化学的涵义主要有两种说法:

(1)凯库勒(A·Kekule)等把碳化合物称为有机化合物,认为有机化学是研究碳化合物的化学。

(2)肖莱马(K·Schorlemmer)等则把有机化合物看作是碳氢化合物及其衍生物。认为有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。所谓衍生物就是指一种化合物分子中的原子或原子团,直接或间接被其它原子或原子团所取代而衍生出来的产物。

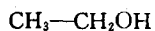
众所周知,无机物碳酸和氢氰酸都含有碳和氢,它们的盐也都含有碳,可见上面的两种说法也还不可能把有机物和无机物截然分开。但是,定义所含的大多数化合物是属于有机化合物。

第二节 有机化合物的特点

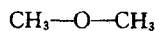
虽然有机化合物和无机化合物没有截然不同的界限,但是典型的有机物与典型的无机物比较,它们在结构上和性质上都有明显的不同。

一、有机化合物结构上的特点

主要以共享电子对方式成键的碳原子,它不但可以和其它元素相结合,而且在碳原子和碳原子之间很容易互相结合成或长或短的碳链;碳原子之间不但可以用单键相连接,而且还可以用双键或叁键相连接;既可以连接成直链,也可以连接成环状。人们常常发现许多具有相同分子式的有机物,它们的性质却有很大的差异,究其根源在于化合物的结构不同,这种同分异构现象在有机化合物中是普遍存在的。例如,分子式 C_2H_6O 就可代表下列两种不同结构和性质的化合物,它们互为同分异构体。

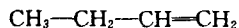


乙醇



甲醚

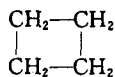
又如, C_4H_8 可以代表下列五种不同的化合物,它们也互为同分异构体。



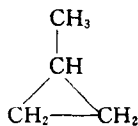
1-丁烯



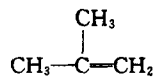
2-丁烯



环丁烷



甲基环丙烷



2-甲基-1-丙烯

显然,一个含碳化合物的碳原子数和原子种类愈多,出现的同分异构体也愈多。例如,分子式为 $C_{15}H_{32}$ 的化合物,其同分异构体数可达 4347 个。可见,同分异构现象的存在是有机化合物结构复杂、种类繁多的主要原因。迄今人们发现的有机物已超过 600 万种;而同分异构现象不普遍存在的无机物只有几十万种。

二、有机化合物性质上的特点

(1)有机物容易燃烧,有许多在空气中会被逐渐氧化;而无机物一般不易燃烧,在空气中一般是稳定的。因此,可以用燃烧试验来区别化合物是有机物还是无机物。

(2)有机化合物的熔点较低,一般不超过 400°C ,而无机化合物通常是难于熔化的。

(3)有机化合物大多数难溶于水,易溶于有机溶剂。水是极性很强的液体,对极性物质易溶;有机化合物的极性一般很弱,或是非极性的,因此难溶于极性强的水中,而溶于极性弱或非极性的有机溶剂中。

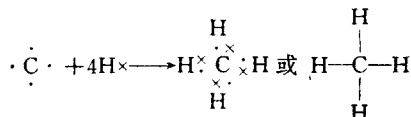
(4)有机化合物的反应速度比较慢,通常要加热或加催化剂,而且副反应较多;而无机物的反应往往是迅速、瞬间完成的。

当然,上面这些也不是绝对的,个别有机化合物(如四氯化碳)不但不易燃烧,而且还用来灭火。糖和酒精都易溶于水,三硝基甲苯和苦味酸也能以爆炸速度进行反应。

第三节 有机化合物中碳的价态

有机化合物的性质取决于有机化合物的分子结构,要弄清有机化合物的分子结构,就必须对在分子中起骨架作用的碳的价态有一正确的认识。

处于周期表中第 IV A 族的碳,外层有 4 个电子,需要得到 4 个电子形成稳定的八隅体。但是,在获得第一个电子后,碳原子变成带负电荷,每一个新的电子靠近小体积的阴离子都需要较大的能量,因此生成 C^{4-} 离子是困难的;反之,失去外层的 4 个电子生成 C^{4+} 离子同样也是困难的,因为每一个离去的电子必须克服正碳离子的引力。因此不通过得失电子,而通过共享电子形成共价键远为有利,这是有机化合物中的碳总是和其它元素之间形成共价键的原因。例如碳原子可以和 4 个氢原子通过 4 个共价键形成甲烷。



我们知道,碳原子在基态时核外电子排布是 $1s^2 2s^2 2p^2$,它只有 2 个未配对的电子,似乎只能形成 2 价,这与有机物中碳通常显 4 价不符。为了使碳原子的电子结构与它显示价相一致,因而引进激发态的概念。在反应过程中,碳的一个 2s 电子激发到 2p 轨道上,从而使激发态的碳原子有 4 个未成对电子,显示出 4 价。但是由于它们所处的状态不同(1 个 2s 电子,3 个 2p 电子),所生成的键也应有所区别;而实验证明碳的 4 价都是相同的,相互间的夹角为 $109^{\circ}28'$ 。为解决这一矛盾,鲍林(Pauling)提出了原子轨道杂化的理论,即 s 轨道和 p 轨道“混杂”形成新的杂化轨道,如图 1-1 所示。

碳原子以不同的杂化方式形成三种杂化轨道。

sp^3 杂化 1 个 2s 轨道和 3 个 2p 轨道杂化形成 4 个 sp^3 杂化轨道;每一个杂化轨道相当