

有机化学

(函授试用教材)

(上册)

杜汝励 编

华南师院化学系函授组出版

一九八〇年三月

009731

说 明

《有机化学》原名《有机化学基础》一书，经过三届函授生使用，认为在基础知识的广度、基本理论的深度等方面都很适宜。现在编者又根据提高教育质量，加强“三基”的要求，做了补充和修改，我们认为这是一本经过实践考验适合师专函授使用的教材，特此推荐。

华南师院化学系函授组

一九七九年十月

说 明

《有机化学》是几年前为函授生学习需要而编写的。最初名为《有机化学基础知识》，经过使用后修改，改名为《有机化学基础》。当前为了适应实现四个现代化的要求，结合我省函授生现有知识基础，本书在内容上作了新的补充和修改。主要是：全书共十六章，在基础理论方面深度和广度都有所加强，除了新增加有卤代烷、杂环化合物及立体异构等三章外，并把原有的不饱和烃一章分开为烯烃，炔烃和二烯烃两章；含氮化合物一章分开为含氮化合物，氨基酸与蛋白质两章。每章都有归纳总结提出学习要求，复习题。书后附有各章习题解答，教材中有*号的为参考资料。

由于编写时间仓促，水平所限，缺点与错误难免，请批评指出。

——编者

一九七九年五月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 有机化学的研究对象.....	(1)
第二节 有机化学的发生和发展.....	(3)
第三节 有机化合物的特性.....	(7)
第四节 共价键理论.....	(9)
一、有机化合物的结构.....	(9)
二、有机结构的电子理论.....	(11)
三、共价键的属性.....	(18)
第五节 有机化合物的来源.....	(21)
第六节 有机化合物的分类.....	(25)
学习要求	(30)
复习题	(31)
第二章 饱和烃	(33)
第一节 甲烷.....	(33)
一、甲烷的来源.....	(33)
二、甲烷的性质和利用.....	(34)
三、甲烷的结构.....	(40)
四、天然气的综合利用.....	(46)
第二节 甲烷的同系物.....	(49)
第三节 烷烃的命名.....	(61)
第四节 烷烃的性质.....	(65)
一、物理性质.....	(65)

二、化学性质	(68)
1. 卤代反应	(68)
游离基链反应历程	(71)
2. 氧化反应	(71)
3. 裂解反应	(73)
4. 异构化反应	(74)
第五节 环烷烃	(75)
一、环烷烃的通式和命名	(75)
二、环烷烃的性质	(79)
三、环的稳定性	(82)
学习要求	(84)
复习题	(86)
第三章 烯烃	(91)
第一节 烯烃的结构	(91)
第二节 烯烃的同系列、同分异构	(96)
第三节 烯烃的命名	(100)
第四节 烯烃的性质	(103)
一、物理性质	(103)
二、化学性质	(104)
1. 加成反应	
亲电加成反应历程	(104)
2. 不对称烯烃加成规则	(112)
3. 氧化反应	(116)
4. 聚合反应	(119)
5. α -氢的反应	(120)
第五节 乙烯和丙烯	(122)
学习要求	(125)

复习题	(129)
-----	-------

第四章 炔烃和二烯烃	(131)
------------	-------

第一节 炔烃	(131)
--------	-------

一、乙炔的分子结构	(131)
-----------	-------

二、炔烃的同系列、同分异构和命名	(132)
------------------	-------

三、乙炔的制法	(134)
---------	-------

四、炔烃的性质	(135)
---------	-------

1. 物理性质	(135)
---------	-------

2. 化学性质	(135)
---------	-------

(1) 加成反应	(136)
----------	-------

(2) 氧化反应	(139)
----------	-------

(3) 聚合反应	(141)
----------	-------

(4) 炔烃的特殊反应	(142)
-------------	-------

五、乙炔	(144)
------	-------

第二节 二烯烃	(146)
---------	-------

一、含义与分类	(146)
---------	-------

二、共轭二烯的特性——1,4加成反应	(147)
--------------------	-------

学习要求	(150)
------	-------

复习题	(153)
-----	-------

第五章 芳香烃	(155)
---------	-------

第一节 苯的结构	(155)
----------	-------

第二节 单环芳烃的同分异构和命名	(158)
------------------	-------

第三节 芳烃的来源	(159)
-----------	-------

第四节 单环芳烃的性质	(160)
-------------	-------

一、物理性质	(160)
--------	-------

二、化学性质	(161)
--------	-------

1. 取代反应	
---------	--

亲电取代反应历程·····	(161)
2. 氧化反应·····	(171)
3. 加成反应·····	(173)
第五节 苯环上取代反应的定位规律·····	(174)
一、两类定位基·····	(175)
二、活化和钝化·····	(177)
三、定位规律的理论解释·····	(177)
四、二元取代物的定位规律·····	(180)
五、定位规律的应用·····	(181)
第六节 稠环芳烃·····	(183)
一、萘·····	(183)
二、蒽和菲·····	(186)
第七节 非苯芳烃·····	(188)
学习要求·····	(190)
复习题·····	(193)
第六章 煤的干馏和石油工业·····	(196)
第一节 煤的干馏·····	(196)
一、煤的种类·····	(196)
二、煤的干馏产物·····	(197)
三、煤的综合利用·····	(200)
第二节 石油和石油工业·····	(201)
一、石油的存在和开采·····	(201)
二、石油的组成·····	(202)
三、石油的炼制·····	(204)
1. 石油的分馏·····	(206)
2. 辛烷值·····	(207)

3. 石油的裂化.....	(211)
四、油母页岩.....	(215)
五、我国石油工业的发展.....	(215)
六、石油的化工利用.....	(217)
学习要求.....	(218)
复习题.....	(219)
第七章 卤代烃.....	(221)
第一节 分类及命名.....	(221)
第二节 卤代烃的制备.....	(224)
一、由醇制备.....	(224)
二、由烃制备.....	(225)
第三节 卤代烃的性质.....	(227)
一、物理性质.....	(227)
二、化学性质.....	(228)
1. 取代反应.....	(228)
2. 消除反应.....	(230)
3. 与金属的反应.....	(234)
第四节 卤代烃中卤原子的活泼性.....	(237)
*第五节 氟代烃的特性.....	(241)
第六节 常见的卤代烃.....	(244)
学习要求.....	(249)
复习题.....	(252)
第八章 醇、酚、醚.....	(256)
第一节 醇.....	(256)
一、分类和命名.....	(256)
二、醇的制法.....	(260)

三、醇的性质	(263)
1. 物理性质	(263)
2. 化学性质	(266)
(1) 与活泼金属的反应	(266)
(2) 酯化反应	(267)
(3) 脱水反应	(272)
(4) 氧化与脱氢	(273)
四、重要的醇	(275)
第二节 酚	(280)
一、分类与命名	(280)
二、酚的来源与制法	(282)
三、酚的性质	(284)
1. 弱酸性	(285)
2. 酚醚的生成	(288)
3. 酯化反应	(289)
4. 氧化反应	(290)
5. 取代反应	(291)
6. 呈色反应	(292)
第三节 醚	(293)
一、乙醚	(294)
二、环氧乙醚	(295)
三、冠醚	(296)
学习要求	(296)
复习题	(299)
第九章 醛、酮、醌	(304)
第一节 醛和酮的同分异构和命名	(304)
一、醛和酮的同分异构现象	(304)

二、醛和酮的分类	(305)
三、醛和酮的命名	(306)
第二节 饱和一元醛和酮的制法	(308)
一、由醇氧化	(308)
二、由醇去氢	(309)
第三节 醛和酮的性质	(311)
一、物理性质	(311)
二、化学性质	(313)
1. 加成反应	(313)
(1) 加HCN	(313)
(2) 加NaHSO ₃	(315)
(3) 与氨的衍生物加成	(317)
(4) 与醇的加成	(317)
(5) 与格氏试剂的加成	(318)
(6) 与西符试剂的颜色反应	
亲核反应历程	(320)
2. α -H 的反应	(323)
(1) 醇醛缩合反应	(323)
(2) 卤代反应	(325)
3. 歧化反应	(326)
4. 氧化反应	(327)
(1) 银镜反应	(327)
(2) 与费林试剂作用	(328)
5. 还原反应	(329)
第四节 重要的醛和酮	(331)
第五节 醌	(339)
学习要求	(345)

复习题	(354)
第十章 羧酸及其衍生物	(358)
第一节 羧酸的分类和命名	(358)
第二节 羧酸的制法	(362)
一、烃类氧化法	(362)
二、醇、醛氧化法	(363)
三、腈的水解法	(364)
第三节 羧酸的性质	(366)
一、物理性质	(366)
二、化学性质	(369)
1. 酸性和成盐	(370)
2. 羧基上羟基的取代反应	(373)
3. 烃基上氢原子的取代反应	(373)
4. 脱羧反应	(374)
第四节 常见的羧酸	(375)
第五节 羧酸衍生物	(378)
一、酰卤	(378)
二、酸酐	(381)
三、羧酸酯 酯化反应历程	(384)
四、酰胺和尿素	(392)
第六节 油脂	(498)
一、油脂的组成与结构	(498)
二、油脂的性质	(499)
三、油脂的加工利用	(400)
学习要求	(408)
复习题	(410)

第一章 绪 论

第一节 有机化学的研究对象

有机化学是化学的分科，它研究的对象是有机化合物，那么什么是有机化合物呢？

在自然界里，由天然存在和人工制造的各种各样物质中，例如酒精、汽油、甲烷、醋酸、福尔马林、敌百虫、磺胺药、淀粉……等等。这一类物质，在组成上都含有碳元素，一般还含有氢元素，有的也含有氧、氮、卤素、硫、磷和其它一些元素。仅由碳、氢两元素组成的化合物，称为碳氢化合物；由碳、氢和其它元素组成的化合物，可以看作是碳氢化合物的衍生物。经过长期的实践认识，人们发现这一类物质有许多共同的特性，具有共同的特殊本质。根据这类物质的化学运动形态的特点和矛盾的特殊性，有机化学的研究对象，就是研究碳氢化合物及其衍生物化合与化分的矛盾运动变化规律，所以有机化学可以看作是碳氢化合物及其衍生物的化学。

碳氢化合物及其衍生物，就是通常所说的有机化合物。它们在工农业生产、国防建设和日常生活等方面都有着广泛而重要的用途。有机化学是化学科学中一门重要的科学。

在农业上，有机肥料能提高农作物的产量；各种有机农药，可以有效地防治病虫害；有机除草剂不仅有益于作物生

长，还可以节省大量的农业劳动力；植物生长调节剂能提高农业产品的产量和质量；各种有机土壤改良剂、稻田水温保持剂、肥料增效剂、有机脱叶剂等等，对农业生产的发展都有着积极的作用，因此，有机化学对贯彻执行农业“八字宪法”，促进农业生产的更大丰收有着重要的作用。

在工业生产上，有机化学是许多化学工业的科学基础，日益众多的有机化工产品，在现代工业的各个部门都得到了广泛的应用。在冶金工业上，要提取和分离各种稀有元素，就要用各种有机萃取剂和特效灵敏的有机试剂；在机械工业上，要使机械正常运转和进行金属保护，就要用各种润滑剂和有机涂料；在轻工业（如酿造、造纸、制革、制糖、印染等）食品工业、医药工业等方面，和有机化学的联系就更加密切；在国防工业上，各种炸药、火箭武器和核武器等需要的高能燃料和特殊材料都离不开有机化工产品，许多有机半导体材料、荧光有机试剂等在发展空间技术上都有较重要的作用。值得指出的是，正在迅速发展的三大合成材料（塑料、合成纤维、合成橡胶），其用途极为广泛，从尖端科学的宇宙飞船零件，到各种通讯器材，从农业、轻工业、机械工业、交通运输业，到人们日常生活使用的各种用具，无一不和三大合成材料有着极为密切的关系。

现代自然科学正在酝酿新的重大突破之一遗传工程，有人叫基因工程。就是用人工方法把不同生物的遗传物质（脱氧核糖核酸）的片段转移到另一种生物的活细胞内，掺入或组合在它的脱氧核糖核酸或基团中以改变它的遗传结构或某种遗传特性，创造生物新类型。现在有人研究把根瘤菌具有固氮密码的遗传物质核酸（DNA）注入到水稻或小麦中，

使水稻或小麦也能在空气中吸收氮肥，这对粮食的大幅度增产是很有发展前途的。

近年来由于分子生物学的发展，人工合成蛋白质和脱氧核糖核酸得到成功，而且对国防、对解决人类食物、医疗、环境保护等等都有很重要的作用。所有这些从根本上来说都是与有机化学有着极为密切的关系。有机化学是生物学和医学的基础，除了水以外，有生命的有机体主要是有机化合物组成的，“分子生物学”的分子是有机分子。生物过程，说到底是一个有机化学的问题。

因此，有机化学的任务，就是通过生产实践和科学实验，不断地认识和掌握有机化合物化合与化分的矛盾运动变化规律及其特殊的本质。从而为更有效地利用自然资源，更简易地进行生产，制造出品种更多性能更好的有机产品。多、快、好、省地建设社会主义，以满足我国社会主义建设的需要，为早日实现四个现代化，把我国建设成为一个强大的社会主义国家，为支援世界革命作出应有的贡献。

第二节 有机化学的发生和发展

自然科学是生产斗争经验的总结，它的发生和发展都依赖于人们的生产实践，正如恩格斯指出：“科学的发生和发展一开始就是由生产决定的。”古时候劳动人民在长期的生产斗争中，逐步学会利用天然产物，他们从动植物取得食物、药材和染料等，并经过简单的加工，制成某些有用的材料，天然染料的利用（如靛蓝等）已有很大发展；西汉时我国人民已发现了石油和煤，并已用作燃料；东汉时，已开始造

纸；秦时已有关于糖的记载。把有机物质用于治疗上，我国更有悠久的历史，中药的采用更有丰富的经验。人们在生产实践中利用某些天然物质并且进行初步加工，实际上就是有机化学的最初萌芽。但由于当时生产水平的限制，人们的认识还有很大的局限性。

十六世纪以后，在欧洲开始兴起了资本主义，随着生产力的提高，特别是十八世纪中叶的产业革命，推动了工业各部门的发展。现代的有机化学是在十九世纪形成的。十八世纪后半期，分离、提纯有机物的工作发展很快。这个时期瑞典人席勒（Scheele）先后分离出酒石酸、柠檬酸、乳酸、草酸等，并在前人和自己经验的基础上总结出了一套纯制有机化合物的方法，从而得到了不少纯品，如从尿中分离出尿素，从类脂物质中分离出胆固醇，从植物中分离出生物碱等。

随着有机物纯品不断增加，有机物的分析工作也得到相应的发展，1781年拉瓦锡（Lavoisier）用燃烧方法进行了有机物的分析，发现有机物在燃烧时都产生二氧化碳和水。因此，证明碳、氢两元素为有机化合物的基本组成。1830年李比希（Liebig）把碳、氢分析发展成为精确的定量分析技术，根据有机物中碳、氢、氧的精确比例，得知不少有机物的分子式，这对有机物的认识无疑是一个飞跃。

现在的有机物元素分析工作，基本上沿用拉瓦锡（Lavoisier）燃烧方法。下面我们举一个例子来说明分子式是如何求得的。

例：称取醋酸样品3.26克，经燃烧后生成水1.92克，二氧化碳4.74克，求其分子式。

解: $\text{含碳量} = \text{生成CO}_2\text{量} \times \frac{\text{碳原子量}}{\text{CO}_2\text{分子量}}$

$$= 4.74\text{克} \times \frac{12}{44} = 1.29\text{克},$$

$$\text{样品中碳占的百分比} = \frac{1.29}{3.26} \times 100\% = 39.6\%$$

$$\text{含氢量} = \text{水重量} \times \frac{\text{氢原子量} \times 2}{\text{H}_2\text{O分子量}}$$

$$= 1.92\text{克} \times \frac{2}{18} = 0.213\text{克}$$

$$\text{样品中氢占的百分比} = \frac{0.213}{3.26} \times 100\% = 6.53\%$$

因为不含其它元素, 其余为氧, 占53.87%.

样品中各元素的原子个数比应为:

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{39.6}{12} : \frac{6.53}{1} : \frac{53.87}{16}$$

$$= 3.3 : 6.53 : 3.36 = 1 : 2 : 1$$

求得样品的实验式为: CH_2O .

有了实验式, 再结合分子量, 就可求出分子式。如经测定得知醋酸的分子量为60, 则其分子式应为 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

采用近代微量天平, 用更少量(以毫克计算)的样品, 即可得到精确的分析结果。

在十八世纪末十九世纪初, 尽管已经分离和提纯了不少有机物, 也了解了它们的组成, 但是由于当时这些有机物的来源还是限于动、植物有机体, 对有机物到底如何形成的问题还没有得到解决。当时的唯心论者, 提出了“生命力”学说, 认为有机物是由有机体内的一种生命力综合而成。这种

看法把有机物本质神秘化，陷入了哲学上的不可知论，从而阻碍了有机化学的发展。

1828年，乌勒（W^{..}öhler）蒸发氰酸铵溶液，得到了尿素：



氰酸铵是一个无机物，它可以由氯化铵和氰酸银反应得到：



尿素的人工合成，冲破了“生命力”的束缚，消除了有机物和无机物之间的界限，在有机化学发展史上是一个重大突破，开辟了人工合成有机物的途径。自此以后，又陆续合成了一些有机酸、糖、油脂等有机物质。这样，有机物可以人工合成是确信无疑了，“生命力”学说也就彻底被推翻了。

从乌勒首次人工合成尿素开始，到现在不过一百多年，有机化学面貌日新月异，建成了各种各样的有机合成工业，提供着为人类生活所必需的染料、农药、塑料、合成药物、合成纤维等化学产品。有机化学已经延伸到国民经济的各个领域，成为与衣、食、住、行密切相关的一门学科。与此同时，有机化学理论的研究进展极快。有机结构理论和有机化学反应历程的研究，充实了有机化学的理论基础。

目前，许多天然物及生物高分子化合物如核酸、蛋白质的合成，揭开了人类认识生命奥秘的序幕，标志着有机化学发展的新水平。

最近二、三十年来量子化学的研究进展很快，1965年伍