

有机化学

燃料化学工业出版社

有机化学

燃料化学工业出版社

有 机 化 学

(根据化学工业出版社纸型重印)

燃料化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

中国青年出版社印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

* * *

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 6 $\frac{1}{2}$

字数 140 千字 印数 1—112,050

1974 年 4 月新 1 版 1974 年 4 月第 1 次印刷

* * *

书号 15063 · 1100 (化-171) 定价 0.46 元

本书系原东北制药总厂制药学院、上海市化工局技工学校、吉林化学工业公司技工学校合编的化工技工学校教材。现根据广大读者的要求，按原化工出版社1966年2月北京新1版重印。供相当中学文化程度的同志学习参考。这次重印，由于时间仓促，未作大的修改，有缺点和错误的地方请批评指正。

本书除绪论外，共分两篇，计二十三章。第一篇链状化合物，包括十二章。第二篇环状化合物包括十一章。全书叙述了各类化合物的定义、分类、命名法，并重点讨论了各类化合物的制法、理化性质和用途等。

目 录

緒論

第一篇 鏈狀化合物

第一章	烷烴	5
第一节	概念	5
第二节	制法和性質	10
第三节	石油	13
第二章	烯烴	16
第一节	概念	16
第二节	来源和制法	18
第三节	性質和用途	18
第四节	重要代表物	23
第三章	炔烴和二烯烴	23
第一节	炔烴的概念	23
第二节	炔烴的制法	24
第三节	炔烴的性質和用途	26
第四节	二烯烴的概念	31
第五节	共軛双鍵的特性和重要代表物	32
第六节	橡胶	34
第四章	鹵烴	37
第一节	概念	37
第二节	制法	39
第三节	性質	39
第四节	重要代表物	41
第五节	不飽和鹵烴	42

第五章	醇类	43
第一节	飽和一元醇	44
第二节	不飽和醇及多元醇	48
第六章	醚	50
第一节	概念	50
第二节	乙醚	51
第三节	硫醇和硫醚	53
第七章	醛和酮	54
第一节	概念	54
第二节	飽和一元醛和酮的制法	56
第三节	飽和一元醛和酮的性質	57
第四节	重要代表物	60
第八章	开鏈羧酸(脂肪酸)	63
第一节	概念	63
第二节	飽和一元酸的制法	64
第三节	飽和一元酸的性質	65
第四节	重要代表物	66
第九章	羧酸衍生物	70
第一节	酰鹵(鹵化酰)	70
第二节	酸酐	72
第三节	羧酸酯	74
第四节	酰胺	76
第十章	含氮化合物	78
第一节	尿素和硫脲	78
第二节	胺类	79
第三节	腓和昇腓	82
第十一章	取代羧酸	85
第一节	鹵代酸	85
第二节	羧基酸	87

第三节	氨基酸和蛋白質	90
第十二章	糖类 (碳水化合物)	93
第一节	糖类的意义和分类	93
第二节	单糖	94
第三节	式糖类	96
第四节	多糖类	97

第二篇 环状化合物

第十三章	苯及芳烃	99
第一节	芳香烃的来源	99
第二节	苯的结构	101
第三节	苯的同系物及其同分异构现象	103
第四节	苯同系物的制备	104
第五节	苯及其同系物的性质	105
第十四章	芳香族卤素化合物和取代基的 定位通則	108
第一节	芳香族卤素化合物	108
第二节	取代基的定位通則	113
第十五章	芳香族的硝基化合物	117
第一节	概念	117
第二节	制法	118
第三节	性质	121
第十六章	芳香族磺酸化合物	124
第一节	概念	124
第二节	制法	124
第三节	磺酸和磺酸盐的性质	126
第四节	苯磺酸的重要衍生物	127
第十七章	芳醇和酚	130
第一节	芳醇	130

第二节 酚类	131
第十八章 芳香族胺类	138
第一节 概念	138
第二节 制法	140
第三节 性質	142
第十九章 重氮化合物和偶氮化合物	145
第一节 重氮化合物	145
第二节 偶氮化合物	149
第二十章 芳醛和芳酮	153
第一节 芳醛	153
第二节 芳酮	156
第二十一章 芳香族羧酸及其衍生物	159
第一节 芳香一元酸类	159
第二节 芳香二元酸类	162
第二十二章 芳香族多环化合物和稠环化合物	163
第一节 概念	164
第二节 联苯和联苯胺	165
第三节 三苯甲烷及其衍生物	166
第四节 蒽	168
第五节 蒽和蒽醌	171
第二十三章 杂环化合物	175
第一节 概念	175
第二节 五节环化合物	176
第三节 六节环化合物	184

緒 論

1. 有机化学和有机化合物

人类使用有机化合物已有很久的历史了，在几千年前，我国祖先已懂得了酿酒、染色、制糖等技术；医药、火药等的应用，我国也是最早的国家。所有这些物质都是有机化合物。由于有机化合物都含有碳，所以后来人们给有机化合物和有机化学下了个定义：有机化合物简称有机物，是含碳的化合物。研究有机物的来源、结构、性质、用途和有关理论的一门科学就叫有机化学。不过一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐等少数简单含碳化合物是列为无机物范围之内。在无机化学中加以研究。

有机物在自然界中分布很广，无论我们的衣、食、住、行都离不开有机物。现在已经知道的有机物就有一百万种以上，而无机物仅有五万种左右。有机物种类虽多，但组成它们的元素却很少，这些元素以碳、氢、氧为主，氮、磷、硫、卤素为辅，还有少量金属（如镁、锑、铋）等。

有机物有这样一些特性：大多数的有机物能燃烧，熔点较低，难溶于水，可溶于醇、苯等有机溶剂中。在化学反应过程中，一般的有机物反应较慢。有机物很多不是电解质不导电等。

有机物来源很广，但主要来源有以下几个方面：

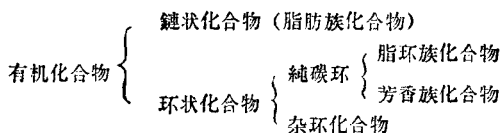
(1) **植物界** 如淀粉、纤维素、植物油等，在植物中都很丰富。

(2) **动物界** 如乳、蛋、肉等都含有不同量的蛋白质、

脂肪和糖类。

(3) **矿物** 矿物中也含有很多有机物，如煤干馏产物之一的煤焦油中含有苯、苯酚、萘、蒽、菲等。从煤得到的电石，可以进一步生产乙炔及一系列合成材料。石油能分出汽油、煤油、柴油、凡士林、瀝青等有机物。另外，天然气也是有机物的重要来源。不过其中最主要的，也是最有发展前途的还是石油和天然气。煤作为化工原料，已在很多国家退居次要地位了。从石油和天然气可以制得成百上千的有机产品。可以说目前的有机化学工业主要是建筑在矿物原料的基础上的。

有机化合物种类很多，为了研究方便起见，依据有机化合物中碳原子连接方式的不同，通常把它分为两大类：1. 链状化合物：这类化合物中的碳原子不成环状，而是連結成一长的或短的鏈子。因为油脂里含有这类化合物，所以又叫做脂肪族化合物，酒精、醋酸等都属这类化合物。2. 环状化合物：这类化合物的碳原子連結成环状。它包括：脂环族化合物、芳香族化合物、杂环族化合物。这些将在以后各章中詳細討論。关于它们的分类及各类间的关系如下：



2. 有机化学结构学說

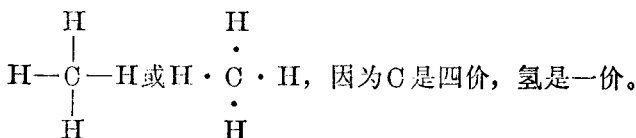
前面说过，有机化学的运用，已有悠久的历史。但是在那时，人們虽然接触到一些化学现象，却不了解它的真实意义，甚至把它看作是神秘的东西，并认为只有从生物体(动物

和植物)中才能得到有机物质。自从1828年,德国化学家武勒用人工合成尿素以后,大量有机物(醋酸、脂肪等)相继在1845和1854年也都用合成的方法制造出来了。但人们对有机化学还没有真正的了解。以后,随着化学工业的发展和有机化学结构理论的建立,有机化学才有了蓬勃的发展。

(1) 布特列洛夫有机化学结构理论的主要内容和结构式 布特列洛夫认为每一种有机化合物都有一种化学结构。化学结构就是各个原子按一定顺序在分子中排列的关系。化学结构不仅是代表了那个化合物的组成,而且也决定了那个化合物的性质。

布特列洛夫还认为,每个化合物分子中的原子之间都有一定的联系,并互相影响;同时每一个化合物中,各原子都有一定的原子价,分子中各原子的结合就是按它的价数进行的。

在化学上用来表示分子结构的化学式就叫**结构式**。写结构式时表示原子间相联结的短线〔—〕或〔·〕叫做**键**;原子周围的键数须和它的价数相等。如:甲烷 CH_4 的结构式是



(2) 分子结构的立体概念 布特列洛夫根据他的结构理论指出,碳是四价的,而且每一个价键都是按正四面体的方式分配在各顶点上。

在这个基础上,荷兰化学家范霍夫提出了碳原子的正四面体的学说。它的主要内容是:每个碳原子相连的四个原子或原子团并不是在同一平面上,而是立体的。设用一个正四面体代表碳原子,碳原子在正四面体的中心,它的四个价键

是向四面体的頂点伸出。也就是說，碳原子的四个价鍵中的三个价鍵的頂点在一个平面上，另一个价鍵的頂点在另一个平面上(如图 1)。碳原子的立体概念(如图 2)，可說是化学結構学說的一个重要发展。根据这个原理人們不仅測出了两个鍵間的角度大小，而且也准确地測量了原子的大小和分子中的各种原子的核間距离。不过这种結構式写起来很不方便，普通表示一个化合物的結構时，一般还是用平面的結構式来表示。

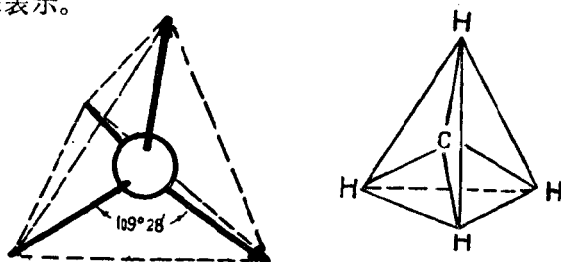


图 1 碳原子和甲烷的正四面体

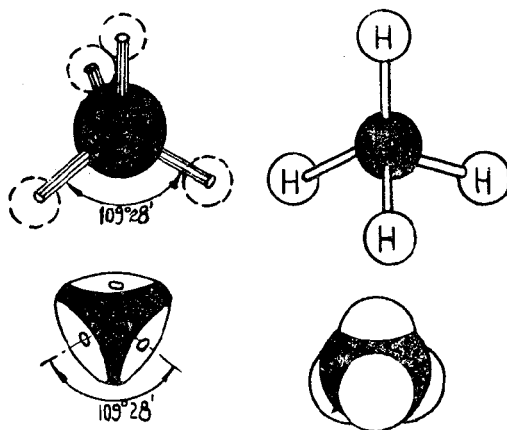


图 2 碳原子和甲烷的模型

第一篇 鏈狀化合物

鏈狀化合物又称为脂肪族化合物，因为在这类化合物中包括着許多脂肪类的物質。在鏈狀化合物中具有不封閉的鏈狀結構。鏈狀化合物的种类很多，下面分章討論。

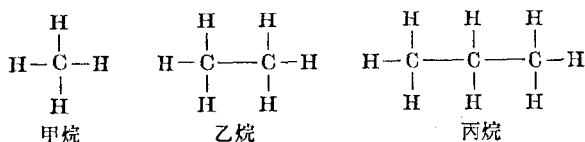
第一章 烷 烴

仅由碳和氢两种元素組成的化合物統称为烴(音听)。烴包括飽和烴与不飽和烴两大类。飽和烴又称为烷烴。我們首先研究烴类，不仅因为它们元素組成上最为簡單，而且可以把烴类看作是其它有机化合物的母体。本章只討論烷烴。

第一节 概 念

1. 結 构

烷烴(俗称石蜡烴)是含氢最多的烴类。烷烴就是飽和的碳氢化合物。也就是說，在它們的分子中，碳原子都由单鍵相互連接，碳的其余化合价，全部被氢原子所飽和。如：



前面已經講过，由于碳原子是存在于空間的，因此它的四个价鍵也就應該向空間的四个不同方向伸展出去。以上这种平面的写法不过是为了写起来方便罢了，但必須用立体的

观念代替平面的看法。

2. 基、烃基和烷基

(1) **基** 基是通过化学反应不起变化的一组原子(即原子团)，它的行为与简单原子相同。基也跟原子一样有价数，普通以一价的基俱多，如烃基等。

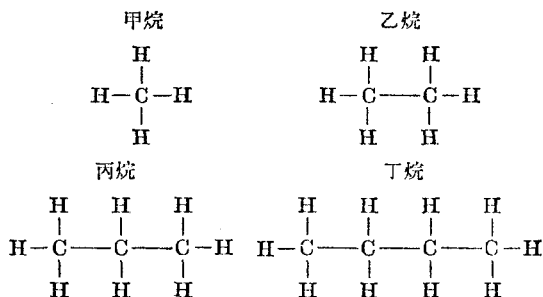
(2) **烃基** 烃基是烃分子中少掉一个或一个以上的氢原子后所形成的基团，通常用字母 R 表示。“烃”分饱和烃与不饱和烃两类。烃基也有饱和的与不饱和的烃基。

(3) **烷基** 烷基是烷烃去掉一个氢原子所形成的一价原子团，也属烃基的一种。烷基在一般情况下是不能独立存在的。它的命名是根据相应的烷来决定的。

3. 烷烃的写法和通式

任何一种有机化合物都有三种表示方法：即结构式、示性式和分子式三种。以烷烃为例，表示如下：

结构式：



示性式： CH_4 ； CH_3-CH_3 ； $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ； $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 。

分子式： CH_4 ； C_2H_6 ； C_3H_8 ； C_4H_{10} 。

从以上例子中可以看出：结构式能够表示出碳和氢原子的排

列情况；分子式仅能表示碳和氢原子在数量上的关系；示性式是界于结构式和分子式之間的一种式子，它既能基本上表示出分子内碳和氢原子排列的情况，又能很容易地看出碳和氢原子的个数。由于分子式和示性式写起来比較簡便，所以它是有机化学中最常用的式子。

烷烴包括一系列的化合物，最简单的是甲烷，它含有一个碳原子和四个氢原子。从以上各例中可以看出，随着碳原子数目的增加，氢原子也按着一定的比例随着增加，并具有下列的关系。設碳原子的数目是 n ，那么氢原子的数目就是 $2n + 2$ ，因此我們可以用一个共同的式子 C_nH_{2n+2} 来表示烷烴的分子式，这个式子就是烷烴的通式。

4. 同系列、同系物和系差

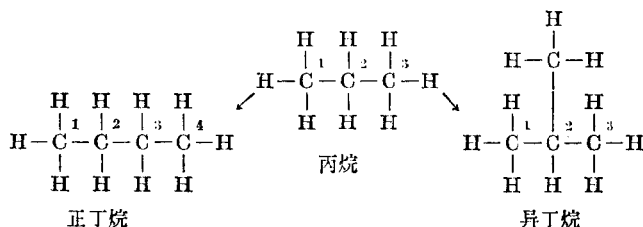
按照烷烴中碳原子递增的順序排列成一列的化合物，就叫烷烴的同系列。同系列中的各化合物就叫同系物。我們若将已知的烷烴，按照它的碳原子数依次排列上去，就发现任何相邻的两个烷烴，在組成上只相差一个原子团“ $-CH_2-$ ”，这个原子团就叫系差。換句話說，系差就是相邻两个同系物在組成上的差額。

同系物之間有着相同的化学性質。它們的物理性質，常常随着分子量的变化而显出有規律的变化。因此，当我們知道了其中某些化合物的性質时，就可以推知同系列中其他化合物的性質，这样我們研究起来就方便多了。

5. 同分異构

不少有机化合物，虽然它們的分子式一样，但结构式和性質却完全不同。如正丁烷和异丁烷的分子式都是 C_4H_{10} ，

但結構式不同；正丁烷的沸点为 -0.5°C ，而异丁烷的沸点则为 -12.2°C 。这种分子式相同而結構式不同的现象就叫同分异构现象。有这样关系的物质，彼此互称为同分异构体，或叫同分异构物。前面提过的甲烷、乙烷、丙烷都没有异构体；如果将丙烷的任意一个氢原子（如第2或第3碳原子上的氢）被甲基（ $-\text{CH}_3$ ）取代后，所得的丁烷，就有两种不同的异构体：正丁烷和异丁烷。

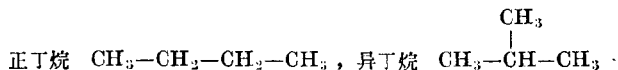


同理，由两个丁烷可以导出戊烷的三个异构体。总之，随着分子中碳原子数目的增加，同分异构现象也越来越复杂，异构体的数目就越多。下面列出含4到10个碳原子的化合物的同分异构体数：

碳原子数 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10

异构体数 2, 3, 5, 9, 18, 35, 75

为书写方便起见，我们常用示性式来代替结构式。如丁烷的两个异构体可用示性式表示如下：



6. 烷烃的命名法

有机化合物的分子较复杂，而且大都有异构物存在，这必须要有一个严密的科学命名方法，以便根据化合物的名

称，能够准确地写出它的结构式来；或者根据结构式叫出它的名称来。我国根据日内瓦命名法制定的系统命名法，是目前最广泛应用的命名方法。

烷的命名法，是其它化合物命名的基础，所以必须熟练地掌握它。其命名原则是：

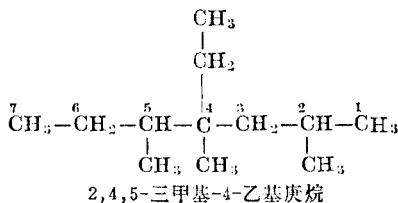
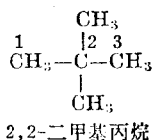
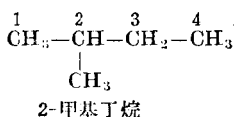
(1) 选择一个含碳原子最多的链作为主链，其它短链(支链)看作是取代基；主链碳原子数在十个以下的烷，用天干(甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸)来表明。十个以上的，则直接用中国数码十一、十二、十三……等表示。

(2) 主链碳原子的编号从左到右或从右到左都可以，但要从靠支链最近的一端(从左或从右)开始，依次标出用1、2、3……碳原子的位次以确定支链或取代基的位置。

(3) 如果含有相同的取代基，则在基的前面用中国数码二、三、四……表明相同基的数目。

(4) 取代基不同时，简单的在前，复杂的在后。

下面是几个具体的例子：



注意：例中之阿拉伯数字2、4、5表明取代基的位