

高等林业院校函授教学用教材

有机化学

(附有机化学实验)

北京林业大学成人教育学院

1993.5

前 言

本教材是为适应高等林业院校函授及成人教育需要编写的。教材内容安排以1988年出版的高等林业院校《有机化学》试用教材为基础,根据高等林业院校有机化学研讨会于1991年1月修订的《林学类专业有机化学课教学的基本要求》的精神,并结合函授学生的自学特点进行了编写。

教材中突出了结构与性质的关系。着重讨论了有机化学的基本知识和基本原理。并对成熟的电子理论和典型的反应历程作了简明的介绍。在每章前还增加了“本章基本要求”内容,以便于函授生自学。最后一章简单介绍了对天然有机物研究方法的基本知识;在学生学完有机化学后,考虑如何进行天然有机物研究的问题时,可供参考。

教材后半部分,编入了有机化学实验,供进行面授实验课时选用。

本教材由杨涵贞、冯菊芬担任主编,集体编写,编者有柴慧瑛(第一、二、七章)、杨涵贞(第四、五、六章及实验部分)、刘延兰(第三、八、九章)、冯菊芬(第十、十一、十二章)、徐慕霞(第十三、十四、十五章)。最后由冯致安教授审阅定稿。

由于编者水平所限,编写时间仓卒,教材中缺点和错误在所难免,希望读者提出批评和指正。

编者 1991年11月于北京

有机化学自学指导书

一、有机化学在林学类专业中的地位和作用

有机化学是林学类各专业的一门基础理论课。组成生物体的物质除水份以外。绝大部分是有机物。如蛋白质、油脂、磷脂、碳水化合物、色素、植物生长调节剂以及昆虫传递信息物质等。生物的生长过程也就是这些有机物的合成与分解的过程, 这些生物化学变化称为新陈代谢。生物的新陈代谢与在实验室中进行的有机反应之间存在着一定的相似性。运用有机化学的基本原理可以阐明许多生物体内的代谢过程。从而可看出有机化学在生物学中的重要地位。学习有机化学的主要目的之一, 是为今后学好许多有关专业基础课和专业课(如森林土壤学、植物生理学、微生物学、植物化学保护学、遗传育种学等)奠定必须的有机化学基础。因此同学们必须学好这门课程。

二、学习有机化学的方法

1. 有机化合物种类繁多, 结构和性质比较复杂。因此, 往往被认为有机化学是以记忆和背诵为主的一门枯燥的课程。这实际上是一种误解, 只要我们在学习中把精力放在对基本概念和基本规律的理解和运用上。有机化学内容还是容易掌握的。当然, 学习任何一门课程, 没相当量的记忆, 企图获得这一知识, 那就是有限的, 问题是要在正确理解原理的基础上去记忆那些有规律性的东西, 这一记忆基本知识的过程就会成为逻辑性的过程, 而不是死记硬背, 也不会感到繁重了。

2. 如何系统地掌握各类有机化合物? 这就必须从各类有机化合物的分子结构去着手。因为有机化合物的结构, 决定了有机化合物的性质, 反之, 有机化合物的性质, 反映了它的结构。因此, 在掌握了各类有机化合物官能团的结构特征的基础上要加强对化合物性质的理解, 并对各类有机化合物的性质(包括物理性质和化学反应)进行对比分析和归纳综合, 以便系统地来掌握。同时, 要通过作习题进一步加深印象。

反应历程、电子效应及空间位阻效应等基本理论内容的介绍, 是为帮助同学们更好地理解各类化合物结构与性质之间的关系, 有利于去系统地掌握有机化学中的基本规律。

3. 有机化学本身是一门实验性学科。因此在学习书本知识的同时应配合实验。这样更有助于学习有机化学知识, 加深所学知识的印象, 更重要地是对实验基本技能训练的环节。但面对函授学习的同学们来说, 只能在面授期间作部分实验。

4. 在学习中有不懂或疑问时请及时来函, 以便解答, 对有代表性的或集中的疑难问题, 待在面授期间进行辅导和讲解。

5. 在各章中均有学习内容的基本要求。希望同学们自学完每章后, 在掌握各类化合物的名称、官能团、重要物理性质及化学反应式的基础上做好习题。

三、学习要求

1. 有机化学这门课的教学时数为 90 学时, 其中实验占 30~35 学时, 对函授自学时

数不能少于 180 学时（其中包括作习题），在一学年内完成学习任务。

2. 要仔细阅读教材，边学边摘记下难点和疑问，希及时地函交。

3. 在每章自学总结的基础上，及时地完成指定的作业。习题作业务必字迹清晰，整齐干净，并按时寄出，千万不能积压累交，否则不给予批改，并影响其面授和成绩。请注意这点。

4. 每次寄交作业时，请将每章自学所用实际学时数在习题的最后注明。

四、自学学时分配参考表

章次	内 容	自学学时数
第一章	绪 论	8
第二章	开 链 烃	14
第三章	环 状 烃	12
第四章	卤 代 烃	9
第五章	醇 酚 醚	12
第六章	醛 酮 醌	14
第七章	羧 酸	18
第八章	旋 光 异 构	14
第九章	阶 段 复 习 含氮化合物	12
第十章	杂环化合物及生物碱	14
第十一章	脂 类	9
第十二章	碳水化合物	18
第十三章	基酸、蛋白质和核酸	14
第十四章	萜类和甾体化合物	12
第十五章	天然有机化合物的研究方法 总复习（面授教学）	作为参考资料

五、自学进度表

日 期	内 容	习 题	习题寄出时间
9 月 1—7 日	第一章	习题一	本月 31 日之前寄出
8—26 日	第二章	习题二	
10 月 1—14 日	第三章	习题三	本月 31 日之前寄出
15—26 日	第四章	习题四	
11 月 1—28 日	第五章	习题五	本月 31 日之前寄出
12 月 1—28 日	第六章	习题六	本月 31 日之前寄出
1 月 1—28 日	第七章	习题七	本月 31 日之前寄出
2 月 1—28 日	第八章	习题八	本月 31 日之前寄出
3 月 1—14 日	第九章	习题九	本月 31 日之前寄出
15—30 日	第十章	习题十	
4 月 1—7 日	第十一章	习题十一	本月 31 日之前寄出
8—26 日	第十二章	习题十二	
5 月 1—26 日	第十三章	习题十三	本月 31 日之前寄出
6 月 1—26 日	第十四章	习题十四	本月 31 日之前寄出

目 录

有机化学自学指导书	文前11
一、有机化学在林学专业中的地位 and 作用	11
二、学习有机化学的方法	11
三、学习要求	12
四、自学时数分配参考表	12
五、自学进度表	12
第一章 绪论	1
第一节 有机化学的研究对象	1
一、有机化合物与有机化学	1
二、有机化合物的特性	1
第二节 共价键	3
一、碳原子结构的特点	3
二、共价键理论	5
三、共价键属性	6
第三节 有机化合物的研究程序	8
第四节 有机化合物的分类	9
习题	10
第二章 开链烃	12
第一节 开链烃的通式、同系列和结构异构	12
一、通式、同系列	12
二、结构异构	13
第二节 开链烃的命名	14
一、普通命名法	14
二、系统命名法	14
第三节 开链烃的结构及立体异构	16
一、烷烃的结构与构象	16
二、烯烃的结构与顺反异构	18
三、炔烃的结构	21
第四节 开链烃的性质	22
一、物理性质	22
二、化学反应	24

(一) 取代反应	24
(二) 不饱和烃的加成反应	26
(三) 氧化反应	31
(四) 聚合反应	33
习题	33
第三章 环状烃	36
第一节 脂环烃	36
一、脂环烃的分类和命名	36
二、脂环烃的结构	37
三、环己烷的构象和顺反异构	38
四、脂环烃的性质	40
第二节 芳香烃	41
一、单环芳烃的分类、异构现象和命名	42
二、苯的结构	43
三、单环芳香烃	44
(一) 单环芳香烃的物理性质	44
(二) 单环芳香烃的化学反应	44
(三) 苯环上取代反应的定位规律	48
(四) 定位效应的解释	49
(五) 定位效应的应用	51
四、稠环芳香烃—萘、蒽、菲	52
(一) 萘	52
(二) 蒽和菲	54
五、非苯芳香烃	55
习题	55
第四章 卤代烃	57
一、卤代烃的分类和命名	57
二、卤代烃的物理性质	59
三、卤代烃的化学反应	59
(一) 取代反应	60
(二) 消除反应	61
四、卤代烷的取代反应历程和消除反应历程的简介	61
(一) 亲核取代反应历程	61
(二) 消除反应历程	65
五、卤代烯烃和卤代芳香烃的特性	65
(一) 乙烯型卤代烃	65
(二) 烯丙型卤代烃	65

28	(三) 隔离型卤代烃	65
28	六、个别化合物	67
28	(一) 三氯甲烷	67
28	(二) 四氯化碳	67
28	(三) 二氟二氯甲烷	67
28	习题	68
	第五章 醇、酚、醚	70
10	第一节 醇	70
50	一、醇的分类和命名	70
50	二、醇的物理性质	72
50	三、醇的化学反应	73
20	(一) 与活泼金属反应	74
20	(二) 羟基被卤代的反应	74
20	(三) 酯化反应	75
20	(四) 脱水反应	76
80	(五) 氧化及脱氢反应	77
80	四、个别化合物	78
50	(一) 甲醇	78
20	(二) 乙醇	78
20	(三) 丙三醇	79
20	(四) 环己六醇	79
20	(五) 三十烷醇	79
20	第二节 酚	79
20	一、酚的分类和命名	80
20	二、酚的物理性质	81
20	三、酚的化学反应	82
11	(一) 酸性	82
11	(二) 与三氯化铁的显色反应	83
11	(三) 氧化反应	83
11	(四) 苯环上的取代反应	84
8	四、个别化合物	84
2	(一) 苯酚	84
2	(二) 五氯酚	85
2	(三) 木质素	85
2	第三节 醚	86
2	一、醚的分类和命名	86
2	二、醚的物理性质	87
2	三、醚的化学反应	88

(一) 锌盐的生成	88
(二) 醚键的断裂	88
(三) 过氧化物的形成	89
四、个别化合物	89
(一) 乙醚	89
(二) 除草醚	89
(三) 环氧乙烷	90
第四节 硫醇、硫醚	90
一、硫醇	91
二、硫醚	92
习题	92
第六章 醛、酮、醌	95
第一节 醛、酮	95
一、醛、酮的分类及命名	95
二、醛、酮的物理性质	97
三、醛、酮的化学反应	98
(一) 羰基上的加成反应	98
(二) 烃基上 α -氢的反应	102
(三) 氧化和还原反应	105
四、个别化合物	106
(一) 甲醛	106
(二) 苯甲醛	106
(三) 丙酮	107
第二节 醌	107
习题	109
第七章 羧酸及羧酸衍生物	111
第一节 羧酸	111
一、羧酸的分类和命名	111
二、羧酸的物理性质	112
三、羧酸的化学反应	113
(一) 羧基上氢的反应—酸性	113
(二) 羧基上羟基的取代反应	114
(三) 脱羧反应	115
(四) 烃基上 α -氢的取代反应	115
四、个别化合物	116
(一) 甲酸	116
(二) 乙酸	116

(三) 乙二酸	116
(四) 丁烯二酸	117
(五) 苯甲酸	118
(六) α -萘乙酸	118
第二节 羧酸衍生物	118
一、羧酸衍生物的命名	118
二、羧酸衍生物的物理性质	119
三、羧酸衍生物的化学反应	120
(一) 水解反应	120
(二) 醇解反应	120
(三) 氨解反应	121
(四) 酰氨的特性	122
(五) 酯缩合反应	122
四、重要的羧酸衍生物	122
第三节 碳酸和磷酸衍生物	123
一、碳酸衍生物	123
(一) 碳酰胺—尿素	123
(二) 氨基甲酸酯	124
二、磷酸与磷酸衍生物	125
(一) 敌百虫	126
(二) 敌敌畏	126
(三) 乙烯利	126
(四) 乐果	127
第四节 取代酸	127
一、羟酸	127
(一) 羟酸的性质	127
(二) 自然界存在的重要羟酸化合物	128
二、羧酸	131
(一) 羧酸的化学反应	131
(二) 互变异构现象	131
习题	132
第八章 旋光异构	135
一、偏振光	135
二、旋光仪	136
三、比旋光度	137
四、含手性碳原子化合物的旋光异构体	137
(一) 含有一个手性碳原子的化合物	138
(二) 构型的表示方法	139

(三) 含有两个不相同手性碳原子的化合物	141
(四) 含有两个相同手性碳原子的化合物	142
五、环状化合物的立体异构	143
六、旋光异构体的性质	143
习题	144
第九章 含氮化合物	146
第一节 胺类	146
一、胺的分类、命名与结构	146
二、胺的性质	149
(一) 胺的物理性质	149
(二) 胺的化学反应	150
三、个别化合物	154
(一) 乙二胺	154
(二) 胆胺	155
(三) 矮壮素	155
第二节 重氮及偶氮化合物	155
一、芳香重氮盐的制备	155
二、重氮盐的反应	156
第三节 腈和异腈	157
一、腈和异腈的命名和结构	157
二、腈和异腈的化学反应	157
(一) 还原反应	157
(二) 水解反应	158
习题	158
第十章 杂环化合物及生物碱	160
第一节 杂环化合物	160
一、杂环化合物概述	160
二、杂环化合物的分类和命名	160
三、杂环化合物的结构和性质	162
(一) 几种重要杂环的结构	162
(二) 富电子芳香杂环和缺电子芳香杂环	163
(三) 杂环化合物的化学反应	163
四、重要杂环衍生物	165
(一) 糠醛	165
(二) 卟啉类化合物	166
(三) 吡啶衍生物	167
(四) 嘧啶和嘌呤衍生物	167

(五) 苯并吡喃类衍生物	169
第二节 生物碱	170
一、生物碱概述	170
二、个别生物碱	170
(一) 烟碱	170
(二) 茶碱及咖啡碱	171
(三) 金鸡纳碱	171
(四) 麻黄碱	171
习题	171
第十一章 脂类	173
第一节 油脂	173
一、油脂概述	173
(一) 油脂的存在	173
(二) 油脂的生理功能	173
(三) 油脂的化学组成与结构	173
二、油脂的性质	175
(一) 物理性质	175
(二) 化学反应	175
第二节 类脂	177
一、磷脂	177
(一) 卵磷脂和脑磷脂	177
(二) 神经鞘磷脂	179
二、蜡	180
习题	180
第十二章 碳水化合物	182
第一节 碳水化合物概述	182
一、碳水化合物的组成	182
二、碳水化合物的分类	183
第二节 单糖	183
一、单糖的结构	184
(一) 单糖的开链结构与构型	184
(二) 单糖的环状结构	186
(三) 单糖环状结构的表示方法	188
二、单糖的性质	191
(一) 物理性质	191
(二) 化学反应	191
三、重要的单糖	197

(一) 葡萄糖	197
(二) 核糖和脱氧核糖	197
(三) 果糖	198
第三节 二糖	198
一、还原性二糖	198
(一) 麦芽糖	198
(二) 纤维二糖	198
二、非还原性二糖	199
第四节 多糖	199
一、淀粉	199
二、纤维素	202
三、半纤维素及木质素	203
四、其它多糖	203
习题	204
第十三章 蛋白质	206
第一节 氨基酸	206
一、氨基酸的分类、命名和结构	206
二、氨基酸的物理性质	209
三、氨基酸的化学反应	209
(一) 两性	210
(二) 氨基上的反应	211
(三) 羧基上的反应	211
(四) 氨基与羧基共同参与的反应	212
第二节 蛋白质	213
一、蛋白质的组成和分类	213
二、蛋白质的结构	214
(一) 多肽	214
(二) 蛋白质的一级结构	215
(三) 蛋白质的空间构象	215
三、蛋白质的性质	218
(一) 两性和等电点	218
(二) 胶体性质	219
(三) 沉淀和变性	219
(四) 颜色反应	220
(五) 水解反应	220
第三节 核酸	220
一、核酸的组成	221
(一) 核酸的元素组成	221

(二) 核酸的水解产物	221
(三) 核苷和单核苷酸	222
二、核酸的结构	224
习题	226
第十四章 萜类和甾体化合物	228
第一节 萜类	228
一、单萜	229
(一) 开链单萜	229
(二) 单环单萜	230
(三) 双环单萜	231
二、其它萜类化合物	232
第二节 甾体化合物	234
一、甾醇	236
二、胆汁酸	237
三、甾体激素	238
习题	240
第十五章 天然有机化合物的研究方法	242
第一节 天然化合物研究的一般程序和预试	242
一、天然化合物研究的一般程序	242
二、天然化合物的预试	243
第二节 天然化合物的提取、分离和纯化	243
一、提取	243
二、分离、纯化	244
第三节 层析法	245
一、层析法的基本原理与分类	245
二、几种主要的层析法	246
(一) 柱层析	246
(二) 薄层层析	247
(三) 气相层析	247
(四) 高压液相层析	248
第四节 天然化合物的鉴定	248
一、物理常数的测定	248
二、分子式的确定	248
三、结构式的确定	249
有机化学实验部分	250
一、有机化学实验室规则及注意事项	250

二、有机化学实验常用玻璃仪器.....	251
三、实验内容.....	252
实验一 熔点测定.....	252
实验二 沸点测定.....	254
实验三 醇、酚、醛、酮的性质反应.....	255
实验四 碳水化合物的性质反应.....	257
实验五 蛋白质的性质反应.....	260
实验六 薄层色谱法.....	262
实验七 油脂的提取.....	265
实验八 从茶叶中提取咖啡因.....	266
实验九 从八角茴香中提取茴香油.....	269
实验十 乙酸乙酯合成.....	272

第一章 绪 论

基本要求

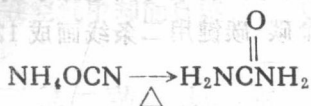
1. 了解有机化学、有机化合物的涵义，掌握有机化合物的特性。
2. 了解有机化合物结构的特点，掌握共价键理论和共价键属性。
3. 一般了解有机化合物的研究方法和有机化合物的分类。

第一节 有机化学的研究对象

一、有机化合物与有机化学

人类对事物的认识永远不会停留在一个水平上。有机化学研究的对象也是随着科学的发展不断地深化和改变。最早人们把从有生命的动植物有机体中得到的物质叫有机化合物，简称有机物。研究动物和植物的化学叫有机化学。当时认为有机物不能用人工方法制取，只能在“生命力”的作用下生成，这是由于受当时宗教的束缚和科学水平的限制，对有机物给予一种神秘的色彩。“有机”这两个字就是这样提出来的。历史上沿用直到现在。

随着科学不断发展，相继有不少有机物可以由无机物通过人工方法合成。1824年德国有机化学家武勒(F·Wöhler)首次用无机物氰酸铵合成有机物尿素：



此后，许多天然产物不仅可以用人工方法合成，还可以从石油、煤焦油等原料经加工得到各种有机物。这就使“生命力”学说的怪论彻底破产。

由于结构理论和分析技术水平的发展提高，人们发现有机物的元素组成并不多，除都含有碳元素以外，绝大多数含有氢，其次有氧、氮、卤素、硫、磷等少量元素。所以有机化合物是指含碳的化合物或碳氢化合物及其衍生物。有机化学是研究含碳化合物或碳氢化合物及其衍生物的化学(其中一氧化碳、二氧化碳、碳酸及其盐属无机物范畴)。有机物这个名称早已改变了原来的涵意。

有机化学既然只是研究含碳及少数几种元素的化学，为什么要将它与无机物分开作为一门独立科学研究呢？这是因为有机物有它的特性。

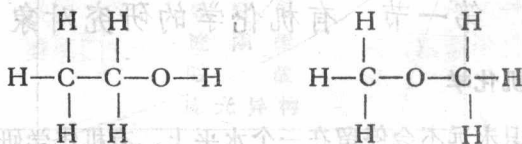
二、有机化合物的特性

(一) 有机物的数目繁多

目前已知有机物数目多达四百多万种以上，而且仍在继续增长着。而无机物只知有五万余种。

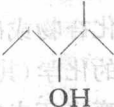
同分异构体是指具有相同分子式而化学结构不同的化合物。例如分子式为 C_4H_{10} 的烷烃, 它可以是正丁烷 $CH_3CH_2CH_2CH_3$; 也可以是异丁烷 $CH_3CH(CH_3)_2$ 。正丁烷和异丁烷互为同分异构体。随着碳原子数目的增多同分异构体的数量也增大。分子式为 $C_{12}H_{26}$ 的烷烃可以有 355 个同分异构体。

蛛网式：将每个原子的价键都用键线画出来


$$\begin{array}{ccccc} & & & \text{CH}_2 & \\ & & & / \quad \backslash & \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} & \text{CH}_3\text{OCH}_3 & \text{H}_2\text{C} & & \text{CH}_2 \\ & & | & & | \\ & & \text{H}_2\text{C} & \text{---} & \text{CH}_2 \end{array}$$

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}\text{---}\text{CH}\text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OH} \qquad \qquad \text{OH} \end{array}$ 

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ 

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 

$$\begin{array}{c} \text{H} & & & \text{H} & \text{H} \\ \times & \bullet & & \times & \times \\ \text{H} \times \text{C} & \times & \text{O} & \times & \text{H} \\ \times & & \times & & \\ & \times & & & \\ & \text{H} & & & \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ \times & \times \\ \text{H} \times \text{C} & \times \times \text{C} \times \text{H} \\ \times & \times \\ & \times \end{array}$$

(二) 大多数有机物易于燃烧

无机物食盐与有机物糖分别置于火中，前一个没有什么变化，后一个碳化而变黑，最后可完全燃烧生成 CO_2 和 H_2O 。不含金属元素的有机物，燃烧后不留残渣。所以我们可利用这一特性来区别有机物与无机物。

(三) 绝大多数有机物熔点较低

一般有机物熔点在 $40 \sim 300^\circ\text{C}$ 之间，很少超过 400°C 。而无机物却高得多。如食盐的熔点是 808°C 。有机物熔点较低是因为有机物是共价化合物，属于分子晶格，而无机物多是离子化合物，属于离子晶格，也有的属于原子晶格。而分子间的作用力比离子间或原子间作用力要弱得多。

(四) 一般有机物难溶于水而易溶于有机溶剂

根据“相似相溶”的经验规律，极性大的有机物如乙醇、乙酸易溶于水，而极性小或非极性的有机物如卤代烃、醚等难溶或不溶于水，而易溶于四氯化碳、石油醚等有机溶剂中。

(五) 有机反应速度慢，且常有副反应

无机反应多属于离子反应，反应瞬间即可完成，而且产物较简单。例如 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ (瞬间完成)。一般有机反应多为分子反应，必需使分子中某个化学键断裂才能进行反应，所以反应速度慢，通常按小时计算反应时间，有的可长达几十个小时反应才能完成。为了加速反应的进行，经常借助于光、辐射、热、催化剂等。另外，有机物发生反应时，往往可能在分子的不同部位进行，因此在主反应之外，常伴随有副反应而得到混合物，使主要产物的产率降低，一般产率达到 70% 就较理想了。例如在浓 H_2SO_4 存在下乙酸与乙醇的酯化反应，除有乙酸乙酯生成外，还有少量乙醚等副产物。

当然，不能将以上特性绝对化，如 CCl_4 是有机物，它不仅不易燃烧，还可作为灭火剂使用。黄磷是无机物，它在空气中却能自燃。

第二节 共 价 键

有机物是共价化合物。大多数有机反应都意味着旧共价键的断裂与新的共价键的形成。为此有必要对共价键的理论和概念作一简单复习性地介绍。

一、碳原子结构的特点

碳原子在基态时，其核外 6 个电子的排布为 $1\text{S}^2, 2\text{S}^2, 2\text{P}_x^1, 2\text{P}_y^1$ 。它的四个最外层电子已有二个充满 2S 轨道。在二个 2P 轨道上各有一个未成对电子。按其未成对电子数目，碳原子应当是二价的，然而在有机物分子中碳原子一般都表现为四价，这说明碳原子与其它原子结合成键时，碳原子的 2S 轨道上有一个电子由于获得能量而活化，进而跃迁到 2P 轨道上，这时形成的外层电子结构为 $2\text{S}^1, 2\text{P}_x^1, 2\text{P}_y^1, 2\text{P}_z^1$ 。

