

高等学校试用教材

有机化学

上册

南京大学化学系有机化学教研室编

人民教育出版社

高等学校试用教材

有机化学

上册

南京大学化学系有机化学教研室编

人民教育出版社

前 言

本书是根据 1977 年 10 月高等学校理科化学类教材会议制定的《有机化学》教材编写大纲编写的，供综合大学化学系作试用教材，也可供其他院校参考。

本书共分三部分。上册为第一部分，内容包括共价键的性质，各类有机化合物的结构、物理性质、反应和用途，立体化学及测定结构的物理方法。下册包括第二部分有机反应的历程和第三部分天然产物及高分子化合物。对这种编写方法，我们还缺乏实践经验，每一章的问题、习题及内容提要的选择和安排是否妥当，也有待于教学实践的检验。

本书的编写工作是在南京大学化学系有机化学教研室参加基础课教学的同志积极协助下进行的，由胡宏纹、段康宁、陈伟兴和陈子涛执笔。

本书初稿经《有机化学》教材审稿会审查。参加审稿的单位有南开大学、北京大学、吉林大学、复旦大学、武汉大学、中山大学、四川大学、兰州大学、厦门大学、中国科技大学、北京师范大学和上海师范大学等校。会上代表们对书稿提出了详细的修改意见，其他一些兄弟院校的同志也提出了不少的建议。在此，我们表示衷心的感谢。限于编者水平，加以成稿时间仓促，书中缺点错误在所难免，希望提出批评指正。

编 者

一九七八年八月于南京

目 录

第一章 绪论	1
§ 1.1 有机化合物和有机化学	1
§ 1.2 共价键	4
§ 1.3 有机化合物的分类	18
第二章 烷烃	21
§ 2.1 烷烃的异构	21
§ 2.2 烷烃的命名	27
§ 2.3 烷烃的物理性质	30
§ 2.4 烷烃的反应	35
§ 2.5 烷烃的来源和制法	39
内容提要	40
习题	40
第三章 烯烃和环烷烃	41
§ 3.1 烯烃的异构和命名	41
§ 3.2 烯烃的物理性质	47
§ 3.3 烯烃的反应	49
§ 3.4 烯烃的来源和制法	61
§ 3.5 环烷烃	62
内容提要	69
习题	70
第四章 炔烃和二烯烃	72
§ 4.1 炔烃的异构、命名和物理性质	72
§ 4.2 炔烃的反应	73
§ 4.3 炔烃的制法	79
§ 4.4 乙炔	79
§ 4.5 二烯烃	81

内容提要	96
习题	98
第五章 芳烃	100
§ 5.1 苯的结构	101
§ 5.2 苯的同系物的异构、命名和物理性质	107
§ 5.3 苯及其同系物的反应	109
§ 5.4 苯环上取代反应的定位规律	118
§ 5.5 苯及其同系物的来源和制法	129
§ 5.6 稠环芳烃	131
内容提要	139
习题	141
第六章 卤代烃	143
§ 6.1 一卤代烃的异构和命名	143
§ 6.2 一卤代烃的物理性质	145
§ 6.3 一卤代烃的反应	149
§ 6.4 一卤代烃的制法	157
§ 6.5 多卤代烃	158
内容提要	162
习题	163
第七章 醇、酚和醚	165
§ 7.1 一元醇的命名和物理性质	165
§ 7.2 一元醇的反应	169
§ 7.3 一元醇的制法	177
§ 7.4 甲醇、乙醇、乙二醇和丙三醇	182
§ 7.5 酚的反应	184
§ 7.6 苯酚和萘酚	191
§ 7.7 醚	193
§ 7.8 硫醇、硫酚和硫醚	200
内容提要	202
习题	204
第八章 醛和酮	206

§ 8.1	一元醛、酮的命名和物理性质	206
§ 8.2	一元醛、酮的反应	208
§ 8.3	一元醛、酮的制法	225
§ 8.4	甲醛、乙醛和丙酮	229
§ 8.5	α , β -不饱和醛、酮	231
§ 8.6	醌	234
	内容提要	237
	习题	239
第九章	羧酸及其衍生物	241
§ 9.1	羧酸的命名和物理性质	241
§ 9.2	羧酸的反应	245
§ 9.3	羧酸的制法	248
§ 9.4	甲酸和乙酸	251
§ 9.5	羧酸衍生物的命名和物理性质	252
§ 9.6	羧酸衍生物的反应	254
§ 9.7	羧酸衍生物的制法	260
§ 9.8	乙烯酮	263
§ 9.9	油脂	265
	内容提要	266
	习题	267
第十章	取代酸	269
§ 10.1	卤代酸	269
§ 10.2	诱导效应和共轭效应	272
§ 10.3	羟基酸	282
§ 10.4	乙酰乙酸乙酯	287
	内容提要	292
	习题	294
第十一章	含氮化合物	296
§ 11.1	硝基化合物	296
§ 11.2	胺的性质	300
§ 11.3	胺的制法	312

§ 11.4 重氮和偶氮化合物	317
内容提要	323
习题	325
第十二章 立体化学	328
§ 12.1 对映异构	328
§ 12.2 对称因素与手性的关系	346
§ 12.3 构象	356
内容提要	365
习题	366
第十三章 非苯芳香族化合物	370
§ 13.1 含碳环的非苯芳香族化合物	370
§ 13.2 含杂环的非苯芳香族化合物	378
内容提要	388
习题	389
第十四章 测定有机化合物结构的物理方法	391
§ 14.1 紫外光谱	391
§ 14.2 红外光谱	397
§ 14.3 核磁共振谱(NMR)	410
§ 14.4 质谱	422

第一章 绪 论

§ 1.1 有机化合物和有机化学

一、有机化合物的定义和特性

有机化合物就是碳化合物。绝大多数有机化合物中都含有氢。有机化合物中除了碳和氢以外,常见的元素还有氧、氮、卤素、硫和磷。有些简单的碳化合物,如二氧化碳、一氧化碳、碳酸盐等,同典型的无机化合物相似,一般把它们看作是无机化合物。

典型的有机化合物与典型的无机化合物性质有明显的差异。有机化合物一般都可以燃烧,绝大多数的无机化合物却不能燃烧。有机化合物的挥发性较大,通常是以气体、液体或低熔点固体的形式存在的。大多数固体有机化合物的熔点在室温和 400°C 之间。无机化合物通常不能熔化或难以熔化。有机化合物通常不易溶解于水,无机化合物则较易溶解。有机化合物的反应一般进行得比较慢,通常需要加热使反应加快,并且常有副反应发生,产量很少能达到 100%,能达到 85—90% 已经是很好的了。无机化合物的反应则可以在瞬息间完成。这些特性并不是有机化合物的绝对标志。有的有机化合物不能燃烧或熔点很高,有的有机反应可以爆炸式地进行。但是这些相对性的标志可以反映大多数有机化合物的特性。

有机化合物与无机化合物性质上的差异,主要是由于分子中化学键的本性不同。一般有机化合物是以共价键结合起来的,而典型的无机化合物则是用离子键结合起来的。

二、有机化学

有机化学是化学科学的一个分支,它的研究内容是有机化合

物的性质,内部结构,合成方法,有机化合物之间的相互转变,以及根据这些事实资料归纳出来的规律和理论等。

把碳化合物同其他元素的化合物分开,作为一门独立的科学来研究,其主要原因:

1. “科学的发生和发展一开始就是由生产决定的”(《马克思、恩格斯选集》第三卷,523页。人民出版社,1972)。有机化合物有广泛而巨大的实际用途,例如可以用作染料、医药、炸药、燃料等等。有机化合物的工业生产提供了大量可供观察的材料和新的实验手段,为了工业生产的进一步发展也需要系统地研究有机化合物的性质、合成方法和有关的理论问题。

2. 典型的有机化合物同典型的无机化合物在性质上和反应能力上都有显著的差异,研究有机化合物需要使用一些特殊的研究方法。

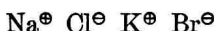
3. 有机化合物在生物的生命活动中起着重要的作用。生物的躯体主要由有机化合物所组成,生物体内的新陈代谢和生物的遗传现象都牵涉到有机化合物的转变。

4. 有机化合物的数目特别多,并且增加得很快。已知的有机化合物的数目在1880年约为12,000种,1910年约为150,000种,1940年约为500,000种,1961年约为1,750,000种(同年无机化合物估计约500,000种)。目前已知的有机化合物的数目当在五百万种以上。

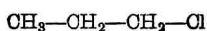
碳化合物数目特别多的原因,首先是由于碳原子互相结合的能力特别强。一个分子中可以含有碳原子的数目,几乎没有限制。例如在聚乙烯分子中可以含有几十万个碳原子。其次是由于碳化合物中异构现象非常普遍。分子式相同而性质不同的化合物叫异构体,这种现象叫做异构现象。

典型的无机化合物,如氯化钠和溴化钾,是由带不同电荷的离

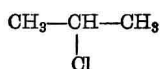
子以离子键的形式结合起来的，在溶液中正离子和负离子各自运动，对于某一个正离子并没有一个特定的负离子与它结合在一起。因此，等摩尔数的氯化钠和溴化钾溶液与等摩尔数的溴化钠和氯化钾溶液毫无区别。



有机化合物主要是由共价键结合起来的。共价键是一种刚性键。用共价键相联结的两个原子被固定在一起，不能单独运动。由 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 和 CH_3Br 所组成的混合物与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 和 CH_3Cl 所组成的混合物完全不一样。由于共价键是一种刚性键，分子中用共价键相联结的原子就有一定的次序。原子互相联结的次序不同，化合物的性质也不同，这就产生了各种异构体。例如：



沸点：46.60°C



沸点：35.74°C

因此，有机化合物数目特别多也是由它的分子中化学键的本性决定的。

三、有机化学的任务和作用

有机化学是一门基础科学。基础科学的主要任务是认识自然界中尚未被发现的现象和尚未被认识的规律。有机化学的主要任务也是发现新的现象（如新的有机化合物、有机化合物新的性质、新的有机反应等）和认识新的规律（如有机化合物结构与性质之间的关系、有机反应的历程等）。

在二十世纪内，全面实现农业、工业、国防和科学技术的现代化，把我们的国家建设成为社会主义的现代化强国，是我国人民肩负的伟大历史使命。四个现代化，关键是科学技术的现代化，而基础科学又是科学技术的理论基础。敬爱的周总理一再指示：“没有一定的理论科学的研究作基础，技术上就不可能有根本性质的进

步和革新。”因此,为了实现四个现代化,必须发展基础科学。

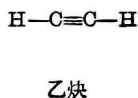
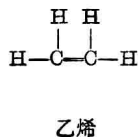
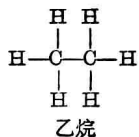
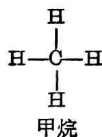
农药、医药、高分子材料、燃料、炸药、基本有机合成等工业是国民经济和国防不可缺少的重要工业部门,它们与有机化学有密切的关系。有机化学的发展对于这些工业部门有促进和指导作用,而这些工业部门的进步和革新也需相应地进行有机化学的理论研究工作。

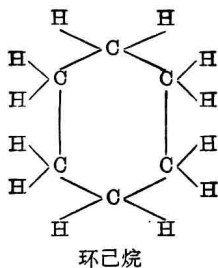
化学科学是一个整体,它的各个分支,如无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、生物化学等是互相联系,互相渗透,互相促进的。无论从事化学中哪一个领域的工作,都必须具备有机化学的基础知识。如无机化合物的分离和分析中用到的有机化合物愈来愈多;络合物中的络合剂大部分是有机化合物;发展很快的有机金属化合物化学则是无机化学和有机化学之间的边缘学科。因此,有机化学是化学各专业一门重要的基础课,有机化学的基本知识和实验技能对各专业都是必需的,不能忽视和削弱。

§ 1.2 共 价 键

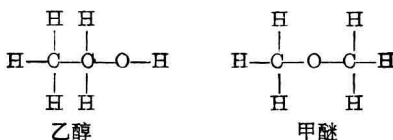
一、有机化合物的结构

在十九世纪后期对于有机化合物的结构已经进行了大量的研究工作,形成了定性的结构学说。当时已经知道:碳为四价元素,碳原子可以互相联结成碳链或碳环,也可与别的元素的原子联结成杂环,碳原子可以单键、双键或三键互相联结或与别的元素的原子相联结。在这些概念的基础上,测定了大量有机化合物的内部结构并采用结构式来表示。例如:





对有机化合物中广泛存在的同分异构现象，也从化合物的内部结构上找到了原因。例如，乙醇与甲醚的分子式相同，但内部结构不同，因此性质也不相同。



对于分子中原子在空间的排列方式也有了一定的认识。例如，已经知道了碳原子的四面体结构，碳原子位于四面体的中心，碳原子上的四个价指向四面体的四个顶点（见图 1.1），当碳原子与四个氢原子结合生成甲烷时，碳原子位于四面体的中心，四个氢原子在四面体的四个顶点上（见图 1.2）。

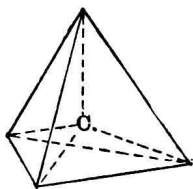


图 1.1 碳原子的四面体结构

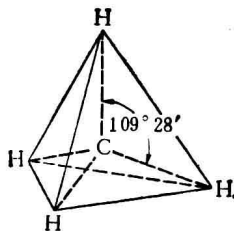


图 1.2 甲烷

为了更形象化地理解分子中各原子在空间的排列情况，通常使用各种立体模型。其中最简单的一类是用各种颜色的小球来表

示不同元素的原子,用短棍来表示各原子间的价键,碳原子通常用黑色的小球表示,小球上有等距离的四个小孔,在这四个小孔中插上表示价键的短棍后,四个短棍正好指向以球心为中心的四面体的四个顶点(由此可见,四面体的四个顶点就是以四面体的中心为中心的球面上距离相等的四点)。在小棍的另一端加上表示氢原子的黄色小球,就得到甲烷的模型[图 1·3(a)],这种模型叫做棍球模型。从棍球模型可以清楚地看出分子的几何对称性。

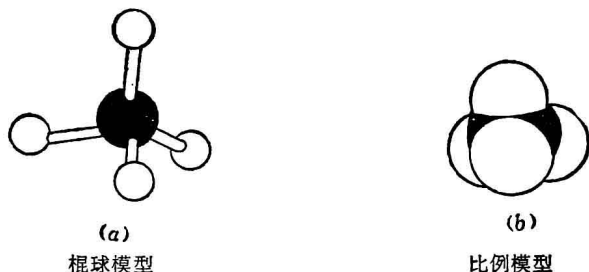


图 1·3 甲烷的模型

另一类是各种比例模型。例如,在制作表示不同原子的小球时,使它们的大小与各种原子的体积保持一定的比例关系[图 1·3(b)]。这类模型可以更精确地表示分子中各原子之间的立体关系。

问题 1·1 用棍球模型证明:氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷都只有一种(用绿球代表氯原子)。

问题 1·2 如碳原子的四个价排列在一个平面上,即碳原子位于正方形的中心,四个价指向正方形的四个顶点,二氯甲烷可能有几种异构体?

问题 1·3 如碳原子具有金字塔结构,即碳原子位于金字塔的尖端,四个价的方向与金字塔的棱边相同,二氯甲烷可能有几种异构体?

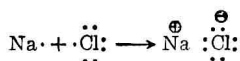
二、离子键和共价键

在二十世纪初期诞生了原子结构学说,对于化学键也有了新

的认识。根据原子结构学说,原子是由带正电的原子核和带负电的电子组成的。电子在原子核周围各个能量不同的电子层中运动,通常化学键的生成只与最外层的价电子有关。惰性元素原子中,电子的构型是最安定的。其他元素的原子,都有达到这种构型的倾向,因此,它们可以互相结合形成化学键。惰性元素最外层电子的数目是8(氖等)或2(氦),在一般情况下,原子互相结合生成键时,其外层电子数应达到8或2。

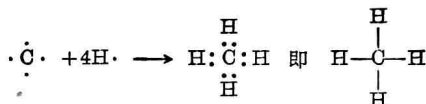
有机化合物中常见的化学键有三种:

1. 离子键 钠原子只有1个价电子,氯原子有7个价电子,钠与氯作用,钠失去1个电子成为带正电的钠离子,氯得到1个电子成为带负电的氯离子。这两个离子的最外电子层中都有8个电子,都达到了最安定的构型,它们相互作用的结果,就形成了离子键:



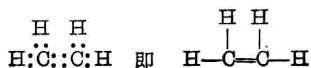
醋酸钠分子中醋酸根与钠之间的化学键也是离子键 $\text{CH}_3\text{COO}^{\ominus} \text{Na}^{\oplus}$ 。

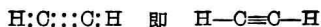
2. 共价键 碳原子和氢原子结合生成甲烷分子时,碳原子和氢原子各出一个电子,配对而形成两个原子间共用的电子对。这样生成的化学键叫做共价键。



在甲烷分子中,碳原子和氢原子最外电子层中分别有8个和2个电子,都取得了最安定的构型。

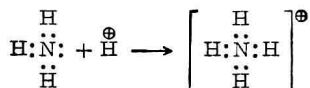
两个原子间共用两对或三对电子,就生成双键或三键。





由此可见,前面用来表示键的每一短划相当于一对共用电子。

3. 配价键 配价键是一种特殊的共价键。它的特点是:形成键的电子对在成键以前是属于一个原子的。例如,氨分子与质子结合生成铵离子时,氨分子中的未共电子对变成了氮原子和氢原子之间的共用电子对。



供给电子对的原子叫做给予体,接受电子的原子叫做接受体。生成铵离子后,4个N—H键完全是等同的,彼此之间没有差别。

问题 1.4 写出下列化合物的电子结构式:



三、原子轨道

原子中电子的运动状态叫做原子轨道,用波函数 ϕ 表示。 ϕ 是电子运动状态的空间坐标的函数。例如,1s电子的波函数 ϕ 是电子与原子核之间的距离 r 的函数。

电子在某一点周围出现的几率与 ϕ^2 成正比,1s电子 ϕ^2 的数值随 r 的增大而迅速减小,并趋近于零[见图1.4(a)]。1s电子出现的几率最大的地方是在原子核附近,随着1s电子与原子核之间的距离增加,其出现的几率迅速减小。换句话说,1s电子可以在原子核周围的任何地方出现,但在绝大部分时间内,是在原子核不远的地方。可以把电子的几率密度分布近似地看作轮廓不清的一团云,电子出现的几率大的地方电子云的密度大,电子出现的几率小的地方电子云的密度小。如果用点子的密度表示电子云的密度,使单位体积内点子的密度与 ϕ^2 成正比,画在纸面上,就得到图

1.4(b), 这是形象地表示原子轨道的一种方法。

$1s$ 电子的电子云对于原子核呈球形对称分布。可以画出一个球面, 使电子云在球面以内出现的几率为 90% 或别的百分数, 如图 1.4(c) 所示。因此, 可以用界面来划出一个区域, 电子在这个区域内出现的几率很大, 在这个区域以外, 则很小。这是形象化地表示原子轨道的另一种方法。 $1s$ 轨道的界面是以原子核为中心的球面。

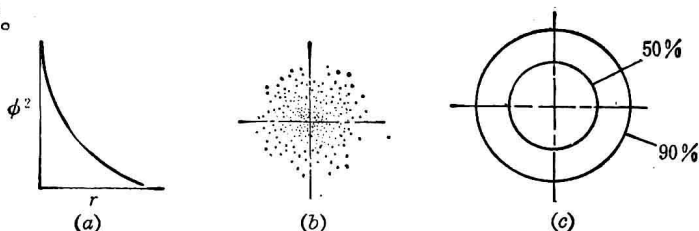


图 1.4 $1s$ 电子

(a) ϕ^2 与 r 的关系; (b) 电子云; (c) 界面

$1s$ 、 $2s$ 、 $3s$ 电子的界面都是球形, 如电子在界面内出现的几率都是 90% (或别的百分数), 则界面的大小为: $1s < 2s < 3s$ 。这一规律也适用于 p 轨道。

p 轨道的电子云是以通过原子核的直线为轴对称分布的, 这就是说 p 轨道的电子云集中在原子核两边一定的区域内。 p 轨道的界面通常用两个球面表示, 如图 1.5。这是一种简化的表示方法, 着重指出了 p 轨道的方向性, 但并没有精确表示界面的形状。有三个能量相等的 p 轨道, 其对称轴互相垂直。

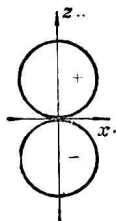


图 1.5 $2p_z$ 轨道



图 1.6 琴弦的振动

图 1.5 中的正负号表示波函数 ϕ 的符号。波函数的符号不同, 表示它的位相不同, 正如琴弦振动所产生的驻波有不同的位相一样 (图 1.6)。

四、价键法

价键法是量子化学中处理化学键问题的一种近似方法, 它与另一种近似处理方法——分子轨道法是互相补充的。

根据价键法, 当两个原子互相接近生成共价键时, 它们的原子轨道互相重叠, 自旋相反的两个电子在原子轨道重叠的区域内为两个成键原子所共有, 生成的共价键的键能与原子轨道重叠的程度成正比。因此, 分子中原子的位置应能使原子轨道最大限度地重叠。

1. 氢分子 两个氢原子的 $1s$ 轨道互相重叠生成氢分子 (见图 1.7);



图 1.7 氢分子的生成

H—H 键的电子云是围绕键轴对称分布的, 这种类型的键叫做 σ 键。

2. 氟分子 氟原子的电子构型为: $1s^2 2s^2 2p^5$, $2p$ 轨道上有一个未配对的电子, 两个氟原子的 $2p$ 轨道互相重叠就生成 F—F 键 (见图 1.8);



图 1.8 氟分子的生成