

李长荣
郭钧功 邢玉芬 编

有机化学 自学指导书

北京市高等教育自学考试学习指导书

(试用本)



农业出版社

062

12A

北京市高等教育自学考试学习指导书（试用本）

有机化学自学指导书

李长荣 郭钧功 邢玉芬 编

北京市高等教育自学考试学习指导书（试用本）

有机化学自学指导书

李长荣 郭钧功 邢玉芬 编

• • •

责任编辑 阎京萌

农业出版社出版（北京朝内大街130号）

新华书店北京发行所发行 农业出版社印刷厂印刷

787×1092 毫米 32 开本 10.25 印张 208 千字

1987 年10月第1版 1987 年10月北京第1次印刷

印数 1—4,000册

统一书号 13144·362 定价 2.00 元

出版说明

高等教育自学考试是为“四化”建设开发智力、选贤育能的新渠道，是把个人自学、社会助学和国家考试结合起来的新型成人高等教育形式。为了提高质量，指导考生自学，帮助开展社会助学活动，我们组织出版一套《高等教育自学考试学习指导书（试用本）》。

这套指导书将指导自学者明确学习目的，以马克思主义的立场、观点和方法学好各门课程的内容，启发自学者独立思考，培养运用所学知识分析和解决实际问题的能力。它将对指定的学习用书提示要点，解释难点，提供参考书目，给以必要的注释，补充一些有助于加深理解和扩大知识面的材料，提供重要实验的指导和一定数量的思考题，以便帮助自学者深入地系统地理解和掌握学习内容。

学习指导书，有的是由主考学校的课程考试委员编写，有的是与其他教师共同编写，由主考学校聘请专家审议的，在此谨向有关专家、主考学校和编者致以谢意，并望广大读者提出宝贵意见。

鉴于目前社会上编写的高等教育自学考试指导、辅导书和试题解答较多，建议考生慎重选择用书。并请有关单位和个人不要以北京市高等教育自学考试学习指导书（或学习用书）的名义出版书籍。

北京市高等教育自学考试委员会

1984年2月

编 者 的 话

本书是为了帮助自学青年在学习汪小兰编写的《有机化学》教材（1979年版）过程中理解、掌握教材中的主要内容而编写的，编写时参考了高等农业院校农学、果树、蔬菜等专业的有机化学教学大纲。

本书的编写按教材的章次，每章分成四部分。第一部分为目的要求，提出了对各章自学的基本要求。第二部分为学习提要，是按教材的顺序分章分节编写的；根据各章的目的要求对一些基本概念和必须掌握的内容作了扼要的叙述，以使学生自学时能抓住重点，同时也便于学生复习。第三部分为补充说明，主要针对学生在自学中可能遇到的某些疑难问题作一些解释说明，同时还补充了一些有助于理解和扩大知识面的材料。第四部分为习题与自学检查题，除教材中的习题供自学者练习外，每章还有一定数量的自学检查题（相当于各章测验题），以检查自学者对各章内容掌握的程度；在书后还附有教材中部分习题和自学检查题的参考答案。

学生在自学时可先看书中每章的目的要求，然后按章节顺序阅读教材，对照本书的学习提要部分进行仔细阅读。阅读时对重点内容一定要深入理解，之后，再阅读补充说明部分以加深对一些问题的理解。在自学的基础上，通过做各章中指定的习题，培养自己运用所学知识进行分析问题与解决

问题的能力，最后在进一步复习的基础上做自学检查题，要做到不看书本解题，而且，在解题过程中不要看书后的参考答案。解题完成后，再用书后的参考答案进行对照检查。

参加本书编写工作的有李长荣(第一—五章)、邢玉芬(第六—十章)、郭钧功(第十一—十六章)等同志，最后由李长荣同志负责统稿。

本书经周长海教授审阅，并提出修改意见，在此表示由衷的感谢。

当编者受北京市高等教育自学考试委员会委托承担编写指导书任务后，曾向汪小兰教授征求意见，受到了汪小兰教授的支持与鼓励，在此也一并表示谢意。

由于编者水平有限，书中缺点、错误及不妥之处希读者批评指正。

编者

1983年12月

目 录

第一章	绪论	1
第二章	开链烃（脂肪烃）	11
第三章	环烃	30
第四章	卤代烃	48
第五章	醇、酚、醚	56
第六章	醛、酮、醌	70
第七章	羧酸及其衍生物	90
第八章	取代酸	103
第九章	含氮化合物	112
第十章	含硫和含磷有机化合物	132
第十一章	旋光异构和构象	142
第十二章	碳水化合物	153
第十三章	氨基酸、多肽和蛋白质	170
第十四章	油脂和类脂化合物	184
第十五章	萜类和甾体化合物	194
第十六章	杂环化合物	206
部分习题参考答案		223
自学检查题参考答案		278

第一章 绪 论

I、目的要求

有机化学是一门重要的基础化学课程，它是专门研究碳化合物的科学，与农业科学有密切的关系。我们在无机化学中学过的许多基本知识和基础理论也适用于有机化学。所以，在系统地讨论有机化学的主要内容之前，有必要将无机化学中已学过的一些基本知识和基础理论，再从有机化学的角度加以研究讨论和概括，其中特别重要的是关于共价键的特性及其属性。这些基本知识和基础理论，在以后的学习过程中经常用到。

本章学习的具体要求

1. 掌握有机化合物和有机化学的定义，有机化合物中共价键的性质及有机化合物的特点。
2. 了解有机反应的基本类型和研究有机化合物的方法。
3. 掌握有机化合物的分类原则，熟悉官能团。
4. 认识有机化学与农业科学的关系。

II、学习提要

一、有机化学的研究对象

有机化学是化学的一个分支，它是研究有机化合物的化学。有机化合物的主要特征是它们都含有碳，即都是碳的化合物。从结构上看，所有的有机化合物都可以看作是碳氢化合物以及从碳氢化合物衍生而得的化合物。因此，有机化学也就是碳氢化合物及其衍生物的化学。

有机化学是研究有机化合物来源、结构、性质、化学变化规律及应用的一门科学。

二、有机化合物的结构与性质

(一) 共价键

1. 化学键的种类 一般地说，依化学键的性质，可以把化学键分为三类：电价键、共价键和金属键。通过电子转移而形成的价键叫电价键，通过电子共用而形成的价键叫共价键。

2. 共价键理论

(1) 价键法 又称电子配对法（简称VB法）。价键法认为自旋相反的单电子相互接近时，就可以相互配对，形成稳定的化学键。这种自旋相反的两个电子相互配对构成的键叫做共价键。如果一个原子有几个未成对电子，便可以 and 几个自旋相反的电子相互配对成键。因而一个原子有几个未成对电子，它的化合价也就是几。

自旋相反的两个电子相互结合成键时，成键电子的原子轨道重叠愈多，亦即电子云重叠愈大，形成的共价键则愈牢

固。这样，共价键的形成就在可能范围采取电子云重叠最大的方向。

(2) 分子轨道理论 (简称MO理论) 分子轨道理论认为，原子相互结合形成分子以后，价电子不再定域于个别原子之内，而运动于整个分子之中。

3. 共价键的键参数

(1) 键长 是指成键原子的核间距离。键长单位常以 Å (10^{-10} 米) 表示。键长是两核之间最远与最近距离的平均值，或者说是两核之间的平衡距离。同一种键，在不同化合物中其键长的差别是很小的。

(2) 键角 分子中某一原子与另外两个原子形成的两个共价键在空间所夹的角度叫做键角。键长与键角决定着分子的立体形状。

(3) 键能 组成共价键的两个原子离解时所吸收的能量称为共价键的键能。键能的单位是千卡/摩尔 (或千焦/摩尔)。对于双原子分子，键能和离解能在数值上是一致的；对于多原子分子，共价键的键能是相同键离解能的平均值。键能的大小标志着键的稳定程度，与反应的热效应有密切关系。

(4) 键的极性 两个元素电负性不同的原子或原子团能组成极性共价键。由于共价键的极性导致分子极性的产生。分子或键的极性大小可以用向量值——偶极矩表示。

在外加电场作用下，使分子或键的极性发生改变的现象叫键或分子的极化。它是暂时的现象，外电场消失，极化现象也即消失。

(二) 有机化合物的特点

1. 有机化合物结构上的主要特点 因为碳原子相互结合的能力很强, 碳原子可以互相结合成碳链或碳环。而且, 同分异构现象在有机化合物中又普遍存在, 所以有机化合物的数量极多 (700 万种以上)。

2. 有机化合物性质上的特点 不同的有机化合物各有其个性, 它们的性质各不相同; 有机化合物也有其共性。一般有机化合物具有可燃, 不耐热, 不易溶解于水, 进行化学反应时速度较慢, 反应情况复杂, 副反应多等共性。

表 1—1 有机化合物和无机化合物性质比较

性 质	有 机 化 合 物	无 机 化 合 物
可 燃 性	多数能燃烧	多数不能燃烧
耐 热 性	多数不耐热, 固体的熔点常在 400℃ 以下	多数耐热, 难熔化, 熔点一般很高
溶 解 性	多数不溶于水, 溶于有机溶剂。溶于水的有机物多数不电离	多数溶于水, 不溶于有机溶剂, 溶于水后多数电离
化学反应性	一般反应速度慢, 副反应多, 产率较低	一般反应速度较快, 副反应少, 产率较高

由于有机化合物分子中的原子是以共价键相结合, 这就构成了有机化合物在性质上的特殊性。有机化合物分子晶体间的引力比无机化合物离子晶体间静电引力为弱, 因此熔点较低。多数有机化合物在溶液中不电离。有机化合物的反应一般来说都是分子之间的化学反应, 因此就不像无机化合物的离子反应那样可以比较迅速地完成了。

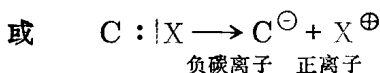
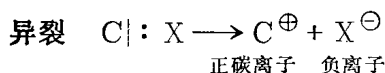
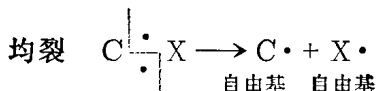
三、研究有机化学的方法

有机化合物的研究方法如下。

1. 分离和提纯
2. 测定物理常数以检验化合物的纯度
3. 元素定性和定量分析确定实验式
4. 测定分子量，决定分子式
5. 推定结构式（也称构造式）
6. 合成有机化合物，最后证实该有机物的结构

四、有机化学反应的基本类型

有机化合物绝大多数是共价化合物，共价键在断裂过程中由于分子结构和反应条件不同，有两种不同的断裂方式，即均裂和异裂：



在均裂过程中，形成共价键的一对电子分别属于两个原子或原子团，形成带孤电子的原子或原子团，称之为自由基，通常用 $\text{R} \cdot$ 来表示。例如 $\text{CH}_3 \cdot$ 叫甲基自由基。自由基不带电荷，呈电中性。

在异裂过程中，形成共价键的一对电子属于两个原子中的一个，得到一对电子的带负电荷，成为负离子；失去一对电子的带正电荷，成为正离子。通常用 $\text{R}^{\oplus}$ 代表正碳离子，如 $\text{CH}_3^{\oplus}$ 叫甲基正离子；用 $\text{R}^{\ominus}$ 代表负碳离子，如 $\text{CH}_3^{\ominus}$ 叫甲基负离子。

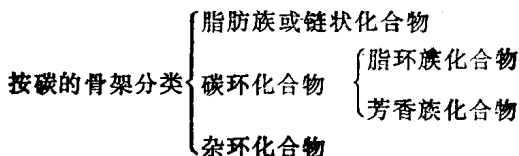
根据共价键断裂的方式，可以把有机反应分为两种类

型，即自由基反应和离子型反应。

五、有机化合物的分类

有机化合物数目在 700 万种以上，每年还不断增加。对这样庞大数目的有机化合物必须进行系统的科学的分类，才能有一个概括的认识，这对于有机化学的学习和研究是十分必要的。

从不同的角度出发，可以对有机化合物进行不同的分类。目前较普通的是以碳的骨架（碳原子的连接方式）为基础的分类和以官能团为基础的分类，它们都是以碳化合物的结构作为分类根据的。



按官能团分类可分为烯烃、炔烃、卤代烃、醇、酚、醚、醛、酮、羧酸、酯等等。

III、补充说明

一、电负性和极性

分子中成键原子吸引电子的相对倾向用电负性来表示。原子的电负性越大，吸引和保持电子的倾向就越大。几种常见元素的电负性的相对值为：

$F(4.0) > O(3.5) > Cl, N(3.0) > Br(2.8) > S, C, I(2.5) > H(2.1)$

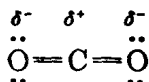
由电负性不相同的两个原子所形成的键具有极性，非极

性的键只能由电负性无差别或差别极小的原子形成。在极性共价键中，电负性较大的原子相对地带负性（用 δ^- 表示），电负性较小的原子相对地带正性（用 δ^+ 表示）。极性键通常用符号 $\rightarrow$ 标出，箭头指向电负性较大的原子一端。

一个分子的偶极矩 μ （用D，德拜计量）是该分子中各个键的极性的向量和，通常用 $\rightarrow$ 表示偶极矩的方向。

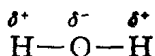
〔例题1—1〕 CO_2 的偶极矩 $\mu = 0$ ， H_2O 的 $\mu = 1.84\text{D}$ 。从这些数据来判断， CO_2 和 H_2O 的分子形状应是怎样的？

〔解〕 在 CO_2 中，氧是电负性较大的原子，因此碳-氧键应有如下的极性：

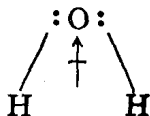


$\mu = 0$ 说明 CO_2 分子应是直线型的，因为这样才能使两个碳-氧键的极性彼此抵消。

H_2O 分子中也有极性键：



分子的 $\mu = 1.84\text{D}$ 说明两个 $\text{O}-\text{H}$ 键的极性不彼此抵消，因此 H_2O 分子必定是弯形的



二、分子间力（范德华力）

有三种分子间力：

1. 偶极-偶极吸引力 由一个极性分子的 δ^+ 端吸引另一极性分子的 δ^- 端而形成。

2. 氢键 一个氢原子能在两个电负性较大的原子（通常为F, O, N）之间起一种桥梁作用，从而形成氢键。其中氢以共价键与一个原子结合，又以纯粹的静电力与另一个原子结合。

3. 伦敦力 一个非极性分子的电子可使其邻近的非极性分子的电荷发生瞬间的不平衡，从而出现瞬间偶极。这种偶极造成一种很弱的吸引力。分子的分子量越大，电子数就越多，这种吸引力也就越大。

就强度来说，氢键 > 偶极-偶极吸引力 > 伦敦力

不同有机化合物的分子间力强度上的差别反映在它们的物理性质上（沸点、熔点、溶解度等）。

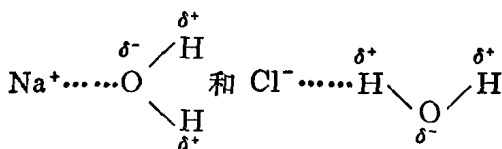
〔例题1—2〕 解释下列沸点的上升次序。

CH_4 为 -161.5°C ， Cl_2 为 -34°C ， CH_3Cl 为 -24°C 。

〔解〕 分子间力越大，沸点越高。必须从极性和分子量来考虑问题。这里只有 CH_3Cl 是有极性的，因此它的沸点最高。 CH_4 的分子量（16）比 Cl_2 （71）低，因此沸点较低。

〔例题1—3〕 说明 NaCl 能溶于水而不溶于正己烷的原因。

〔解〕 要溶解 Na^+Cl^- 之类的盐，必须把两个离子分开。在强极性的溶剂 H_2O 中， NaCl 的每个正离子由于偶极-偶极吸引力而被水分子包围，而负离子则与 H_2O 形成氢键：



这种作用（称为溶剂化，或更确切些叫做水合，因为这

里溶剂是水)使离子得以分开并分散于水中。非极性的正己烷没有溶剂化作用,不能溶解离子化合物。但极性足够大的少数有机化合物也可有一定的溶解某些盐类的能力。

三、有机化学与农业

人类进行各种植物栽培和动物饲养的目的各不相同。为了使这些活动朝着人类所期望的方向发展,我们必须详细掌握动植物生长发育的规律,了解各种有机物质在动植物体内合成、转化和分解的过程。在这些过程里,包含着许多非常复杂的生理化学变化。只有在对有机化合物的一些典型结构、性质和变化规律有了认识之后,我们才有可能深入研究这些生理变化的细节,掌握和控制动植物的生长发育规律,夺取农林牧渔业产品的优质高产。

在农业科研和农副产品加工利用过程中,我们经常要对某种或某几种化学成分进行提取、分离和检测,如果我们不先知道这些化学成分的基本结构和性质,我们便不能很好地掌握分离检测技术,更不能创造新的分离检测方法。

分子生物学和遗传工程学的创立和发展,使农业科学技术的研究正在从采用纯农学手段发展到采用生物学、物理学和化学的手段,从而使有机化学日益显示出它作为农业科学基础的重要性。

有机合成产品正越来越广泛地直接应用于农牧业生产,如农药、兽药、饲料中的营养添加剂;农业上广泛应用的塑料、燃料和滑润油多是天然或合成的有机物。为了正确有效地使用这些有机物,我们必须知道这些化合物的组成、结构、理化性质和生理功能等。

因此,为了学好农业科学知识,必须掌握和熟悉一些有

机化学基本原理、操作技能和一些有机化合物的结构、性质及其变化规律。

IV、习题与自学检查题

一、习题

建议做教材中本章全部习题。

二、自学检查题

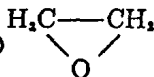
1. 在沸点、熔点和溶解度方面，有机化合物和无机盐有哪些差别？

2. 写出 (1) CH_4O , (2) CH_2O , (3) CH_2O_2 , (4) CH_5N , (5) CH_2BrI 的可能结构式；指出每一式子中的官能团。

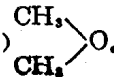
3. 下列化合物中哪些是离子型的？哪些是非离子型的？写出每个化合物的简单电子式。

(1) KBr , (2) H_2S , (3) NF_3 , (4) CHCl_3 ,
(5) CaSO_4 , (6) NH_4Cl , (7) PH_3 , (8) CH_3OH ,
(9) COCl_2 (光气), (10) N_2H_4 (肼)。

4. 写出下列各化合物的电子结构式，并以 $\times$ 或 $\cdot$ 表示不同原子的电子，标明成键电子和共享的电子对，并指出其中所含有的官能团。

(1) CH_3I , (2) $\text{HC}\equiv\text{CCH}_3$, (3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$,
(4) , (5) CH_3CHO 。

5. 下列化合物的偶极矩值哪些等于零？哪些不等于零？如不等于零，试指出其方向。

(1) HBr , (2) CHCl_3 , (3) Cl_2CCl_2 , (4) CF_2Cl_2 ,
(5) $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$, (6) CH_3OH , (7) .