



中学有机化学新编



中学有机化学新编

浙江人民出版社

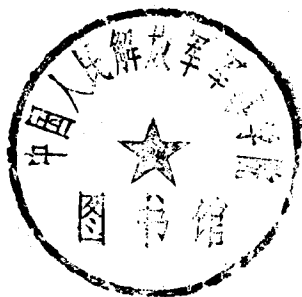
G744.1/27



2 038 3318 3

中学有机化学新编

洪 琳



浙江人民出版社

2 038 3318 3

责任编辑：胡松乔
封面设计：李铃萍
王雪青

中学有机化学新编 洪琳

浙江人民出版社出版
(杭州武林路196号)

浙江新华印刷厂印刷
(杭州环城北路天水桥境)

浙江省新华书店发行

开本787×1092 1/32 印张8.25 字数180,000 印数1—19,000

1981年6月第1版 1981年6月第1次印刷

统一书号：7103·1140 定价：0.68 元

说 明

科学技术的突飞猛进，也给有机化学带来了崭新的面貌，它的各个领域发展异常迅速，新的理论和知识不断涌现，新的发现接踵而来，前景十分诱人。它激起了千千万万科学家和科学爱好者的浓厚兴趣。目前高中化学课本所能涉及的有机化学理论和知识毕竟是有限的。本书侧重介绍和补充同教材有紧密联系的有机化学基础理论及基础知识，例如某些基础反应的历程，同认识生命现象有密切关系的蛋白质和核酸，特别对核酸的叙述尤为详尽，以及与日常生活有密切联系的有机合成高分子化合物、与农业生产有关的有机农药等。目的是进一步满足学生的求知欲望，开拓他们的知识领域，更深入地学习和掌握有机化学知识，为将来深造打好基础。

初稿完成后承浙江农业大学施亚夫老师审阅并提出许多宝贵的意见，在此表示衷心的感谢。

编 者

1980年7月

目 录

第一章 绪论	(1)
§ 1.1 有机化合物与有机化学	(1)
§ 1.2 有机化合物的构造和特性	(4)
§ 1.3 研究有机化合物的一般方法	(10)
§ 1.4 有机化合物的分类	(20)
第二章 烃	(25)
§ 2.1 饱和链烃及环烷烃	(25)
§ 2.2 不饱和链烃	(48)
§ 2.3 芳香烃	(73)
第三章 烃的衍生物	(89)
§ 3.1 卤代烃	(89)
§ 3.2 醇、酚和醚	(92)
§ 3.3 醛与酮	(107)
§ 3.4 羧酸	(116)
§ 3.5 酯	(123)
§ 3.6 硝基化合物	(128)
§ 3.7 胺	(130)
§ 3.8 立体异构现象	(134)
第四章 碳水化合物	(149)
§ 4.1 概述	(149)
§ 4.2 单糖的分类及异构	(151)
§ 4.3 单糖的环状结构	(155)
§ 4.4 单糖的性质	(159)

§ 4.5	重要的单糖	(163)
§ 4.6	低聚糖	(165)
§ 4.7	多糖	(166)
§ 4.8	光合作用	(173)
第五章	蛋白质与核酸	(177)
§ 5.1	蛋白质	(177)
§ 5.2	核酸	(193)
§ 5.3	酶	(207)
第六章	合成有机高分子化合物	(212)
§ 6.1	基本概念	(212)
§ 6.2	塑料	(218)
§ 6.3	化学纤维	(223)
§ 6.4	橡胶	(227)
第七章	农药	(234)
§ 7.1	杀虫剂	(234)
§ 7.2	杀菌剂	(240)
§ 7.3	除草剂	(243)
§ 7.4	植物生长调节剂	(244)
§ 7.5	新型农药的发展	(246)
§ 7.6	农药的剂型	(250)
	习题答案或提示	(252)

第一章 绪 论

§ 1.1 有机化合物与有机化学

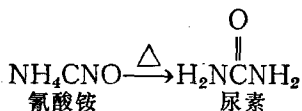
现在已知存在于我们周围的空气、水、土壤、植物和动物等等都是由一百多种化学元素构成的。但是在十八世纪以前，人们仅能把这些存在于自然界的物质分成矿物物质、植物物质和动物物质三大类。所谓植物物质、动物物质是指从植物、动物体中得到的物质，而不是指植物、动物本身。研究植物和动物是生物科学。化学研究的是从它们得到的物质。

到十八世纪末，发现有些物质在动物和植物中都能存在，于是动物物质和植物物质之间的界限开始消除，把存在于生物体的物质统称为“有机物”，把矿物物质称为“无机物”，限于当时的科学水平，人们还不能在实验室中从“无机物”制取“有机物”，于是便错误地认为有机物只能从动植物有机体得到，无形中在无机物和有机物之间划了一道不可逾越的鸿沟。

十九世纪初，当时最著名的瑞典化学家贝齐里斯，在研究有机物的工作中，遇上了许多困难后，提出只有生物才能制造有机物，因为生物具有一种“生命力”，依靠这种“生命力”，便可以进行那些在实验室内所不能进行的各种化学反应。而且还对有机化学下了一个定义：有机化学是“动植物的或在生命力影响下所生成的物质的化学”。

这个唯心的“生命力论”曾阻碍过有机化学的发展，影响了当时化学家对合成有机物的研究工作。

1828年，德国化学家魏勒在蒸发无机物氰酸铵溶液时制得了尿素：



“尿素”，当时的化学家们早已熟知它是动物尿中的主要成分，是从动物生活产物的尿中结晶分离出来的一种有机物；现在既能从无机物氰酸铵中制得，也就直接地冲击了“生命力论”，在有机物与无机物之间的界限上打开了一个缺口。尿素的合成，启发了许多化学家接连合成了醋酸、酒石酸、柠檬酸等等有机化合物。从而流行一时的“生命力论”，终于被击溃了。恩格斯在《自然辩证法》导言中写道：“由于用无机的方法制造出过去一直只能在活的机体中产生的化合物，它就证明了化学定律对有机物和无机物是同样适用的，而且把康德还认为是无机界和有机界之间的永远不可逾越的鸿沟大部分填起来了”*。

在此以前，人们早已知道动物物质和植物物质中都含有碳元素。当“生命力论”终于受到抛弃之后，从十九世纪中叶开始就把有机化合物看作是碳的化合物，或者更确切地说，是碳氢化合物及其衍生物。碳是周期表中普通一员，碳化合物有碳化合物的特点，正如硫化合物有硫化合物的特点一样，丝毫没有有什么神秘的地方。

碳化合物的特点首先是数目众多、结构复杂，目前已知的

* 恩格斯《自然辩证法》第14页，人民出版社1971年版。

有机化合物已达数百万种，比其他元素的化合物的总和多近百倍。其次，碳化合物，或者说，有机化合物，在性质和反应能力上与无机化合物有许多明显的差异（这些差异在后面还要讨论）；研究有机化合物常常需要使用一些特殊的方法。因此，为了研究工作和实际应用的方便，有机化学仍然保留为化学中的一个独立分支。应该明确的是：有机化学的研究对象是碳氢化合物及其衍生物。“有机”这两个字只是历史习惯的沿用。当然，生物有机体中的有机化合物，仍然是有机化学研究的一个重要方面。

可以毫不夸张地说，在我们生存的这个地球上，凡具有生命的东西，不论它属于动物还是植物，都是由含碳的化合物作为“材料”构成的。例如，碳化合物中包括构成生命物质基础的蛋白质和核酸，它们都是分子量很大的化合物。核酸能储存遗传信息，决定子女象父母，眼珠是黑的还是蓝的、头发是黑的还是金黄色的等。蛋白质不仅组成了我们的肌肉和皮肤，我们体内生理化学反应的催化剂——酶也是蛋白质，此外，供给我们能量和维持生命的主要营养物质如淀粉、脂肪、维生素等也是重要的有机化合物。所以，有机化学也是生物学、农学、医学等的重要基础。

作为基本有机合成工业原料和主要能源的天然气和石油，现代农业生产中广泛使用的农药；现代国防中所需要的爆炸物、橡胶、塑料及合成纤维等；防治疾病的药物，如抗菌素、消炎药、抗癌药及中草药等；颜色鲜艳的染料及油漆等都是有机化合物，而且大多是人工合成的。所以，学习、研究和发展这门科学对加速实现我国四个现代化具有极为重要的意义。

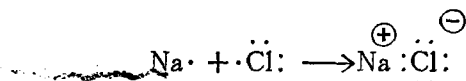
有机化合物涉及的面非常广，我们这里只能介绍一些基础知识和理论。

§ 1.2 有机化合物的构造和特性

1. 化学键

在无机化合物的学习中，我们知道在元素周期表中元素的原子都有失去或接受电子成为惰性元素原子中电子构型的倾向。所以，元素的原子可以相互结合形成化学键。因为惰性元素的原子最外层电子的数目为 8 或 2。因此，通常原子相互结合形成键时，其外层电子数应为 8 或 2。

常见的化学键有离子键和共价键。离子键是由于电子的转移而达到惰性原子的电子构型。如钠原子只有 1 个价电子，氯原子有 7 个价电子，当钠和氯化合时，钠失去一个电子，这个电子转移到氯原子上去，使钠成为带正电荷的钠正离子 (Na^+)；氯原子在接受了这个电子后成为带负电荷的氯负离子 (Cl^-)。这样正负离子之间依靠静电相互吸引，还有离子的电子与电子、原子核与原子核之间的相互排斥，最后引力与斥力达到平衡，形成了稳定的化学键。这种化学键称为离子键。



无机化合物大多数是以离子键形成的化合物，（有机化合物中也有以离子键存在的化合物，如有机酸的盐类）将在以后的学习中再谈。

在有机化合物中的化学键主要是共价键。共价键是由于原子与原子间电子共用而达到惰性原子的电子构型。下面介绍共价键。

2. 共价键的形成

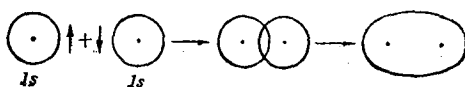
有机化合物中均含有碳。碳在元素周期表中是属于第二周期的第四族，碳原子的最外电子层有四个电子。因此，对碳原子来说，若要失去四个电子或得到四个电子成为惰性原子的电子构型都是不易的。因此，碳原子一般不以离子键和其他元素的原子相结合，而是以共价键和其他原子相结合。共价键是有机化合物的分子中的基本键型。

共价键与离子键不同，一般来说，两个原子在形成共价键时是各出一个、二个或三个电子，并且在两个原子的未成对电子自旋方向相反（ $\uparrow\downarrow$ ）的情况下，形成一对、二对或三对共用电子对。共用电子对既不属于甲原子，也不属于乙原子，而是甲乙两原子所共有。由一对自旋相反电子所形成的价键称为一个共价键。共价键是稳定的化学键。

原子核外未成对的电子数是这个原子可能形成共价键的数目。例如氢原子外层只有一个未成对的电子，所以它只能与另一个氢原子的电子（两个氢原子的电子自旋方向相反）配对，形成双原子分子 H_2 （或写成 $H:H$ ，也可以写成 $H-H$ 。在 H 与 H 之间的两个圆点或一短划都表示两个电子，也表示一个共价键）。

共价键的形成可以用原子轨道的重叠来描述。如两个氢原子轨道（ $1s$ ）互相叠加时，重叠部分的电子云密度增加，使两核间形成了电子云密度增大的区域，这就能降低两个核间正电的排斥力，同时增加了两核对电子云密度增大区的吸引，共价键就是这样使两个原子结合起来的。显然，原子轨道重叠部分越大，所形成的共价键就越牢固。

相同原子之间所形成的共价键是没有极性的，例如 $H:H$ 、 $:\ddot{Cl}:\ddot{Cl}:$ 等都没有极性。这是因为相同的原子对电子有同样的



氢原子

轨道重叠

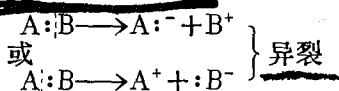
氢分子

吸引力；与此相反，两个不同原子之间的共价键，由于两原子对于共用电子对的吸引力不同而有或大或小的极性。例如在碳原子与氯原子之间形成的共价键，由于氯原子吸电子的能力比碳原子要强（也就是电负性较大），在碳原子和氯原子之间的电子对就偏向于氯原子，因此，在它们之间所形成的共价键便有了极性，即在靠近氯原子一侧的电子云密度比另一侧大。有极性的共价键通常称为极性键。

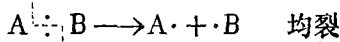
氢原子与氢原子形成的共价键，由于成键电子云对原子核连线（键轴）是对称分布的，这种键称为 σ 键。碳原子与碳原子之间的C—C键、碳原子与氢原子之间的C—H键等都是 σ 键。还有一种共价键称为 π 键。关于 σ 键与 π 键我们将在后面讨论。

3. 共价键的断裂

假定A:B是代表一个共价分子，当分子中共价键在起化学反应时，发生断裂有两种可能，一种是按下式断裂的：



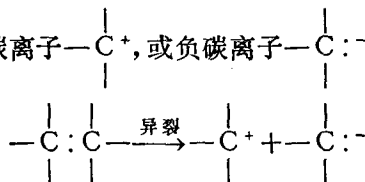
断裂后，A:B分子间的这对电子保留给其中的一个原子，成为负离子(A:~ 或 B:~)，另一个原子则由于缺电子形成了正离子(B⁺ 或 A⁺)。共价键的这种断裂称为异裂。共价键的另一种断裂的方式是：



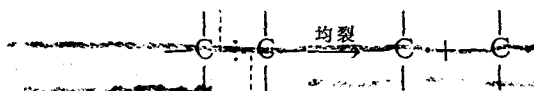
断裂后，A原子和B原子各自保留了一个电子，形成A·和B·，通常称它们为游离基或自由基，共价键的这种断裂方式称为均裂。

如果A:B分子中有一个或两个是碳原子，那末在发生异裂

时可生成正碳离子—C⁺，或负碳离子—C⁻。



在发生均裂时生成游离基（自由基）—C·。



不论带电荷的正碳离子或负碳离子，不带电荷的游离基，都具有高度的反应活性。通常在形成正碳离子，负碳离子和游离基后，它们才能很迅速地与其周围的分子发生反应。它们在有机反应中只能作为一个瞬时中间体存在。由于这些中间体存在的时间太短，不能用一般的物理或化学方法将它们检出，它们的检出方法这里不作讨论。

总之，有机化合物的离子型反应与无机化合物的离子型反应是有区别的。

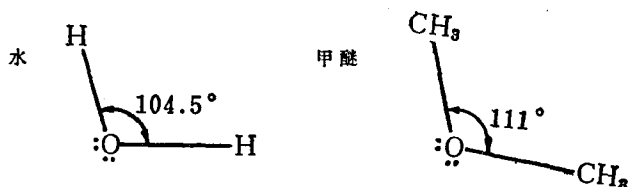
4. 共价键的属性

(1) 键长 键长是指两个成键原子核间的距离。键长常用Å(1Å=10⁻⁸厘米)来表示。下面我们举一些常见的化学键的键长(Å)。

H—H 0.74 C—H 1.09 C—O 1.41 C≡C 1.20

N—N 1.45 C—Cl 1.78 C—N 1.47 C=O 1.20
C—C 1.54 C—Br 1.90 C=C 1.34

(2) 键角 是指分子中某一原子与另外两个原子所形成的两个共价键在空间所夹的角度。例如水分子中的氧原子所连的两个氢原子之间的键角为 104.5° ，甲醚分子中的氧原子所连的两个甲基上的碳原子之间的键角为 111° ；

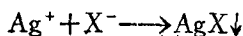


(3) 键能 将1摩尔氢气分解使成为氢原子需要吸收104千卡热，这就是H—H键的键能。因此，键能是指破坏共价键化合物中某一特定键需要的热量。同样，氢原子成键就必须降低体系的能量，即成键时要放出热量，氢原子成键生成1摩尔氢气时，放出了104千卡热量。因此，化学键的破坏和化学键的形成所吸收的热量及放出的热量的数值是相同的。

5. 有机化合物的特点

离子键与共价键的成键方式不同，因而离子化合物与共价化合物的性质也很不一样。有机化合物的主要键型是共价键，与无机化合物相比，一般有下面一些特点：

(1) 反应慢，副反应普遍存在 无机化合物之间的作用常常是离子之间的反应，例如硝酸银与无机卤化物在溶液中所起的反应是离子间的反应，正负离子一接触立即结合，反应速度很快：



这种反应一般比较完全，副反应较少。与此相反，有机化合物之间的反应必须经过共价键的断裂和新共价键的形成。因此它们之间的反应往往进行得很慢，需要较长的时间才能完成。同时有机化合物的结构比较复杂，试剂对有机化合物分子往往可向不同的结构位置进攻，这样就使在发生某一主要反应的同时伴随着一些次要的反应，在一主要产物之外得到一些副产物。所以有机化合物反应时得到的产物往往是混合物，如需得到纯的或较纯的产品，必须经过分离、提纯等手续。

(2) 熔点低 有机化合物是以共价键形成的化合物，虽然也具有极性，但不是正负离子之间的较强的静电引力。因此，在有机化合物中，液体较多，固体有机化合物的晶体也较软，没有无机化合物晶体那样坚硬，熔点也较低，一般在 300°C 以下，不超过 400°C ，也有许多有机化合物在熔化前就分解，这些化合物是没有熔点的。

(3) 水溶性较差 有机化合物大多数在水中的溶解度较差，有的在水中几乎是不溶的，例如石油在水中几乎不溶。但也有例外的情况，例如乙醇能溶于水、甘油能溶于水、蔗糖也能溶于水。这里应该说明的是乙醇、甘油或蔗糖等有机化合物在水中的溶解过程与无机化合物在水中的溶解过程是不同的，前者是呈分子状态的溶解，溶液不导电；后者中的酸、碱或盐等溶解于水时电离成为正、负离子，水溶液能导电。总的来说，有机化合物不易溶于水等极性溶剂，而易溶于汽油、苯等非极性的有机溶剂。

(4) 易于燃烧 有机化合物绝大多数是容易燃烧的，例如石油燃烧后生成了二氧化碳和水。一般不含金属元素的有机化合物燃烧后不留下残渣。利用这个特点可以简便地区别有机化合物与无机化合物。

由于有机化合物遇火容易燃烧，因此我们在使用、储存、运输或生产过程中都必需注意安全，使易燃的有机化合物与火种隔开。

(5) 同分异构现象较普遍。两种或两种以上不同的化合物具有相同的分子式者称为同分异构体，这种现象称为同分异构现象。同分异构现象在无机化合物中虽然也有存在，但不及有机化合物中普遍。例如乙醇和二甲醚两者为同分异构体，它们的分子式相同，都是 C_2H_6O ，但它们的分子构造完全不同，乙醇为 CH_3CH_2OH ，二甲醚为 CH_3OCH_3 。这样它们两者之间的物理性质及化学性质也有很大的差别。

应该说明，上述有机化合物的这些特性也是相对的，因为在有机化学反应中也有速度很快的，例如乙烯使溴水或高锰酸钾褪色的反应就是这样。同样，无机化合物中也有熔沸点很低的化合物，例如硫化氢、氰化氢等等。有机化合物水溶液也有能导电的，例如醋酸或醋酸钠等等。但这些相对的特性加在一起，就总体说，可在较大程度上反映有机化合物的特点。

§ 1.3 研究有机化合物的一般方法

1. 有机化合物的分离及纯化

要鉴别和研究某一有机化合物，首先必须把它从反应所得到的混合产物中，或天然产物的混合物中分离出来，并加以提纯。从混合物分离纯化有机化合物的方法有溶剂萃取、结晶、升华、蒸馏、分馏、减压蒸馏和水气蒸馏等等。

(1) 溶剂萃取 (或提取) 以适当的溶剂从反应混合物或天然产物的混合物中将我们所需要的物质溶解出来，这种方法通常称为萃取，或叫提取。下面分别介绍从溶液中提取和从

固态混合物中提取两种方法。

a、从溶液中萃取 这个方法是利用我们要萃取的物质在两种互不相溶的溶剂中溶解度的不同，使这种物质从原来的溶剂中转移到我们用来萃取的另一种溶剂中来，经过多次反复萃取就能将我们所需要的物质从原来的溶剂中比较充分地提取出来。

选择萃取用的溶剂要考虑到该溶剂与原来的溶剂互不相溶，还要考虑到它对被提取物质的溶解度较大，而对杂质的溶解度较小。

简单的萃取是在分液漏斗中进行的，一般是选择一个比原来溶液和提取用溶剂总体积大一倍左右的分液漏斗（见图1—1）。在塞好活塞后，倾入被萃取的溶液和萃取用的溶剂，继将分液漏斗上面的塞子塞好，并将其倾倒，先开启活塞排气一次，将活塞关妥，然后振摇数次，时时开启活塞排气，经2～3分钟振摇，静置分液漏斗，待分液漏斗中的液体分成两层，开启活塞使下层溶液从分液漏斗下面放出（见图1—2）。如果萃取用溶剂的比重大于被萃取的溶液，则放出的一层液体是我们所需要的。反之，萃取用溶剂的比重小于被萃取的溶液



图1-1 分液漏斗



图1-2 静置后分成二层