

经全国中小学教材审定委员会
2004年初审通过

普通高中课程标准实验教科书

化学

选修5

有机化学基础

人民教育出版社 课程教材研究所 编著
化学课程教材研究开发中心



 人民教育出版社

普通高中课程标准实验教科书

化学

选修5

有机化学基础

人民教育出版社 课程教材研究所 编著
化学课程教材研究开发中心



人民教育出版社

主 编：宋心琦

副 主 编：王 晶 李文鼎

本册主编：刘 斌 杜宝山

编写人员：宋心琦 程耀尧 李 俊 刘 斌 杜宝山（按编写顺序）

责任编辑：李 俊

美术编辑：李宏庆

摄 影：朱 京

绘 图：李宏庆 郭 威 倪晓雁

普通高中课程标准实验教科书

化学

选修 5

有机化学基础

人民教育出版社 课程教材研究所 编著
化学课程教材研究开发中心

*

人民教育出版社 出版发行

网址：<http://www.pep.com.cn>

山东新华印刷厂德州厂印装 全国新华书店经销

*

开本：890 毫米×1 240 毫米 1/16 印张：8 字数：131 000

2004 年 12 月第 1 版 2005 年 12 月第 4 次印刷

ISBN 7-107-18451-2 定价：10.40 元
G·11540（课）

著作权所有·请勿擅用本书制作各类出版物·违者必究
如发现印、装质量问题，影响阅读，请与出版科联系调换。

（联系地址：北京市海淀区中关村南大街 17 号院 1 号楼 邮编：100081）

引言

经过初中化学和高中化学基础模块的学习之后，相信大家对于有机化学已经不再陌生了。有一个问题不知道同学们想过没有，化学家最初把化合物区分为有机化合物和无机化合物，是从它们来源的不同出发的，他们曾经认为，有机化合物只能来自有生命的动植物（这种看法被称为“生命力论”）。1828年，维勒偶然发现由典型的无机化合物氰酸铵（ NH_4CNO ）通过加热可以直接转变为动物排泄物——尿素（ NH_2CONH_2 ）的实验事实，促使人们把原来按照“生命力论”对化合物进行分类的方法，改变为按照元素组成为基础的分类方法。既然如此，在元素周期表的百余种元素中，为什么只有碳元素会独领风骚，它的化合物和其他元素的化合物在化学中“平分天下”独成一类呢？

也许有同学会从有机化合物数目多、用途广泛来解释这个问题。这种分类方法存在着很大的随意性和不确定性，在科学上很少用作分类的依据。化学是一门主要从组成、结构、性质和变化的角度来研究物质的科学，化合物之所以被区分为无机化合物和有机化合物，只有从这个角度来理解才是合理的。也只有这样，我们才能学好有机化学。

在元素大家族中，碳是一个非常奇特的元素。在无机化合物中，它有着像金刚石、石墨和富勒烯（如 C_{60} ）这样性质和结构截然不同的单质，这种情况在周期表的其他元素中是很少见的。在生命领域中，有机物不仅数量多，而且在生命过程中起着关键作用。此外在人工合成的新化合物中（2004年的化合物总数已经超过2 000万种），有机化合物所占比例更是远远地超过了无机化合物。对于有机物和无机物之间的这种差别，只有从化学的角度，并通过与我们比较熟悉的无机化合物的对比，才能够对此有一个比较清晰的认识。什么是化学的角度？那就是依据近代原子分子结构和化学键理论，从组成、结构、性质和变化来研究和认识物质的角度。此外，虽然研究化学物质和现象的理论方法已经取得很大的进步（有多项诺贝尔化学奖与此有关），但是以实验为主并要求实证，仍然是研究和学习化学的最重要的方法。近年来，有机化学研究中理论方

法和实验方法相结合所取得的成绩非常突出。例如，有机化学家可以根据需求设计药物分子及功能材料等。这与碳元素的成键特性比较简单，以及人们对于有机分子结构与功能的关系有了比较深刻的认识有一定的关系。

最简单的分子设计，可以通过选取某个碳链和碳环作为基体，然后把碳链或碳环上原来由氢原子所占据的位置，换成具有所期望的某种性质的官能团的方法来实现。在这里官能团就像积木中的“功能”模块一样。这种思路可以用于新分子合成路线的拟定。合成出来的分子的组成、相对分子质量和分子结构，可以很方便地利用现代分析仪器及技术迅速地加以测定。对于一些组成比较简单、有官能团特征性检出反应的分子，化学分析方法仍然是一种常用的方法。例如，利用溴的四氯化碳溶液或 KMnO_4 酸性溶液的褪色反应检验分子中是否存在不饱和键；利用醛基的还原性反应来测定尿样中是否含有葡萄糖等。

合成有机高分子化合物的发明，开创了一个以组成和结构都非常简单的有机化合物为原料，制备性能相仿，甚至超过天然纤维、橡胶和其他材料的新时代，而且已经发展成为巨大的石油化工工业。高分子材料的改性可以在原料阶段进行，也可以在生成高分子的同时进行，还可以在生成高分子化合物之后再行修饰。从而使得高分子材料可以具有一般有机化合物所没有的性能。例如，导电高分子、高吸水性树脂、能够发射激光的高分子、具有生物活性的高分子、能够抗辐射的高分子和具有形状记忆功能的高分子等。

当你们学习了“有机化学基础”之后，就能体会到，神奇出自平凡，创新源自思考和需求，化学的魅力也就在其中。

目 录

引言

第一章 认识有机化合物

2

- 第一节 有机化合物的分类 4
- 第二节 有机化合物的结构特点 7
- 第三节 有机化合物的命名 13
- 第四节 研究有机化合物的一般步骤和方法 17
- 归纳与整理 24
- 复习题 25

第二章 烃和卤代烃

26

- 第一节 脂肪烃 28
- 第二节 芳香烃 37
- 第三节 卤代烃 40
- 归纳与整理 44
- 复习题 45

第三章 烃的含氧衍生物

46

- 第一节 醇 酚 48
- 第二节 醛 56
- 第三节 羧酸 酯 60
- 第四节 有机合成 64
- 归纳与整理 68
- 复习题 70

第四章 生命中的基础有机化学物质

72

- 第一节 油脂 74
- 第二节 糖类 79
- 第三节 蛋白质和核酸 86
- 归纳与整理 95
- 复习题 96

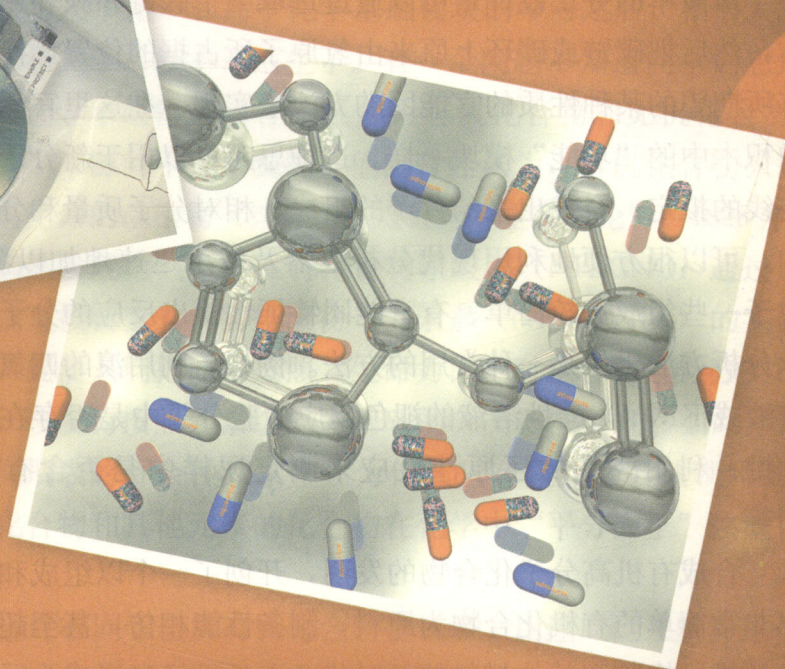
第五章 进入合成有机高分子化合物的时代

98

- 第一节 合成高分子化合物的基本方法 100
- 第二节 应用广泛的高分子材料 104
- 第三节 功能高分子材料 113
- 归纳与整理 117
- 复习题 118

结束语 有机化学与可持续发展

120

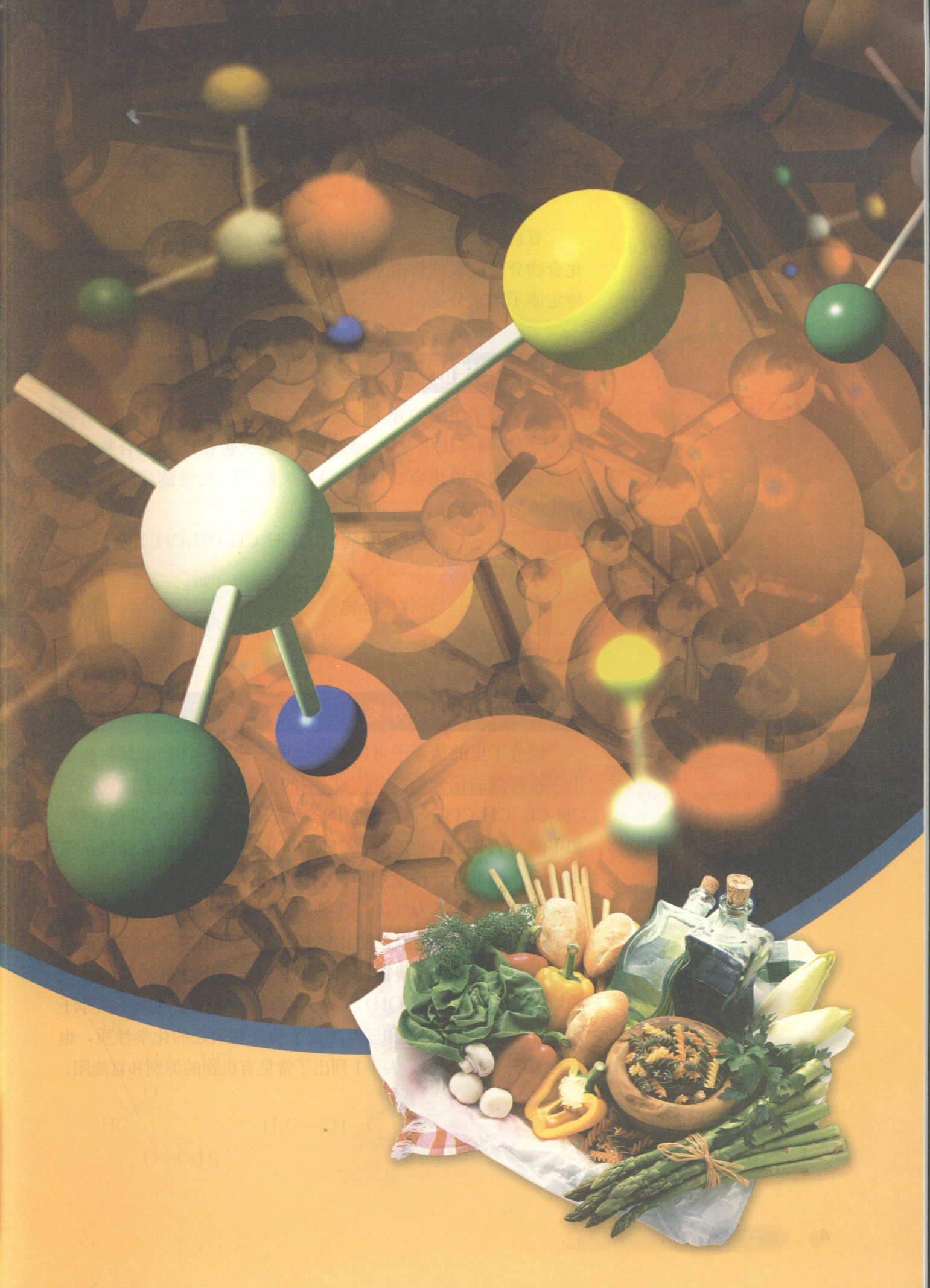


第一章

认识有机化合物

碳元素在自然界中的含量较少，在地壳中所占质量分数仅为0.087%。但在已发现或人工合成的两千多万种物质中，大部分是含碳元素的有机化合物，简称有机物。例如，粮食中的淀粉，木材中的纤维素，动植物体内的蛋白质，石油和天然气中的各种碳氢化合物等。它们对于人类的健康、丰富人类的物质生活、科学技术的进步和社会经济的发展都有着十分重要的作用。

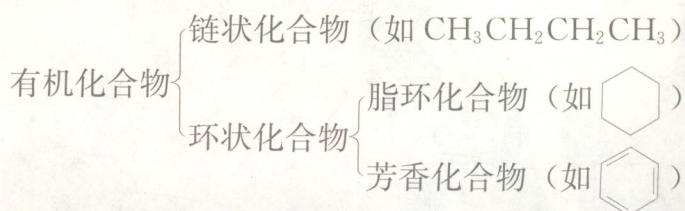
由于有机化合物特定的化学组成和结构，导致了其在物理性质和化学性质上的特殊性。研究有机物的组成、结构、性质、制备方法与应用的科学叫有机化学。



有机化合物从结构上有两种分类方法：一是按照构成有机化合物分子的碳的骨架来分类；二是按反映有机化合物特性的特定原子团来分类。

一、按碳的骨架分类

按碳原子组成的分子骨架，有机化合物可分为链状化合物（如丁烷）和环状化合物，环状化合物又包括脂环化合物（如环己烷）和芳香化合物（如苯）。人们往往又将链状烃和脂环烃统称为脂肪烃。




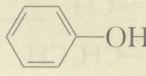
二、按官能团分类

烃分子里的氢原子可以被其他原子或原子团所取代，衍生出一系列新的化合物。如 CH_4 中的氢原子被氯原子取代得到 CH_3Cl ， CH_3Cl 还可以经过化学反应转变为其他有机化合物，如甲醇（ CH_3OH ）、乙酸（ CH_3COOH ）等。这些化合物从结构上看，都可以看作是烃的衍生物。

甲烷在常温下为气体，几乎不溶于水。甲醇沸点较高，常温下为液体，和水能以任意比例相互混溶；甲醇还能与羧酸反应生成酯。甲醇的这些特性取决于甲醇分子中含有的氢氧形成的原子团——羟基（ $-\text{OH}$ ），决定化合物特殊性质的原子或原子团叫官能团。由于双键和三键决定了烯烃和炔烃的化学性质，也被看成是一种官能团。表 1-1 列出了常见有机物的类别和官能团。

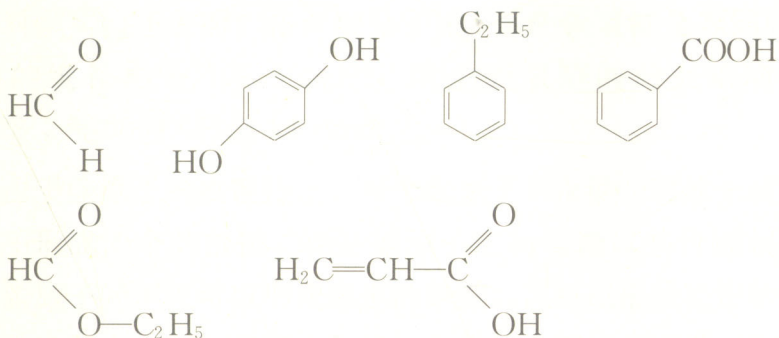
官能团 functional group

表 1-1 有机物的主要类别、官能团和典型代表物

类别	官能团	典型代表物的名称和结构简式
烷烃	—	甲烷 CH_4
烯烃	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$ 双键	乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$
炔烃	— $\text{C}\equiv\text{C}$ — 三键	乙炔 $\text{HC}\equiv\text{CH}$
芳香烃	—	苯 
卤代烃	—X (X 表示卤素原子)	溴乙烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$
醇	—OH 羟基	乙醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
酚	—OH 羟基	苯酚 
醚	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{O}-\text{C} \\ \diagdown \end{array}$ 醚键	乙醚 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
醛	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$ 醛基	乙醛 $\text{H}_3\text{C}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{H} \end{array}$
酮	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ 羰基	丙酮 $\text{H}_3\text{C}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$
羧酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$ 羧基	乙酸 $\text{H}_3\text{C}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{OH} \end{array}$
酯	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$ 酯基	乙酸乙酯 $\text{H}_3\text{C}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$

学与问

按官能团的不同可以对有机物进行分类，你能指出下列有机物的类别吗？



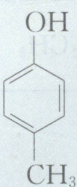
习 题



- 下列物质中不属于有机物的是 ()。
 - 氰化钠 (NaCN)
 - 醋酸 (CH_3COOH)
 - 乙炔 (C_2H_2)
 - 碳化硅 (SiC)
- 当前在人类已知的化合物中, 品种最多的是 ()。
 - V A 族元素的化合物
 - III B 族元素的化合物
 - 过渡元素的化合物
 - IV A 族元素的化合物
- 请你按官能团的不同对下列有机物进行分类:

(1) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ _____;

(2) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ _____;

(3)  _____;

(4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{H}$ _____;

(5) $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_3$ _____;

(6) CCl_4 _____。

仅由氧元素和氢元素构成的化合物，至今只发现了两种： H_2O 和 H_2O_2 ，而仅由碳元素和氢元素构成的化合物却超过了几百万种，形成了极其庞大的含碳元素的化合物“家族”，这与碳原子的成键特点和碳原子间的结合方式有关。

一、有机化合物中碳原子的成键特点

碳原子最外层有 4 个电子，不易失去或获得电子而形成阳离子或阴离子。碳原子通过共价键与氢、氧、氮、硫、磷等多种非金属形成共价化合物。科学实验证明，甲烷分子里，1 个碳原子与 4 个氢原子形成 4 个共价键，构成以碳原子为中心，4 个氢原子位于四个顶点的正四面体立体结构。

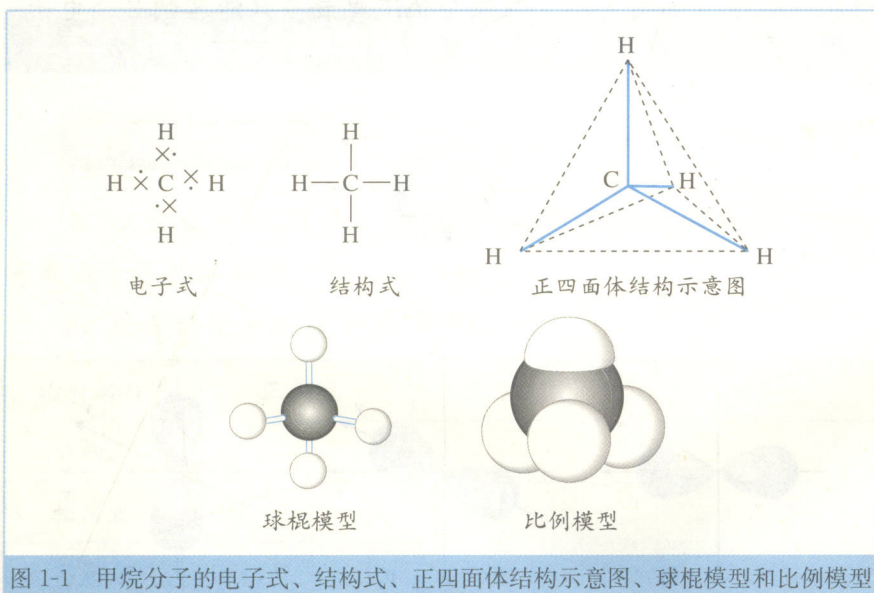


图 1-1 甲烷分子的电子式、结构式、正四面体结构示意图、球棍模型和比例模型

科学实验还表明：在甲烷分子里，4 个碳氢键是等同的，它们的键长均为 $109.3 \text{ pm}^{\text{①}}$ ，两个碳氢键间的夹角均为 $109^{\circ}28'$ ，键能为 $413.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

由于碳原子的成键特点，每个碳原子不仅能与氢原子或其他原子形成 4 个共价键，而且碳原子之间也能以共价键相结合。碳原子间不仅可以形成稳定的单键，还可以形成稳定的双键或三键。多个碳原子可以相互结合成长短不一的碳链，碳链

资料卡片

键长：成键的 2 个原子，原子核间的距离称为键长。

键角：分子中 1 个原子与另外 2 个原子形成的两个共价键在空间的夹角称为键角。

键能：以共价键结合的双原子分子，裂解成原子时所吸收的能量称为该种共价键的键能，键能越大，化学键越稳定。

^① $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ 。

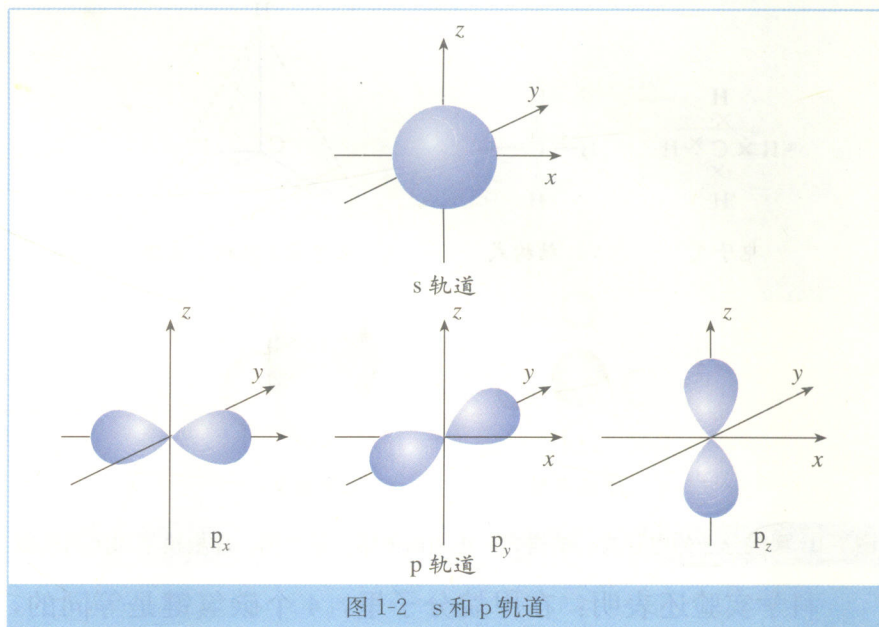
也可以带有支链，还可以结合成碳环，碳链和碳环也可以相互结合。因此，含有原子种类相同，每种原子数目也相同的分子，其原子可能具有多种不同的结合方式，形成具有不同结构的分子。

科学视野

碳原子的 sp^3 杂化与甲烷的结构

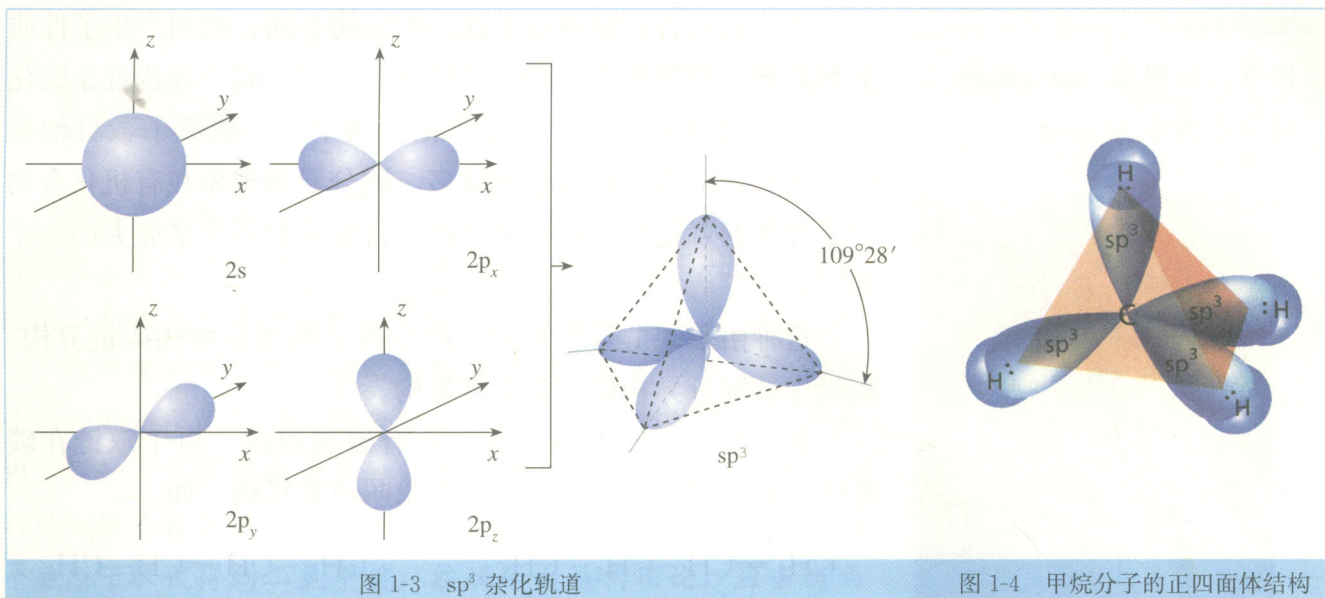
甲烷分子具有正四面体结构，它为什么会具有这样的结构呢？

我们已经知道，多电子原子的核外电子的能量是不同的。按电子的能量差异，可以将核外电子分成不同的能层（即电子层）。理论研究还证明，多电子原子中，同一能层的电子，能量也可能不同，还可以把它们分成能级，并用符号 ns 、 np 等表示。例如，第一能层有 1 个能级（ $1s$ ），第二能层有 2 个能级（ $2s$ 和 $2p$ ），等等。当电子在不同的能级里运动时，其运动区域是不同的。人们根据电子的能量差异和运动区域的不同，认为核外电子分别处在不同的轨道上运动，并用 s 、 p 等来表示不同形状的轨道（如图 1-2）。在每个轨道里最多只能容纳 2 个电子。



在碳原子中，核外的 6 个电子中 2 个电子占据了 $1s$ 轨道，2 个电子占据了 $2s$ 轨道，2 个电子占据了 $2p$ 轨道。

当碳原子跟 4 个氢原子形成甲烷时，碳原子的 1 个 $2s$ 轨道和 3 个 $2p$ 轨道会发生混杂，混杂后保持原有轨道总数不变，却得到 4 个相同的轨道，夹角都是 $109^\circ 28'$ ，称为 sp^3 杂化轨道（如图 1-3）。碳原子的 sp^3 杂化轨道与氢原子的 $1s$ 轨道沿



轨道对称轴重叠形成了碳氢 σ 键，这就构成了甲烷分子的正四面体结构（如图 1-4）。

烷烃分子是由碳氢和碳碳 σ 键组成的。 σ 键的强度较大，组成 σ 键的两个原子可以围绕键轴旋转，不影响键的强度。

二、有机化合物的同分异构现象

思考与交流

1. 以组成为 C_5H_{12} 的戊烷的三种同分异构体为例，回忆有关同分异构体知识。

2. 思考讨论并完成下表。

物质名称	正戊烷	异戊烷	新戊烷
结构式			
相同点			
不同点			

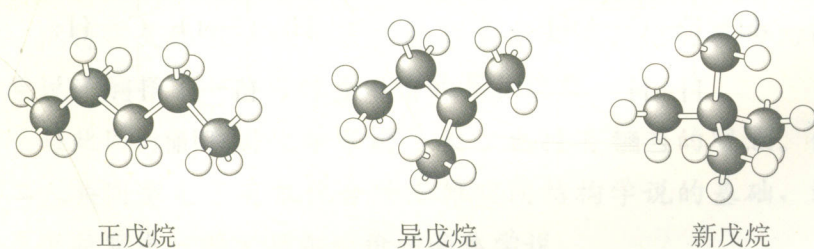


图 1-5 三种戊烷的球棍模型

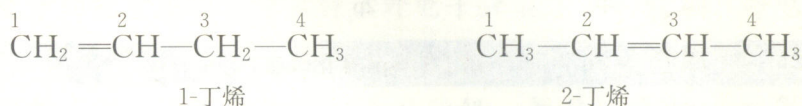
同分异构现象 isomerism

同分异构体 isomer

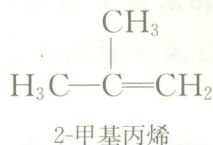
化合物具有相同的分子式，但结构不同，因而产生了性质上的差异，这种现象叫同分异构现象。具有同分异构现象的化合物互为同分异构体。在有机化合物中，当碳原子数目增多时，同分异构体的数目也就越多。同分异构现象在有机化合物中十分普遍，这也是有机化合物在自然界数目非常庞大的一个原因。

这种由于碳链骨架不同，产生的异构现象称为碳链异构。烷烃中的同分异构体均为碳链异构。

在丁烯 (C_4H_8) 分子里，含有碳碳双键，由于双键在碳链中位置不同产生的同分异构现象叫位置异构。如：



若烯烃分子中的碳链存在着支链，还可以形成碳链异构。如：

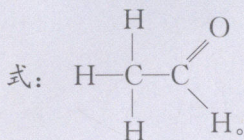


1-丁烯、2-丁烯、2-甲基丙烯的分子式均为 C_4H_8 ，它们互为同分异构体。

资料卡片

结构式、结构简式和键线式

有机化合物的组成、结构可以用结构式、结构简式和键线式表示。有机物分子中原子间的一对共用电子（一个共价键）用一根短线表示，将有机物分子中的原子连接起来，称为结构式。如乙醛的结构式：



如果省略碳碳单键或碳氢单键等短线，成为结构简式。如乙酸的结构简式： CH_3COOH 。

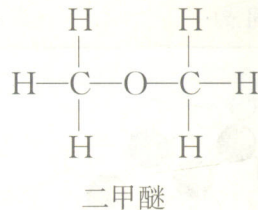
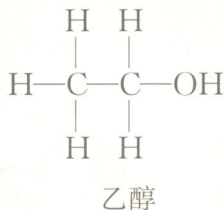
如果将碳、氢元素符号省略，只表示分子中键的连接情况，每个拐点或终点均表示有一个碳原子，称为键线式。如丙烯的键线式：



学与问

己烷 (C_6H_{14}) 有 5 种同分异构体，你能写出它们的结构式吗？你能写出 C_3H_6 的同分异构体吗？

如果有机物分子式相同，但具有不同官能团的同分异构体叫官能团异构，如乙醇和二甲醚：



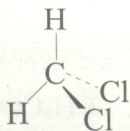
荷兰化学家雅科比·亨利克·范特霍夫在上中学时就非常爱好化学，他经常积攒起父母给的零用钱购买一些实验用的药品和仪器，进行家庭小实验。

在早期的有机化合物结构理论中，认为有机化合物的分子结构都是平面形的，即分子中所有的原子都处在同一平面内。例如，甲烷的碳原子和氢原子都在同一平面上。但是这种结构理论无法解释下列现象，如果甲烷的两个氢原子被两个氯原子取代得到二氯甲烷，按照平面结构理论，应当有两个异构体：



实验事实证明，组成为 CH_2Cl_2 的分子不存在异构体。

范特霍夫于1874年发表了《空间化学引论》，提出了一种新观点，他认为建立在平面结构基础上的化合物的结构式并不能反映它的真实结构，他提出在甲烷中，碳的四个价键指向四面体的顶点，碳原子位于四面体的中心，氢原子位于四个顶点上。像二氯甲烷这样的有机物，它的四面体模型只有一个^①（你可以做个模型检验一下这个结论）。



如果甲烷的四个氢原子被四个不同的原子取代，例如，氯溴碘代甲烷，它的异构体的数目就有两个，就像人的左右手似的（你相信吗？你也可以做个模型检验一下）。

范特霍夫的假说被许多实验事实所证实，他的碳价四面体学说还解释了一些当时弄不清的异构现象。

与此同时，法国化学家勒·贝尔也持有相同的观点。他们二人共同奠定了有机化合物三维空间结构学说的基础，这就是范特霍夫—勒·贝尔碳价四面体学说。

由于范特霍夫在化学研究上的贡献，他于1901年获诺贝尔化学奖，成为第一位获得诺贝尔奖的化学家。

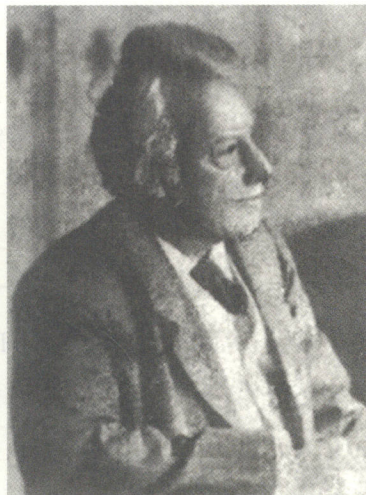


图 1-6 雅科比·亨利克·范特霍夫
(Jacobus Henricus van't Hoff,
1852—1911)

^① 在立体结构式中，实线表示该键在纸平面上，实楔形线表示该键在纸平面前方，虚线表示该键在纸平面后方。

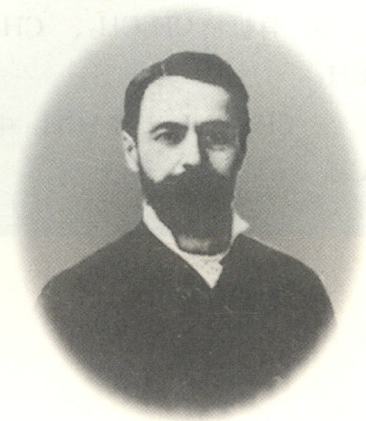
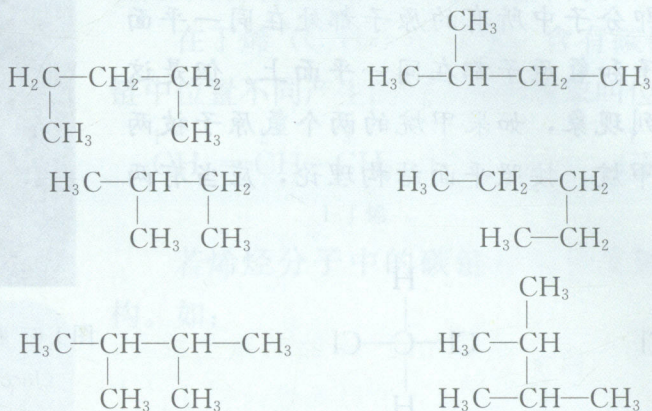


图 1-7 约瑟夫·阿希尔·勒·贝尔
(Joseph Achille Le Bel, 1847—1930)

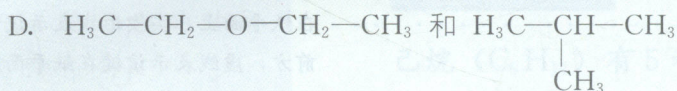
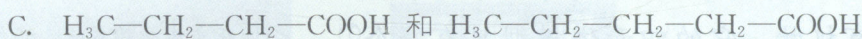
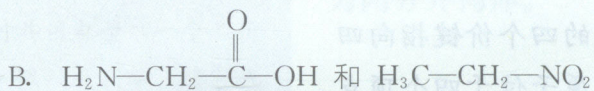
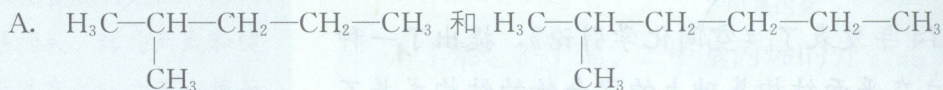


1. 碳原子最外电子层含有_____个电子, 1个碳原子可以跟其他非金属原子形成_____个_____键, 碳原子之间也能以共价键相结合, 形成_____键、_____键或_____键, 连接成稳定的长短不一的碳链或含碳原子数目不等的碳环, 从而导致有机物种类繁多, 数量庞大。

2. 下列几种结构简式代表了_____种不同的烃。



3. 下列各组物质中, 属于同分异构体的是 ()。



4. 烷烃 C_5H_{12} 的一种同分异构体只能生成一种一氯代物, 试写出这种异构体的结构简式。

5. 有机物 CH_3CH_3 、 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 C_6H_6 、

