

高职高专“十一五”规划教材

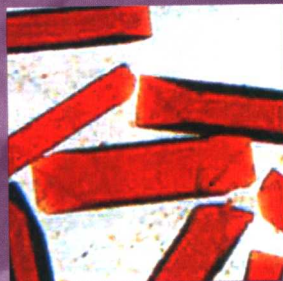
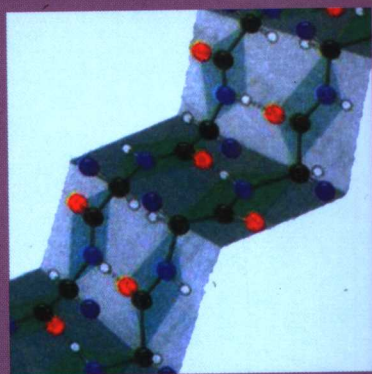


高校教材

Organic Chemistry

有机化学

主 编 蒙保俐



华东师范大学出版社

高职高专“十一五”规划教材

有机化学

主 编 蒙保俐

Organic Chemistry

华东师范大学出版社

高职高专“十一五”规划教材

有机化学(实验部分)

主 编 蒙保俐

Organic Chemistry

华东师范大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

有机化学 / 蒙保俐主编. —上海: 华东师范大学出版社, 2006. 9

ISBN 7-5617-4803-5

I. 有... II. 蒙... III. 有机化学-高等学校: 技术学校-教材 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 075246 号

高职高专“十一五”规划教材

有机化学

主 编 蒙保俐
组 稿 大中专教材事业部
项目编辑 朱建宝
文字编辑 朱建宝
封面设计 陆 弦
版式设计 蒋 克

出版发行 华东师范大学出版社
社 址 上海市中山北路 3663 号 邮编 200062
电 话 021-62450163 转各部 行政传真 021-62572105
网 址 www.ecnupress.com.cn www.hdsdbook.com.cn
市 场 部 传真 021-62860410 021-62602316
邮购零售 电话 021-62869887 021-54340188

印 刷 者 宜兴市德胜印刷有限公司印刷
开 本 787×1092 16 开
印 张 18
字 数 415 千字
版 次 2006 年 9 月第一版
印 次 2006 年 9 月第一次
印 数 6 000
书 号 ISBN 7-5617-4803-5/O·172
定 价 29.80 元(含实验)

出 版 人 朱杰人

(如发现本版图书有印订质量问题,请寄回本社市场部调换或电话 021-62865537 联系)

前言

当今科学技术飞速发展,高等职业教育正面临着空前的发展机遇和挑战。在如火如荼的高职高专教育改革中,教材建设意义重大。正是在这样的背景下,本教材应运而生。本教材根据教育部有关文件精神编写,适用于高职高专化工、冶金、材料、能源、轻纺、农学、环保、医学、制药等专业,亦可供相关技术人员学习时参考。

本书由绪论,开链烃,环状烃,卤代烃、烃的含氧衍生物,含氮有机化合物,含磷、硫、砷有机化合物,杂环化合物,对映异构,生命体中重要的有机化合物,以及有机化学实验组成。

在教材编写过程中,我们既坚持高职高专培养目标和有机化学课程教学基本要求,又充分体现以人为本的教育理念;既注意有机化学学科本身的发展,又考虑高职高专学生的实际需要。因此,本教材的编写主要从以下几个方面进行把握,力求使教材易教易学。

对有机化学知识的处理,我们坚持以“必需”和“够用”为原则,在保持教学内容科学性的基础上适当降低难度,并注意与高中化学课程的衔接;既考虑课程教学的基本要求,又考虑学生终身发展对有机化学知识的需求。

在内容表述方面,本教材深入浅出、通俗易懂。教材中的“核心提示”、“知识拓展”和“思考与探索”栏目可以作为深化知识的平台,引导学生开展研究性学习;“信息链接”、“化学与社会”栏目主要介绍有机化学的发展过程、学科发展动态以及有机化学在生产和生活中的应用,这两个栏目有利于拓展学生的视野,激发学生的学习兴趣。

在有机化学实验的编写过程中,我们贯彻以下编写原则,力求符合高职高专有机化学实验教学的要求,为培养实用性、技能性人才服务。

一是重视“双基”,即重视对实验基本知识和实验基本技术的介绍;二是实验项目具有层次性,设计了基本操作训练、性质制备实验、简单综合实验、应用性实验;三是实验项目考虑高职高专院校的学生实际和实验条件,具有可操作性;四是注意对实验现象的解析和实验方法的指导,重视培养学生能力。

章后“目标检测”针对学生不同的知识基础和兴趣差异设计了不同层次的练习,任课教师可酌情考虑,根据学生的实际情况选择这些练习。这样,可以使学生都能加深对所学知识的理解,真正掌握所学的有机化学知识,并在实际工作中运用它们。

本教材的总教学时数为 70~80 学时(含实验)。在实际教学过程中,不同院校可根据专业的实际需要选择教学内容和实验项目,采用模块化、弹性化的教学方式。

本书由四川电力职业技术学院蒙保俐主编。编写的具体分工为:蒙保俐编写第 1、4 章;湖南冶金职业技术学院李军编写第 2、3 章;湖南冶金职业技术学院杨大圣编写第 5、6、7 章;郑州铁路职业技术学院郭萍编写第 8、9 章;四川电力职业技术学院杨文瑜编写第 10 章。

本教材的编写得到了作者所在院校,以及华东师范大学出版社的大力支持,在此一并表示诚挚的谢意。另外,上海职工医学院刘德智、华东师范大学张海霞和陈文婷协助主编做了不少工作,在此也表示特别的感谢。

由于编者水平有限,况且教材创新亦绝非易事,加之可借鉴的样本又很少,因此,不足之处和错误在所难免,恭请广大读者和同行批评指正。

编 者
2006 年 3 月

目录

第1章 绪 论

1.1 有机化合物和有机化学	(1)
1.2 有机化合物的结构	(4)
1.3 有机化合物的分类	(8)
目标检测	(10)

第2章 开链烃

2.1 烷烃	(12)
2.2 烯烃	(23)
2.3 二烯烃	(32)
2.4 炔烃	(36)
目标检测	(41)

第3章 环状烃

3.1 脂环烃	(44)
3.2 芳香烃	(49)
3.3 稠环芳烃	(59)
目标检测	(61)

第4章 卤代烃 烃的含氧衍生物

4.1 卤代烃	(63)
4.2 醇	(70)
4.3 酚	(78)
4.4 醚	(85)
4.5 醛和酮	(88)
4.6 羧酸	(99)
4.7 羧酸衍生物	(105)
目标检测	(111)

第5章 含氮有机化合物

5.1 硝基化合物	(114)
5.2 胺	(117)
5.3 重氮化合物	(124)
目标检测	(127)

第6章 含硫、磷、砷有机化合物

6.1 硫醇、硫酚和硫醚	(129)
6.2 烃基磺酸和烷基硫酸钠	(133)
6.3 烃基膦酸	(135)
6.4 酸性磷(膦)酸酯	(138)
6.5 中性有机磷(膦)化合物	(141)
6.6 烃基胂酸	(143)
目标检测	(144)

第7章 杂环化合物

7.1 杂环化合物的分类和命名	(146)
7.2 五元杂环化合物	(147)
7.3 六元杂环化合物	(153)
7.4 稠杂环化合物	(158)
7.5 生物碱	(164)
目标检测	(166)

第8章 对映异构

8.1 物质的旋光性和比旋光度	(167)
8.2 物质的旋光性和分子结构的关系	(170)
8.3 手性分子构型的表示方法和标记法	(172)
8.4 含有手性碳原子的开链化合物的对映异构	(176)
8.5 含有手性碳原子的单环化合物的立体异构	(179)
8.6 不对称合成简介	(181)
8.7 手性药物	(183)
目标检测	(185)

第9章 生命体中重要的有机化合物

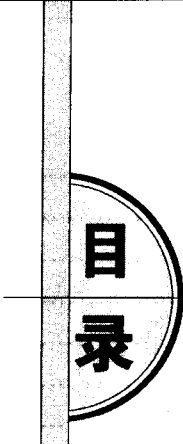
9.1 糖类	(187)
9.2 氨基酸	(203)

9.3 肽	(208)
9.4 蛋白质	(210)
9.5 核酸简介	(216)
目标检测	(218)

第 10 章 有机化学实验

10.1 有机化学实验的一般知识	(221)
10.2 有机化学实验基本操作	(231)
10.3 有机化学实验项目	(250)
实验 1 玻璃管加工操作和洗瓶装配	(250)
实验 2 熔点和沸点的测定	(252)
实验 3 芳香烃的性质	(253)
实验 4 醇、酚、醚的化学性质	(255)
实验 5 醛、酮的性质及其鉴定	(256)
实验 6 羧酸及其衍生物的性质	(258)
实验 7 胺的性质	(260)
实验 8 碳水化合物性质和检验	(262)
实验 9 硝基苯的制备	(263)
实验 10 乙酰水杨酸的制备	(265)
实验 11 乙酸乙酯的合成	(266)
实验 12 丙酮与甲苯混合物的分离	(267)
实验 13 从茶叶中提取咖啡因	(268)
实验 14 从红辣椒中提取辣椒红色素	(270)
主要参考书目	(272)

附录 1 常用溶剂的物理常数	(273)
附录 2 常用干燥剂的性能与应用范围	(274)
附录 3 一些可燃物的自燃点	(275)
附录 4 地面水中有害有机化合物的最高允许浓度	(275)
附录 5 元素的相对原子质量表(1997 年)	(276)



目 录

第 10 章 有机化学实验

10.1 有机化学实验的一般知识	(221)
10.1.1 有机化学实验的目的和意义	(221)
10.1.2 有机化学实验的一般注意事项	(221)
10.1.3 有机化学实验的学习方法	(222)
10.1.4 有机化学实验事故的预防和处理	(223)
10.1.5 有机化学实验常用仪器	(225)
10.1.6 有机化学实验中常用的装置	(228)
10.1.7 有机化学药品常识	(231)
10.2 有机化学实验基本操作	(231)
10.2.1 玻璃管的简单加工	(231)
10.2.2 干燥	(233)
10.2.3 加热、冷却和搅拌	(235)
10.2.4 萃取和洗涤	(237)
10.2.5 重结晶和过滤	(238)
10.2.6 升华	(240)
10.2.7 熔点的测定	(241)
10.2.8 蒸馏及沸点的测定	(242)
10.2.9 水蒸气蒸馏	(244)
10.2.10 减压蒸馏	(245)
10.2.11 分馏	(245)
10.2.12 液体化合物折光率的测定	(246)
10.2.13 两种物理分析方法简介	(247)
10.3 有机化学实验项目	(250)
实验 1 玻璃管加工操作和洗瓶装配	(250)
实验 2 熔点和沸点的测定	(252)
实验 3 芳香烃的性质	(253)
实验 4 醇、酚、醚的化学性质	(255)

实验 5	醛、酮的性质及其鉴定	(256)
实验 6	羧酸及其衍生物的性质	(258)
实验 7	胺的性质	(260)
实验 8	碳水化合物的性质和检验	(262)
实验 9	硝基苯的制备	(263)
实验 10	乙酰水杨酸的制备	(265)
实验 11	乙酸乙酯的合成	(266)
实验 12	丙酮与甲苯混合物的分离	(267)
实验 13	从茶叶中提取咖啡因	(268)
实验 14	从红辣椒中提取辣椒红色素	(270)
主要参考书目		(272)
附录 1	常用溶剂的物理常数	(273)
附录 2	常用干燥剂的性能与应用范围	(274)
附录 3	一些可燃物的自燃点	(275)
附录 4	地面水中有害有机化合物的最高允许浓度	(275)
附录 5	元素的相对原子质量表(1997 年)	(276)

第1章 绪 论

学习目标

1. 掌握有机化合物的概念,了解有机物的一般特点。
2. 理解有机化学的研究对象及其一般的研究方法。
3. 把握有机化合物的结构特征、共价键的形成及其属性。
4. 掌握官能团的概念,熟悉有机化合物的分类方法。

有机化学是化学的一个重要分支,它既是一门基础理论学科,又是一门应用性、技术性很强的学科。随着科学技术的进步和社会的不断发展,有机化学在国民经济各领域的应用也越来越广。可以说,有机化学已渗透到了我们衣食住行的各个方面中。这就需要我们进一步学习和掌握有机化学的基本知识,了解其在生产、生活中的应用。学习和掌握有机化学知识,不仅是专业学习的需要,更是生产和生活的需要。本章对有机化学进行了概括性的介绍,是以后各章学习的基础。

1.1 有机化合物和有机化学

在中学阶段化学课程的学习中,同学们已经接触了有机化学的一些基础知识,并对部分有机化合物有了一定的了解。在本节中,我们将进一步学习有机化合物的概念、有机化学的研究对象、有机化学的发展等知识。

1.1.1 有机化合物的概念及特点

一、有机化合物的概念

根据物质的分类知识,我们知道化合物可分为无机化合物和有机化合物两大类。有机化合物广泛存在于自然界中,与人类的生产、生活有着十分密切的关系,人们对有机化合物的认识也随着生产实践和科学研究的不断发展而不断深化。人们对有机化合物概念理解的深化过程间接地反映出人们对有机化合物认识的深化过程。

有机化合物简称有机物,其本意是“有生机之物”,最初是指人们从自然界动、植物体内获取的物质。这些物质与生命现象有着密切的联系,它与来源于矿物的无机化合物在性质

上有较大的区别。19 世纪,德国化学家凯库勒(A. Kekule)在对有机化合物的化学组成进行研究后发现有机化合物都含有碳元素。因此,他提出含碳化合物称为有机化合物。然而,像 CO 、 CO_2 、碳酸盐、金属氰化物及氰酸盐等这些源于矿物的化合物,虽然含有碳元素,但其性质却有别于有机化合物,不能称为有机化合物。

科学研究表明,有机化合物除了含有碳元素以外,绝大多数有机化合物还含有氢元素,许多有机化合物还含有 O、N、P、S、卤素等元素。随着对有机化合物分子结构研究的深入及化学结构理论的建立,肖莱马(K. Schorlemmer)提出了有机化合物新的定义:有机化合物是指碳氢化合物及其衍生物。这个定义沿用至今。



衍生物的概念

衍生物是有机化学中的一个重要概念,它是指有机化合物中的一个或几个氢原子被其他原子或基团取代后所生成的化合物。如乙醇($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$)实际是羟基(—OH)取代乙烷分子($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—H}$)中的一个 H 原子后的生成物。因此,乙醇是乙烷的衍生物。

二、有机化合物的特点

如果将有机化合物和无机化合物作比较,从中可以归纳出有机化合物的一些特点。

1. 有机化合物和无机化合物在组成和结构上有所不同

组成有机化合物的元素种类不多,但是,有机化合物的数量却非常多。目前人类已经知道的有机化合物数量超过 3 000 万种,而且还在以每年大约 100 万种的速度剧增。无机化合物的数量还不到有机化合物数量的十分之一,其主要原因是:有机分子中的碳原子之间以共价键用多种方式结合,形成稳定的链状、环状结构;碳原子不仅可以与电负性较小的 H 原子结合,也可以与电负性较大的 O、S 以及卤素原子形成化学键;再有,有机化合物的同分异构现象较为普遍。

2. 典型的有机化合物在性质上区别于无机化合物的特点

有机化合物热稳定性较差,熔点、沸点较低。有机化合物受热易分解,固体熔点大多低于 400°C ,液体有机化合物的沸点也比较低。利用这一特点,人们可以鉴定有机化合物。导致有机化合物热稳定性较差、熔点和沸点较低的原因主要是:有机物分子中的原子以共价键方式结合,分子间的作用力较弱。

一般有机物都可以燃烧,在燃烧时放出大量的热,且燃烧的最终产物大多为二氧化碳和水。这与无机物不同,人们可以利用这一性质可初步区分有机化合物和无机化合物。

有机化合物大多难溶于水,易溶于有机溶剂。有机分子极性一般较弱甚至无极性。因此,有机化合物难溶于极性较强的水中,而易溶于有机溶剂。但是,当有机分子中含有能够与水形成氢键的羟基(—OH)、羧基(—COOH)或磺酸基($\text{—SO}_3\text{H}$)等基团时,有机化合物也可能溶于水。

有机化合物在进行化学反应时反应速率一般较小,且往往伴随副反应的发生,反应结果较为复杂。有机化合物之间的反应一般发生在分子间,反应速率取决于分子之间的有效碰撞,因此反应较慢。为加快反应,人们经常采用加热、加压以及使用催化剂等措施。有机反应大多伴有副反应的发生,导致产率较低。有机反应的产率很少达到 100%,一个有机反应能够达到 60%~70%的产率,已令人满意了。

1.1.2 有机化学及其研究对象

有机化学是化学的一个重要分支,是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。1806 年瑞典化学家贝采利乌斯(J. Berzelius)首先提出“有机化学”概念。有机化学既是一门基础理论学科,又是一门实验学科。它是有机化学工业的理论基础,也是生物、医学、材料等科学的基础。

有机化学把有机化合物作为它的研究对象,包括有机化合物的命名、来源、制备、结构、性质、应用等方面的研究。有机化学的研究成果在推动有机化学工业发展,推动生物、农业、医学、制药、环保等科学或技术的发展,满足人们日益增长的物质需求等方面,都具有重要的意义。



知识拓展

研究有机化合物的一般方法

研究一个新的有机化合物一般采用以下方法:首先要对新的有机化合物进行分离、提纯,通常的方法有蒸馏、重结晶、升华、离子交换、色层分析等;其次是对该有机化合物的纯度进行检验,通过测定其物理常数,可确定其纯度;然后,进行元素的定性和定量分析,以确定有机化合物的分子式;最后,用现代分析方法(红外光谱法、核磁共振谱法等)对有机化合物的结构进行测定,以了解有机化合物的分子结构。

1.1.3 有机化学的发展

人类利用有机物的历史,可以追溯到古代。例如在我国,植物染料的使用、酿酒、制醋、中草药的应用等早已有史料记载。然而,人类对纯净的有机化合物的认识和获取却是近几百年的事情。18 世纪以来,随着社会需求以及科学技术的进步,人们先后从动、植物体内分离、提纯出一系列的有机化合物,如酒石酸(1769 年)、草酸(1776 年)、乳酸(1780 年),以及生物碱吗啡等等,并对这些有机化合物的组成进行了测定。

1806 年瑞典化学家贝采利乌斯首先提出了有机化学的概念,从此,有机化学成为一门独立的学科。19 世纪中叶,有机化学研究取得了一系列突破性的成果,这些研究成果敲响了“生命力”学说的丧钟,为有机化学的发展作出了历史性的贡献。

19 世纪下半叶,随着大量有机化合物在实验室的合成,人们对有机化合物组成、性质和结构的认识不断深化。1885 年德国化学家凯库勒提出了“碳四价学说”,建立了有机化合物分子结构最基础的理论。其他化学家对有机化合物分子结构理论也相继进行了完善。这个时期,有机化学得到了迅速的发展。

20 世纪后,现代物理学的发展、量子化学的建立,价键理论、诱导效应、立体效应、共轭效应理论的相继出现,极大地推动了有机化学的发展。许多复杂的有机化合物实现了人工合成,如叶绿素、牛胰岛素、维生素 B₁₂、前列腺素的合成等。进入 20 世纪 90 年代后,随着社会需求和相关学科的发展变化,特别是能源、材料、信息、生命等科学的迅猛发展,给有机化学提出了许多新的研究课题,有机化学的发展面临着前所未有的机遇与挑战。

在人类衣食住行所需的物品中,有许多来源于天然有机物,如糖类、油脂、蛋白质、石油、天然气、天然橡胶等;也有越来越多的合成有机物进入了人类的生活。如今,塑料、合成纤维、合成橡胶、合成药物等有机物广泛应用于生活的方方面面。

今天,人类社会已经进入了 21 世纪。我们相信,在全世界化学家们的共同努力下,有机化学必将得到进一步发展,也将对其他学科和技术的发展产生更大的促进作用。同时,有机化学在提高人类生活质量,促进经济、社会和环境协调发展等方面,也必将大有作为。

信息链接

绿色化学与有机合成

有机化合物的人工合成,为提高人类生活质量、满足人类日益增长的物质需求作出了巨大的贡献。然而,传统的化学合成方法也对生态环境造成了严重的污染和破坏。20 世纪末,化学家们开始对此进行反思,提出了“绿色化学”概念。

绿色化学是指以“原子经济性”为基本原则,充分利用资源,尽可能采用无毒、无害的溶剂、助剂、催化剂,不产生污染,生产出对人类和环境友好的产品。绿色化学的目标是:任何一种化学活动,对人类的健康和环境都必须友好的。

绿色化学向化学家们提出了挑战,它将给传统的有机合成工业带来革命性的变化。从本质上讲,绿色化学要求化学家们从一个崭新的角度审视传统的化工研究和化工过程,以与环境友好为出发点,创造出新的有机合成工业技术。因此,有机合成不仅要研究产品的现实用途和生产的可行性,而且还要考虑其设计是否符合绿色化学的要求。

近年来在绿色化学这个新的领域里,化学家们已经取得了一系列成就:化学家特罗斯特(B. M. Trost)在 1991 年提出了“原子经济性原则”;2001 年诺贝尔化学奖获得者诺尔斯(W. S. Knowles)等在催化不对称合成方面的研究取得了重要成果;在超临界、近临界、离子液体等“洁净”反应介质的开发利用、手性催化剂的研究和应用等方面也取得了一系列进展。

总而言之,绿色化学在有机合成工业中的应用,对解决环境问题,促进社会可持续发展,造福人类等方面的意义是根本的、长远的。

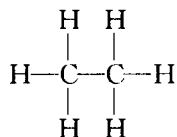
1.2 有机化合物的结构

有机化合物的性质取决于其结构。有机化合物基本的和共同的结构特征是:分子中的原子大部分以共价键结合。要掌握有机化合物的性质,就必须了解共价键的形成以及共价

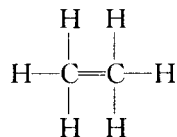
键的属性。

1.2.1 共价键的形成

有机分子中各原子之间一般是以共价键的方式结合的,共价键是有机分子中典型的化学键。原子间共用一对电子形成的共价键叫单键,用一短线表示;双键、叁键则表示两个成键的原子间分别共用两对或三对电子。一般情况下,原子的价键数与未成键电子数相等,例如从乙烷、乙烯、乙炔、环丙烷的结构可以看出这一点:



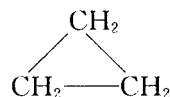
乙烷



乙烯



乙炔



环丙烷

共价键形成的理论解释是价键理论,其理论核心为:

① 共价键具有饱和性。共价键形成的实质是原子轨道的重叠,在重叠后的同一原子轨道中只许容纳两个自旋方向相反的电子,这两个电子一经配对成键,则不再与第三个电子配对成键。

② 共价键具有方向性。原子轨道(s 、 p 、 d 、 f)在空间有不同的伸展方向,要形成稳定的共价键,原子轨道必须从电子云密度最大的方向重叠。



核心提示

轨道最大重叠原理

共价键形成的实质是原子轨道(电子云)的重叠。在两个原子核间距离(键长)一定的条件下,原子轨道要尽可能达到最大程度的重叠,这样分子才最稳定,这称为轨道最大重叠原理。从电子云的角度看,该原理又称为电子云最大重叠原理。

例如 HCl 分子的形成过程中,H 原子的 s 原子轨道与 Cl 原子的 $3p$ 原子轨道的重叠如图 1-1 所示:

显然,第 1 种方式中, s 原子轨道与 $3p$ 原子轨道沿对称轴方向产生最大重叠,成键时,能量最低,能够形成稳定的 HCl 分子。

在有机分子中,碳原子之间可以相互连接成碳链,如正己烷;也可以碳链首尾相连形成碳环,如环己烷。

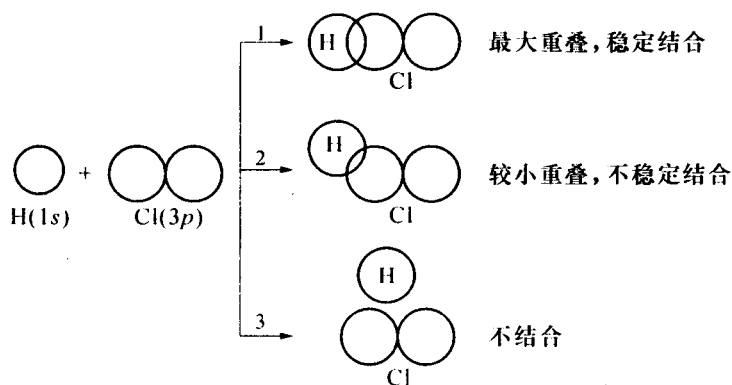
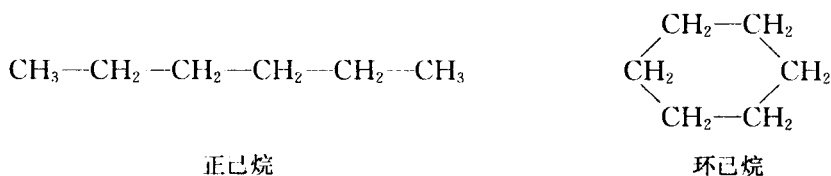


图 1-1 s 和 p 原子轨道的重叠



1.2.2 共价键的性质

表征共价键性质的物理量主要有键长、键角、键能、键的极性 etc.

一、键长

成键的两个原子之间的核间距离称为键长,单位是纳米(nm)。键长可通过实验测定,测定的主要方法有 X 射线衍射法、电子衍射法、光谱法等物理方法。通过键长可以判断键型,键型不仅是指单键、双键、叁键,还与轨道的杂化方式有关。通过实验测出的部分共价键的键长数据见表 1-1。

表 1-1 部分共价键的键长

键 型	键长/nm	键 型	键长/nm
C—C	0.154	C—N	0.147
C=C	0.134	C=N	0.129
C≡C	0.120	C≡N	0.116
C—H(sp^3-s)	0.110	C=O	0.122
C—H(sp^2-s)	0.108	C—F	0.141
C—H($sp-s$)	0.106	C—Cl	0.177
C—O	0.143	C—Br	0.191

二、键角

键角是指两个共价键之间的夹角,双原子分子没有键角,只有多原子分子才能产生键