

薛红艳 尹彦冰 安 红 主编

有机化学简明教程

第二版



化学工业出版社
教材出版中心

有机化学简明教程

第 二 版

薛红艳 尹彦冰 安 红 主编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学简明教程/薛红艳, 尹彦冰, 安红主编. —2 版.
北京: 化学工业出版社, 2005. 12
ISBN 7-5025-8059-X

I. 有… II. ①薛…②尹…③安… III. 有机化学-教材
IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 151458 号

有机化学简明教程

第二版

薛红艳 尹彦冰 安红 主编

责任编辑: 裴桂芬

责任校对: 宋 玮

封面设计: 潘 虹

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市兴顺印刷厂印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 13¼ 字数 356 千字

2006 年 2 月第 2 版 2006 年 2 月北京第 2 次印刷

ISBN 7-5025-8059-X

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

第一版前言

本书是按照教育部组织实施“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”的精神并在教学实践的基础上编写的。

编写的指导思想是：(1) 在保持了知识的完整性以及讲授内容的相对独立性的基础上，本着“少而精，博而通”的原则，为适应当前基础课学时压缩的教学体制，将教材篇幅大大减少；(2) 强调知识的系统性与内在逻辑联系，并使教材主线清晰、重点突出。在第三章中把不饱和的烯烃和炔烃放在一起介绍，这样能够有对比性的完成各类化合物的学习；(3) 本书内容以官能团为纲目，强调官能团作用，采用脂肪族和芳香族混合编排形式，重点内容以重要反应为干线，阐明各类官能团的结构与性能的关系；(4) 本书将碳水化合物、氨基酸、蛋白质、核酸中的一部分内容，不计教学时数，作为第十五章，称为生命有机化学，既保持了体系的整体性又使其具有相对独立性。

本书适用高等学校工科各少学时相关专业如材料、轻纺、食品、发酵、生物工程、生物技术等，可以说填补了少学时有机化学教材的空白。

全书由薛红艳、安红、申书昌主编。参加编写的同志有齐齐哈尔大学薛红艳（第二、第三、第四、第五、第七章），安红、申书昌（第一、第八、第九、第十、第十一章），申书昌（第七、第十二、第十三、第十五、第十六章），大连大学杨光（第六章），河北医科大学张春霞（第十四章）。由于水平所限，难免有错误与不妥之处，希望能得到来自各方面的批评指正，我们将在今后的教学实践中不断改进。

编者

2002 年 11 月

目 录

第一章 绪论	1
一、有机化合物和有机化学	1
二、有机化合物的特点	2
三、有机化合物的结构特征	3
四、有机反应中共价键的断裂和反应类型	7
五、有机化合物的分类	8
第二章 饱和烃	11
一、烷烃的通式、同系列和构造异构	11
二、烷烃的命名	13
三、烷烃的结构	16
四、烷烃的构象	18
五、烷烃的物理性质	21
六、烷烃的化学性质	24
七、烷烃的天然来源	32
第三章 不饱和烃	33
一、烯烃和炔烃	33
(一) 烯烃和炔烃的结构	33
(二) 烯烃和炔烃的同分异构	36
(三) 烯烃和炔烃的命名	36
(四) 烯烃和炔烃的物理性质	40
(五) 烯烃和炔烃的化学性质	40
二、二烯烃和共轭体系	60
(一) 二烯烃的分类和命名	61
(二) 共轭二烯烃的结构和共轭效应	62
(三) 共轭二烯烃的化学性质	65

第四章 脂环烃	69
一、脂环烃的分类	69
二、脂环烃的命名	70
三、脂环烃的性质	72
四、环烷烃的结构	75
第五章 芳香烃	82
一、单环芳烃的构造异构和命名	83
二、苯的结构	84
三、单环芳烃的物理性质	86
四、单环芳烃的化学性质	87
五、苯环上亲电取代反应的定位规律	95
六、稠环芳烃	101
七、非苯芳烃	108
第六章 对映异构	109
一、手性和对称性	109
二、旋光性	112
三、手性碳的构型表示式与标记	114
四、含有手性碳原子化合物的立体异构	118
五、消旋体的拆分	121
六、环状化合物的对映异构	122
第七章 卤代烃	124
一、卤代烷	124
(一) 卤代烷的分类和命名	124
(二) 卤代烷的制法	126
(三) 卤代烷的物理性质	127
(四) 卤代烷的化学性质	128
(五) 亲核取代反应的历程及影响因素	135
(六) 消除反应的历程及影响因素	143
二、卤代烯烃	147

(一) 卤代烯烃的分类和命名	147
(二) 双键位置对卤原子活泼性的影响	147
三、卤代芳烃	149
(一) 氯苯	149
(二) 苯氯甲烷	150
四、多卤代烃	151
(一) 多氯甲烷	152
(二) 多氟代烃	152
第八章 醇和醚	154
一、醇	154
(一) 醇的分类、异构和命名	154
(二) 醇的结构	155
(三) 醇的制法	156
(四) 醇的物理性质	158
(五) 醇的化学性质	160
二、醚	168
(一) 醚的结构、分类和命名	168
(二) 醚的制法	169
(三) 醚的物理性质	170
(四) 醚的化学性质	170
(五) 环醚	172
三、硫醇和硫醚	174
(一) 硫醇	174
(二) 硫醚	176
第九章 酚和醌	177
一、酚	177
(一) 酚的构造、分类和命名	177
(二) 酚的制法	178
(三) 酚的物理性质	180
(四) 酚的化学性质	180
二、醌	187

(一) 还原反应	188
(二) 加成反应	188
第十章 醛和酮	190
一、醛、酮的结构	190
二、醛、酮的命名	190
三、醛、酮的制法	192
四、醛、酮的物理性质	193
五、醛、酮的化学性质	194
第十一章 羧酸及其衍生物	212
一、羧酸	212
(一) 羧酸的结构	212
(二) 羧酸的分类和命名	212
(三) 羧酸的制法	214
(四) 羧酸的物理性质	216
(五) 羧酸的化学性质	217
二、羟基酸	225
(一) 羟基酸的制法	225
(二) 羟基酸的性质	226
三、羧酸衍生物	228
(一) 羧酸衍生物的命名	229
(二) 羧酸衍生物的物理性质	229
(三) 羧酸衍生物的化学性质	230
第十二章 β-二羰基化合物	237
一、 β -二羰基化合物的互变异构及酸性	237
二、乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用	239
三、丙二酸二乙酯在有机合成中的应用	244
四、迈克尔 (Michael) 加成反应	246
第十三章 含氮化合物	248
一、硝基化合物	248

(一) 硝基化合物的分类和结构	248
(二) 硝基化合物的制法	249
(三) 硝基化合物的物理性质	249
(四) 硝基化合物的化学性质	250
二、胺	252
(一) 胺的分类、命名和结构	252
(二) 胺的制法	254
(三) 胺的物理性质	256
(四) 胺的化学性质	257
三、重氮化合物和偶氮化合物	265
(一) 重氮盐的制备——重氮化反应	266
(二) 重氮盐的反应及其在有机合成中的应用	267
第十四章 杂环化合物	275
一、杂环化合物的分类和命名	275
二、杂环化合物的结构和芳香性	277
三、重要的五元杂环化合物	279
四、重要的六元杂环化合物	284
第十五章 生命有机化学	289
一、碳水化合物	289
(一) 单糖的结构	290
(二) 单糖的化学性质	295
(三) 二糖	298
(四) 多糖	299
二、氨基酸和蛋白质	301
(一) 氨基酸	301
(二) 多肽	307
(三) 蛋白质	310
三、核酸	313
(一) 核酸的组成	313
(二) 核酸的结构	315
(三) 核酸的功能	317

第十六章 有机化合物的结构表征	319
一、紫外光谱	320
(一) 基本原理	321
(二) 发色团与助色团	322
二、红外光谱	323
(一) 基本原理	324
(二) 几种常见术语及一些特征频率	325
(三) 各种官能团的特征吸收	326
(四) 红外光谱的解析和应用	329
三、核磁共振	333
(一) 基本原理	333
(二) 化学位移	335
(三) 自旋偶合和峰的裂分	338
(四) 积分曲线与峰面积	339
(五) 掌握 NMR 谱时应注意的几个问题	339
四、质谱	340
习题	343
参考文献	409

第一章 绪 论

一、有机化合物和有机化学

有机化学 (organic chemistry) 是化学的一个分支, 是研究有机化合物的化学, 是一门研究有机化合物的组成、结构、性质及其变化规律的科学。

有机化合物 (organic compound) 在组成上都含有碳, 绝大多数还含有氢, 个别的含有氧、氮、硫等。从结构上考虑, 可将碳氢化合物看作有机化合物的母体, 而将其他的有机化合物看作是碳氢化合物分子中的氢原子被其他原子或基团取代后生成的衍生物, 因此, 有机化合物可定义为碳氢化合物及其衍生物。

有机化合物与人们生活密切相关, 衣、食、住、行都离不开有机化合物。人体中存在的蛋白质、核酸等都是极其复杂的有机化合物, 能源物质如木材、煤、天然气和石油是有机化合物, 橡胶、纸张、棉花、羊毛等也是有机化合物, 尤其现在的合成纤维、合成橡胶、塑料、各种药物、添加剂、染料、化妆品等等几乎都是有机化合物, 可以说, 有机化合物是人类生活的必需品。

有机化学作为一门科学是在 19 世纪初开始的, 最初认为有机化合物只能在有生命的生物体中提取得到, 直到 1828 年, 魏勒 (F. Wohler) 用事实否定了不科学的“生命力”学说, 在实验室中用无机物氰酸铵合成了有机物尿素, “生命力”学说才被否定。再后来, 有机合成研究工作取得迅猛发展, 在 20 世纪初开始建立了以煤焦油为原料, 合成染料、药物和炸药为主的有机化学工业; 20 世纪 40 年代开始的基本有机合成研究又迅速地发展成以石油为主要原料的有机化学工业。现在看来, 无论是化学工业、能源工业、材料工业、还是国防工业的发展, 都离不开有机化学的成就。同

时，有机化学的基本原理对于掌握和发展其他学科也是必不可少的。近年来，有机化学在化学的其他分支学科如物理化学、生物化学等的配合下，对复杂的有机物分子，特别是和生命现象密切相关的蛋白质、核酸等天然有机物的结构、性能和合成方法的认识方面有了很大的进展，这些研究工作不仅使有机化学这门学科本身得到进一步的发展，同时对揭开蛋白质结构的奥秘、探索生命现象、控制遗传、征服顽症和造福人类都有重要作用。

二、有机化合物的特点

组成有机化合物的元素虽少，但是有机化合物的数目却非常庞大，是无机化合物的成百上千倍。除了数量差异外，有机化合物在结构和性能方面与典型的无机化合物有着明显的差别，所以完全有必要把有机化学作为单独的学科来研究。

在结构上，由于组成有机化合物最基本碳原子的特殊性，使碳与碳之间，碳与其他元素之间形成的都是稳定的共价键。它可以通过单键、双键和叁键等方式连接成各类形状的有机化合物，有时组成虽相同，但连接方式不同，因此出现了同分异构现象，造成有机化合物数目庞大。

在性质上，有机化合物与无机化合物存在明显差异。

(1) 有机化合物一般容易燃烧，且燃烧后生成二氧化碳和水。而多数无机物耐高温，不会燃烧。

(2) 一般有机化合物的热稳定性较差，且受热易分解，通常在 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 时即逐渐分解，而无机物的热稳定性很好。

(3) 有机化合物的熔点、沸点较低。由于有机物分子内范德华力的作用，使固态有机物熔化或液态有机物气化所需要的能量较低；而无机物分子间的排列是受强极性的离子间静电吸引作用，要破坏无机分子间的排列，所需能量就要高得多。因此，有机物的熔点和沸点比无机物要低得多。

(4) 有机化合物大多难溶于水，而易溶于非极性或极性小的有

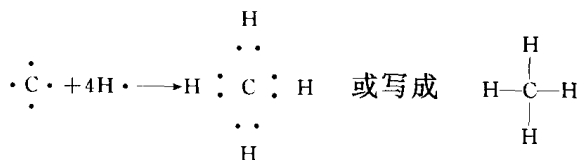
机溶剂。化合物的溶解性通常遵循“相似相溶”规则，即极性化合物易溶解于极性溶剂中。水分子为极性分子，因此，有机物难溶于水。常言道，“油水不相溶”就是这个道理。对于有些极性化合物，其水溶性当然要大些。像甲醇、乙醇、醋酸等有极性的有机物都可以与水互溶。

(5) 有机化合物的化学反应速率慢。有机反应一般发生在分子之间，以共价键为主要键合形式的有机分子不像离子键那样容易离解。因此，多数有机反应速度缓慢。一般要以加热、加催化剂或光照等手段来加快反应进行。无机盐类的离子反应速度通常十分迅速，例如，硝酸银与氯化钠在水溶液中立即发生反应，生成氯化银白色沉淀。

(6) 有机化合物的反应复杂，副反应较多。有机反应往往不是单一的反应，反应物之间同时并进若干不同的反应，可以得到几种产物。一般把在某一特定反应条件下主要进行的一个反应叫做主反应，其他的反应叫做副反应。选择最有利的反应条件以减少副反应来提高主要产品的数量（得率）也是有机化学家的一项重要任务。

三、有机化合物的结构特征

1. 有机化合物的构造式 有机化合物是以碳为骨架的化合物，碳原子处在周期表中第Ⅳ族，它与本身或其他元素形成化合物时，必须以共价键相连接。例如碳原子可以和四个氢原子形成四个C—H共价键生成甲烷。



分子中原子间的相互顺序叫做分子的构造。表示分子构造的化学式叫做构造式，一般也称为结构式。其构造式的几种表示方法

如下。

化合物	短线构造式	缩简构造式	键线构造式
正戊烷	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \\ & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{H} \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \end{array} $	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	
1-戊烯	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \\ & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & = \text{C} & - \text{H} \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & & \end{array} $	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	
环戊烷	$ \begin{array}{ccccc} & \text{H} & & \text{H} & \\ & & & & \\ \text{H} & & \text{C} & & \text{H} \\ & & / \quad \backslash & & \\ \text{H} & & \text{C} & & \text{C} & \text{H} \\ & & \backslash \quad / & & \\ \text{H} & & \text{C} & & \text{H} \\ & & & & \\ \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{ccc} & \text{CH}_2 & \\ \text{CH}_2 & / \quad \backslash & \text{CH}_2 \\ & \text{CH}_2 - \text{CH}_2 & \end{array} $	
2-溴丁烷	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{H} \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{Br} & \text{H} & \text{H} & & \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{Br} \end{array} $	
正丙醇	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{OH} \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & & \end{array} $	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
2-丁酮	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{H} \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{O} & \text{H} & \text{H} & & \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} $	

短线构造式用短线表示形成共价键的一对电子，书写较麻烦，常用缩简构造式表示分子构造。键线式因过于简单，也不太常用。

2. 有机化合物中的共价键 共价键是有机化合物分子中主要的典型的化学键，是有机化合物分子基本的、共同的成键特征，共价键具有以下基本属性。

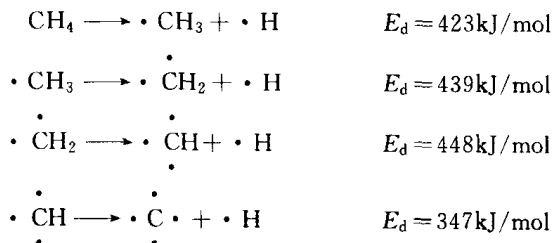
(1) 键长 形成共价键的两个原子核之间距离称为键长。一些共价键键长和键能如表 1-1 所示。

表 1-1 常见共价键的键长和键能

共价键	键长/nm	键能/(kJ/mol)	共价键	键长/nm	键能/(kJ/mol)
C—C	0.154	347	C—F	0.142	485
C—H	0.110	414	C—Cl	0.178	339
C—N	0.147	305	C—Br	0.191	285
C—O	0.143	360	C—I	0.213	218
N—H	0.103	389	C=C	0.134	611
O—H	0.097	464	C≡C	0.120	837

(2) 键角 共价键有方向性，因此任何一个两价以上的原子与至少两个原子成键时，键与键之间的夹角称为键角。键角反映了分子的空间结构。

(3) 键能 由原子形成共价键所放出的能量，或共价键断裂成两个原子所吸收的能量，称为键能，其单位为 kJ/mol。气态的双原子分子键能也是键的离解能，多原子分子的键能则是多个共价键的离解能的平均值。例如甲烷分子各键的离解能为：



而甲烷分子中 C—H 键的键能为 $(423 + 439 + 448 + 347)/4 = 414$ (kJ/mol) 可见多原子分子中，键能和键的离解能不同。键能反映了共价键的强度。通常键能愈大，则键愈牢固，分子愈稳定。一些常见共价键键能如表 1-1。

(4) 键的极性 两个相同原子形成的共价键（例如 H—H、Cl—Cl），电子云对称地分布在两个成键原子间，这样的共价键没有极性，称为非极性共价键。而两个不相同的原子形成的共价键，由于两原子的电负性不同，即吸引电子的能力不同，成键电子云偏向电负性较大的原子，使之带有部分负电荷（用 δ^- 表示），与之相连的原子则带有部分正电荷（用 δ^+ 表示），这种键具有极性，

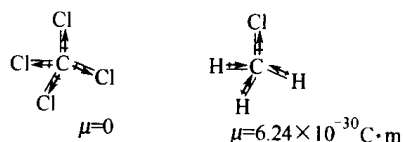
称做极性共价键，如 HCl ， CH_3Cl 等。键的极性大小主要取决于成键两原子的电负性值之差，与外界条件无关，是永久的性质。构成共价键的两个不同原子，其电负性差值越大，键的极性越大。常见元素的电负性值列于表 1-2 中。

表 1-2 常见元素的电负性值

H	C	N	O	F
2.1	2.5	3.0	3.5	4.0
	Si	P	S	Cl
	1.9	2.2	2.5	3.0
				Br
				2.9
				I
				2.6

极性共价键的电荷分布是不均匀的，正电中心与负电中心不相重叠，这就构成了一个偶极。偶极矩值就等于正电中心或负电中心的电荷 q 与两个电荷中心之间的距离 d 的乘积，即 $\mu = q \times d$ （单位为德拜 D，库仑·米，其中 $1\text{D} = 3.33564 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ ）。偶极矩有方向性，一般用符号 $\rightarrow$ 来表示。箭头表示从正电荷到负电荷的方向。

在双原子分子中，键的偶极矩即是分子的偶极矩。但多原子分子的偶极矩则是整个分子中各个共价键的键矩的向量之和。例如：

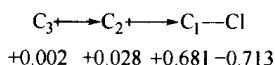


偶极矩为零的分子是非极性分子，反之为极性分子，且偶极矩越大，分子的极性越强。

键的极性影响化学反应活性，分子的极性还影响化合物的沸点、熔点和溶解度等性质。

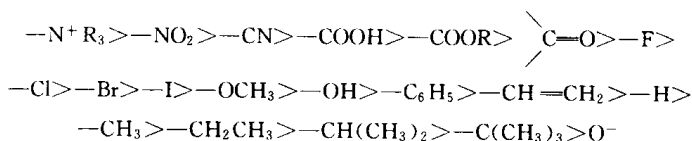
在多原子分子中，当两个直接相连原子的电负性不同时，不仅两原子之间出现电荷分布，而且这种影响沿着分子链诱导传递，使与电负性较大原子进行间接相连的原子也受到一定的影响，但这种

影响随着分子链的增长而迅速减弱，而且距离越远影响越小，一般传递三个化学键以上，再往后的影响可忽略不计。例如，在 1-氯丁烷 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) 分子中由于氯的电负性比碳原子大， $\text{C}-\text{Cl}$ 之间的电子云偏向氯原子，氯原子带部分负电荷 (δ^-)， C_1 带部分正电荷 (δ^+)。 C_1 和 C_2 相比，由于 C_1 带有部分正电荷，它吸引电子的结果， C_2 上也带有很少的正电荷 (用 $\delta\delta^+$ 表示)。同样在 C_2 和 C_3 之间也出现电子云密度的“偏移”， C_3 上带有更少的正电荷 (用 $\delta\delta\delta^+$ 表示)。其碳链上静电荷分布情况为



像这种由于分子内成键原子的电负性不同，而引起分子中电子云密度分布的不平均，且这种影响沿分子链静电诱导传递下去的电子效应称做诱导效应 (inductive effect)，常用 I 表示。

诱导效应是分子中原子间相互影响的一种电子效应，是以 $\text{H}-\text{CH}_2\text{COOH}$ 中的氢为参考标准的。测得原子或基团的吸电子能力顺序为：



H 前面的基为吸电子基，产生吸电子的诱导效应，用 $-I$ 表示； H 后面的基为给电子基，产生给电子的诱导效应，用 $+I$ 表示。以上的顺序是近似的，当这些基连到不同母体化合物上，母体化合物上的基团不同，互相作用结果会使它们的诱导效应有所改变。

四、有机反应中共价键的断裂和反应类型

有机化合物发生化学反应时，无非是旧键的断裂和新键的生成。共价键断裂最常见的有两种方式。一种是形成共价键的两个电子平均分布给两个成键原子或基团，共价键的这种断裂方式称为均