



国家级精品资源共享课配套教材
普通高等教育“十一五”国家级规划教材

有机化学

(第三版)

陈长水 主编



科学出版社

国家级精品资源共享课配套教材
普通高等教育“十一五”国家级规划教材

有机化学

(第三版)

陈长水 主编

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是国家级精品资源共享课配套教材、普通高等教育“十一五”国家级规划教材,内容与教育部编制的全国农林院校考研大纲吻合。

全书共十六章,主要内容包括各类有机化合物的结构、物理性质、化学性质,立体化学,天然产物化学,化学反应机理以及测定有机化合物结构的物理方法。书中基本概念和理论简明易懂,各章前面的内容提要 and 关键词可使读者快速和清晰地了解本章的基本内容和关键问题。本书特别编写了基于问题式教学内容,有利于学生改变学习和思维方式,加强对科学问题的深入思考。为了利于学生理解和掌握有机化学的基本概念和基本理论,各章都编有一定数量的思考题和习题,供学生学习时参考。

本书可作为高等学校农、林、水、生命科学等各专业本科生的有机化学教材,也可供其他专业选用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/陈长水主编. —3版. —北京:科学出版社,2015.3

国家级精品资源共享课配套教材 普通高等教育“十一五”国家级规划教材
ISBN 978-7-03-043878-2

I. ①有… II. ①陈… III. ①有机化学-高等学校-教材 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 055123 号

责任编辑:赵晓霞 杨向萍 / 责任校对:李 影

责任印制:霍 兵 / 封面设计:速底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新科印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004年9月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2009年2月第 二 版 印张:21 1/2

2015年3月第 三 版 字数:522 000

2015年3月第十四次印刷

定价:48.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《有机化学》(第三版)编写委员会

主 编 陈长水

副主编 马敬中 岳霞丽 李雪刚 曹敏惠 江 洪

编 委(按姓名汉语拼音排序)

曹敏惠 曹秀芳 陈长水 江 洪 李雪刚

刘汉兰 马敬中 马宗华 宁丽红 徐胜臻

岳霞丽 曾凡斌 周媛媛

第三版前言

本书是国家级精品资源共享课配套教材、普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

为适应新的教学要求,在吸纳使用教材师生意见的基础上对第二版教材进行再次修订。本次修订工作主要包括对部分章节内容进行调整,补充了新的研究内容和应用材料,同时对各章节的思考题和习题进行了修改。本书将有机化学中部分重点、难点内容做了双色设计,突出显示,有利于学生快速把握有机化学核心知识点。读者可登录“爱课程”网站浏览、学习该国家级精品资源共享课的授课视频、动画等相关资源。

参加第三版修订工作的有陈长水、马敬中、岳霞丽、江洪、李雪刚、曹秀芳等。全书最后由陈长水定稿。

在此感谢关心和支持本书的读者。感谢为本书提出宝贵意见的师生。感谢科学出版社为本书所做的大量工作。

由于编者水平所限,书中不妥之处难以避免,欢迎读者批评指正。

陈长水

2014年11月于华中农业大学

第二版前言

本书是“普通高等教育‘十一五’国家级规划教材”，是国家级精品课程有机化学系列成果之一。

本书第一版自 2004 年出版以来，在教学实践中得到了广大师生的大力支持，并提出了很多宝贵意见。本书编者吸纳了师生的意见，对第一版进行了修订与充实。本书在保持第一版特色的基础上，进一步加强了教学内容的研究与改革，充分体现有机化学与生命科学紧密结合的特点，在展现研究型教与学的特色方面，特别编写了基于问题式教学(problem-based learning)内容，这是一种新的尝试，目的是让学生对科学问题有较深入的思考，改善学习和思维方式，提高学生的创新意识和实践能力。

参加本书编写工作的有陈长水教授(第一、十六章)，徐胜臻讲师(第二章)，马敬中教授(第三、九章)，刘汉兰教授(第四、五章)，曾凡斌讲师(第六章)，马宗华讲师(第七章)，岳霞丽副教授(第八、十五章)，曹敏惠讲师(第十章，并协助主编统稿)，朱书奎副教授(第十一章)，宁丽红讲师(第十二章)，李雪刚副教授(第十三章)，周媛媛讲师(第十四章)，江洪副教授协助主编修改、整理并编写书中部分问题式教学内容。

在本书出版之际，编者向科学出版社、华中农业大学教务处及关心和支持本书的师生致以谢意。

由于编者的水平所限，书中不妥之处难以避免，恳请读者批评指正。

陈长水

2009 年于华中农业大学

第一版前言

有机化学是农林院校的重要基础课,也是植物学、动物学、生物学、环境科学、食品科学等各专业学生的必修课。华中农业大学的有机化学课程在历年的教学实践和教学研究工作中,经过不断的改革创新,取得了较好的成绩和效果。先后被评为华中农业大学优质课程和湖北省优质课程;2004年被评为“首届湖北省精品课程”。该课程配套学习资料齐全,习题、思考题与答案、教学参考资料、教学大纲、电子教案、教学释疑以及教学测试等初步实现网络化。将本教材编写成书不仅是以上成绩的体现,同时也是教育科学“十五”国家规划课题“21世纪高等学校农林/医药类专业数理化基础课程的创新与实践”的研究成果的展现。

本书以现代有机化学理论为主线,以有机化学新成果为特色,将有机化合物的结构、性质、反应机理、制备方法及应用前景等内容有机地结合起来予以论述。每章前都编有内容提要 and 关键词,使学生对每一章的基本内容和重点掌握内容一目了然。本书的基本理论和立体化学内容都尽可能提前介绍,以便学生在学习过程中不断运用,融会贯通,真正做到有效地提高学生的学习效率和效果。在编写内容上,本书编者在力求避免与前面课程简单重复以及与后继课程脱节等方面做了不少研究工作,使其更加科学合理,简化了蛋白质、核酸的空间结构和性质等内容,并将核酸内容放在糖苷一节中讲解,这样能使学生更易理解和掌握核酸的化学结构特点。为使学生更好地掌握有机化学的基本理论和基本概念,提高其分析问题和解决问题的实际能力,书中加强了思考题和习题的基础性、思考性和提高性。

本书由华中农业大学、石河子大学、长江大学三所院校共十位教师参加编写:陈长水教授(华中农业大学,第一章、第十六章);蔡哲斌教授(长江大学,第二章);马敬中副教授(华中农业大学,第三章、第九章);刘汉兰教授(华中农业大学,第四章、第五章);李炳奇教授(石河子大学,第六章、第十二章);马宗华讲师(华中农业大学,第七章);岳霞丽副教授(华中农业大学,第八章、第十五章);曹敏惠讲师(华中农业大学,第十章);周媛媛讲师(华中农业大学,第十一章、第十四章);李雪刚讲师(华中农业大学,第十三章,并协助主编做新资料收集及图文处理工作)。全书由陈长水教授制订编写大纲及撰写样稿,设计编写体例,完成全书的统稿、修改和定稿工作。

华中农业大学和其他相关院校对本书的编写工作给予了充分重视,并提供了资助。北京大学长江学者、特聘教授叶新山博士为本书的编写给予了关心和指导。“十五”国家规划课题“21世纪高等学校农林类化学基础课程的创新与实践”主持人、中国农业大学杜凤沛博士给予了很多的帮助和支持。华中农业大学严煤教授、华中师范大学汪焱钢教授在审稿中提出了许多详细中肯的意见,对提高本书的质量有重要作用。华中农业大学理学院各位领导给予了多方面的支持。在编写过程中编者参考了国内外教材(见书后主要参考文献),并引用了其中的一些图表、数据和习题等。全体参编人员在此一并致以衷心的感谢。

虽然全体参编人员做出了最大努力,但限于水平,错误和不足之处在所难免,恳切希望读者批评指正。

陈长水

2004年6月

于武昌南湖狮子山

目 录

第三版前言	
第二版前言	
第一版前言	
第一章 绪论	1
第一节 有机化合物和有机化学	1
一、有机化合物	1
二、研究有机化合物的一般方法	4
第二节 有机化合物的结构	4
一、共价键	4
二、价键理论	5
三、分子轨道理论	5
第三节 共价键的性质	6
一、键长	6
二、键角	7
三、键能	7
四、键的极性	7
五、共价键的断裂方式与有机反应类型	8
第四节 有机化学中的酸碱概念	9
一、酸碱质子概念	9
二、酸碱电子概念	9
第五节 有机化学的重要地位及与农业科学的关系	9
问题式教学材料	10
习题	10
第二章 饱和脂肪烃	11
第一节 烷烃	11
一、同系列和同分异构现象	11
二、烷烃的命名	12
三、烷烃的结构	14
四、烷烃的构象	15
五、烷烃的性质	17
第二节 环烷烃	21
一、环烷烃的异构现象和命名	21
二、环烷烃的性质	23
三、环烷烃的结构和稳定性	24
四、环烷烃的立体化学	26

五、环烷烃的代表化合物——十氢化萘·····	28
六、天然烷烃·····	29
问题式教学材料·····	30
习题·····	31
第三章 不饱和脂肪烃 ·····	33
第一节 烯烃和炔烃 ·····	33
一、烯烃与炔烃的命名·····	33
二、烯烃与炔烃的结构·····	36
三、烯烃和炔烃的性质·····	38
四、烯烃和炔烃的代表化合物·····	47
第二节 共轭二烯烃 ·····	47
一、丁二烯的结构·····	48
二、几种共轭效应·····	48
三、共轭二烯烃的性质·····	50
四、共轭二烯烃的代表化合物·····	51
问题式教学材料·····	53
习题·····	54
第四章 芳香烃 ·····	57
第一节 单环芳香烃 ·····	57
一、单环芳香烃的构造异构和命名·····	57
二、苯的分子结构·····	60
三、单环芳香烃的性质·····	61
四、苯环亲电取代反应定位规律·····	68
第二节 稠环芳香烃 ·····	71
一、萘·····	71
二、蒽和菲·····	73
三、芳香烃的代表化合物·····	75
第三节 非苯芳香烃 ·····	75
问题式教学材料·····	77
习题·····	77
第五章 旋光异构 ·····	79
第一节 分子的手性与旋光性 ·····	79
一、偏振光和旋光性物质·····	79
二、旋光度和比旋光度·····	80
三、物质的旋光性与分子结构的关系·····	81
四、含一个手性碳原子化合物的旋光异构·····	83
五、含两个手性碳原子的化合物的旋光异构·····	87
六、环状化合物的旋光异构·····	89
七、不含手性碳原子化合物的旋光异构·····	89
八、外消旋体的拆分·····	90

第二节 有机立体化合物的研究与应用	91
一、手性化合物的研究意义	91
二、手性化合物的获取方法	92
问题式教学材料	95
习题	96
第六章 卤代烃	97
第一节 卤代烃的分类和命名	97
一、卤代烃的分类	97
二、卤代烃的命名	97
第二节 卤代烷烃	98
第三节 卤代烯烃和卤代芳烃	107
一、分类	107
二、化学性质	107
第四节 卤代烃的代表化合物	109
一、溴甲烷	109
二、三氯甲烷	109
三、四氯化碳	109
四、氟利昂	110
五、四氟乙烯	110
六、含氟农药	110
问题式教学材料	111
习题	111
第七章 醇、酚、醚	114
第一节 醇	114
一、醇的分类和命名	114
二、醇的分子结构	115
三、醇的性质	116
四、醇的代表化合物	122
第二节 酚	124
一、酚的分类和命名	124
二、酚的分子结构	125
三、酚的性质	125
四、酚的代表化合物	129
第三节 醚	131
一、醚的分类和命名	131
二、醚的结构	131
三、醚的性质	132
第四节 环醚	134
一、环氧化物及其性质	134
二、冠醚	134

三、醚的代表化合物	135
问题式教学材料	136
习题	137
第八章 醛、酮、醌	139
第一节 醛和酮	139
一、醛、酮的分类和命名	139
二、醛、酮的结构	141
三、醛、酮的性质	141
四、醛、酮的代表化合物	153
第二节 醌	154
一、醌的结构和命名	154
二、醌的性质	155
三、醌的代表化合物	156
问题式教学材料	157
习题	158
第九章 羧酸、羧酸衍生物和取代羧酸	160
第一节 羧酸	160
一、羧酸的分类与命名	160
二、羧酸的结构	161
三、羧酸的性质	162
四、羧酸的代表化合物	166
第二节 羧酸衍生物	168
一、羧酸衍生物的分类与命名	168
二、羧酸衍生物的性质	170
三、乙酰乙酸乙酯合成方法和丙二酸酯合成方法	176
四、羧酸衍生物的代表化合物	179
第三节 取代羧酸	180
一、羟基酸	180
二、羧基酸	184
问题式教学材料	185
习题	185
第十章 含氮化合物	188
第一节 硝基化合物	188
一、硝基化合物的分类和命名	188
二、硝基化合物的结构	188
三、硝基化合物的性质	189
第二节 胺	191
一、胺的分类和命名	191
二、胺的结构	192
三、胺的性质	193

四、重氮化合物和偶氮化合物	199
五、物质的颜色与结构的关系	200
六、胺的代表化合物	203
第三节 酰胺	205
一、酰胺的分类和命名	205
二、酰胺的结构	205
三、酰胺的性质	206
四、碳酸酰胺	207
问题式教学材料	209
习题	209
第十一章 含硫含磷有机化合物	212
第一节 含硫有机化合物	212
一、含硫有机化合物的分类和命名	212
二、含硫化合物的性质	213
三、含硫类代表化合物	214
第二节 磺酸	215
一、磺酸的性质	215
二、磺酸类代表化合物	216
第三节 含磷有机化合物	217
一、含磷有机化合物分类和命名	217
二、含磷类代表化合物	218
问题式教学材料	220
习题	220
第十二章 杂环化合物和生物碱	222
第一节 杂环化合物	222
一、杂环化合物的分类和命名	222
二、杂环化合物的结构	224
三、杂环化合物的化学性质	225
四、杂环类代表化合物	229
第二节 生物碱	235
一、生物碱概述	235
二、生物碱的一般性质和提取方法	235
三、重要生物碱举例	235
四、生物碱的合成	236
问题式教学材料	237
习题	237
第十三章 糖类	239
第一节 单糖	239
一、单糖的构型	240
二、单糖的环状结构	241

三、单糖的性质	245
四、重要的单糖及其衍生物	249
第二节 二糖	254
一、还原性二糖	255
二、非还原性二糖	256
第三节 多糖	257
一、淀粉	257
二、糖原	259
三、纤维素	259
四、甲壳素	260
五、半纤维素	261
六、果胶质	261
七、琼脂	262
八、黏多糖	262
问题式教学材料	263
习题	264
第十四章 氨基酸和蛋白质	267
第一节 氨基酸	267
一、氨基酸的结构、分类和命名	267
二、氨基酸的性质	269
三、氨基酸的代表化合物	273
第二节 蛋白质	274
一、蛋白质的分类	274
二、蛋白质的组成与结构	274
三、蛋白质的性质	278
四、蛋白质的代表物	280
问题式教学材料	281
习题	281
第十五章 类脂、萜类和甾体化合物	283
第一节 油脂	283
一、油脂的组成和结构	283
二、油脂的性质	285
三、肥皂及合成表面活性剂	287
第二节 磷脂、蜡	289
一、磷脂	289
二、蜡	291
第三节 萜类化合物	291
一、单萜	292
二、倍半萜	294
三、二萜	294

四、三萜	295
五、四萜	295
第四节 甾体化合物	296
一、甾体化合物的结构	296
二、甾体化合物的命名	297
三、甾体类代表化合物	298
问题式教学材料	301
习题	302
第十六章 有机化合物结构测定的物理方法	303
第一节 光的基本性质和吸收光谱	303
第二节 紫外光谱	304
一、紫外光谱表示法	304
二、紫外光谱与有机化合物分子结构的关系	305
三、紫外光谱在有机化合物结构分析上的应用	306
第三节 红外光谱	307
一、基本原理	307
二、红外光谱表示法	308
三、基团的特征吸收频率	308
四、红外光谱在有机物结构分析中的应用	310
第四节 核磁共振谱	312
一、基本原理	312
二、化学位移	313
三、影响化学位移的因素	314
四、质子的计算	316
五、自旋偶合与自旋裂分	316
六、 $^1\text{H-NMR}$ 谱的应用	318
七、NMR 新技术的概述	319
第五节 质谱	320
一、基本原理	320
二、质谱的应用	321
三、串联质谱及联用技术	323
习题	324
主要参考文献	325

第一章 绪 论

内容提要 本章概述有机化学的发展、作用、地位及与农业科学的关系,扼要介绍有机化合物的特点、分类及一般研究方法,对共价键的形成和特性有较详细的讨论。

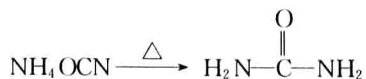
关键词 有机化学 有机化合物 生命力 共价键 价键理论 分子轨道理论 酸碱概念

第一节 有机化合物和有机化学

一、有机化合物

有机化合物(organic compound)一般是指含碳元素的化合物。有机化合物中除含碳元素外,绝大多数含有氢,常见的元素还有氧、氮、硫、磷和卤素等,因此有机化合物也称为碳氢化合物和它们的衍生物(derivative)。但是含碳元素的化合物并不都是有机化合物,如一氧化碳、二氧化碳和碳酸、氢氰酸、硫氰酸及它们的盐等仍属于无机化合物。研究有机化合物的组成、结构、性能、制备及应用的科学称为有机化学(organic chemistry)。

有机化合物在自然界中广泛存在,早期人类对有机化合物的认识是从有生命的动植物开始的,并知道如何通过对这些动植物的加工获取有机物,例如,从植物中提取香料、染料、药物等,用大米或果汁酿酒等。19世纪初,随着人们对自然界不断深入的探索,化学家已能从动植物中分离出许多纯粹的有机化合物,如酒石酸、苹果酸、吗啡、乳酸等。当时由于这些物质都是取自于有生命的动植物体内,而且这些化合物的性质与从无生命的矿物中获得的物质有差别,限于当时的生产实践和科技水平,化学家把取自于有生命的动植物体内的物质称为有机物,而将从无生命的矿物中得到的物质称为无机物。并将有机物与无机物截然分开,同时将有机物涂上一层神秘的色彩,认为有机物只有在生物体内“生命力”(vital force)的作用下才能产生和形成,而不能人为地将无机物转变为有机物。这种“生命力”学说的错误观念,严重阻碍了有机化学的发展。直到1828年德国化学家韦勒(F. Wöhler)首次在实验室由氰酸铵(无机物)制得了尿素(有机物)。这种“生命力”学说才有所动摇。到19世纪中叶,化学家又相继由无机物合成出成千上万种有机物。例如,1845年科尔柏(H. Kolbe)合成了乙酸,1854年贝特洛(M. Berthelot)合成了油脂等。这些事实证明,无机物无需借助生物体内那种神秘的“生命力”也能合成有机物,从根本上否定了“生命力”学说。随着有机合成方法和技术的飞速发展,人们已清楚知道,无论是有机物还是无机物,都可以在实验室里合成出来,从生物体内获取有机物已不是唯一的途径,虽然有机化合物这一名称已不再是原来的意义,但由于历史和习惯的原因,“有机化合物”这个名称仍被保留至今。



尽管有机化合物和无机化合物不能截然分开,但二者在组成、结构和性质上有着许多明显

不同的特点。

(一) 有机化合物的特点

1. 组成和结构特点

有机化合物的元素组成较单纯,主要是碳和氢两种。由于碳和氢之间的电负性差异较小,因此,与无机化合物相比,有机化合物以共价键为特征。有机化合物分子中的 C—C 键具有较高的键能,这就说明碳原子间相互结合能力强,碳原子之间通过共价键连接成长链,也可形成分支,还可以环状形式相连。另外,碳原子之间或碳原子与其他原子之间可共用一对电子、两对电子、三对电子分别形成共价单键、双键、叁键。

2. 性质特点

(1) 容易燃烧。有机化合物含有碳、氢等可燃元素,因此绝大部分有机化合物通常都容易燃烧,如乙醇、石油醚等。但大多数无机物耐高温,很难燃烧。

(2) 熔点、沸点低。因有机化合物晶体组成单位是分子,分子间的引力是比离子间静电引力弱得多的作用力,这就使固态有机物熔化或液态有机物气化所需要的能量比无机物低,所以有机化合物的熔点和沸点比无机物要低得多。

(3) 难溶于水。大多数有机化合物难溶于水。化合物的溶解性通常遵循“相似相溶”规则,极性化合物易溶解于极性溶剂中,水是一种极性很强、介电常数很大的液体,而有机化合物极性较弱或没有极性,因此有机化合物难溶于水。但有些极性有机化合物,尤其是低相对分子质量的极性有机化合物,如乙酸、乙醇、甲醇等,事实上可以与水混溶。

(4) 反应速率慢并有副反应。一般无机物之间的反应是离子反应,往往瞬间即能完成。有机反应一般发生在分子之间,涉及旧键的断裂和新键的生成,而且共价键不像离子键那样容易离解,因此大多数有机反应速率缓慢。在旧键的断裂过程中,由于存在许多键能相近的共价键,往往有可能在分子的几个部位发生反应,结果较为复杂,反应后得到的产物通常是混合物。因此,在一定反应条件下,我们预期得到的主要反应称为主反应,其余的反应称为副反应。

3. 数目庞大,结构复杂

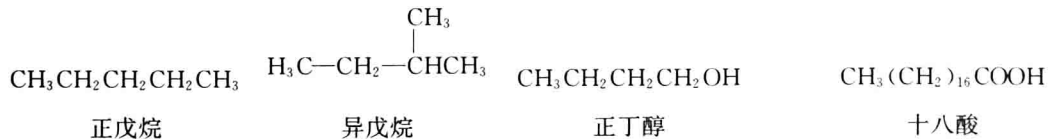
有机化合物数目庞大,目前已有 2000 多万种,而且还在迅速增长,而无机化合物虽然由 100 多种元素组成,但总数远远不及有机化合物。虽然有机化合物的组成元素并不多,但其结构比无机物要复杂得多。例如,维生素 B₁₂ 的分子式为 C₆₃H₉₀O₁₄N₁₄PCo。又如,一种从海洋生物中得到的沙海葵毒素的分子式为 C₁₂₉H₂₂₁O₅₃N₃,这个分子式有可能形成 2×10⁷¹ 种立体异构体,在如此庞大数目的立体异构体中,仅有一种结构是沙海葵毒素。

(二) 有机化合物的分类

如上所述,有机化合物数目如此庞大,唯有建立一个完善的分类方法,才有利于学习和进行系统的科学研究。目前一般的分类方法有以下两种。

1. 根据碳的骨架不同分类

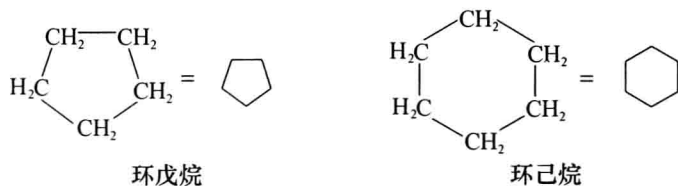
(1) 开链化合物。分子中碳链两端不相连,如



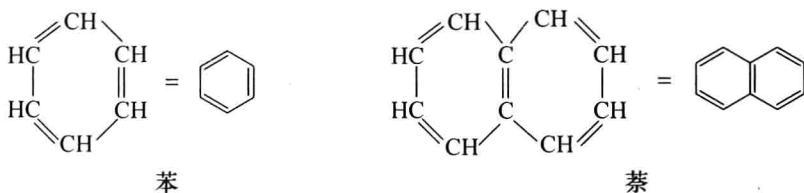
由于这类化合物最初从油脂中得到,故又称脂肪族化合物。

(2) 碳环化合物。分子中具有由碳原子连接而成的环状结构,又可分为两类:

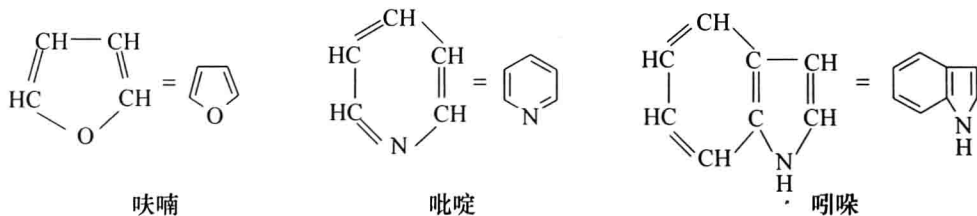
① 脂环族化合物。性质与脂肪族化合物相似的不含苯环的碳环化合物,如



② 芳香族化合物。分子中含有苯环或稠合苯环,其物理和化学性质与脂肪族化合物有较大区别,如



(3) 杂环化合物。分子中组成环的原子除碳原子外,还有氧、氮、硫等杂原子,如



2. 根据官能团不同分类

官能团是决定化合物特性的原子或基团。现将常见的官能团及其相应的各类化合物列于表 1-1 中。

表 1-1 常见重要官能团及其名称

化合物类别	官能团结构	官能团名称	实例
烯烃	C=C	双键	H ₂ C=CH ₂
炔烃	C≡C	叁键	HC≡CH
卤代烃	X	卤素	CH ₃ CH ₂ Cl
醇与酚	OH	羟基	CH ₃ OH, C ₆ H ₅ OH
醚	C—O—C	醚键	CH ₃ OCH ₃
醛与酮	C=O	羰基	HCHO, CH ₃ COCH ₃
羧酸	COOH	羧基	HCOOH
胺	NH ₂	氨基	CH ₃ NH ₂
硫醇与硫酚	SH	巯基	CH ₃ CH ₂ SH, C ₆ H ₅ SH
硝基化合物	NO ₂	硝基	C ₆ H ₅ NO ₂
磺酸	SO ₃ H	磺酸基	C ₆ H ₅ SO ₃ H
二硫化物	S—S	二硫键	CH ₃ S—SCH ₃