



普通高等教育“十二五”规划教材

有机化学

张袖丽 褚明杰 主编



科学出版社

第 2 版 有机化学 (第 2 版) 教学大纲

有机化学

张祖德 张祖德 张祖德

有机化学

普通高等教育“十二五”规划教材

有机化学

张袖丽 褚明杰 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书按官能团系统编排,共 15 章,除绪论外,主要内容包括烃、烃的衍生物、天然有机化合物和波谱学基础四部分。内容安排既注重与中学化学、普通化学和后续课程的衔接,又注重与农业科学及相关学科的联系。各章节中有思考题,每章后附有适量习题,供学生自学及复习时使用。

本书可作为高等农林院校各相关专业的本科生教材,也可作为农、林、生物、食品、环境等相关科技工作者及备考硕士研究生的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/张袖丽,褚明杰主编. —北京:科学出版社,2015. 1
普通高等教育“十二五”规划教材
ISBN 978-7-03-043002-1

I. ①有… II. ①张… ②褚… III. ①有机化学-高等学校-教材 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 008318 号

责任编辑:丁 里 / 责任校对:赵桂芬

责任印制:霍 兵 / 封面设计:迷底书装

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>

三河市骏杰印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 1 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2015 年 1 月第一次印刷 印张:18 1/2

字数:467 000

定价:44.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《有机化学》编写委员会

主 编 张袖丽 褚明杰

副主编 宋常春 黄长干 陈君华

编 委 (按姓名汉语拼音排序)

陈君华(安徽科技学院)

陈珊珊(安徽农业大学)

陈忠平(安徽科技学院)

褚明杰(安徽农业大学)

甘小平(安徽农业大学)

葛惠民(安徽农业大学)

黄长干(江西农业大学)

聂旭亮(江西农业大学)

宋常春(安徽科技学院)

杨 华(安徽农业大学)

姚建国(安徽农业大学)

张袖丽(安徽农业大学)

前 言

有机化学作为高等农林院校生命科学、农学、食品科学、环境等众多专业的一门重要基础课程,与许多学科有着交叉渗透。有机化学主要研究有机化合物的来源、结构、性质、应用、制备以及有关理论知识。本书参照全国“面向 21 世纪课程教材”有机化学教学研讨会制定的教学大纲,结合面向 21 世纪高等农业院校有机化学课程体系和教学内容改革方案的要求,并借鉴国内外同类教材的优点,结合编者多年的教学经验编写而成。本书从农业院校的实际出发,注重与普通化学的衔接及与后续课程的联系,结合当前教学过程的实际需求,精选内容,加强基础,并紧密联系当前本学科发展的新内容、新成果和新技术,在编写中力求文字简练、说理清楚、通俗易懂、由浅入深,以便于教师的课堂教学和学生的课后复习及自学。

本书以培养学生分析问题、解决问题以及科学思维能力和创新能力为目标,着重介绍有机化学的基本原理和基本知识,阐明各类有机化合物结构与性质之间的相互关系。全书共 15 章,章节次序基本上按官能团系统编排,包括烃类化合物、烃的衍生物及天然有机化合物等主要内容,其中立体化学知识占有适当的篇幅;同时,考虑到农林院校教学的实际情况,将波谱知识放在最后,供不同院校在教学中根据实际情况选用。全书重点阐述了有机化学的基本知识、基本反应和基本理论,突出了各类官能团的结构和性质的关系,并将主要有机反应机理及立体化学内容穿插在有关章节介绍以便分散难点。各章中以日常生活、工农业生产及生物体内存在的重要有机化合物为例,介绍了这些化合物的结构和性质,使读者了解有机化合物与生产、生活的密切关系。为了帮助学生学好有机化学,适应考教分离的形式,同时也便于在作业上有选择余地,各章节中有思考题,在每章后附有适量习题,供教师和学生选用。

本书由安徽农业大学、江西农业大学、安徽科技学院三所院校的十几位教师共同编写。全书由张袖丽教授和褚明杰副教授制定编写大纲,设计编写体系,并完成全书的统稿、修改和定稿工作。

在本书编写过程中得到了安徽农业大学、江西农业大学、安徽科技学院领导、教务部门、教研室其他同仁及相关部门人员的大力支持和帮助,在此表示衷心的感谢。此外,本书的编写参考了大量的文献资料,在此向有关专家及原作者表示衷心的感谢。向大力支持本书出版的科学出版社表示衷心感谢。

由于编者水平有限,书中疏漏之处在所难免,恳切希望使用本书的同行和读者批评指正。

编 者

2014 年 12 月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 有机化合物与有机化学	1
1.2 有机化合物与无机化合物的比较	1
1.2.1 结构及组成上的差别	1
1.2.2 性质上的差别	2
1.3 有机化合物的分类	2
1.3.1 根据碳架结构分类	2
1.3.2 根据官能团分类	3
1.4 有机化合物的研究程序和方法	4
1.5 有机化合物结构理论	5
1.5.1 价键理论	5
1.5.2 杂化轨道理论	6
1.5.3 分子轨道理论	7
1.6 有机化学中的酸碱概念	8
1.6.1 酸碱电离理论	8
1.6.2 酸碱质子理论	8
1.6.3 酸碱电子理论	9
1.7 分子间的作用力	9
1.7.1 偶极-偶极作用力	9
1.7.2 色散力	9
1.7.3 氢键	10
习题	10
第 2 章 饱和烃	11
2.1 烷烃	11
2.1.1 烷烃的同系列和同分异构	11
2.1.2 烷烃的命名	12
2.1.3 烷烃的结构与构象	14
2.1.4 烷烃的物理性质	17
2.1.5 烷烃的化学性质	19
2.1.6 烷烃的天然来源及用途	21
2.2 环烷烃	22
2.2.1 环烷烃的异构和命名	22
2.2.2 环烷烃的物理性质	24

2.2.3 环烷烃的化学性质	24
2.2.4 环烷烃的结构与稳定性	26
2.2.5 环己烷及其衍生物的构象	27
习题	30
第3章 不饱和烃	31
3.1 单烯烃	31
3.1.1 烯烃的结构	31
3.1.2 烯烃的异构现象和命名	32
3.1.3 烯烃的物理性质	34
3.1.4 烯烃的化学性质	35
3.2 炔烃	40
3.2.1 炔烃的结构	40
3.2.2 炔烃的异构现象和命名	41
3.2.3 炔烃的物理性质	41
3.2.4 炔烃的化学性质	42
3.3 二烯烃	44
3.3.1 1,3-丁二烯的结构和共轭效应	45
3.3.2 共轭二烯烃的化学性质	47
3.4 萜类化合物	49
3.4.1 异戊二烯规律与萜的分类	49
3.4.2 重要的萜类化合物	50
习题	54
第4章 芳香烃	56
4.1 单环芳烃	56
4.1.1 单环芳烃的异构和命名	56
4.1.2 苯的分子结构	58
4.1.3 单环芳烃的物理性质	59
4.1.4 单环芳烃的化学性质	59
4.1.5 亲电取代反应的定位规律及其应用	64
4.2 稠环芳烃	67
4.2.1 萘、蒽、菲的结构和命名	67
4.2.2 萘的性质	69
4.2.3 富勒烯简介	70
4.3 非苯芳香烃	70
4.3.1 休克尔规则	70
4.3.2 非苯芳香烃	70
4.3.3 轮烯	71
习题	72

第 5 章 旋光异构	74
5.1 物质的旋光性	74
5.1.1 偏振光和旋光性	74
5.1.2 旋光度和比旋光度	75
5.1.3 旋光性与分子结构的关系	76
5.2 含手性碳原子化合物的旋光异构	78
5.2.1 含有一个手性碳原子化合物的旋光异构	78
5.2.2 含有两个手性碳原子化合物的旋光异构	82
5.2.3 不含手性碳原子化合物的旋光异构	86
5.2.4 旋光异构体性质的比较	87
5.2.5 外消旋体的拆分	87
5.2.6 动态立体化学简介	89
习题	90
第 6 章 卤代烃	92
6.1 卤代烃的分类和命名	92
6.1.1 卤代烃的分类	92
6.1.2 卤代烃的命名	92
6.2 卤代烃的物理性质	93
6.3 卤代烃的化学性质	94
6.3.1 取代反应	95
6.3.2 消除反应	95
6.3.3 与金属的反应	96
6.3.4 卤代烃的两种反应机理	97
6.3.5 不饱和卤代烃结构与化学活性的关系	102
6.3.6 重要的卤代烃类化合物	105
习题	107
第 7 章 醇 酚 醚	109
7.1 醇	109
7.1.1 醇的分类和命名	109
7.1.2 醇的物理性质	110
7.1.3 醇的化学性质	111
7.1.4 重要的醇类化合物	115
7.2 酚	117
7.2.1 酚的分类和命名	117
7.2.2 酚的物理性质	118
7.2.3 酚的化学性质	119
7.2.4 重要的酚类化合物	122
7.3 醚	124

7.3.1 醚的分类和命名	124
7.3.2 醚的物理性质	125
7.3.3 醚的化学性质	126
7.3.4 环醚	127
7.4 硫醇、硫酚和硫醚	128
7.4.1 硫醇、硫酚和硫醚的命名	128
7.4.2 硫醇、硫酚和硫醚的物理性质	128
7.4.3 硫醇、硫酚和硫醚的化学性质	129
习题	130
第8章 醛 酮 醌	133
8.1 醛和酮	133
8.1.1 醛、酮的分类和命名	133
8.1.2 醛、酮的物理性质	134
8.1.3 醛、酮的化学性质	134
8.1.4 重要的醛、酮类化合物	143
8.2 醌	144
8.2.1 醌的结构和命名	144
8.2.2 醌的性质	145
8.2.3 重要的醌类化合物	146
习题	147
第9章 羧酸、羧酸衍生物和取代酸	150
9.1 羧酸	150
9.1.1 羧酸的分类和命名	150
9.1.2 羧酸的物理性质	151
9.1.3 羧酸的化学性质	152
9.1.4 重要的羧酸类化合物	156
9.2 羧酸衍生物	158
9.2.1 羧酸衍生物的命名	158
9.2.2 羧酸衍生物的物理性质	159
9.2.3 羧酸衍生物的化学性质	160
9.2.4 重要的羧酸衍生物	163
9.3 取代酸	163
9.3.1 羟基酸	163
9.3.2 羧基酸	166
习题	170
第10章 含氮和含磷有机化合物	171
10.1 胺	171
10.1.1 胺的分类和命名	171

10.1.2 胺的物理性质	173
10.1.3 胺的化学性质	174
10.1.4 重要的胺类化合物	179
10.2 其他含氮有机化合物	181
10.2.1 重氮化合物	181
10.2.2 偶氮化合物	183
10.2.3 碳酸酰胺	185
10.2.4 苯磺酰胺	186
10.3 含磷有机化合物	187
10.3.1 含磷有机化合物的分类和命名	187
10.3.2 常见有机磷农药	188
习题	191
第 11 章 杂环化合物和生物碱	194
11.1 杂环化合物	194
11.1.1 杂环化合物的分类和命名	194
11.1.2 杂环化合物的结构	196
11.1.3 杂环化合物的物理性质	197
11.1.4 杂环化合物的化学性质	197
11.1.5 个别杂环化合物及其衍生物	200
11.2 生物碱	204
11.2.1 生物碱概述	204
11.2.2 生物碱的性质	205
11.2.3 重要的生物碱	206
习题	209
第 12 章 糖类化合物	211
12.1 单糖	211
12.1.1 单糖的结构	211
12.1.2 单糖的物理性质	215
12.1.3 单糖的化学性质	215
12.1.4 重要的单糖及其衍生物	219
12.2 二糖	222
12.2.1 还原性二糖	222
12.2.2 非还原性二糖	223
12.3 多糖	224
12.3.1 淀粉	225
12.3.2 纤维素	226
12.3.3 其他重要的多糖	227
习题	229

第 13 章 脂类	230
13.1 油脂	230
13.1.1 油脂的存在和用途	230
13.1.2 油脂的结构和组成	230
13.1.3 油脂的化学性质	232
13.2 表面活性剂	234
13.2.1 肥皂及其去污作用	234
13.2.2 合成表面活性剂	235
13.3 类脂	237
13.3.1 磷脂	237
13.3.2 蜡	239
13.4 甾族化合物	239
13.4.1 甾族化合物概述	239
13.4.2 重要的甾族化合物	240
习题	242
第 14 章 氨基酸、蛋白质和核酸	243
14.1 氨基酸	243
14.1.1 氨基酸的结构、分类和命名	243
14.1.2 氨基酸的物理性质	246
14.1.3 氨基酸的化学性质	246
14.2 蛋白质	249
14.2.1 蛋白质的元素组成和分类	249
14.2.2 蛋白质的结构	250
14.2.3 蛋白质的性质	252
14.3 核酸	254
14.3.1 核酸的化学组成	254
14.3.2 核酸的结构	257
14.3.3 核酸的生物功能	259
习题	259
第 15 章 波谱学基础	261
15.1 波谱知识概述	261
15.1.1 光的基本性质	261
15.1.2 能级跃迁与分子吸收光谱	261
15.2 紫外光谱	262
15.2.1 电子跃迁	262
15.2.2 紫外光谱的表示方法	263
15.2.3 紫外光谱中的常用术语	264
15.2.4 紫外光谱的应用	264

15.3 红外光谱	265
15.3.1 红外光与红外光谱	265
15.3.2 分子的振动	266
15.3.3 有机化合物基团的特征频率	266
15.3.4 有机化合物红外光谱图解析和应用	267
15.4 核磁共振谱	269
15.4.1 核磁共振的产生原理	269
15.4.2 核磁共振仪和核磁共振谱	270
15.4.3 有机物结构与核磁共振谱	271
15.4.4 核磁共振谱图解析	274
15.5 质谱	275
15.5.1 质谱的基本原理	275
15.5.2 质谱的表示方法	275
15.5.3 质谱的解析	277
习题	279
参考文献	280

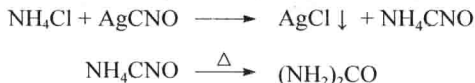
第 1 章 绪 论

1.1 有机化合物与有机化学

有机化学是化学学科的一个重要分支,是研究有机化合物的组成、结构、性质及其变化规律的一门学科。

人们对有机化合物本质的认识是随着生产实践的发展、科学技术的进步而不断深化的。17 世纪中叶,人们依据来源将自然界中的物质分为动物物质、植物物质和矿物物质三大类。1806 年,瑞典著名化学家伯齐利厄斯(J. Berzelius)首先把来源于植物和动物有机体的物质称为有机物,并把对这些化合物的研究称为有机化学。基于这种认识,有机物就只能在生物体内,受一种特殊力量的作用才能产生出来,而不能在实验室由人工合成,这种神秘莫测的“特殊力量”就称为“生命力”或“生活力”。“生命力”学说在一段时期内严重阻碍了有机化学的发展。

1828 年,德国化学家韦勒(F. Wöhler)在研究氰酸盐的过程中,首次在实验室由无机化合物氰酸铵合成了有机化合物尿素。



这一实验结果有力地冲击了“生命力”学说,也开辟了人工合成有机化合物的新纪元。此后,许多天然有机化合物如乙酸、酒石酸、苹果酸等相继被合成,大量自然界不存在的有机化合物也被制造出来。从此,“生命力”学说被彻底否定了,有机化合物的含义也发生了根本变化。

有机化学在 19 世纪下半叶迅速发展起来。化学家分析了大量有机物的元素组成,发现绝大多数有机物都含有碳、氢两种元素,有些还含有氧、硫、氮、磷、卤素等其他元素。于是,葛美林(L. Gmelin)和凯库勒(F. A. Kekulé)把碳化合物称为有机化合物,有机化学就是研究碳化合物的化学。后来,肖莱马(K. Schörllemmer)在化学结构学的基础上提出:有机化合物就是碳氢化合物及其衍生物,有机化学就是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。

1.2 有机化合物与无机化合物的比较

有机化合物和无机化合物虽然没有明显的界线,但典型的有机物和典型的无机物在结构和性质上还是存在着明显的差别。

1.2.1 结构及组成上的差别

组成无机物的元素种类很多,元素周期表中的 100 多种元素都可参与其中,而有机物的组成元素大多只有碳、氢及氧、氮、硫、磷、卤素等 10 多种。虽然构成有机化合物的元素种类不多,但有机化合物的数目却极其庞大,这主要与碳原子的成键特点有关。有机物中碳原子都是 4 价,具有通过共价键与碳原子或其他原子结合的超强能力。此外,即使分子式相同的有机化

合物,还可以通过原子间不同的键合方式和不同的连接顺序构造出许多不同的有机化合物,同分异构现象非常普遍。

1.2.2 性质上的差别

与无机物相比,有机物的物理、化学性质具有以下特点。

1. 熔点、沸点较低

有机化合物绝大多数为共价化合物,属于分子晶体,而无机化合物大多属于离子晶体或原子晶体。分子晶体是以分子间的范德华(van der Waals)力相吸引,它比离子间和原子间的作用力弱得多,只需较低的能量就可破坏这种分子间有规律的排列,所以有机化合物的熔点和沸点均较低,其熔点大多低于 300 °C。

2. 水溶性差

共价化合物一般极性较弱或无极性,而水是强极性物质,根据“相似相溶”规律,多数有机化合物易溶于极性弱的有机溶剂(如乙醚、苯、烃、丙酮等),而难溶或不溶于水。

3. 易燃烧

组成有机化合物的主要元素碳和氢均具有可燃性,燃烧后生成 CO_2 和 H_2O ,同时放出大量的热。

4. 反应速率慢且副反应多

无机化合物的反应一般为离子反应,反应速率快。有机化合物的反应一般为分子间的反应,反应速率取决于分子间的有效碰撞,反应过程中涉及共价键的断裂和形成,所以反应速率比较慢。另外,由于有机化合物分子结构复杂而庞大,反应中心往往不局限于分子的某一固定部位,而是可以在不同部位同时发生反应,得到多种产物。因此,有机反应极少是定量完成的。

1.3 有机化合物的分类

有机化合物可以根据碳架结构和官能团性质分类。

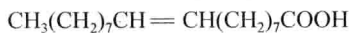
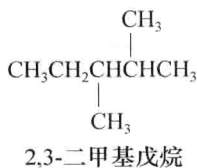
1.3.1 根据碳架结构分类

按照分子的碳架结构(碳原子的连接方式),有机物可以分为开链和环状两种。

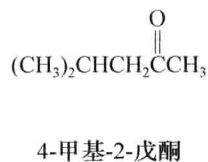
1. 开链化合物

这类化合物中的碳链两端不相连,且碳链可长可短,碳碳键可以是单键、双键或叁键,分子中无环状结构。由于这类化合物最初在油脂中发现,所以也称为脂肪族化合物。

例如



油酸



2. 环状化合物

这类化合物含有环状结构。根据成环原子的不同,又可分为碳环化合物和杂环化合物。

(1) 碳环化合物为环上原子全部为碳原子的化合物,根据性质又可分为脂环族和芳香族两类。脂环族化合物性质与脂肪族化合物相似,可以看成是由脂肪族化合物关环而成的。具有芳香性的化合物称为芳香族化合物,一般常含有苯环结构。



环己烷



环戊烯



苯

(2) 杂环化合物的分子中环上除了碳原子以外还有其他杂原子。例如



呋喃



吡啶

1.3.2 根据官能团分类

官能团也称功能团,是指分子中比较活泼而且容易发生反应的原子或基团,它反映化合物的主要特征,通常决定着化合物的主要性质。按官能团研究和学习有机化合物是比较方便的,含有相同官能团的化合物具有类似的性质,可以将它们归于一类。常见的重要官能团见表 1-1。

表 1-1 常见的重要官能团

官能团构造	官能团名称	化合物类型	化合物举例
>C=C<	双键	烯烃	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
$\text{—C}\equiv\text{C—}$	叁键	炔烃	$\text{CH}\equiv\text{CH}$
—X(F, Cl, Br, I)	卤原子	卤代烃	$\text{C}_2\text{H}_5\text{—X}$
—OH	羟基	醇、酚	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
C—O—C	醚键	醚	$\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—C—H} \end{array} (\text{—CHO})$	醛基	醛	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—H} \end{array}$

续表

官能团构造	官能团名称	化合物类型	化合物举例
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	酮基	酮	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array} (-\text{COOH})$	羧基	羧酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \end{array}$
$-\text{CN}$	氰基	腈	CH_3-CN
$-\text{NH}_2$	氨基	胺	CH_3-NH_2
$-\text{NO}_2$	硝基	硝基化合物	CH_3-NO_2
$-\text{SH}$	巯基	硫醇	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{SH}$
$-\text{SO}_3\text{H}$	磺酸基	磺酸	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3\text{H}$

1.4 有机化合物的研究程序和方法

研究一个有机化合物通常需要经过以下程序：

(1) 分离提纯。

有机反应比较复杂,副产物和其他杂质较多。因此,如何除去这些杂质,得到一个单一纯净的化合物,是有机化学研究中的一个重要任务。

经典的提纯方法有重结晶法、蒸馏法、升华法和层析法等,近年来发展起来的各种色谱法,如高效液相色谱法、气相色谱法、薄层色谱法、电泳法等,都是实验室中很有用的高效提纯方法。

(2) 物理常数测定。

通过物理常数的测定,不但可以鉴定单一的有机化合物,而且可以判断其纯度。纯净的有机化合物一般具有固定的熔点、沸点、密度、折光率等物理常数,如果化合物不纯,则其熔点、沸点范围增大,甚至测不出固定的常数。

(3) 相对分子质量和分子式的确定。

提纯后的有机物就可以做元素定性和定量分析,以确定它由哪些元素组成及各元素的相对含量,通过计算得出它的实验式。实验式并不能反映分子中各原子的确切数目。要确定其分子式,还要测定其相对分子质量。

测定相对分子质量的方法很多,常用的有蒸气密度法、凝固点降低法、沸点升高法及渗透压法等。近年发展起来的质谱仪可以准确、快速地测定化合物的相对分子质量。

(4) 结构式的确定。

确定一个有机化合物分子的结构尤其是空间构型是一项很艰巨的工作,一般要经过物理方法和化学方法的综合分析,才能获得比较准确的结果。

用化学方法进行各种实验,可以揭示化合物分子中不同官能团存在的情况,借以判断其结构。有时,为了确定一个较复杂的有机化合物的结构,通常要用化学方法把分子拆开,测定这些较小“碎片”的结构,再将这些“碎片”拼接确定分子的整体结构。必要时,还需以推断出来的结构作模板,用已知结构的化合物为原料,通过特定的路线进行化学合成。如果得到的结果一致,才能最终确定其结构。