



面向21世纪课程教材
Textbook Series for 21st Century

有机化学

——结构和性质相关分析与功能

(第三版)

主编 傅建熙



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

面向 21 世纪 课程教材
Textbook Series for 21st Century

有机化学

——结构和性质相关分析与功能

YOUJI HUAXUE

—JIEGOU HE XINGZHI XIANGGUAN FENXI YU GONGNENG

(第三版)



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

本书是教育部面向 21 世纪课程教材和普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

本书以“有机化合物构性相关理论”为主线建立起以培养能力为中心和以解析为基础的有机化学新体系,突出了有机化合物结构和性质的相关性,对各类有机化合物进行了较为详细的构性相关分析。全书共分十六章。同第二版相比,增加了有机化合物的结构本质及构性关系一章;对原有各章的内容都做了适当的增减,特别是对每章中的构性相关分析一节又做了深入的分析、充实和提高。

本书可作为农、林、水高等院校和其它生物学科各专业本科生的教材,也可供其它院校各专业意欲对有机化合物构性关系做进一步了解的读者参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学:结构和性质相关分析与功能/傅建熙主编. —3 版. —北京:高等教育出版社,2011.1
ISBN 978-7-04-030721-4

I. ①有… II. ①傅… 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(2010)第 208559 号

策划编辑 郭新华
责任绘图 郝林
责任印制 尤静

出版发行 高等教育出版社
社址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120

经销 蓝色畅想图书发行有限公司
印刷 北京北苑印刷有限责任公司

开本 787×960 1/16
印张 29.5
字数 540 000

购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598
网址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landrao.com>
<http://www.landrao.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版次 2000 年 12 月第 1 版
2011 年 1 月第 3 版
印次 2011 年 1 月第 1 次印刷
定价 40.60 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 30721-00

第三版序

本书第三版在保留原书编排体系的基础上,根据有机化学的最新发展和教学需要,对第二版进行了修改和适当增减。

有机化学的核心问题是阐明有机化合物的构性关系。为了突出这一问题,本版减少了第二版第一章的内容和篇幅,增加了第二章“有机化合物的结构本质及构性关系”,特别是对每章中的构性相关分析一节又做了新的审视、研究和补充,使其更加符合现今人们对有机化合物的认识规律,更加符合培养学生科学素质的需要。本版由西北农林科技大学、河北农业大学、华中农业大学、石河子大学和塔里木大学五所高等院校的12名教师共同修订。

最后,借此机会再一次诚挚地向关心本书的有关专家和读者表示衷心的感谢!诚恳地希望继续提出批评和建议。

编者

2010年3月

第二版序

本书第一版于2000年出版。在4年的教学使用过程中,不少读者对本书提出了一些希望、批评和建议。这次再版时,我们尽可能地采纳了这些意见,保持了第一版中的编排体系和基本内容,修正了第一版中出现的错误和缺点。为了便于读者学习起见,第二章中把紫外光谱和质谱的编排次序做了变动,由于环糊精在食品、医药和化工上的应用日益广泛,为使读者对环糊精有所了解,所以在第十三章低聚糖中增加了环糊精一节;其它各章也有不同程度的变化。当然我们希望通过这次修改使这本教材变得更完善一些,适用性和针对性更强一些,但是限于编者水平,再版也难免错误和缺点,恳切希望读者予以批评、指正。

最后,借此机会诚挚地向关心本书的有关专家和读者表示衷心的感谢!

编者

2004年12月

第一版序

本书是教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”中高等农林院校本科化学系列课程教学内容和课程体系改革的研究与实践课题的研究成果之一。因此,本书在编写的指导思想、编排体系和教学内容上都有较大的变革。这些变革主要体现在以下五个方面:

1. 把培养学生的能力放在编写教材的首位,自始至终以此作为课程体系改革、选择和安排教材内容的宗旨。

2. 引入了“有机化合物构性相关规则”,并以此理论为主线,首次在有机化学中建立起了以培养能力为中心和以解析为基础的新的编排体系。

3. 首次将“构性相关分析”应用在有机化学中,并对各类有机化合物进行了较系统的构性相关分析,从而有利于提高读者分析问题和解决问题的能力。

4. 根据构性相关分析的结果,把各类有机化合物(除烃外)的化学性质都归纳总结为三大类:官能团的反应,烃基的反应,官能团和烃基共同参与的反应。这不但增强了有机化学的科学性、规律性和系统性,而且有利于提高读者的归纳综合能力。

5. 重视介绍和总结有机化学中的规律,有利于读者“触类旁通”地学习有机化学知识,并引导读者在有机化学学习和研究中发挥创新能力。

面对有机化合物数量与日俱增的现实和 21 世纪人才素质需求方面的挑战,本书在教学内容和课程体系上的变革无疑是对传统的有机化学教材编写指导思想的一种突破,也是有机化学教学上的一种创新。五所高等农林院校的教学实践证明,这些变革不但有利于教师进行启发式教学,而且有助于学生克服“死记硬背”的学习方法,并能有效地提高他们的学习效率和学习成绩。

本书是由西北农林科技大学、中国农业大学、河北农业大学、华中农业大学和石河子大学等五所高等院校的十位教师共同编写的。按照教育部对“面向 21 世纪课程教材”的要求,本书起点较高,特别是注意了它的思想性、先进性和逻辑性。另外,为了适应农、林、水高等院校和其它生物学科各专业本科生的实际需要,本教材在编排方式和编写技巧上力求做到由浅入深、循序渐进和适用性强,同时,也注意了概念清晰、准确,语言文字简练、易懂。

本书在编写过程中,教育部高等农林院校本科化学系列课程教学内容和课程体系改革的研究与实践课题主持人、中国农业大学朱寿珩教授给予了很大的

关心和支持,并提出了宝贵意见,西北农林科技大学龚报森教授和北京医科大学张珮瑛教授予以审稿,在此一并表示感谢。

限于编者水平,错误难免,恳切希望读者批评指正。

编者

2000年5月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 有机化学的研究对象	1
第二节 有机化合物的特性	2
第三节 有机化合物的结构式及其表示方法	4
第四节 有机化学与农林科学的关系	7
习题	8
第二章 有机化合物的结构本质及构性关系	9
第一节 构成有机化合物的化学键	9
第二节 共价键的属性	16
第三节 电负性和键的极性	18
第四节 共价键的均裂和异裂	20
第五节 有机化合物分子中的官能团和有机化合物的分类	21
第六节 酸碱的电子理论	23
第七节 分子间的作用力	24
第八节 有机化合物构性相关理论	25
第九节 有机化合物构性相关分析的解析程序	27
习题	29
第三章 波谱法及其在有机化学中的应用	30
第一节 电磁波和吸收光谱	30
第二节 紫外光谱(UV)	31
第三节 红外光谱(IR)	35
第四节 核磁共振氢谱(^1H NMR)	39
第五节 质谱(MS)	48
习题	53
第四章 开链烃	55
I. 烷烃	55
第一节 烷烃的命名	55
第二节 烷烃的异构现象和构象	58
第三节 烷烃的构性相关分析	62

第四节 烷烃的性质	63
第五节 烷烃的波谱分析	67
II. 烯烃和炔烃	68
第六节 烯烃和炔烃的分类及命名	68
第七节 烯烃和炔烃的同分异构现象	70
第八节 烯烃和炔烃的构性相关分析	72
第九节 烯烃和炔烃的性质	78
第十节 烯烃和炔烃的波谱分析	89
第十一节 共轭二烯烃及其反应性能	90
第十二节 萜类	94
III. 工农业生产中重要的烃类	99
第十三节 石油及其加工产品	99
第十四节 乙烯和植物的内源激素	100
习题	101
第五章 环烃	105
I. 脂环烃	105
第一节 脂环烃的命名	105
第二节 环烷烃的构性相关分析	107
第三节 环烷烃的性质	110
第四节 环烷烃的立体化学	111
II. 芳香烃	115
第五节 芳香烃的分类和命名	115
第六节 苯的构性相关分析	117
第七节 单环芳香烃的性质	121
第八节 取代苯的定位规律	127
第九节 稠环芳香烃	131
第十节 芳香性及休克尔规则	134
第十一节 芳香烃的波谱分析	136
习题	136
第六章 旋光异构	140
第一节 物质的旋光性	140
第二节 旋光性与分子结构的关系	142
第三节 含手性碳原子化合物的旋光异构	144
第四节 不含手性碳原子化合物的旋光异构	150
第五节 旋光异构体的性质	151

第六节 某些有机化学反应中的立体化学	152
习题	155
第七章 卤代烃	157
第一节 卤代烃的分类和命名	157
第二节 卤代烃的构性相关分析	158
第三节 卤代烃的性质	161
第四节 卤代烃的波谱分析	168
第五节 卤原子的化学活性与卤代烃结构的关系	170
第六节 卤代烃的代表化合物	172
习题	173
第八章 醇、酚、醚	175
I. 醇	175
第一节 醇的分类和命名	175
第二节 醇的构性相关分析	177
第三节 醇的性质	180
第四节 醇的代表化合物	187
II. 酚	190
第五节 酚的分类和命名	190
第六节 酚的构性相关分析	190
第七节 酚的性质	193
第八节 酚的代表化合物	198
第九节 醇和酚的波谱分析	199
III. 醚	200
第十节 醚的分类和命名	200
第十一节 醚的构性相关分析	201
第十二节 醚的性质	203
第十三节 醚的代表化合物	205
习题	208
第九章 醛、酮、醌	211
I. 醛和酮	211
第一节 醛和酮的分类和命名	211
第二节 醛和酮的构性相关分析	213
第三节 醛和酮的性质	217
第四节 醛和酮的波谱分析	230
第五节 醛和酮的代表化合物	231

II. 醌	233
第六节 醌的命名	233
第七节 醌的构性相关分析	234
第八节 醌的化学性质	235
第九节 醌的代表化合物	237
习题	238
第十章 羧酸、羧酸衍生物和取代酸	242
I. 羧酸	242
第一节 羧酸的分类和命名	242
第二节 羧酸的构性相关分析	243
第三节 羧酸的性质	246
第四节 羧酸的波谱分析	254
第五节 羧酸的代表化合物	254
II. 羧酸衍生物	257
第六节 羧酸衍生物的命名	258
第七节 羧酸衍生物的性质	258
第八节 羧酸衍生物的代表化合物	263
III. 取代酸	268
第九节 取代酸的命名	268
第十节 取代酸的性质	270
第十一节 取代酸的代表化合物	274
习题	278
第十一章 含氮有机化合物	281
I. 胺类	281
第一节 胺的分类和命名	281
第二节 胺的构性相关分析	283
第三节 胺的性质	286
第四节 胺的波谱分析	292
第五节 胺的代表化合物	293
II. 重氮化合物和偶氮化合物	296
第六节 重氮盐的反应	296
第七节 偶氮染料和酸碱指示剂	298
第八节 有机化合物的颜色与分子结构的关系	300
习题	301

第十二章 含硫和含磷有机化合物	303
I. 含硫有机化合物	303
第一节 含硫有机化合物的分类和命名	303
第二节 硫醇和硫酚	305
第三节 磺酸	308
第四节 磺胺类药物	309
第五节 有机硫抑菌剂	310
第六节 离子交换树脂	312
II. 含磷有机化合物	313
第七节 含磷有机化合物的分类和命名	314
第八节 磷酸和磷酸酯类化合物	315
第九节 磷酸酯类和硫代磷酸酯类化合物	316
习题	318
第十三章 杂环化合物及生物碱	320
I. 杂环化合物	320
第一节 杂环化合物的分类和命名	320
第二节 单环杂环化合物的构性相关分析	322
第三节 单环杂环化合物的性质	328
第四节 重要的杂环衍生物	332
II. 生物碱	341
第五节 生物碱概述	341
第六节 生物碱的一般性质	342
第七节 生物碱的代表化合物	343
习题	346
第十四章 碳水化合物	348
I. 单糖	348
第一节 单糖的结构	349
第二节 单糖的构性相关分析	354
第三节 单糖的性质	358
第四节 重要的单糖及其衍生物	368
II. 低聚糖	371
第五节 还原性二糖	372
第六节 非还原性二糖	373
第七节 环糊精	374

III. 多糖	376
第八节 均多糖	376
第九节 杂多糖	381
习题	384
第十五章 氨基酸、蛋白质和核酸	386
I. α -氨基酸	386
第一节 α -氨基酸的分类和命名	387
第二节 氨基酸的构性相关分析	389
第三节 氨基酸的性质	392
II. 蛋白质	400
第四节 蛋白质的元素组成及分类	400
第五节 蛋白质的结构	401
第六节 蛋白质的性质	404
III. 核酸	409
第七节 核酸的组成	409
第八节 核酸的性质	412
习题	413
第十六章 油脂和类脂化合物	416
I. 油脂	416
第一节 油脂的结构和组成	416
第二节 油脂的构性相关分析	419
第三节 油脂的性质	420
II. 类脂化合物	423
第四节 磷脂	423
第五节 蜡	424
第六节 甾族化合物	425
III. 肥皂及表面活性剂	429
第七节 肥皂及其乳化作用	429
第八节 合成表面活性剂	430
习题	431
主要参考文献	433
人名索引	435
名词索引	437

第一章 绪 论

有机化学的名称是 1806 年由瑞典化学家柏采利乌斯(Berzelius J)提出来的。按照他的想法,有机化学的研究对象是有机化合物,而有机化合物是动植物细胞借助“生命力”的作用产生的,没有“生命力”而用人为的力量是不能合成出来的。这种“生命力”学说在化学界占统治地位近半个世纪,禁锢了化学家的思维,阻碍了化学科学的发展。然而,人类对世界的认识是不断前进的,随着韦勒(Wöhler F)在 1828 年由氰酸铵合成了尿素、柯尔贝(Kolbe H)在 1845 年合成了醋酸、柏塞咯(Berthelot M)在 1854 年合成了油脂,以及随后许多新的有机化合物被陆续合成出来,说明了有机化合物的产生和存在绝不仅限于生命过程,绝不是“生命力”作用的结果,因此,人们逐渐屏弃了“生命力”学说,有机化学和有机化合物也随之获得了科学的新内涵。

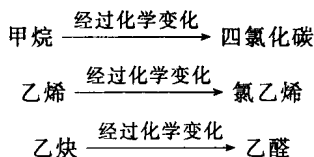
第一节 有机化学的研究对象

自然界的化合物按其组成和性质的异同在化学上可以分为两大类:一类为无机化合物,一类为有机化合物。像我们以前所认识的盐酸、氢氧化钠、氧化镁、氯化钠、碳酸氢钠、碳酸钙等都属于无机化合物。而像我们吃的饭菜、穿的衣服和鞋袜、用的纸张,以及大多数中西药物等都是有机化合物构成的。在自然界,有机化合物不但广泛存在,而且同人类的关系极为密切,其密切的程度可以引用恩格斯(Engels F)的一句名言来说明:“生命是蛋白质存在的一种形式”,而蛋白质又是什么呢?正是有机化合物。近几十年发展起来的“分子生物学”进一步说明,生命现象是分子(主要是有机分子)的形成、运动及变化的过程,所以一切生物过程都离不开有机化合物。随着合成化学的发生和发展,人们可以用无机的或有机的原料合成出自然界存在的或不存在的许多有机化合物。例如,甲醇、苯胺、塑料、合成纤维、合成药物、合成香料和染料等千百万种有机化合物都是由人工合成的。

那么,什么叫有机化合物呢?在科学地回答这个问题之前,我们首先应该知道有机化合物是由哪些元素组成的。

一些简单的有机化合物,例如,甲烷(CH_4)、乙烯(C_2H_4)、乙炔(C_2H_2)、苯

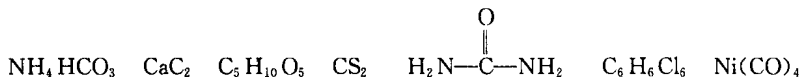
(C_6H_6)、四氯化碳(CCl_4)、氯乙烯(C_2H_3Cl)、酒精(C_2H_6O)、醋酸($C_2H_4O_2$)、葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)等都是我们所熟悉的。这些化合物的元素组成有一个共同特点:都含有碳元素。所以格美林(Gmelin L)等认为,有机化合物就是碳的化合物,有机化学是研究碳化合物的化学。但是一氧化碳、二氧化碳和碳酸盐等含碳的化合物仍属于无机化合物。另外,从上面所列出的化合物的分子式还可以看出,有机化学中所指的含碳化合物绝大部分都含有氢,而许多有机化合物除了含碳、氢外,还含有氧、氮、硫、磷和卤素等。所以薛勒迈尔(Schörllemmer C)等认为,有机化合物就是碳氢化合物及其衍生物,有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。这里,碳氢化合物的衍生物是指由碳氢化合物经过化学变化而演变出来的一系列新的化合物。例如:



在上面三个反应式中,四氯化碳被看作是甲烷的衍生物,氯乙烯被看作是乙烯的衍生物,乙醛被看作是乙炔的衍生物,而生成它们的甲烷、乙烯、乙炔统称为母体化合物。

为了简便起见,通常把只含有碳、氢两种元素的化合物称为烃,因而有机化合物亦称烃及其衍生物。有机化学就是研究烃及其衍生物的组成、结构、制备、构性关系、性质及其变化规律的科学。

问题 1-1 下列物质中,哪些是有机化合物? 哪些是无机化合物?



第二节 有机化合物的特性

与无机化合物相比,有机化合物一般具有如下特性:

一、数量庞大,结构复杂

构成有机化合物的主要元素种类不多,但是有机化合物的数量却非常庞大。据统计,现在世界上有机化合物的数量已超过一千万种,而且这个数量还在与日俱增。另一方面,虽然构成无机化合物的元素种类有一百多种,但是迄今所知道

的无机化合物仅有十几种。

有机化合物存在的数量与其结构的复杂性有密切的关系。构成有机化合物主体的碳原子不但数目可以很多,而且相互结合能力很强,可以连接成不同形式的链或环。此外,在各类有机化合物中还普遍存在着同分异构现象。这些都是造成有机化合物数量庞大和结构复杂的原因。

二、容易燃烧

除少数例外,几乎所有的有机化合物都能燃烧,而大多数无机化合物则不能。人们常利用这一性质来初步区别有机化合物和无机化合物。

三、熔点和沸点低

在室温下,绝大多数无机化合物都是高熔点的固体,而有机化合物通常为气体、液体或低熔点的固体。例如,氯化钠和氯乙烷相对分子质量相近,但二者的熔点和沸点相差很大:

名称	NaCl(氯化钠)	CH ₃ CH ₂ Cl(氯乙烷)
相对分子质量	58.5	64.5
熔点/°C	801	-138
沸点/°C	1465	12.3

产生这些差异的原因是绝大多数无机化合物都是由正、负离子构成的,正、负离子之间存在着较强的静电引力,要破坏这种引力需要较大的能量。因此,无机化合物的熔点和沸点都比较高;而大多数有机化合物分子之间只存在着微弱的范德华(van der Waals)引力,所以熔点和沸点都比较低。

大多数有机化合物的熔点一般在400°C以下,而且它们的熔点和沸点随着相对分子质量增加而逐渐升高。一般地说,纯粹的有机化合物都有一定的熔点和沸点,因此,熔点和沸点是有机化合物非常重要的物理常数。

四、大多数有机化合物难溶于水,易溶于有机溶剂

水是强极性物质,所以用离子键结合的无机化合物大部分都易溶于水,而难溶于有机溶剂。一般有机化合物的极性都很小,有的甚至等于零,因此,大多数有机化合物在水中的溶解度都很小(或不溶于水),但它们易溶于极性小的或非极性的有机溶剂(如乙醚、苯、烃类或油脂等)中。这就是所谓的“相似相溶”规律。

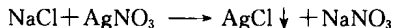
五、不导电

大多数无机化合物的水溶液或其熔融状态都或多或少地能导电,但是大多数有机化合物是非电解质,不能导电。

六、反应速率慢,且副反应多

无机化合物的反应一般都是离子反应,反应速率非常快,几乎无法测定,例

如下列反应可以在瞬间完成：



大多数有机化合物之间的反应要经历共价键断裂和新共价键形成的过程，所以反应速率通常很慢，有的甚至需要几十小时或几十天才能完成。因此，常常要采用催化剂、光照射和加热等措施以加速反应。

有机化合物的分子大多数都是由多个原子组成的，所以在有机化学反应中，反应中心往往不局限在分子的某一固定部位，常常可以在几个部位同时发生反应，得到多种产物，而且生成的初级产物还可能继续发生反应，得到进一步的产物。因此，在有机化学反应中，除了生成主要产物外，通常还有副产物生成。

问题 1-2 下列物质中，哪些能溶于水？哪些能溶于苯？

CH_3COOH (醋酸) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ (1-庚烯) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ (硬脂酸)
 CCl_4 (四氯化碳) NH_4HCO_3 (碳酸氢铵) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ (丙酸钠)

第三节 有机化合物的结构式及其表示方法

一、有机化合物的结构式

在中学化学里，我们学习了表示物质分子的方法——分子式，这对于认识和研究一般的无机化合物已经够用了。例如，我们常见的水，它的分子式用 H_2O 来表示；反过来说，世界上分子式对应于 H_2O 的物质，也只有水一种。然而，这一说法对于有机化合物却不完全适用。因为在有机化合物中存在着许多物质，它们虽然具有相同的分子式，而性质却截然不同，说明它们是不同的物质。例如，乙醇的分子式是 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ，可是分子式为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 的物质，除了乙醇外，还有二甲醚。两者的性质是不相同的，乙醇的沸点为 78.4°C ，在常温下是液体；而二甲醚的沸点为 -23.7°C ，在常温下是气体。又如，葡萄糖的分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ，具有这一分子式的物质，除葡萄糖外，还有果糖、半乳糖、甘露糖等，这些糖的性质也是不完全相同的。由此可见，在有机化合物中，几种不同的物质可能具有相同的分子式。所以，单用分子式往往是不能完全表示某些有机化合物的。

为什么在有机化合物中两种或数种不同的物质会具有相同的分子式呢？这是由于组成这些物质分子的各原子之间连接次序和排布方式不同而造成的。换言之，就是因为同一种分子式能构成不同化学结构的物质。

什么叫物质分子的化学结构呢？就是指物质分子中各原子间用化学键结合