



21世纪 高职高专通用教材

有机化学

● 钱鸣毅 主编

上海交通大学出版社

21 世纪高职高专通用教材

有 机 化 学

主 编 钱鸣毅
副主编 王纪丽 李有桂
主 审 赵祥大

上海交通大学出版社

内 容 提 要

本书系根据“华东地区高职高专教材编写委员会”化工类有机化学教学大纲编写。全书共 15 章,按官能团采用脂肪族和芳香族化合物混编体系。各章后有小结、习题。

本书既适用于高职、高专化工类专业基础教学用书,也适用于职大、夜大、函大等成人教育相关专业的教学用书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/钱鸣毅主编. --上海:上海交通大学出版社,2001
21 世纪高职高专通用教材
ISBN 7-313-02620 X

I. 有… II 钱… 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(2000)第 85547 号

有机化学

钱鸣毅 主编

上海交通大学出版社出版发行

(上海市番禺路 877 号 邮政编码 200030)

电话 64071208 出版人 张天蔚

常熟市文化印刷厂印刷 全国新华书店经销

开本 890mm×1240mm 1/32 印张 13 625 字数 388 千字

2001 年 3 月第 1 版 2001 年 3 月第 1 次印刷

印数 1—4050

ISBN 7-313-02620-X/O · 132 定价 20.00 元

版权所有 侵权必究

21 世纪高职高专通用教材编纂委员会

(以姓氏笔划为序)

编纂委员会顾问

白同朔 王成福 詹平华

编纂委员会名誉主任

王式正 叶春生

编纂委员会主任

闵光太 潘立本

编纂委员会副主任

王永祥	王 乔	王俊堂	王继东	牛宝林	方沛伦
东鲁红	冯伟国	朱家建	朱懿心	吴惠荣	吴仁秀
房世荣	郑桂富	赵祥大	秦士嘉	黄 斌	常立学

编纂委员会委员(委员 99 名):

王平嶂	王永祥	王式正	王成福	王 乔	王俊堂
王继东	尤孺英	孔庆鸿	牛宝林	方沛伦	东鲁红
叶春生	白同朔	伍建国	史旦旦	冯伟国	匡奕珍
华玉弟	华正荣	华雅言	毕明生	朱大刚	朱家建
朱熙然	朱懿心	刘大茂	刘风菊	刘志远	刘伯生
刘 敏	刘德发	江谷传	江林升	李卫芬	李巨光
李立玲	李杰菊	李跃中	杨宏林	杨国诗	陈立德
陈志伟	陈良政	张 劲	张祖芳	肖 军	肖华星
余彤仑	汪祥云	何树民	闵光太	吴仁秀	吴惠荣
林木顺	金 升	周文锦	周奇迹	罗钟鸣	房世荣
房培玉	郑桂富	洪本健	赵祥大	胡大超	胡 刚
姚国强	姚家伦	夏仕平	秦士嘉	硕仲圻	顾志伟
顾国建	陶宝元	陶铁生	徐升华	徐余法	唐育正
曹林根	曹茂华	盛立刚	黄建平	黄 晖	黄 斌
常立学	屠群锋	韩培江	焦庆堂	程宜康	曾文斗
董惠良	虞孟博	詹平华	翟向阳	蒋瑞松	潘立本
潘家俊	薛新华	戴正华			

序

发展高等职业技术教育,是实施科教兴国战略、贯彻《高等教育法》与《职业教育法》、实现《中国教育改革与发展纲要》及其《实施意见》所确定的目标和任务的重要环节;也是建立健全职业教育体系、调整高等教育结构的重要举措。

近年来,年轻的高等职业教育以自己鲜明的特色,独树一帜,打破了高等教育界传统大学一统天下的局面,在适应现代社会人才的多样化需求、实施高等教育大众化等方面,做出了重大贡献。从而在世界范围内日益受到重视,得到迅速发展。

我国改革开放不久,从1980年开始,在一些经济发展较快的中心城市就先后开办了一批职业大学。1985年,中共中央、国务院在关于教育体制改革的决定中提出,要建立从初级到高级的职业教育体系,并与普通教育相沟通。1996年《中华人民共和国职业教育法》的颁布,从法律上规定了高等职业教育的地位和作用。目前,我国高等职业教育的发展与改革正面临着很好的形势和机遇:职业大学、高等专科学校和成人高校正在积极发展专科层次的高等职业教育;部分民办高校也在试办高等职业教育;一些本科院校也建立了高等职业技术学院,为发展本科层次的高等职业教育进行探索。国家学位委员会1997年会议决定,设立工程硕士、医疗专业硕士、教育专业硕士等学位,并指出,上述学位与工程学硕士、医学科学硕士、教育学硕士等学位是不同类型的同一层次。这就为培养更高层次的一线岗位人才开了先河。

高等职业教育本身具有鲜明的职业特征,这就要求我们在改革课程体系的基础上,认真研究和改革课程教学内容及教学方法,努力加强教材建设。但迄今为止,符合职业特点和要求的教材却似凤毛麟角。

由泰州职业技术学院、上海第二工业大学、金陵职业大学、上海商业职业技术学院、青岛职业技术学院、济南机械职工大学、潍坊市职工大学、山东商业职业技术学院、江西财经大学职业技术学院、苏州工艺美术职业技术学院、镇江市高等专科学校、常州技术师范学院、南京工业职业技术学院、江南学院、福州大学职业技术学院、芜湖职业技术学院、蚌埠高等专科学校、安徽新华职业技术学院、宁波高等专科学校等 60 余所院校长期从事高等职业教育、有丰富教学经验的资深教师共同编写的《21 世纪高职高专通用教材》，将由上海交通大学出版社陆续向读者朋友推出，这是一件值得庆贺的大好事，在此，我们表示衷心的祝贺。并向参加编写的全体教师表示敬意。

高职教育的教材面广量大，花色品种甚多，是一项浩繁而艰巨的工程，除了高职院校和出版社的继续努力外，还要靠国家教育部和省（市）教委加强领导，并设立高等职业教育教材基金，以资助教材编写工作，促进高职教育的发展和改革。高职教育以培养一线人才岗位与岗位群能力为中心，理论教学与实践训练并重，二者密切结合。我们在这方面的改革实践还不充分。在肯定现已编写的高职教材所取得的成绩的同时，有关学校和教师要结合各校的实际情况和实训计划，加以灵活运用，并随着教学改革的深入，进行必要的充实、修改，使之日臻完善。

阳春三月，莺歌燕舞，百花齐放，愿我国高等职业教育及其教材建设如春天里的花园，群芳争妍，为我国的经济建设和社会发展作出应有的贡献！

叶春生

2000 年 4 月 5 日

前 言

本书系根据“华东地区高职高专教材编写委员会”化工类《有机化学》教学大纲编写而成。

以有机化学教材而言,无论是脂肪族和芳香族化合物采用分编式还是混编体系,其内容是大同小异的。我们选择了混合编写体系,它有助于学生对有机化合物结构与性质关系的理解,也有助于学生记忆同类有机物的化学性质,能较好地体现教材的系统性与完整性的统一。

本教材理论课时数为 80 学时,高职教材本着够用为度的原则,选用难度适中的习题,理论部分可根据实际教学情况选用,反应历程原则上可不讲授。旋光异构放在后面讲授,使立体化学这一难点分散,借此可对有机化合物的同分异构作一小结。

本书第 1、第 2、第 3 章由南京化工学校钱鸣毅编写,第 4、第 5、第 6、第 7 章由南京化工学校王纪丽编写,第 8、第 9、第 10、第 11 章由淮南联合大学李有桂编写,第 12、第 13、第 14、第 15 章由淮南工业学院郑立新编写。钱鸣毅任主编,王纪丽、李有桂任副主编。

本书在编写过程中,得到了作者所在单位的领导和同行的大力支持,在此一并表示感谢。

限于编者水平及编写时间的仓促,错误之处难免,敬希广大读者和同行予以指正。

编 者

2000 年 10 月

目 录

1 绪论	1
1.1 有机化合物和有机化学	1
1.2 有机化合物的特点	2
1.3 有机化合物中共价键的形成	3
1.4 共价键的属性	7
1.5 共价键断裂方式和有机反应类型	10
1.6 研究有机化合物的一般过程	11
1.7 有机化合物的分类	13
本章小结	16
习 题	16
2 烷烃	18
2.1 烷烃的通式、同系列和构造异构	18
2.2 烷烃的命名	21
2.3 烷烃的结构	27
2.4 烷烃的物理性质	31
2.5 烷烃的化学性质	35
2.6 甲烷的氯代反应历程	39
2.7 烷烃的天然来源	42
2.8 烷烃的制备	43
2.9 重要的烷烃——甲烷	44
2.10 烷烃的构象	45
本章小结	46
习 题	47

3 烯烃	50
3.1 烯烃的结构	50
3.2 烯烃的同分异构现象	53
3.3 烯烃的命名	55
3.4 烯烃的物理性质	60
3.5 烯烃的化学性质	61
3.6 烯烃的亲电加成反应历程及马氏规则的理论解释	71
3.7 烯烃的制备	76
3.8 重要的烯烃	77
本章小结	78
习 题	79
4 炔烃和二烯烃	82
4.1 炔烃	82
4.2 二烯烃	94
本章小结	104
习 题	105
5 脂环烃	108
5.1 脂环烃的分类和命名	108
5.2 环烷烃的同分异构现象	109
5.3 环烷烃的物理性质	110
5.4 环烷烃的化学性质	111
5.5 环烷烃的结构与稳定性	113
5.6 环己烷的构象	115
5.7 重要的脂环烃——环己烷	119
本章小结	120
习 题	120

6 芳烃	123
6.1 苯的结构	124
6.2 单环芳烃的同分异构和命名	126
6.3 单环芳烃的物理性质	130
6.4 单环芳烃的化学性质	131
6.5 苯环上亲电取代反应历程	138
6.6 苯环上亲电取代反应的定位规律	140
6.7 重要的单环芳烃	147
6.8 稠环芳烃	149
6.9 非苯芳烃	155
6.10 芳烃的工业来源	157
本章小结	158
习 题	160
7 卤代烃	165
7.1 卤代烃的分类与命名	165
7.2 卤代烷	168
7.3 卤代烯烃	177
7.4 卤代芳烃	179
7.5 卤代烃的制备	182
7.6 重要的卤代烃	183
本章小结	187
习 题	188
8 醇、酚、醚	192
8.1 醇	192
8.2 酚	208
8.3 醚	223
本章小结	228

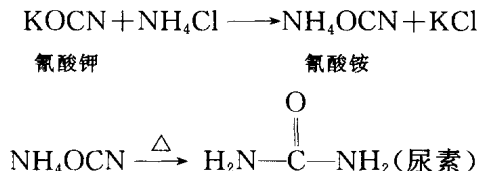
习 题	229
9 醛和酮	232
9.1 醛、酮的结构	232
9.2 醛、酮的分类与命名	233
9.3 醛、酮的物理性质	235
9.4 醛、酮的化学性质	236
9.5 醛、酮的制备	255
9.6 重要的醛和酮	257
本章小结	262
习 题	262
10 羧酸	265
10.1 羧酸的分类和命名	265
10.2 羧酸的物理性质	267
10.3 羧酸的化学性质	269
10.4 羧酸的制备	279
10.5 重要的羧酸	281
本章小结	286
习 题	286
11 羧酸衍生物	289
11.1 羧酸衍生物的结构和命名	289
11.2 羧酸衍生物的物理性质	291
11.3 羧酸衍生物的化学性质	291
11.4 重要的羧酸衍生物	300
11.5 油脂、蜡及合成洗涤剂	307
11.6 表面活性剂	311
本章小结	313
习 题	314

12 含氮有机化合物	316
12.1 硝基化合物.....	317
12.2 胺.....	329
12.3 重氮和偶氮化合物.....	345
本章小结.....	352
习 题.....	353
13 旋光异构	356
13.1 物质的光学活性.....	356
13.2 分子的对称性、手性与旋光性	360
13.3 含有一个手性碳原子的化合物(如乳酸).....	364
13.4 含两个手性碳原子的化合物.....	370
本章小结.....	372
习 题.....	373
14 杂环化合物	375
14.1 杂环化合物的分类和命名.....	375
14.2 杂环化合物的结构和芳香性.....	379
14.3 五员杂环化合物.....	381
14.4 六员杂环化合物.....	390
14.5 生物碱.....	396
本章小结.....	400
习 题.....	400
15 红外光谱、核磁共振谱	402
15.1 电磁波的一般概念.....	402
15.2 红外光谱(简称 IR)	406
15.3 核磁共振谱.....	413
本章小结.....	417
附录 常用符号及缩写	419
参考文献	421

1 绪 论

1.1 有机化合物和有机化学

有机化学是化学科学的一个分支,是研究有机化合物的化学。什么是有机化合物?早在18世纪末期,有机化合物都是从有生命的机体中分离得到,例如,从尿中取得尿素,从酸牛奶中取得乳酸。因此把从有生命的机体中得到的化合物叫有机化合物。在那个时期人们认为,有机物是在生物体内“生命力”影响下产生的,用人工方法由无机物合成有机物是不可能的。1828年,德国化学家乌勒(Wohler)从无机物氰酸钾与氯化铵,合成了有机化合物尿素。



这一发现,使人们相信人工合成有机物是完全可能的。之后许多有机物被合成出来,如醋酸、油脂等等。“生命力”学说终于被彻底否定了,有机化学因此进入了合成时代。人们把不论从生物体取得的,还是合成得到的统称为有机化合物,简称有机物。

经过研究,发现有机化合物都含有碳,实际上,有机化合物就是含碳的化合物。但是,对一些碳化合物如CO,CO₂和碳酸盐、金属氰化物等,它们具有典型的无机化合物性质,一般不列入有机化合物范畴。

组成有机化合物的元素除碳元素外,绝大多数都含有氢元素。从结构上看,所有的有机化合物都可以看作是碳氢化合物以及从碳氢化合物衍生而得到的化合物。

有机化学就是研究碳化合物的化学,也就是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。

有机化学研究的内容包括:有机化合物的结构、合成方法,有机化合物的物理、化学性质,有机化合物之间的相互转变以及根据实验事实归纳出来的理论和规律。

有机化学对其他学科的发展起着重要的作用。

1.2 有机化合物的特点

1.2.1 有机化合物性质上的特点

有机化合物与典型的无机物在性质上有明显差异,表现于以下五个方面:

(1) 有机化合物一般可以燃烧,而多数无机物则不易燃烧;

(2) 有机化合物的熔点较低,一般不超过 400℃;而无机化合物一般熔点较高,难熔化;

(3) 有机化合物大多难溶于水,易溶于非极性或极性小的有机溶剂中,无机化合物则相反;

(4) 有机化合物反应速度较慢,而很多无机化合物则可以瞬间完成;

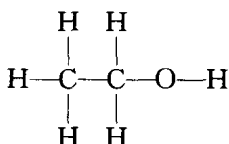
(5) 有机化合物的反应常伴有副反应,产率低;而无机化合物反应副反应少,产率较高。

必须指出,上述有机化合物的共同性质是指大多数的有机化合物而言,但并不是绝对的,如四氯化碳(CCl_4),不但不易燃烧,而且用作灭火剂。

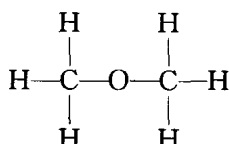
1.2.2 有机化合物结构上的特点

到目前为止,有机化合物已有 1 000 万种以上,这个数目还在不断增长,因为几乎每天都有新的有机化合物被发现或被合成。有机化合物的数量如此之多的原因:

首先是碳原子相互结合的能力很强。一个有机化合物分子的碳原子数目少的只有一两个,多的可达几千、几万个,甚至几十万个(高分子化合物)。碳原子可以互相结合成链状或环状。此外,即使是碳原子数目相同的分子,因碳原子间连接的方式和次序不同,可以组成结构不同的化合物。例如分子式为 C_2H_6O ,就可代表乙醇和二甲醚两种不同结构因而性质也不同的化合物。



乙醇



二甲醚

这种分子式相同而结构不同的化合物称为同分异构体,这种现象称为同分异构现象。这种现象在有机化学中普遍存在,是有机化合物数目庞大的重要原因。

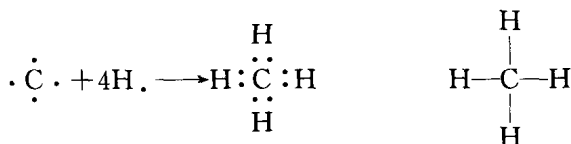
在有机化学中,化合物的结构是指分子中原子间的排列次序,原子间的立体位置。化学结构包括构造、构型、构象。

1.3 有机化合物中共价键的形成

有机化合物中的原子都是用共价键结合起来的,因此,了解共价键是了解有机化合物分子结构的关键。

1.3.1 电子式

碳原子处在周期表中第二周期第四主族,它的外层有四个价电子。当碳原子与其他元素形成化合物时,总是和其他元素各提供一个电子,通过原子间电子对的共享而形成化学键,这种键就是共价键。例如,碳原子可以和四个氢原子形成四个共价键而生成甲烷。甲烷中每个原子外层都满足了八电子结构(氢为二电子),形成了稳定的分子结构。



共价键的一对电子可以用两点“:”表示,也可用短横“—”表示。原子间共用一对电子的共价键称为单键;共用两对电子的称为双键;共用三对电子的称为叁键。共用电子对由一个原子提供的称为配价键。分子中每个原子的外层若不满八个电子(氢为二电子),则将形成活泼的中间体或不稳定的化合物。若一个原子上所分配的电子数超过原来的电子数,则该原子带负电荷;若少于原来的电子数,则带正电荷。根据上述原则写出的结构式称为电子式。

化学式	电子式	结构式
C_2H_4	$\begin{array}{c} \text{H}\cdot\cdot\cdot\cdot\text{H} \\ \cdot\cdot\cdot\cdot \\ \text{C}::\text{C} \\ \cdot\cdot\cdot\cdot \\ \text{H}\cdot\cdot\cdot\cdot\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
C_2H_2	$\text{H}:\text{C}::\text{C}:\text{H}$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
HNO_3	$\begin{array}{c} \text{H}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{N}}::\ddot{\text{O}}: \\ \cdot\cdot\cdot\cdot \\ \cdot\cdot\cdot\cdot \\ \ddot{\text{O}}: \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{O}-\text{N}=\text{O} \\ \downarrow \\ \text{O} \end{array}$
CH_3^+	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \cdot\cdot\cdot\cdot \\ \text{H}:\text{C}:\text{H} \\ + \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ + \end{array}$
$\text{CH}_3\cdot$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \cdot\cdot\cdot\cdot \\ \text{H}:\text{C}:\text{H} \\ \cdot\cdot\cdot\cdot \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \cdot\cdot\cdot\cdot \end{array}$

当我们知道某化合物的分子式时,可以根据电子式的原则,列出某分子结构的电子式。从电子式我们可以知道分子中原子的排列顺序、价键的数目及连接方式、电荷的分布及化合物的稳定性。

1.3.2 原子轨道

共用电子对学说没能告诉我们共价键究竟如何形成,也没能告诉价键的方向性,1926年以后,量子力学应用于有机化学,对共价键本质有了深入的认识。

原子是由原子核及核外电子构成,核外电子的运动和我们常见的宏观物体运动的情况不同,没有固定的轨道。按量子力学原理,我们不能同时准确测定电子在某一瞬间运动的速度和空间位置。只能根据薛定谔(schrodinger)方程描述电子在核外某一区域出现的几率大小,电子在核外空间各处出现的几率大小是不同的。通常,把电子在原子核外空间出现几率最大的区域称为原子轨道。

在有机化合物的共价键的形成中,通常用 s 原子轨道和 p 原子轨道来表示。

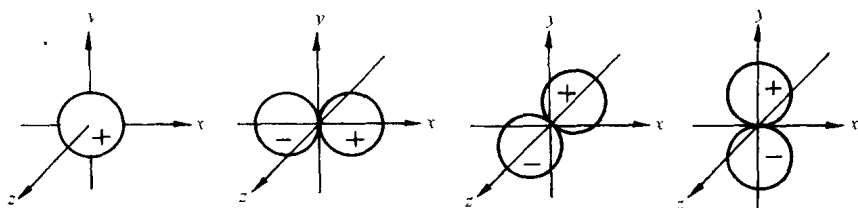


图 1-1 s 和 p 原子轨道界面图

图中的“+”、“-”是位相图,代表在该坐标区域的波函数(用薛定谔方程解)是正值或负值。

原子轨道也可用电子云的概念来表示。由于电子高速运转,在核周围好像形成了带负电的云,称电子云。电子在核外出现的几率服从统计规律,与 ϕ^2 成正比。用 ϕ^2 表示电子的几率密度简称电子云密度。用 ϕ^2 作出的图形和 ϕ 作出图形是相似的。与相应的原子轨道界面图相比,略显“瘦”一些,电子云没有“+”和“-”的位相,因为电子出现几率(ϕ^2)是没有正负的。