



■ 李文忠 主编

高等农林院校通用教材

有机化学

上海交通大学出版社

内 容 提 要

有机化学是农林口高等学校的一门重要基础课。随着生物科学的飞速发展,有机化学在农林科学的重要性越发加重。

本书以价键理论和电子效应为主线,着重介绍基础知识和基本理论,以及有机化合物的结构、性质和它们之间的关系。

本书编写中力求“精”和“新”,充分反映了有机化学中的最新理论、最新成果及新技术。

本书根据 1995 年全国高等农林院校有机化学讨论会制定的教学大纲编写,可作为农林口高等院校本科专业的教材。

有机化学

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

全国新华书店经销

昆山亭林印刷总厂·印刷

开本:850×1168(毫米)1/32 印张:14.5 字数:375 000

版次:1997 年 10 月 第 1 版 印次:1997 年 10 月 第 1 次

印数:1—10 500

ISBN 7-313-01903-3/O·128 定价:15.00 元

前 言

本书是根据 1995 年全国农林口高等院校有机化学教学讨论会制定的教学大纲,吸取近几年国内外有关教材的优点,结合编者多年的教学实践编写的。本书可作为农林院校本科各专业的教材,也可供农林科技人员及函授生的自修、参考用书。60~70 学时可完成教学任务。

本书共十五章,以有机化合物结构、反应为主,着重介绍有机化合物的基础知识和基本理论,并从理论上阐明各类有机化合物结构和性质之间的关系。本书在取材方面,既保持有机化学的系统性,又从生物科学发展的需要精选内容,并适当反映有机化学最新成就。对基本理论、概念的叙述,力求清晰、准确,简明易懂。各章除附有习题外,书中还有一定数量的插题,以利学生复习、巩固。

本书由安徽农业大学、扬州大学农学院、江西农业大学、山东莱阳农学院等四所院校联合编写。参加本书编写的人员有,李文忠(主编)、叶透莲(副主编)、曾尚义(副主编)、杨爱萍(副主编)、葛惠民、汪世新、黄长干、史美丽、锁守丽等。初稿经过多次讨论修改后,由丁宗友、李文忠教授及葛惠民副教授审阅定稿。在本书编写过程中,得到上述四所院校领导的热情关心和支持,还得到四校有机教研室老师的帮助,在此一并表示衷心的感谢。

由于时间仓促,编者水平有限,书中缺点和错误在所难免,敬请广大读者批评指正。

编 者

1997 年 3 月

目 录

绪 论	1
一、有机化合物与有机化学	1
二、有机化合物的特点	2
三、研究有机化合物的一般程序和方法	2
四、有机化学中的酸碱概念	3
五、有机化合物的分类	5
六、有机化学与农业科学的关系	7
第一章 饱和烃	8
第一节 烷 烃	8
一、烷烃的来源与用途	8
二、烷烃的异构现象	9
三、烷烃的命名	10
四、烷烃的分子结构	14
五、烷烃的物理性质	20
六、烷烃的化学性质	22
第二节 环烷烃	26
一、单环烷烃的异构现象和命名	27
二、环烷烃的物理性质	30
三、环烷烃的化学性质	30
四、环烷烃的分子结构和稳定性	32
五、环己烷的构象	33
习 题	37
第二章 不饱和烃	40
第一节 单烯烃	40
一、烯烃的结构	40

二、烯烃的异构现象和命名	42
三、烯烃的物理性质	46
四、烯烃的化学性质	47
第二节 炔 烃	56
一、炔烃的结构	56
二、炔烃的异构现象和命名	57
三、炔烃的物理性质	58
四、炔烃的化学性质	58
第三节 二烯烃	62
一、1,3-丁二烯的结构和共轭效应	63
二、共轭二烯烃的化学性质	68
习 题	70
第三章 芳香烃	73
第一节 单环芳香烃	74
一、单环芳香烃的异构现象和命名	74
二、苯的分子结构	76
三、单环芳烃的物理性质	79
四、单环芳烃的化学性质	79
五、苯环亲电取代的定位规律	89
第二节 稠环芳烃	95
一、萘、蒽、菲的分子结构	95
二、萘的性质	98
第三节 非苯芳烃	100
一、休克尔(E·Hückel)规则	100
二、非苯芳烃	100
习 题	102
第四章 卤代烃	106
第一节 卤代烷烃	106
一、卤代烷的命名	106
二、卤代烷的物理性质	107

三、卤代烷的化学性质	108
四、卤代烷的个别化合物	115
第二节 卤代烯烃和卤代芳烃	117
一、分类和命名	117
二、化学性质	119
三、个别化合物	120
习 题	122
第五章 旋光异构	124
第一节 分子的手性与旋光异构	124
一、物质的旋光性	125
二、旋光性与分子结构的关系	128
三、含手性碳原子化合物的旋光异构	130
四、不含手性碳原子的旋光异构	144
五、外消旋体的拆分	145
第二节 动态立体化学简介	146
一、 S_N2 反应的立体化学	146
二、亲电加成反应的立体化学	147
三、 $E2$ 反应的立体化学	149
习 题	150
第六章 醇、酚、醚	153
第一节 醇	153
一、醇的分类和命名	153
二、醇的物理性质	156
三、醇的化学性质	158
四、个别化合物	166
第二节 酚	169
一、酚的分类和命名	169
二、酚的物理性质	170
三、酚的化学性质	172
四、个别化合物	176

第三节 醚	179
一、醚的分类和命名	179
二、醚的物理性质	180
三、醚的化学性质	181
四、环醚和冠醚	183
第四节 硫醇、硫酚和硫醚	186
一、硫醇和硫酚的物理性质	186
二、硫醇和硫酚的化学性质	187
三、硫 醚	188
四、自然界的含硫有机化合物	189
习 题	190
第七章 醛、酮、醌	194
第一节 醛和酮	194
一、醛、酮的分类和命名	194
二、醛、酮的结构	196
三、醛、酮的物理性质	196
四、醛、酮的化学性质	197
五、个别化合物	212
第二节 醌	214
一、醌的结构和命名	214
二、醌的性质	215
三、个别化合物	216
习 题	217
第八章 羧酸和取代酸	220
第一节 羧 酸	220
一、羧酸的分类和命名	220
二、羧酸的物理性质	222
三、羧酸的化学性质	223
四、个别化合物	231
第二节 羧酸衍生物	234

一、羧酸衍生物的命名	234
二、物理性质	236
三、化学性质	237
第三节 取代酸	242
一、羧基酸	242
二、羧基酸	248
习 题	253
第九章 含氮和含磷有机化合物	256
第一节 胺	256
一、胺的分类和命名	256
二、胺的结构	259
三、胺的物理性质	260
四、胺的化学性质	262
五、重氮化合物和偶氮化合物	268
六、个别化合物	271
第二节 酰胺	274
一、酰胺的命名和结构	274
二、酰胺的物理性质	275
三、酰胺的化学性质	276
四、碳酸酰胺	277
五、苯磺酰胺	280
第三节 含磷有机化合物	282
一、有机磷化合物的主要类型	282
二、有机磷农药	284
习 题	286
第十章 杂环化合物	288
一、杂环化合物的分类和命名	288
二、杂环化合物的结构	291
三、杂环化合物的性质	292
四、个别杂环化合物	296

习 题	304
第十一章 糖类化合物	306
第一节 单 糖	306
一、单糖的构型	307
二、单糖的环状结构	310
三、单糖的性质	315
四、重要的单糖衍生物	322
第二节 二 糖	328
一、还原性二糖	328
二、非还原性二糖	330
第三节 多 糖	332
一、淀粉和糖元	333
二、纤维素	337
三、杂多糖	339
习 题	344
第十二章 脂 类	347
第一节 油 脂	347
一、油脂的存在和用途	347
二、油脂的化学组成和结构	348
三、油脂的性质	351
第二节 类 脂	356
一、磷 脂	356
二、蜡	359
第三节 乳化作用及表面活性剂	360
一、乳化作用	360
二、表面活性剂	361
习 题	363
第十三章 氨基酸、蛋白质和核酸	365
第一节 氨基酸	365
一、 α -氨基酸的构型、分类和命名	365

二、 α -氨基酸的物理性质	369
三、 α -氨基酸的化学性质	370
第二节 蛋白质	376
一、蛋白质的结构	377
二、蛋白质的性质	382
三、蛋白质的分类	387
第三节 核 酸	389
一、核酸的组成	389
二、核苷和核苷酸	390
三、核酸的一级结构	394
四、DNA 的双螺旋结构	396
习 题	398
第十四章 生物次生物质	401
第一节 萜类化合物	401
一、单萜化合物	402
二、倍半萜	405
三、二 萜	406
四、三 萜	407
五、四 萜	408
第二节 甾体化合物	409
一、甾体化合物的立体异构	409
二、重要的甾体化合物	410
第三节 生物色素	413
一、花色素、黄酮色素和儿茶素	413
二、叶绿素和血红素	416
第四节 生物碱	418
一、生物碱的性质	418
二、重要的生物碱举例	419
习 题	422

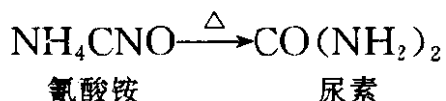
第十五章 波谱知识简介	424
第一节 概 述	424
一、有机物结构测定方法	424
二、吸收光谱的一般概念	424
第二节 紫外吸收光谱	426
一、紫外光谱表示法	427
二、紫外光谱与分子结构的关系	428
三、紫外光谱的应用	430
第三节 红外吸收光谱	431
一、红外光谱表示法	432
二、红外光谱与分子结构的关系	432
三、红外光谱的应用	436
第四节 核磁共振谱	437
一、核磁共振基本原理	438
二、核磁共振谱与有机物结构的关系	439
三、核磁共振谱的应用	445
第五节 质 谱	447
一、质谱表示法	447
二、质谱的应用	448
习 题	451

绪 论

一、有机化合物与有机化学

有机化学是研究有机化合物的结构、反应和性质的一门科学，它是高等农林院校的重要基础课程之一。有机化合物大量存在于自然界，人们把来自动、植物的物质称为有机物，矿物质称为无机物。19世纪初化学家们曾认为有机化合物是在生物体内“生命力”的影响下生成的，而不能人为地将无机物转变为有机物，从而将有机化合物涂上了神秘的色彩，严重阻碍了有机化学的发展。

1828年德国化学家魏勒(F·Wöhler)首次在实验室由无机物氰酸铵的水溶液加热制得有机物尿素：



这一事实是对“生命力”学说的有力冲击，是有机化学发展的重大突破。到19世纪中叶，许多有机化合物相继由无机物合成制得。如1845年柯尔柏(C·H·Kolbe)合成了醋酸，1854年柏赛罗(M·Berthelot)合成了油脂等。在众多生动的事实面前，“生命力”学说被彻底否定。从此，有机化学别开生面，迅猛发展，进入了有机合成时代。

时至今日，有机化学给人类的衣、食、住、行提供了成千上万种化学产品，如医药、农药、染料、塑料、合成纤维及洗涤剂等等。

有机化学这个名称，是由瑞典著名的化学家柏齐列斯(J·Berzelids)于1806年首先提出来的。由于分析化学技术的发展，通过分析许多有机化合物，发现其中主要含有碳元素，绝大多

数还含有氢元素,还有些含氧、氮、硫、磷、卤素等元素。根据这一事实,关于有机化合物和有机化学的含义有两种主要提法:1851年凯库勒(Kekule)把碳化合物称为有机物,认为有机化学是研究碳化合物的化学;1874年肖莱马(K·Schörlammer)则把碳氢化合物及其衍生物称为有机化合物,认为有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。现在绝大多数有机物质已不是从天然的有机体内取得,但由于历史和习惯的关系,有机化学这个名称仍然保留下来,不过其内涵已发生了根本的变化,随着有机合成的飞速发展,人们越来越清楚地知道,有机物和无机物遵循着共同的变化规律,它们之间没有绝然的界线。

在有机化学发展史上,我国科技工作者作出了卓越的贡献。公元770~780年间就有关于烧酒的记载,我国掌握蒸馏手段大约比欧洲早一百多年;《神农本草经》是世界上最早的一部药典;汉朝发明的造纸术在唐代才通过阿拉伯传入欧洲。近年来,我国科学家在探索生命奥秘的工作中也作出了杰出的贡献。1965年9月,我国在世界上首次人工合成了具有生理活性的结晶蛋白质——牛胰岛素,1981年又完成了酵母丙氨酸转移核糖核酸的人工合成。

二、有机化合物的特点

有机化学之所以能成为一门独立的学科,主要是由于有机化合物的组成、结构、特性和数量之庞大所决定的。多数有机化合物一般能燃烧,挥发性较大,熔点在400℃以下,常不溶于水,反应速度一般较慢,通常需要加热使反应加快,并常伴有副反应发生。有机化合物的这些性质与其结构有关,分子中原子一般以共价键相连。

三、研究有机化合物的一般程序和方法

研究某种未知有机物,确定它的分子组成和分子结构,必须经过许多细致的物理和化学分析工作。现简单地介绍其一般程

序。

1. 分离提纯

无论来自天然或合成的有机物往往都混有各种杂质,需要通过分离提纯达到一定纯度后才能进行研究。随着实验和分析技术的进步,目前已经能够分离提纯含量极少的天然产物,如激素、昆虫信息素等。

分离提纯常用的方法有重结晶法、升华法、蒸馏法、色层分离法、电泳法和离子交换法等。

纯净物质具有一定的物理常数。固体物质常用熔点测定法判断纯度,液体物质常用沸点测定法来判断纯度。这些操作方法都将在实验课中进行讲解并练习操作。

2. 分子式的确定

将已提纯的有机物样品进行元素的定性、定量分析,过去是一项繁琐的工作。现在可用有机物元素自动分析仪快速测得其元素组成及各元素的重量比,从而确定其实验式,进一步测定其分子量,便可确定样品的分子式。

3. 结构式的确定

由于有机物常具有同分异构现象,所以必须确定其分子结构式。过去多采用化学方法,对被测的有机物进行大量的化学实验,从大量的反应结果中,确定其结构式。

现在广泛利用近代的物理方法来测定有机物的结构,大大减少了样品用量和测定时间。目前广泛应用于测定有机物结构的近代物理方法有紫外光谱法、红外光谱法、核磁共振法和质谱法(简称四谱)。本书第十五章将简述其基本原理及应用。

四、有机化学中的酸碱概念

物质的酸碱概念是理解有机化学问题的重要基础之一。在有机化学中应用得较为广泛的是布朗斯特(Brönsted)和路易斯(Lewis)酸碱概念。

1. 酸碱的质子概念

1923 年布朗斯特等提出了较为广义的酸碱概念,认为酸是任何含氢的分子或离子能释放质子的物质,碱是任何分子或离子能接受质子的物质。它们的质子得失关系如表 0-1 所示。

表 0-1		布朗斯特酸碱质子得失关系表
序 号		$HA(\text{酸}_1) + B(\text{碱}_2) \rightleftharpoons HB(\text{酸}_2) + A(\text{碱}_1)$
(1)		$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$
(2)		$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$
(3)		$H_2O + CH_3COO^- \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$
(4)		$C_6H_5OH + OH^- \rightleftharpoons H_2O + C_6H_5O^-$
(5)		$C_2H_5OH + OH^- \rightleftharpoons H_2O + C_2H_5O^-$
(6)		$HC \equiv CH + OH^- \rightleftharpoons H_2O + HC \equiv C^-$

从上面几个反应式可以看出:酸释放出质子后的剩余部分是碱,称为该酸的共轭碱;碱接受质子后成为酸,称为该碱的共轭酸。酸和它的共轭碱或碱和它的共轭酸,统称为共轭酸碱对,简称共轭酸碱。所以 HA 和 A、HB 和 B 是共轭酸碱。

酸碱的概念是相对的,某一分子或离子在这一反应中是酸,而在另一反应中可能是碱。例如 H_2O 在(2)式中是碱,而在(3)式中却是酸。

共轭酸碱的相对强度存在一定的关系,酸性越强则其共轭碱就越弱,在水溶液中酸的 pK_a 与其共轭碱的 pK_b 之和为 14。如(1)式中的盐酸是强酸 $pK_a = -7$,其共轭碱(Cl^-)是弱碱 $pK_b = 21$ 。 pK_a 和 pK_b 之和为 14。

在酸碱反应中,总是较强的酸与较强的碱才能顺利进行反应。

2. 酸碱的电子概念

路易斯在 1923 年提出并在 1938 年发展了一个更为广义的酸碱概念。他认为酸是具有空轨道能接受电子对的电子接受体;碱是具有孤电子对或 π 电子的供给体。酸和碱反应是碱的孤电子对或 π 电子对通过配位跃迁到酸的空轨道中而形成酸碱配合体的反应,见表 0-2。

表 0-2

路易斯酸碱示意表

序 号	A(酸) + : B(碱) $\longrightarrow$ A : B(酸碱配合物)
(1)	$\text{BF}_3 + : \text{NH}_3 \longrightarrow \text{F}_3\text{B}^- : \text{N}^+\text{H}_3$
(2)	$\text{AlCl}_3 + : \text{Cl}^- \longrightarrow [\text{Cl}_3\text{Al} : \text{Cl}]^-$
(3)	$\text{H}^+ + \text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{O}^- \longrightarrow \text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{OH}$
(4)	$\overset{\delta^-}{\text{Br}}-\overset{\delta^+}{\text{Br}} + \overset{\pi}{\text{CH}_2}=\text{CH}_2 \longrightarrow \overset{\delta^-}{\text{Br}}-\overset{\delta^+}{\text{Br}} \longleftarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{ } \\ \text{CH}_2 \end{array}$
(5)	$\text{CH}_3^+ + : \text{Cl}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$
(6)	$\text{H}^+ + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

几乎所有的有机物或无机物都可以看成是酸碱配合体。

路易斯酸能接受外来电子对,当反应时,它们都有亲近另一分子负电荷中心的倾向,因此它具有亲电性;路易斯碱能供给电子,在反应中有亲近另一分子的正电荷中心的倾向,因此它具有亲核性。

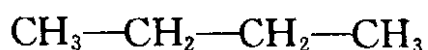
在有机化学中,许多有机反应发生的原因都可以归因于分子或离子的不同电性部分相互作用的结果。这样大多数有机反应就可以看成是路易斯酸碱的反应。因此,路易斯酸碱及亲电、亲核的概念,都是学习有机化学必须掌握的基本概念。

五、有机化合物的分类

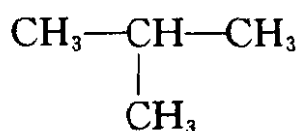
有机化合物数以百万计,需要一个建立在结构基础上的完整的分类方法,才有利于学习和研究。目前一般的分类方法有以下两种:

1. 根据碳架不同分类

(1) 开链化合物 分子中碳原子间相互结合而成首尾不相连的碳链。如:



正丁烷

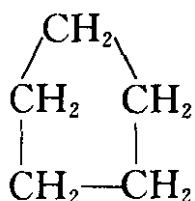


异丁烷

由于类似这种碳链的化合物最初是在脂肪中发现,故又称为脂肪族化合物。

(2) 碳环化合物 分子中具有由碳原子连接而成的环状化合物。碳环化合物又可分为两类:

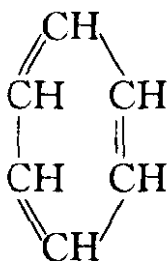
① 脂环化合物。不含苯环的碳环化合物,性质与脂肪族化合物相似。如:



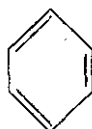
可简写为



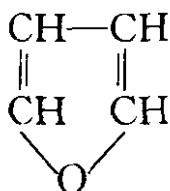
② 芳香族化合物。一般是指含有苯环结构的化合物。如:



可简写为



③ 杂环化合物。分子中的环是由碳原子和其他原子(如氧、硫、氮)组成的一类化合物。如:



可简写为



呋喃

2. 根据官能团不同分类

官能团是决定分子主要性质的原子或基团。几百万种有机物按其所含官能团不同可分成若干类。研究某类的一个化合物的性质,就可了解该类其他化合物的主要特性。现将常见的官能团及其相应的各类化合物列表如下,见表 0-3: