

※ 高等学校教材

有机化学简明教程

汪小兰 编

高等教育出版社

高等学校教材



有机化学简明教程

汪小兰编

高等教育出版社

本书是根据1964年在南京召开的高等学校理科化学专业教材編审委员会扩大会议上修訂的，綜合大学生物系动植物专业用有机化学教学大綱(初稿)編写而成。

本书体系以官能团分类原則为依据。全书共十五章，其中包括单官能团及杂多官能团化合物两部分，以及碳水化合物、油脂、蛋白质、杂环化合物、蒽和类固醇等专章。书中主要闡述几类重要官能团的基本性质、有机化学中最基本的概念、理論和規律，并适当引入了近代的一些电子理論。此外，还介紹了某些与动植物专业的实际应用密切相关的有机物。本书可作綜合大学生物系动植物专业(非生化专业)交流讲义。

书中有一部分用小字編排的内容，可供不同学校根据需要选择使用。

有机化学簡明教程

汪小兰 编

北京市书刊出版业营业許可证出字第119号

高等教育出版社出版(北京景山东街)

人民教育印刷厂印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店經售

统一书号K13010·1197 开本 850×1168 $\frac{1}{32}$ 印张 6 $\frac{11}{16}$

字数 152,000 印数 0,001—2,200 定价(5) 0.05

1965年7月第1版 1965年7月北京第1次印刷

序

1964年高等教育部在南京召开了高等学校理科化学专业教材編审委员会扩大会議，在反复領会主席教育思想的基础上，修訂了綜合大学生物系动植物专业用的有机化学教学大綱。本书就是根据这个大綱(初稿)的基本要求編写的。

书中在內容的取舍和組織方面，基本上根据大綱的精神，以闡述有机化学中最基本的概念、理論、規律和官能团的典型反应为主。并結合生物系的特殊需要，对于一些重要的天然产物，例如糖、脂肪、氨基酸蛋白质、萜类、类固醇、杂环化合物及生物碱等作了一定的介紹。但在某些方面也对大綱作了个别的更改和增减。

大綱中沒有列入关于有机化学的电子理論方面的內容。为了更好地理解和認識有机物的基本性质与結構之間的內在联系，并与当前本門学科发展的水平相适应，在考虑了学生的接受能力的基础上，适当增添了一些最基本的，同时也是比較成熟的电子理論部分，例如：各类烴的电子結構，誘导效应、共軛效应的簡單概念等。讲授理論的目的是为了对于說明和归納一些紀实材料有所帮助，而不是应用理論去解釋反应机理。由于增加了烴的电子結構，因而将大綱中規定的关于結構的經典理論解釋部分作了适当的精簡。

此外，为了給学生一些在专业或日常工作实际知識，书中有部分用小字編排的內容，可供学生自己参考閱讀，或教师根据需要选择使用。

这本书是初次編写，限于編者思想水平，对当前教改精神領会不深，教学經驗不足，书中必定会有缺点和不足之處。在取材、組

織等方面應該怎样安排更为恰当，特别是怎样才能适应教改形势的要求，如何进一步体现少而精的精神，进一步符合生物系的实际需要，以及实现启发式的教学方法等，均有待于通过今后的教学实践逐步加以解决。因此，希望使用本书的学校提出宝贵意见，帮助本书的修改和提高。

这本书是在党的领导、关怀和鼓励下，依靠集体力量完成的。在编写过程中，南开大学王积涛、余仲健、周秀中、車鏡影、陈桂香等同志都对编者进行了很多指导和帮助。由北京师范大学周奎潤、山东大学王汝聰、北京大学蔣德彰、复旦大学賈韻儀四位同志組成的审查小組，对本书初稿进行了仔細的审閱，提出了很多修改意见，使本书得以最后定稿。编者謹在这里向以上同志表示衷心的感谢。

汪小兰

1965年，天津。

目 录

序.....	iii
第一章 緒論.....	1
有机化学的研究对象.....	1
有机化合物的结构.....	2
有机化合物的特点和研究方法.....	4
有机化学和生物学的关系.....	4
有机化合物的分类方法.....	5
第二章 飽和烴.....	8
I. 烷烴.....	8
烷烴的同系列和异构现象.....	8
烷烴的命名.....	9
烷烴的结构.....	11
烷烴的物理性质.....	14
烷烴的化学性质.....	15
II. 环烷烴.....	16
环烷烴的命名.....	16
环烷烴的性质.....	16
环己烷的立体形象.....	17
环的大小和稳定性的关系.....	18
第三章 不飽和烴.....	19
I. 烯烴和炔烴.....	19
烯烴和炔烴的命名.....	19
乙烯和乙炔的结构.....	20
烯烴和炔烴的物理性质.....	23
烯烴和炔烴的化学性质.....	23
1. 加成反应(23) 2. 氧化反应(26) 3. 炔氢的活潑性(26)	
II. 二烯烴.....	27
丁二烯-[1, 3]的结构.....	27
丁二烯-[1, 3]的性质.....	28
第四章 芳香烴.....	29

芳香族化合物的来源	29
芳香烃的分类和命名	30
苯的结构	31
单环芳香烃的物理性质	33
单环芳香烃的化学性质	33
1. 取代反应(33) 2. 加成反应(34)	
苯环上取代基的定位法则	34
第五章 卤代烃	36
卤代烃的命名和异构现象	36
卤代烃的物理性质	38
卤代烃的化学性质	38
1. 水解(38) 2. 脱卤化氢(38)	
卤代烃的结构和化学活性的关系	38
个别化合物	39
第六章 醇、酚、醚	42
I. 醇	42
醇的命名和异构现象	42
醇的物理性质	43
醇的化学性质	44
1. 与金属钠的作用(44) 2. 失水反应(44) 3. 酯化反应(45)	
4. 氧化作用(45)	
个别化合物	46
II. 硫醇	48
III. 酚	49
酚的物理性质	51
酚的化学性质	51
1. 酸性(51) 2. 与三氯化铁的颜色反应(52) 3. 氧化反应(52)	
4. 苯环上的取代反应(52)	
个别化合物	53
IV. 醚	54
乙醚的物理性质	55
乙醚的化学性质	55
1. 形成过氧化物(55) 2. 形成锌盐(56)	
第七章 醛、酮、醌	57
I. 醛和酮	57
醛和酮的命名和异构现象	57

醛和酮的物理性质	58
醛和酮的化学性质	58
1. 羰基上的加成作用(59)	
2. 与羰基试剂的缩合作用(61)	
3. α -氢的反应(61)	
4. 康尼查罗反应(63)	
5. 氧化作用(63)	
个别化合物	64
II. 醌	66
第八章 羧酸及其衍生物	68
I. 羧酸	68
羧酸的命名	68
羧酸的物理性质	69
羧酸的化学性质	70
1. 酸性(70)	
2. 羧基上羟基的置换反应(71)	
3. α -卤代作用(73)	
个别化合物	74
II. 羧酸的衍生物	76
羧酸衍生物的命名	77
羧酸衍生物的性质	77
尿素	79
III. 几何异构现象	80
第九章 胺和染料	84
I. 胺	84
胺的命名	84
胺的物理性质	85
胺的化学性质	86
1. 碱性(86)	
2. 酰化(86)	
3. 与亚硝酸的作用(87)	
4. 季铵碱和季铵盐的性质(88)	
个别化合物	89
II. 染料	90
物质的颜色与化学结构的关系	90
染料举例	92
第十章 取代酸	96
I. 羟基酸	96
一、醇酸	96
醇酸的物理性质	97
醇酸的化学性质	97
1. 酸性(97)	
2. 氧化(98)	
3. 在硫酸作用下的分解反应(98)	
4. 失	

水反应(98)	98
个别化合物	99
二、酚酸	100
1. 水杨酸(100) 2. 五倍子酸和五倍子丹宁(101)	
II. 旋光异构现象	102
偏振光和旋光活性物质	102
旋光仪	104
旋光度和比旋光度	104
旋光异构现象产生的原因	105
1. 结构与旋光活性的关系(105) 2. 不对称碳原子(106) 3. 含一个 不对称碳原子的化合物的旋光异构现象(106) 4. 含两个不相同不 对称碳原子的化合物的旋光异构现象(109) 5. 含两个相同不对称 碳原子的化合物的旋光异构现象(110)	
空间构型	111
旋光异构体在性质上的区别	112
III. 羧基酸	113
乙醛酸	114
丙酮酸	114
乙酰乙酸	115
乙酰乙酸乙酯	115
1. 分解反应(115) 2. 互变异构现象(115)	
第十一章 碳水化合物	118
I. 单糖	119
单糖的立体异构	119
单糖的环形结构	122
单糖的物理性质	126
单糖的化学性质	126
1. 还原性(127) 2. 与苯肼的作用(127) 3. 差向异构化(129)	
4. 莫利施反应(130)	
重要的单糖及其衍生物	130
II. 糖苷	133
III. 双糖	135
还原性双糖	135
1. 麦芽糖和纤维二糖(135) 2. 乳糖(136)	
非还原性双糖	137
蔗糖(137)	
IV. 多糖	137

1. 淀粉(138) 2. 糖元(140) 3. 纖維素(140)	
第十二章 天然氨基酸、多肽与蛋白质	142
I. 天然氨基酸	142
氨基酸的物理性质	142
氨基酸的化学性质	143
1. 两性(143) 2. 与亚硝酸的作用(144) 3. 与甲醛的作用(144)	
4. 茚三酮反应(145) 5. 失羧作用(148) 6. 失羧和失氮作用(148)	
个别化合物	148
II. 多肽	150
III. 蛋白质	152
蛋白质的初級結構	152
蛋白质的主要性质	154
1. 两性(154) 2. 沉淀、变性与凝固(154) 3. 水解(155)	
第十三章 油脂和类脂化合物	156
I. 油脂	156
油脂的組成	156
油脂的物理性质	158
油脂的化学性质	159
1. 皂化(159) 2. 加成作用(159) 3. 酸敗(160) 4. 干性(160)	
油脂的用途	161
肥皂的去污作用及合成洗滌剂	161
II. 类脂化合物	162
蜡	162
磷脂	163
第十四章 杂环化合物	165
I. 杂环化合物的分类、命名与一般性质	165
杂环化合物的分类与命名	165
几种重要母体杂环的一般性质	167
II. 五員杂环	168
咪喃的衍生物	168
2-咪喃甲醛(168)	
吡咯及其衍生物	169
1. 叶綠素(170) 2. 血紅素(171)	
III. 六員杂环	171
吡啶及其衍生物	171
1. 維生素 PP(171) 2. 維生素 B ₆ (172)	

咪啉的衍生物.....	172
1. 維生素 B ₁ (172) 2. 磺胺咪啉(172)	
IV. 稠杂环.....	173
吡啶及其衍生物.....	173
β-吡啶乙酸(173)	
苯并吡啉的衍生物.....	174
花色素(174)	
嘌呤及其衍生物.....	175
1. 尿酸(175) 2. 核糖腺苷酸(175)	
V. 生物碱.....	177
概論.....	177
生物碱举例.....	178
第十五章 萜类和类固醇化合物.....	182
I. 萜类化合物.....	182
一、单萜.....	182
开链萜.....	182
1. 甾牛儿醇(183) 2. 檸檬油醛(183)	
单环萜.....	183
薄荷醇(184)	
双环萜.....	184
1. 蒎烯(185) 2. 蒎醇和蒎酮(186)	
二、多萜.....	186
倍半萜.....	187
山道年(187)	
二萜.....	187
1. 維生素 A(187) 2. 松香酸(188) 3. 叶綠醇(188)	
四萜.....	188
1. 胡蘿卜素(189) 2. 蕃茄色素(190) 3. 虾黄素(190)	
II. 类固醇化合物.....	191
胆固醇.....	192
7-去氢胆固醇、麦角固醇和維生素 D.....	192
胆酸.....	193
类固醇激素.....	193
1. 肾上腺皮质激素(194) 2. 性激素(194)	
强心甘.....	195
蟾毒.....	195
习题.....	196

第一章 緒論

有机化学的研究对象

有机化学是研究含碳的化合物的化学。含碳的化合物数目很多，已知的化合物多至一百万以上。不含碳而由其他元素组成的化合物，数目还不及含碳化合物的二十分之一。但是这样大量的含碳化合物所具有的元素种类并不多，其中以碳和氢为主，氧、氮次之。碳、氢、氧、氮四种元素，有时还有个别其他元素，以不同的原子数目和排列方式组成了不同的有机化合物分子，成为有机化学的研究对象。至于某些简单的含碳化合物，如一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐等，都看作是无机化合物，而不在有机化学中研究。

有机化合物大量地存在于自然界，約在两千多年以前，人們就已經知道如何利用和加工自然界存在的有机物质，例如，我国古代就有关于酿酒、制醋、制糖及造纸术等的記載。随着人們的生产劳动和科学实验，人們的認識逐漸加深和提高。十九世紀，科学有了很大的发展，有机化学采取了分析和綜合的科学方法，确定了不少有机化合物的組成和性质，并且摸索到由简单的有机原料和无机原料，人工合成純的有机化合物的方法。这样，有机化合物的数目与日俱增，在已知的有机物中，人工合成的比由自然界得到的要多得多。

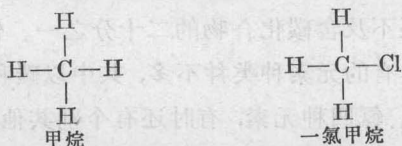
早年，有机物的来源仅限于动植物界。到现在生活所需的粮食、油脂、絲、棉、糖等还是依賴农业生产，所以对于天然来源的有机化合物的加工、利用和研究，仍然是有机化学和有关工艺学的重要部分。现在由煤焦油和石油中取得的碳氢化合物等，經過化学加工成为塑料、药物、合成纖維、人造橡胶、农药和染料也成为国民

经济中的重要物资。有机物的来源从动植物界到矿物界，涉及到工农业生产出来的各种物质，因此，有机化学的研究对象是非常广泛的。

有机化合物的结构

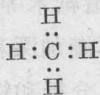
所谓结构，是指分子中原子间的结合方式和排列顺序。

碳在有机物分子中都是四价的，例如它可以和四个氢结合成甲烷，也能和三个氢及一个氯结合成一氯甲烷：



上面这种表示了分子中原子的种类、数目和连接顺序的式子叫作结构式，式中的短綫代表价键。

价键主要是一种电子现象。组成有机物的原子，大多是以共价键——原子间共用电子——相结合的。结构式中的一条短綫，实际上代表一对电子。下面的式子是甲烷的电子式：



碳和其他四个原子结合时，分子中的原子，并不是像结构式表示的那样，完全分布在一个平面内，而是呈四面体形。例如在甲烷中，碳原子是在一个正四面体的中心，四个氢位于正四面体的四个顶点。如果用各种圆球代表不同的原子，用木棍代表原子间的键，甲烷的立体形象就可以用图 1.1, (ii) 表示。这种用圆球和木棍做成的模型叫克库勒(Kekulé)模型。

由此可见，写在平面上的结构式，只是表示分子结构的一种方法，它并不能完全地反映分子的真实结构。

由于形成共价键的电子对为两个原子所共有，相结合的原子

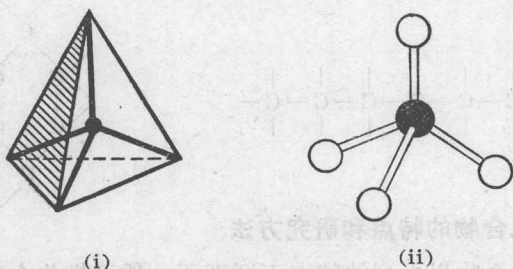


图 1.1

(i)正四面体；(ii)甲烷的克庫勒模型。

都沒有失去或得到电子，所以有机化合物分子不易解离。这是有机物在性质上区别于无机物的主要原因之一。

两个相同原子結合而形成共价鍵时，共用的电子对均匀地分布在两个原子之間，例如 H_2 、 Cl_2 等单质：



但两个不同原子以共价鍵結合时，由于不同原子对电子的吸引力（电負性）不同，因而共用的电子对，就要或多或少地靠近吸引电子能力較强的原子。例如碳和氯結合时，氯的电負性比碳强，所以 C—Cl 間的电子对偏向于氯：



因此，共价鍵虽不解离，但常帶有一定的极性。

在有机物分子中，碳原子不仅能和其他元素的原子結合，碳-碳之間也能結合。碳-碳間可以用一对、两对或三对电子相結合，这样就分別形成碳-碳单鍵、双鍵或三鍵：



碳-碳单鍵

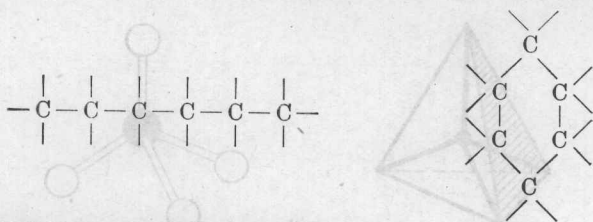


碳-碳双鍵



碳-碳三鍵

碳原子可以相互結合成鏈，也可以結合成环，这就构成了有机化合物的基本骨架：



有机化合物的特点和研究方法

有机化合物以下列的特点而区别于一般无机化合物。

1. 可燃性 絕大多数有机物都能燃燒，而且受热后容易分解成碳而变黑；繼續燃燒，碳氧化成二氧化碳。只含碳、氢、氧三种元素的有机物，燃燒完全后不留殘渣。

2. 可挥发性 大多数无机物固体熔点很高，不能揮发。固体有机物熔点一般都在 300°C 以下，而且很多能揮发，并有一定沸点。

3. 难溶于水 有机物一般不易溶于水，而易溶于烴、醚、酮等有机溶剂中。

4. 反应速度低 无机物間起反应很快，而有机物間的反应，一般較慢，需要比較长的時間例如几十分钟，几小时，或更多的時間才能完成。同时反应产物也比較复杂。

自然界存在的，或通过化学反应形成的有机物，往往是不純的，所以需要經過提純的手續才能研究它們的物理和化学性质。提純有机物的方法有結晶、蒸餾、层析等等，这是利用它們不同的溶解度、揮发性以及在吸附剂上运动速度的不同，而把它們和其他杂质分开。得到了純的有机物后，再根据它們的熔点、沸点以及元素組成加以鉴定，因为一个純的有机物，它具有固定的熔点、沸点和一定的組成，这是研究有机化合物常用的方法。

有机化学和生物学的关系

各門学科之間总是有着不可截然分割的联系，有机化学和生

物學間的關係就更為密切。因為組成生物體的物質絕大部分是有機物，而且在生物生長和發育的過程中，又包含着許多有機物的生成和分解的過程。因此，要了解生物體中有機物的結構和性質，它們在生物體中所起的作用和變化過程，以及在生物學運動規律支配下產生的生命現象等等，顯然，有機化學的基本知識是不可缺少的。借助於有機化學的研究方法，已經闡明生物體呼吸作用的機制，糖、脂肪、蛋白質代謝的過程，某些激素、維生素在機體內的的作用等。由於蛋白質和生命現象之間有着極為密切的聯繫，所以目前關於遺傳和生命起源等問題的探討，還需要大量的有機化學方面的研究工作相配合，例如弄清核酸和蛋白質的結構、性質和它們在生物體中形成的過程等。反之，有機化學的發展，也要利用生物學上的成就。例如，近年來在抗生素（某些微生物在生長過程中產生的，能抑制或殺死其他微生物的有機物，如青霉素、氯霉素等）方面的研究，就是由於發現了生物間的抗爭現象而開始的。又如，由植物的向光性，經過一系列生物及化學方面的研究，發現了普遍存在於植物中的生長素（ β -吲哚乙酸），從而又促進了有機化學工作者去從事植物激素方面的合成與研究。並且有機化學在以上兩方面的研究成果，又能用來控制或調節生物的生長和發育。由此可見，生物學與有機化學之間，在許多方面都是相互促進而發展的，因此要研究生物學，就必需具備有機化學的知識。

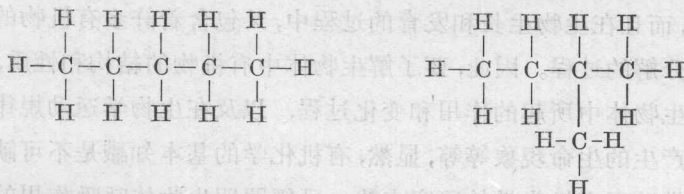
有機化合物的分類方法

數以百萬計的有機物，可以按照它們的結構分成許多類。一般的分類方法有以下兩種：即根據分子中碳原子的連接方式（碳的骨架），或按照決定分子化學性質的特殊原子或基團（官能團）來分類。

根據碳的骨架可以把有機物分成以下三類：

1. 開鏈化合物 這類化合物中的碳架成一直鏈，或為帶有支

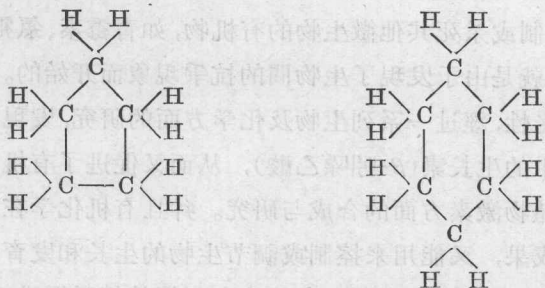
鏈的开鏈, 例如:



由于长鏈状的化合物最初是在油脂中发现的, 所以开鏈化合物也叫脂肪族化合物。

2. 碳环化合物 这类化合物分子中含有完全由碳原子组成的环。它们又分为以下两类。

(1) 脂环族化合物 性质和脂肪族化合物相近, 在结构上也可看作是由开鏈化合物关环而成的, 例如:



(2) 芳香族化合物 分子中都具有一个或多个苯环, 它们在性质上和脂肪族化合物有较大区别。例如:

