



普通高等教育农业农村部“十三五”规划教材
全国高等农林院校“十三五”规划教材

有机化学

Y O U J I H U A X U E

叶 非 付 颖◎主编

首批全国优秀出版社 |  中国农业出版社

普通高等教育农业农村部“十三五”规划教材
全国高等农林院校“十三五”规划教材

有机化学

叶非 付颖 主编

中国农业出版社
北京



图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学 / 叶非, 付颖主编. —北京: 中国农业出版社, 2020. 1

普通高等教育农业农村部“十三五”规划教材 全国
高等农林院校“十三五”规划教材

ISBN 978-7-109-26500-4

I. ①有… II. ①叶… ②付… 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 (2020) 第 008943 号

有机化学

YOUJI HUAXUE

中国农业出版社出版

地址: 北京市朝阳区麦子店街 18 号楼

邮编: 100125

责任编辑: 曾丹霞

版式设计: 张宇 责任校对: 巴洪菊

印刷: 中农印务有限公司

版次: 2020 年 1 月第 1 版

印次: 2020 年 1 月北京第 1 次印刷

发行: 新华书店北京发行所

开本: 787mm×1092mm 1/16

印张: 19.75

字数: 500 千字

定价: 45.00 元

版权所有·侵权必究

凡购买本社图书, 如有印装质量问题, 我社负责调换。

服务电话: 010-59195115 010-59194918

0000000000000000

本书的深度、广度符合农业院校有机化学教学大纲的要求。内容上注意与后续课程(生理、生化、遗传、分子生物学等)的衔接。本书可作为高等农林院校相关专业有机化学教学用书。

编审人员名单



主 编 叶 非 付 颖

副主编 赵李霞 杨雨东

参 编 (按姓氏笔画排序)

王新铭 杨建新 张 鑫 张丹凤

姜大伟 徐英操 崔 薇

主 审 徐雅琴



前言

本书是普通高等教育农业农村部“十三五”规划教材、全国高等农林院校“十三五”规划教材。本书以高等农业院校有机化学教学大纲为经,近年来有机化学在农业生产领域中的应用为纬,根据国内高等农业院校各专业对有机化学知识的需求度,结合现代教学手段与技术,吸收了各高等农林院校长期积累的教学改革的实践经验编写而成。

本书共 18 章,包括三部分内容。第一部分为基础部分,包括有机化学的基本原理,基本有机化合物的类型、结构、命名、性质、基本反应、立体化学等;第二部分为天然有机化合物,包括油脂、糖类、氨基酸、蛋白质、核酸、生物碱等;第三部分为有机化合物的波谱知识,简要介绍紫外光谱、红外光谱、核磁共振、质谱与有机化合物结构的关系。本书将有机化合物的结构和性能的关系作为贯穿本教材的一条主线,建立以能力培养为中心的基础体系,突出了有机化合物的结构和性质的相关性,力求从结构的角度阐明每类化合物各具特性的原因;把有机化学的基本理论知识系统地阐述清楚,在章节次序上以官能团系统编排,并着力解决有机化学与后续课程(生理、生化、遗传、分子生物学等)的衔接。为了加强学生的知识理解,我们将有机化学中的难点及重点做成了 30 多个动画,并将教材中的彩色图片和动画制作了二维码,放置在教材的相应位置,学生可以通过扫二维码读取并学习。

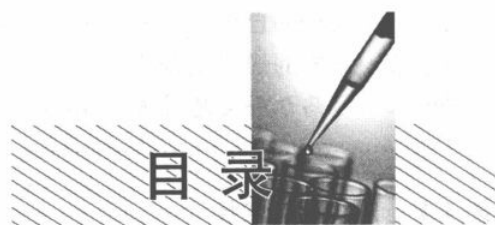
本书是由东北农业大学、吉林农业大学、东北林业大学、黑龙江八一农垦大学、哈尔滨理工大学和海南大学等六所高等院校的十一位教师共同编写,东北农业大学叶非和付颖担任主编。第 1 章、第 9 章和第 12 章由东北农业大学叶非编写;第 2 章和第 10 章由吉林农业大学杨雨东编写;第 3 章、第 4 章和第 5 章由东北农业大学付颖编写;第 6 章、第 11 章和第 17 章由东北农业大学赵李霞编写;第 7 章由东北农业大学张鑫编写;第 8 章由东北农业大学徐英操编写;第 13 章由吉林农业大学崔薇编写;第 14 章由哈尔滨理工大学王新铭编写;第

15 章由东北林业大学姜大伟编写；第 16 章由黑龙江八一农垦大学张丹凤编写；第 18 章由海南大学杨建新编写。教材的初稿经主编、副主编审阅、修改，东北农业大学徐雅琴教授仔细审阅全稿，最后由叶非教授通读、定稿。

在本次编写过程中，我们尽了最大努力，但限于水平，书中一定还会有不当之处。我们恳切希望使用本书的同行和读者批评和指正。

编 者

2019 年 12 月



前言

第 1 章 绪论	1
第一节 有机化合物和有机化学	1
第二节 有机化合物的特点	2
第三节 有机化合物的分子结构	2
第四节 共价键的重要参数	6
第五节 研究有机化合物结构的程序和方法	8
第六节 有机化合物的分类	9
第七节 有机化合物的物理性质与分子结构的关系	11
科学家——鲍林	13
习题	14
第 2 章 烷烃	15
第一节 烷烃的结构及同系列的概念	15
第二节 烷烃的异构	19
第三节 烷烃的命名法	20
第四节 烷烃的化学性质	22
第五节 自由基取代反应历程	23
第六节 甲烷	25
第七节 烷烃的用途和来源	26
科学家——卡尔·肖莱马	27
习题	28
第 3 章 烯烃	29
第一节 烯烃的结构与命名	29
第二节 烯烃的物理性质	33
第三节 烯烃的化学性质	34
第四节 诱导效应	38
第五节 烯烃的亲电加成反应历程	39

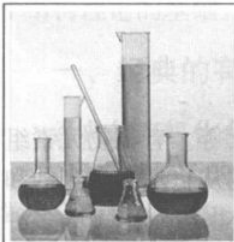
第六节 烯烃的自由基加成反应	41
第七节 重要的烯烃化合物	42
科学家——马尔科夫尼科夫	43
习题	43
第4章 炔烃和二烯烃	46
第一节 炔烃的结构和命名	46
第二节 炔烃的物理性质	47
第三节 炔烃的化学性质	48
第四节 乙炔	49
第五节 二烯烃的结构和命名	50
第六节 共轭二烯烃的化学性质	50
第七节 共轭效应	51
第八节 蒽类化合物	54
科学家——阿德尔	57
习题	58
第5章 脂环烃	60
第一节 脂环烃概述与命名	60
第二节 脂环烃的物理性质	62
第三节 脂环烃的化学性质	63
第四节 环烷烃的结构与构象	65
第五节 重要的环烃化合物	70
科学家——哈塞尔	71
习题	72
第6章 芳香烃	74
第一节 单环芳烃概述	74
第二节 单环芳烃的物理性质	76
第三节 单环芳烃的化学性质	77
第四节 芳烃的亲电取代反应历程	80
第五节 芳烃亲电取代的定位规律	81
第六节 稠环芳香烃概述	85
第七节 萘的化学性质	86
第八节 非苯芳烃	87
科学家——凯库勒	88
习题	89
第7章 旋光异构	92
第一节 偏振光与比旋光度	92

第二节 旋光性和分子结构的关系	94
第三节 含有一个手性碳原子的旋光异构体	95
第四节 含有两个手性碳原子的旋光异构体	99
第五节 含手性碳原子的环状化合物	100
第六节 不含手性碳原子化合物的旋光异构	101
第七节 外消旋体的拆分	102
科学家——巴斯德	102
习题	103
第 8 章 卤代烃	106
第一节 卤代烃概述	106
第二节 卤代烃的物理性质	107
第三节 卤代烃的化学性质	108
第四节 亲核取代反应历程	110
第五节 消除反应历程	113
第六节 卤代烯烃和卤代芳烃	114
第七节 重要的卤代烃化合物	116
科学家——格利雅	118
习题	119
第 9 章 醇 酚 醚	121
第一节 醇的分类和命名	121
第二节 醇的物理性质	122
第三节 醇的化学性质	123
第四节 重要的醇类化合物	128
第五节 酚的分类和命名	129
第六节 酚的物理性质	130
第七节 酚的化学性质	131
第八节 重要的酚类化合物	133
第九节 醚的分类和命名	134
第十节 醚的物理性质	135
第十一节 醚的化学性质	135
第十二节 乙醚	136
第十三节 环醚和冠醚	137
第十四节 硫醇、硫酚、硫醚	138
科学家——佩德森	140
习题	140
第 10 章 醛 酮 醌	143
第一节 醛、酮概述	143

第二节 醛、酮的物理性质	144
第三节 醛、酮的化学性质	144
第四节 重要的醛、酮类化合物	154
第五节 醌类概述	155
第六节 醌类的物理性质	156
第七节 醌类的化学性质	156
第八节 重要的醌类化合物	157
科学家——黄鸣龙	158
习题	159
第 11 章 羧酸及其衍生物	162
第一节 羧酸的分类和命名	162
第二节 羧酸的物理性质	162
第三节 羧酸的化学性质	164
第四节 重要的羧酸	168
第五节 羧酸衍生物的命名	170
第六节 羧酸衍生物的物理性质	171
第七节 羧酸衍生物的化学性质	172
第八节 重要的羧酸衍生物	174
科学家——克莱森	175
习题	175
第 12 章 取代酸	178
第一节 羟基酸概述	178
第二节 羟基酸的物理性质	178
第三节 羟基酸的化学性质	179
第四节 重要的羟基酸	182
第五节 羧基酸概述	184
第六节 羧基酸的化学性质	184
第七节 重要的羧基酸	185
第八节 互变异构现象	186
第九节 乙酰乙酸乙酯及丙二酸二乙酯在有机合成中的应用	187
第十节 氨基酸概述	188
第十一节 氨基酸的物理性质	190
第十二节 氨基酸的化学性质	191
第十三节 重要的氨基酸	194
科学家——桑格	195
习题	195
第 13 章 含氮和含磷化合物	198
第一节 胺的分类及命名	198

第二节 胺的结构	199
第三节 胺的物理性质	200
第四节 胺的化学性质	202
第五节 重要的胺类化合物	207
第六节 酰胺概述	208
第七节 酰胺的物理性质	209
第八节 酰胺的化学性质	210
第九节 碳酸的酰胺	211
第十节 磺酰胺	213
第十一节 其他含氮化合物	213
第十二节 含磷有机化合物概述	215
第十三节 有机磷农药简介	216
科学家——霍夫曼	218
习题	219
第 14 章 杂环化合物	223
第一节 杂环化合物的分类和命名	223
第二节 杂环化合物的结构	225
第三节 杂环化合物的化学性质	226
第四节 重要的五元杂环化合物	229
第五节 重要的六元杂环化合物	230
第六节 重要的稠杂环化合物	233
第七节 生物碱	236
科学家——费希尔	237
习题	238
第 15 章 油脂和类脂化合物	240
第一节 油脂	240
第二节 类脂	246
第三节 甾族化合物	249
科学家——温道斯	252
习题	252
第 16 章 糖类	254
第一节 单糖概述与命名	254
第二节 单糖的物理性质	260
第三节 单糖的化学性质	261
第四节 重要的单糖及其衍生物	267
第五节 二糖	269
第六节 多糖	271
科学家——哈沃斯	274

习题	275
第 17 章 蛋白质和核酸	278
第一节 蛋白质概述	278
第二节 蛋白质的结构	278
第三节 蛋白质的性质	280
第四节 核酸概述	283
第五节 核酸的组成	283
第六节 核酸的结构	286
第七节 核酸的理化性质	288
科学家——沃森 克里克	290
习题	291
第 18 章 波谱基础	292
第一节 紫外(UV)光谱	292
第二节 红外(IR)光谱	294
第三节 核磁共振(NMR)谱	296
第四节 质谱(MS)	299
科学家——恩斯特	302
习题	302
参考文献	303



第 1 章

绪 论

第一节 有机化合物和有机化学

世界是物质的，要认识世界和改造世界必须要认识物质与物质之间的变化规律。为了研究上的方便和深入，人们很自然地对所知的物质进行分类。17 世纪中叶，人们根据来源将物质分为动物物质、植物物质和矿物物质三大类。18 世纪末，通过化学分析发现，动物物质和植物物质都含有碳、氢、氧等元素；并且有些物质既可以来源于动物，又可以来源于植物（如油脂既存在于动物中，也存在于植物中；蚁酸可以从蒸馏蚂蚁得到，也可以从糖的氧化得到），这使得物质的分类产生了困难。19 世纪初，在世界化学界享有极高威望的瑞典化学家柏齐利乌斯(Berzelius J. J.)把动物物质和植物物质合并称为有机化合物，把矿物物质称为无机化合物。于是科学史上首次出现了有机物质的名称。“有机”(organic)一词来源于“有机体”(organism)，含义为有生命的物质。这是由于当时人们对生命现象的本质缺乏认识而赋予有机化合物的神秘色彩，认为它们是不能用人工方法合成的，而是在“生命力”中创造的。这种“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，年轻的德国化学家伍勒(Wöhler F.)在实验室用无机化合物氯化铵和氰酸银混合加热，制得有机化合物尿素：



当时公认尿素是有机化合物，而氰酸铵是无机物。以无机物为原料在没有“生命力”的影响下制得了有机物质，这对于“生命力”学说是有力的打击。此后，以无机物为原料，陆续合成了醋酸、甲烷等一系列有机物，“生命力”学说才彻底被否定，有机物的研究才摆脱了唯心主义的“生命力”学说的束缚，开始得到迅速的发展。

1850 年前后，根据当时对大量有机物成分的分析结果，德国化学家格美林(Gmelin L.)指出：“一切有机物都含有碳。”德国化学家凯库勒(Kekulé F. A.)也指出：“我们把有机化学定义为碳化合物的化学。”现在的定义为：有机化合物是指含碳元素的化合物，研究碳化合物的化学叫有机化学。有些简单的碳化合物，如二氧化碳、碳酸盐等，同典型的无机化合物性质相似，一般把它们看作是无机化合物。应当指出，有机化合物不再与“生命力”学说有任何联系。现在保留“有机”二字，只不过是历史的遗留，当然也反映了有机化合物确实与生物体有很密切的联系。

第二节 有机化合物的特点

一、组成简单、数目众多、结构复杂

有机化合物的组成元素除碳外，常常还有氢、氧、氮、硫、磷、卤素等。有机物元素组成虽然简单，数目却非常多。到 2019 年 11 月，美国《化学文摘》收录的从自然界得到的和用人工方法在实验室合成的化合物数目已经达到 1.57 亿种，而无机化合物虽然由 100 多种元素组成，但不过数十万种，总数远远不及有机化合物；且新的有机化合物以每年新增加百万种的惊人速度问世。

有机化合物组成简单、数目众多的主要原因就是它的结构复杂。碳位于元素周期表第二周期第四主族，最外层有 4 个电子，既不容易得到也不容易失去电子，而易与其他原子通过共价键形成化合物。硅虽然也在第四主族，最外层也有 4 个价电子，但是因为它的原子半径较大，所形成的共价化合物不如碳的化合物稳定。此外，碳原子间有很强的成键能力，可以形成稳定的共价键；以它们为骨架可以形成链状化合物，也可以形成环状化合物；碳原子间既可以形成单键，也可以形成双键或叁键。这种结构的多样化，使异构现象成为有机化合物中的一种极其普遍的现象。所谓**异构现象**就是指化学组成相同，但是结构不同，因而形成了不同化合物的现象。如一种从海洋生物中得到的沙海葵毒素的分子式为 $C_{129}H_{221}O_{53}N_3$ ，这个分子式可能形成 2×10^{71} 种立体异构体，在如此庞大数目的立体异构体中，仅有一种结构是沙海葵毒素。

综上所述，有机化合物的元素组成简单，但结构复杂，使得有机化合物的数目繁多。

二、典型有机化合物的理化特性

有机化合物与无机化合物都遵循化学的一般规律，它们之间存在着共性。但是由于有机化合物组成上的特性，所以其性质也有自身的特点。多数有机化合物具有下列特点：

1. **多数有机化合物较易燃烧** 有机物一般都含有碳和氢两种元素，因此多数有机化合物较易燃烧，完全燃烧后生成 CO_2 和 H_2O 。

2. **有机化合物的熔点及沸点较低** 有机化合物多为共价化合物，分子间只存在范德华力，所以有机物的熔点和沸点都较低；而无机化合物多为离子化合物，强大的静电力使它们牢固地结合在一起。

3. **多数有机化合物易溶于有机溶剂而不易溶于水** 有机物是共价化合物，一般极性较弱或无极性，而水是强极性的，因此，有机物一般难溶或不溶于水。

4. **有机化合物的化学反应速度慢，而且常有副反应发生** 有机化合物的化学反应多涉及旧共价键的断裂和新共价键的形成，反应的活化能较高，而且在同一条件下，共价键断裂的部位可能不同，所以与无机化合物的反应相比，它的反应速度慢，而且往往除主产物以外，还有副产物出现。因此，有机反应需要注意选择最佳反应条件，尽量减少副反应。

以上所说的有机化合物的特性，是多数有机物的共性，但是例外还有很多。因此，它们不能作为区别有机物与无机物的标准。

第三节 有机化合物的分子结构

物质的组成与结构是认识物质的核心。组成与结构的差异，构成了不同的物质，赋予物质不同的性质和用途。早在古希腊时期，哲学家们和炼金术士就开始了物质组成与结构的

研究；直到 19 世纪，在生产实践中积累了大量的资料后，在比较科学的基础上，奠定了分子结构理论的基础。

一、经典的有机化合物的结构概念

经典的有机化合物结构理论方面的成果主要归纳如下：

(1)组成分子的各原子按照一定的次序和方式互相结合。分子中的这种原子间的相互化学关系叫**化学结构**。

(2)两个原子之间共享一对电子的化学键称为单键，用“—”表示；相邻原子之间共享两对电子的化学键称为双键，用“=”表示；共享三对电子的化学键称为叁键，用“≡”表示。

(3)化学结构决定分子的性质，分子的性质反映其化学结构。所以由分子的结构可以了解其性质；反之，由其性质也可以推断其结构。

(4)1874 年荷兰化学家范特霍夫(Van't Hoff J. H.)和法国化学家勒贝尔(Lebel J. A.)提出了**碳的正四面体结构学说**：碳原子的四个共价键是相等的，与碳原子相结合的原子或基团分别位于正四面体的四个顶点上，碳原子位于四面体的中央；碳的四个价键之间的夹角(键角)都是 109.5° 。

碳的正四面体学说的重要性在于将有机分子的结构从平面扩展到立体，从而能更准确地认识分子的真实结构。

构象与构型都是用来描述分子中各原子或基团在空间的不同排列的，但涵义不同。经典的解释是：分子中各原子或基团在空间的不同排列可以通过单键的相互旋转而相互转化的称为**构象**。例如重叠式乙烷和交叉式乙烷是乙烷的两种不同构象，它们之间的转化不需要很高的能量，通常不易分离得到不同构象的分子。

构型虽然也是指分子中各原子或基团在空间的不同排列，但它们之间的相互转化必须通过共价键的断裂和再形成，例如顺-2-丁烯与反-2-丁烯是 2-丁烯的两种不同构型，它们之间的转化需要很高的活化能，因此不同构型的分子是可以稳定存在的。

简而言之，**构型**即分子中原子或基团在空间的排列形式。根据国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)的建议，分子中原子互相联结的方式和次序叫作**构造**(以前也叫结构)，“**结构**”一词在更普遍的情况下使用。

二、共价键

有机化合物分子中的原子主要是以共价键相结合的。由一对电子把两个原子结合在一起所形成的键称作共价键。1916 年路易斯(Lewis G. N.)提出了原子的价电子可以配对共用形成共价键，使分子中每个原子都达到“八隅体”电子构型的学说，这种电子构型使分子处于稳定的能量较低的状态。碳原子的最外层有四个价电子，当碳原子与其他原子结合时，要失去或接受四个电子来形成八隅体电子构型都很困难(即碳原子既不易得到，也不易失去四个价电子)，而是通过原子间价电子的配对共用来实现八隅体的电子构型。例如：



上式中用电子对表示一个共价键的结构式称为路易斯式或电子式。原子间共用一对电子的共价键称单键，也称 σ 键；共用两对电子的称为双键；共用三对电子的称为叁键。如果共用的电子对来自于一个原子，称配位键。整个分子中，每个原子(除氢为二电子)的外层电子必须

满足八隅体电子构型，否则不能形成稳定的化合物。

三、价键理论

量子力学的价键理论认为：共价键可以看成是由参与成键原子的原子轨道相互重叠而形成的。正是由于这种重叠使成键原子间的电子出现的概率增大，从而增加了对两个原子核的静电吸引力，减少了两核间的排斥力，因而降低了体系的能量，形成了稳定的共价键，如图 1-1 所示。

价键理论的基本要点：

(1) 原子中自旋相反的未成对电子相互靠近时，可以相互配对形成稳定的共价键。



图 1-1 氢原子轨道重叠

(2) 原子轨道重叠时总是沿着重叠最多的方向进行。重叠越多，两核间电子概率密度越大，系统能量越低，形成的共价键越稳定，这就是原子轨道的**最大重叠原理**。

由于每种元素的原子所能提供的成键轨道的数目以及在形成分子时所能提供的未成对电子数目是一定的，所以原子能够形成共价键的数目也是一定的，这就是**共价键的饱和性**。例如 Cl 原子只有一个未成对电子，它和 H 原子形成 HCl 分子后已达饱和，不能再与第二个 H 原子形成共价键。

由于共价键的形成是因原子轨道重叠使能量降低所致，所以，轨道间总是尽可能最大限度地重叠。除 s 轨道外，p、d、f 及杂化轨道均为非球形对称，成键时在空间有一定取向，因而成键时，除 s-s 轨道在空间任何方向都能达到最大重叠外，其他轨道的重叠必须沿着一定的方向，才能实现最大限度的重叠，这就是**共价键的方向性**。图 1-2 是 s 轨道与 p 轨道的三种重叠情况。

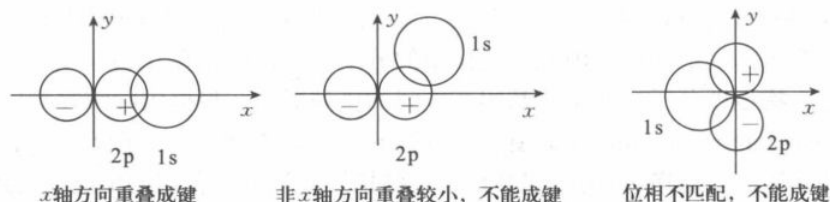


图 1-2 s 轨道与 p 轨道的三种重叠情况

四、分子轨道理论

分子轨道理论认为：组成分子的所有原子的价电子不只从属于相邻的原子，而是处于整个分子不同能级的分子轨道中。分子轨道是分子中电子的运动状态，可由波函数 ψ 来描述。目前应用最广泛的是通过原子轨道线性组合的近似方法来得到分子轨道。所谓**原子轨道线性组合**就是由原子轨道波函数相加或相减而导出分子轨道波函数 ψ 。一个分子中的分子轨道数目与组成该分子的所有原子轨道总数目是相等的。

两个原子轨道可以线性组合成两个分子轨道：

$$\psi_1 = c_A \psi_A + c_B \psi_B$$

$$\psi_2 = c_A \psi_A - c_B \psi_B$$

ψ_1 和 ψ_2 为两个分子轨道的波函数； ψ_A 和 ψ_B 分别为两个原子轨道的波函数， c_A 和 c_B 为原子轨道线性组合系数。在分子轨道 ψ_1 中，两个原子轨道 ψ_A 和 ψ_B 的波函数符号相同，即位相