

普通高等学校教材系列

有机化学

朱立范 余吕敏 编著
陈 绮 邹永铭



华东理工大学出版社

内 容 提 要

本书是普通高等学校教材系列之一。全书扼要介绍有机化学基础理论和基本实践技能,重点介绍各类化合物的结构、性质和用途,强调从有机官能团结构特征去认识反应,力求重点突出,文字简炼。全书共分 17 章,各章附有提要 and 习题,以便于学生复习与练习。

本书可用作高职高专学校医药、化工、轻纺、环保等类专业的有机化学教材,也可供各类成人教育的有关专业参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/朱立范 等编著. —上海:华东理工大学出版社, 2004. 8

(普通高等学校教材系列)

ISBN 7-5628-1585-2

I. 有... II. 朱... III. 有机化学-高等学校-教材 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 072531 号

有 机 化 学

普通高等学校教材系列

朱立范 余吕敏 编著
陈 绮 邹永铭

出版	华东理工大学出版社	开本	787×960 1/16
社址	上海市梅陇路 130 号	印张	22.75
邮政	邮编 200237 电话(021)64250306	字数	435 千字
网址	www.hdlgpress.com.cn	版次	2004 年 8 月第 1 版
发行	新华书店上海发行所	印次	2004 年 8 月第 1 次
印刷	上海长阳印刷厂	印数	1—4050 册

ISBN 7-5628-1585-2/O · 113

定价 28.00 元

前 言

在长期教学实践中,我们发现许多学生初学有机化学时,面对大量的文字材料,不会取舍,往往不能很快抓住要点,有时过分注重了推导、解释等中间过程而忽略了重要的结论。因此,编写一本重点突出、文字简练、线条明晰、适合学生以较少的时间,多次反复阅读、复习的教材,很有必要。

本书在内容上力求保持有机化学学科的系统性,同时体现明晰、实用的特色,强调基本理论知识和基本实践技能。为便于学生理解,难点分散在各章节中,部分重点概念适当有重复,突出了结论和应用,删减了较繁琐的描述及中间推导过程,这部分内容可由教师根据学生理解能力在课堂上完成。由此而言,这对教师备课要求更高了,同时也为教师因材施教、发挥教学特色提供了空间,以利于形成不同的教学风格。本书各章末,均有重点提示,以供学生复习。

由于时间仓促,原设想也许并未在所有章节中得以全部体现,我们恳请使用本书的老师和同学们,对书中的错误、缺点给予批评指正。参加本书编写工作的有朱立范(1, 10, 13, 14, 15, 16, 17章)、余吕敏(8, 9, 11, 12章)、陈绮(2, 3, 4, 5章)、邹永铭(6, 7章),全书由朱立范统稿,由华东理工大学荣国斌教授主审。

本书的出版,得到了华东理工大学出版社的领导和有关同志的大力支持,借此机会,谨致衷心感谢。编写过程中编者参考了有关教材,并引用了其中的一些图表、数据和习题,特表谢意。

编 者

2004年7月

目 录

1 绪论

1.1 有机化学的形成	1
1.2 有机化合物和有机化学的定义	2
1.3 有机化合物的特性	2
1.4 共价键的形成	4
1.5 共价键的性质	4
1.6 共价键的断裂方式和有机反应类型	6
1.7 有机化合物的分类	8
1.8 分析有机化合物的一般化学方法	10
1.9 有机化合物结构的表示方法	12
习题一	13

2 烷烃

2.1 烷烃的通式、同系列和构造异构	14
2.2 烷烃的命名	17
2.3 烷烃的结构	20
2.4 烷烃的构象	22
2.5 烷烃的物理性质	26
2.6 烷烃的化学性质	28
2.7 烷烃卤代反应机理	32
2.8 烷烃的天然来源	34
2.9 本章提要	35
习题二	36

3 烯烃

3.1 烯烃的构造异构与命名	39
3.2 烯烃的结构	41
3.3 烯烃的顺反异构	42
3.4 烯烃的来源与制法	46
3.5 烯烃的物理性质	46
3.6 烯烃的化学性质	47
3.7 烯烃亲电加成反应机理	53
3.8 重要的烯烃——乙烯、丙烯和丁烯	56
3.9 本章提要	56
习题三	57

4 炔烃

4.1 炔烃的构造异构和命名	60
4.2 炔烃的结构	61
4.3 乙炔及其他炔烃的制法	62
4.4 炔烃的物理性质	63
4.5 炔烃的化学性质	64
4.6 重要的炔烃——乙炔	68
4.7 本章提要	69
习题四	70

5 二烯烃

5.1 二烯烃的分类和命名法	73
5.2 1,3-丁二烯的结构和共轭效应	74
5.3 共轭二烯烃的性质	78
5.4 天然橡胶和合成橡胶	82
5.5 1,3-丁二烯、异戊二烯的来源	82
5.6 本章提要	83
习题五	84

6 脂环烃

6.1 脂环烃的分类	87
6.2 脂环烃的命名	88
6.3 脂环烃的物理性质	90
6.4 脂环烃的化学性质	90
6.5 环烷烃的结构和稳定性	92
6.6 本章提要	97
习题六	98

7 芳香烃

7.1 单环芳烃	101
7.2 同分异构和命名	102
7.3 芳烃的物理性质	104
7.4 芳烃的化学性质	105
7.5 苯环上亲电取代反应的定位规律	111
7.6 稠环芳烃和非苯芳烃	116
7.7 本章提要	120
习题七	122

8 卤代烃

8.1 卤代烃的分类和命名	125
8.2 卤代烃的制法	127
8.3 卤代烃的结构	128
8.4 卤代烃的物理性质	129
8.5 卤代烷的化学性质	130
8.6 重要的卤代烃	137
8.7 本章提要	139
习题八	140

9 醇 酚 醚

9.1 醇	144
9.2 酚	160

9.3 醚	168
9.4 本章提要	174
习题九	177

10 醛 酮 醌

10.1 醛、酮的分类	181
10.2 醛、酮的命名	181
10.3 醛、酮的制法	182
10.4 醛、酮的物理性质	184
10.5 醛、酮的结构	185
10.6 醛、酮的化学性质	185
10.7 重要的醛和酮	195
10.8 醌	197
10.9 本章提要	199
习题十	201

11 羧酸及其衍生物

11.1 羧酸	206
11.2 羧酸衍生物	221
11.3 本章提要	240
习题十一	244

12 含氮有机化合物

12.1 硝基化合物	249
12.2 胺	256
12.3 重氮化合物和偶氮化合物	268
12.4 腈和异腈	272
12.5 本章提要	273
习题十二	276

13 杂环化合物

13.1 杂环化合物的分类和命名	280
------------------------	-----

13.2 杂环的命名	281
13.3 五元杂环化合物	282
13.4 六元杂环化合物	287
13.5 喹啉	289
13.6 本章提要	290
习题十三	291

14 对映异构

14.1 同分异构现象	294
14.2 物质的旋光性	296
14.3 手性分子及手性分子的判别	298
14.4 含有一个手性碳原子开链化合物的对映异构	300
14.5 含有两个手性碳原子的开链化合物的立体异构	304
14.6 环状化合物的立体异构	306
14.7 立体化学在研究反应历程中的应用	307
14.8 本章提要	309
习题十四	310

15 糖类

15.1 糖的定义和分类	313
15.2 单糖	313
15.3 低聚糖	321
15.4 多糖	321
15.5 本章提要	322
习题十五	322

16 氨基酸和多肽

16.1 氨基酸	324
16.2 肽和多肽	329
习题十六	331

17 波谱技术在有机化合物结构测定中的应用

17.1 概述	333
---------------	-----

17.2 紫外光谱	336
17.3 红外光谱	339
17.4 核磁共振谱	349
习题十七	352
参考文献	354

1.1 有机化学的形成

早在远古时期,人们已经利用自然物质作为染料、香料、草药等,但这些都不是纯物质,直到近代(18世纪末)人类才开始由动植物取得一系列纯的有机物质,例如

1769年,葡萄汁→酒石酸

酸牛奶→乳酸

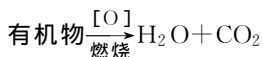
1773年,尿→尿素

1805年,鸦片→吗啡

.....

由粗产品到纯物质,再确定结构,有机化学的发展经历了漫长的过程,其间,发生的两件事,对有机化学的发展产生了重大的影响。

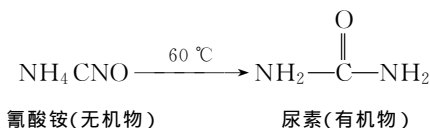
1. 拉瓦锡(A. Lavoisier)燃烧分析法(1781年)



表明有机化合物的基本组成是碳和氢。

2. 武勒(F. Wöhler)合成尿素(1828年)

由于过去一直认为有机物只能从动、植物中分离得到,不能从实验室制得,当时认为有机物是生物细胞在一种“特殊力”作用下产生出来的。而武勒首次发现有机物可以从无机物直接制备得到:



武勒激动地说：“我制造出尿素，而且不求助于肾或动物，无论是人或犬。”武勒成功的实验，极大地解放了人们的思想，以后又合成了醋酸、油脂等。1850~1900年，成千上万的有机物被合成出来，成为染料、药品等有机产品。现在，绝大多数有机化合物都不是从天然有机体获得的，“有机”已失去了原来的含义，仅仅由于历史和习惯，才沿用至今。

1.2 有机化合物和有机化学的定义

有机化合物是以碳为主要元素的化合物。因为多数有机化合物除含碳外还含有氢元素，所以也可以说有机化合物是“碳氢化合物及其衍生物。”

有机化学是研究有机化合物的结构、性质和应用的一门学科。它从纷杂的实验现象中揭示了有机化合物之间的内在联系，从而归纳出一般规律，更有效地运用于实践。

1.3 有机化合物的特性

碳元素位于元素周期表的第二周期第四主族，碳原子的最外层有四个电子，正好处于金属元素与非金属元素的交界线上，它作为有机化合物的主要元素，使有机化合物的结构和性质具有很多特殊性。与无机化合物比较，有机化合物具有以下特性：

1. 结构复杂

虽然有机化合物的组成元素并不多，但由于碳原子能自相结合成键，且其形成的碳链也多种多样，如开链状或环状，支链或交叉链，碳原子还可以和其他原子如氢、氧、氮、硫、卤素、磷等结合。因此其结构比无机化合物复杂得多，如维生素 B₁₂ 的分子式为 C₆₃H₉₀O₁₄N₁₄PCo，植物中提取得到的叶绿素 a 的分子式为 C₅₅H₇₂O₅N₄Mg。

2. 容易燃烧

如酒精、汽油等。有机化合物燃烧时生成二氧化碳、水和分子中所含碳氢元素以外的其他元素的氧化物。可根据生成物的组成和数量来进行元素定性及定量分析。例如，将有机物样品放在 1 小块白金片上，在火焰上加热，样品先炭化变黑，最后完全烧掉，白金片上不留残余物，这说明样品含碳、氢元素。而大多数无机化合物不会燃烧，也不能燃尽。

3. 熔点低

有机化合物在室温下通常为气体、液体或低熔点的固体。熔解是结晶粒子克服作用力，从有规则排列变成无规则排列并呈现液体样流动的过程。有机化合物晶体是以分子为单位，依靠分子间的范德华力维持的，这种力比较弱，而无机化合物晶体是以离子为单位，依靠正、负离子间的静电引力相互吸引排列而成，这种静电引力比范德华力

要强得多,因此无机物的熔点一般很高,如氯化钠的熔点为 801°C ,而即使熔点比较高的有机化合物也很少超过 400°C 。熔点数值是有机化合物的非常重要的物理常数。纯净的有机物有固定的熔点和很短的熔距,因此,熔点测定是有机化合物定性鉴别的常用方法之一。

4. 难溶于水

多数有机化合物固体不溶于水,而液态有机物与水混合后因不溶而分层,常称为“油层”和“水层”。

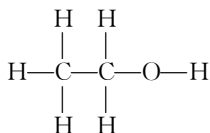
化合物的溶解性通常遵循“相似相溶”规则,即极性化合物易溶于极性溶剂中。水是极性分子,能很好地溶解强极性的无机物,而多数有机物是弱极性甚至无极性分子,因此,有机物通常难溶于水,正所谓“油水不相溶”。同样道理,有机物质能很好地溶解于有机溶剂中,因此,有机溶剂被广泛应用于分离、提取动植物中的有效成分。

5. 反应速度慢且副产物多

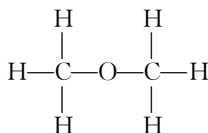
许多无机反应是离子型反应,例如酸碱中和反应,氯离子和银离子生成氯化银沉淀反应均在瞬间即可完成。而有些有机反应要十几小时甚至几十年才能完成。有机化合物分子中的共价键,在进行反应时不像无机化合物分子中的离子键那样容易离解成离子,因而反应速度比无机化合物慢,一般有机化合物进行反应时,都需加热或使用催化剂来加速。进行反应时,有机化合物又有可能不止一个部位参加反应,因此,有机化合物的反应复杂,常常伴有副反应发生,反应产物为多种生成物的混合物。因此,选择合适的原料和反应条件,尽量减少副反应的发生,借以提高目标产物的收率,是我们学习有机化学的重要目的。

6. 同分异构现象

有机化合物数目庞大,目前从自然界得到的和用人工方法在实验室里合成制备的化合物数目已经超过二千万种,远远多于无机化合物。这是因为有机化合物中存在同分异构现象,即同一个分子式,由于分子中各原子间连接方式不同,或由于分子中各原子在空间的排列不同而得到的不同化合物的现象。例如乙醇和甲醚分子式都是 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$,由于原子间连接方式不同,它们互为同分异构体。



乙醇



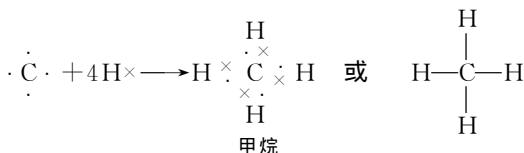
甲醚

应该指出,以上特性是就一般情况而言,事实上有机物与无机物之间并没有绝对的界限,有不少例外的情况。例如,四氯化碳不但不易燃烧,而且还可用作灭火剂;酒精和葡萄糖可溶于水;有机炸药的爆炸,反应速度极快,瞬间完成;有些用于分析的反

应几乎无副反应,可以定量地进行等等。

1.4 共价键的形成

有机化合物分子中各原子之间通常以共价键相连而成。例如一个碳原子和四个氢原子结合成甲烷分子时,碳原子和氢原子通过共用电子对相互结合在一起,形成共价键,用单键号“—”表示:



这种用电子配对法解释共价键形成的理论称价键理论。其要点如下:

1. 8 电子稳定结构

一个原子与别的原子形成电子对的数目,是使该原子的最外层电子总数达到 8 电子饱和稳定结构(氢原子则达到 2 电子饱和稳定结构)。如甲烷分子中,碳原子最外层达到了 8 电子稳定结构,每个氢原子也达到了 2 电子稳定结构。

2. 饱和性

一个未成对电子一经配对成键,则不能再与其他未成对电子配对。

3. 方向性(最大重叠原理)

在原子形成分子时,原子轨道重叠愈多,所形成的共价键就愈牢固。这样,共价键的形成在可能的范围内一定采取电子云密度最大重叠的方向。如图 1-1 所示。

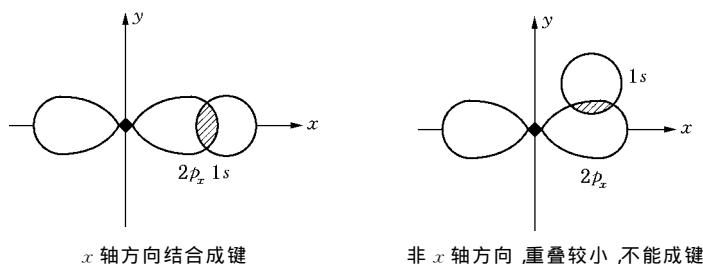


图 1-1 共价键的方向性

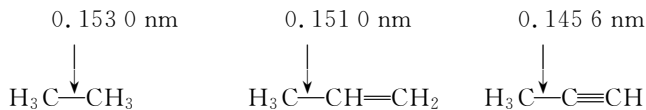
1.5 共价键的性质

1. 键长

在分子中,两个成键原子的核间距离叫键长。键长和成键原子的半径和成键方式

有关。在同样的两个原子之间,单键、双键和叁键的键长依次减小。一般说来,键长越短,键能越大,键越牢固。

在饱和化合物中,同类共价键的键长变化不大,但是相邻的共价键对键长有一定的影响。例如:



一些共价键的键长如表 1-1 所示。

表 1-1 一些共价键的键长

键	键长/nm	键	键长/nm	键	键长/nm
C—H	0.109	C—Cl	0.176	C=C	0.134
C—C	0.154	C—Br	0.194	C≡C	0.120
C—O	0.143	C—I	0.214	C=O	0.122
C—N	0.147	N—H	0.103	C=N	0.130
C—F	0.141	O—H	0.097	C≡N	0.116

2. 键角

键角是指从同一原子发出的两个共价键的夹角。图 1-2 列举了一些共价键的夹角。

键角是决定有机化合物分子的立体形状和某些性质的重要因素。在乙烷、乙烯和乙炔分子中,由 H—C—C 所形成的键角分别为 110° 、 123° 、 180° 。所以乙烷、乙烯和乙炔的立体形状和性质也不相同。

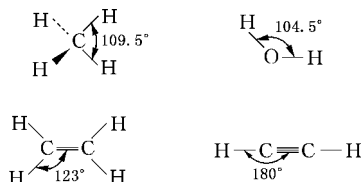


图 1-2 一些共价键的夹角

3. 键能

对于双原子分子,破坏其共价键时所提供的能量,称为该共价键的离解能,也就是该共价键的键能。

例如将 1 mol 氢气分解成氢原子,需要提供 435 kJ 的能量,即两个氢原子所形成的共价键的键能为 435 kJ/mol。双原子分子的键能就是它的离解能,但对多原子分子,键能和离解能就不相同了。例如甲烷分子中有 4 个 C—H 键,离解第一个 C—H 键后再离解第二个 C—H 键或第三个、第四个 C—H 键的离解能是不相同的。在这种情况下,甲烷分子中 C—H 键的键能只表示 4 个 C—H 键离解能的平均值,即多原子分子中共价键的键能是指同一类共价键的平均离解能。常见的共价键的键能见表 1-2。

表 1-2 一些常见的多原子分子中共价键的平均键能(kJ/mol)

共价键	键能	共价键	键能
C—H	411	C—F	485
C—C	345	C—Cl	340
C=C	610	C—Br	286
C≡C	835	C—I	218
C—O	361	C—N	307
C=O(醛)	736	N—H	391
C=O(酮)	748	O—H	464

键能是表示共价键牢固程度的一种物理量。一般说来,键能越大,表示该共价键愈牢固,越难断裂,该共价键也就越稳定。

4. 键的极性和元素的电负性

两个相同的原子形成共价键时,电子云在两个原子之间对称分布,这样的共价键是无极性的,称为非极性共价键,简称非极性键。如H—H键、C—C键等是非极性键。但两个不同原子形成共价键时,由于成键两原子的电负性不同,吸引电子对的能力也就不同,电子云靠近电负性较大的原子,使其带上部分负电荷,一般用“ δ^- ”表示;另一原子带上部分正电荷,用“ δ^+ ”表示。这样的键具有极性,称为极性共价键,简称极性键。例如:



一个元素吸引电子的能力,称为这个元素的电负性。表 1-3 列出一些元素的电负性,电负性数值大的原子具有强的吸引电子的能力。极性共价键极性的,由构成共价键的两个原子电负性之差来决定。电负性差值越大,键的极性也越大。

表 1-3 几种常见元素的电负性值

H(2.1)					
	B(2.0)	C(2.6)	N(3.0)	O(3.5)	F(4.0)
Na(0.9)	Mg(1.2)	Al(1.5)	Si(1.8)	P(2.1)	S(2.5)
K(0.8)	Ca(1.0)				Cl(3.0)
					Br(2.8)
					I(2.4)

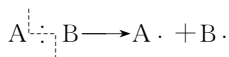
1.6 共价键的断裂方式和有机反应类型

1.6.1 共价键的断裂方式

1. 共价键的均裂

组成共用电子对的两个电子,平均分给成键的两个原子或基团,形成单电子、能量

高、活性大的中性原子或基因——自由基。如



2. 共价键的异裂

断键时一对电子完全转移到其中一个原子上,产生带正、负电荷的离子。如:



虽然共价键的异裂产生带电的离子,但这与无机化合物的电离不同。

在有机反应中,共价键究竟按哪一种方式断裂,将决定于成键原子的本性、分子的构型和反应条件(如溶剂、试剂的性质、温度和催化剂等)。例如,甲烷和氯气在光照下发生的氯代反应是均裂产生自由基的反应,而叔卤代烷的碱性水解,则是异裂产生离子的反应。

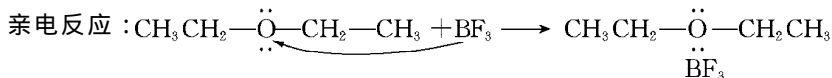
1.6.2 有机化学反应类型

1. 自由基反应

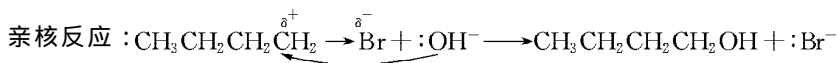
又称链锁反应,不少自由基反应一旦发生,将迅速进行,直到反应结束。例如烷烃的卤代反应。

2. 离子型反应

根据进攻试剂的不同,分为亲电和亲核反应:



反应过程中,试剂 BF_3 是缺电子的,它与它发生反应的那个有机化合物分子中的原子接受电子对,而与之共有。像这类需要电荷的试剂称为亲电试剂,常用 E^+ 表示,例如 H^+ , Br^+ , SO_3 , NO_2^+ 等都是亲电试剂。由亲电试剂进攻开始的反应称亲电反应。



反应中,试剂 :OH^- 把它的孤对电子提供给有机化合物分子中与它发生反应的那个原子,而与之共有,像这类能够提供电荷的试剂称为亲核试剂,常用 Nu^- 表示。例如 :OH^- , :NH_2^- , :CN^- , :Cl^- , H_2O , :NH_3 等都是亲核试剂。由亲核试剂进攻开始的反应称为亲核反应。

此外,有机化学反应也常根据反应物和生成物的组成和结构的变化进行分类:

(1) 取代反应 有机化合物分子中的原子或原子团被其他的原子或原子团所取代的反应。例如,烷烃分子中的氢原子被卤素原子取代生成卤代烃的反应属取代反应。

(2) 加成反应 一种单质或化合物与另一化合物作用生成一种加成产物的反应。加成反应是不饱和化合物的特性反应。例如乙烯与氯化氢作用生成一氯乙烷的反应,属于加成反应。

(3) 聚合反应 由低分子结合成高分子(或较大分子)的反应。若生成物只有聚合物,称为加成聚合反应,简称加聚反应。若除生成聚合物外,还有低分子物质生成,则称为缩合聚合反应,简称缩聚反应。例如乙烯在一定条件下聚合成聚乙烯的反应,属于加聚反应;由苯酚和甲醛在一定条件下得到酚醛树脂和水分子的反应,属于缩聚反应。

(4) 消除反应 从一个有机化合物分子中消去一个简单分子(如 H_2O 、 HX 等)而生成不饱和化合物的反应。例如从卤代烃分子中脱去 HX 而生成烯烃的反应,属于消除反应。

(5) 重排反应 有机化合物在试剂、加热或其他因素影响下,分子中某些基团发生转移或分子中碳原子骨架发生改变的反应。

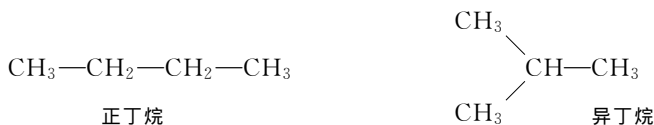
(6) 氧化还原反应 有机化合物被氧化或还原的反应,例如醇被氧化成酮或酸的反应。

1.7 有机化合物的分类

1.7.1 按碳架不同分类

1. 链状化合物

这类化合物分子中的碳原子相互连结成链状,或在长链上连有支链。由于脂肪中以这类化合物为主,所以又把链状化合物称为脂肪族化合物。例如:



2. 碳环化合物

这类化合物含有完全由碳原子连成的环。根据碳环的结构不同,又可分成两类:

(1) 脂环族化合物 这类化合物可看作是由链状化合物闭合而得,其性质也与相应的链状化合物相似。例如:



环戊烷



环己烷