

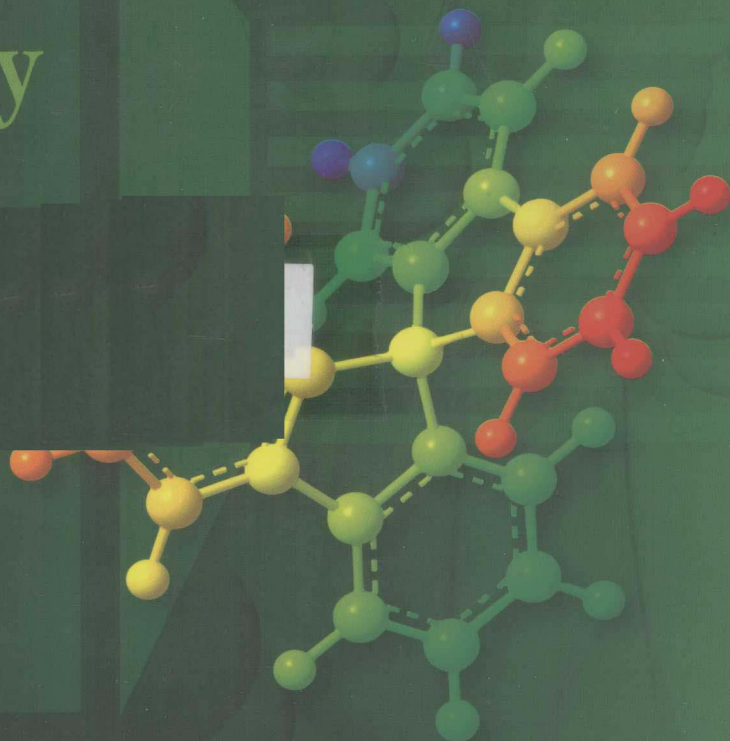
高等学校教材

有机化学

孔祥文 主编

陈平 解令海 朱珮珣 副主编

Organic
Chemistry



化学工业出版社

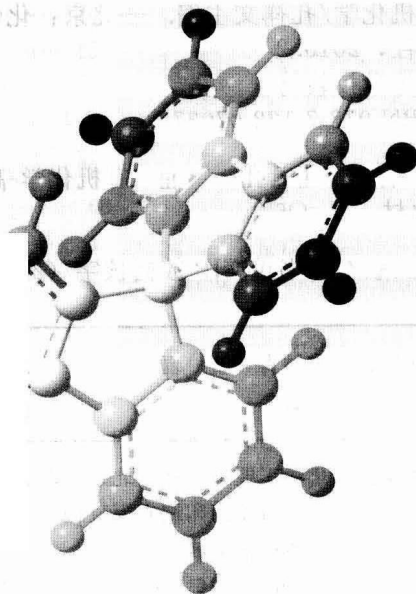
高等学校教材

有机化学

孔祥文 主编

陈平 解令海 朱珮珣 副主编

Organic
Chemistry



化学工业出版社

· 北京 ·

本书根据教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会对有机化学的教学基本要求编写,是中国高等教育学会“中国高校创新创业教育的理论与发展研究”重点专项规划立项课题(08CX01003)和辽宁省教育科学“十一五”规划立项课题高校精品课程建设的理论与实践研究(JG09DB112)的研究成果之一。

本教材按官能团体系顺序,脂肪族和芳香族混编方式编写,重点介绍各类官能团反应和反应机理,突出结构和性质的依赖关系。全书共16章,分为三部分:第一部分为有机化学基本理论(包括化学键理论、立体化学基础和有机化合物的结构表征等)和烃类;第二部分为烃的衍生物,包括卤代烃、含氧化合物和含氮化合物;第三部分为专论,包括杂环化合物、元素有机化合物和天然有机化合物等。每章后还精选多篇阅读材料,并配有习题。

本书既可作为高等工科院校应用化学、化工、材料、环境、生物、食品、制药、安全、高分子等专业的教材,也可作为其它相关专业的教学用书或参考书,亦可作为相关行业工程技术人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/孔祥文主编. —北京:化学工业出版社, 2010. 2
高等学校教材
ISBN 978-7-122-07037-1

I. 有… II. 孔… III. 有机化学-高等学
校-教材 IV. O62

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第221197号

责任编辑:宋林青 石磊
责任校对:王素芹

文字编辑:林丹
装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印刷:北京市振南印刷有限责任公司
装订:三河市宇新装订厂
787mm×1092mm 1/16 印张26½ 字数697千字 2010年3月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 39.80 元

版权所有 违者必究

序


有机化学又可称为碳化合物的化学。早在 19 世纪初期，有机化学就已成为一门非常重要的科学，这是因为它与人类社会的生产生活息息相关。有机化学作为四大化学之一有力推动了精细化学品、高分子材料以及生物技术等相关行业的发展，这些行业为丰富人类的物质生活奠定了基础。经过两个多世纪的发展，有机化学已经衍生出诸如有机合成化学、物理有机化学、立体化学、有机分析化学、生物有机化学、天然产物化学、元素和金属有机化学、海洋有机化学、地球有机化学和有机功能材料学等众多的重要边缘分支学科。在当今的信息时代，有机化学在科学技术发展进程中依然扮演着十分重要的角色，而且在先进材料的创造中越来越具有举足轻重的地位。它正通过分子工程学的手段，特别是超分子和自组装科学与化学生物、纳米生物、有机/塑料电子、分子信息、智能材料等新兴交叉学科领域紧密地结合在一起。从某种意义上讲，在学科演化过程中，有机化学正成为多种新兴交叉学科的源头。因此，掌握和研究有机化学，对于发展我国的化学工业及社会主义建设事业具有重要的意义和作用。

《有机化学》是化学、化学工程、材料科学与工程专业的本科生的主干课程，也是医学、生物、能源、食品、环境科学及其相关各专业本科生必修的一门重要的基础课程。在上述专业的人才培养方案和课程体系中起着承前启后的作用。为适应全国高等教育教学改革提出的“厚基础、宽口径、强能力、高素质、广适应”人才培养模式的需要，优化课程体系，更新教学内容，根据教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会对有机化学的教学基本要求，结合我国工科有机化学教学的实际情况，化学工业出版社组织了多名具有丰富教育教学经验的教师对基础有机化学教材的内容进行了整合和浓缩，编写了这本《有机化学》教材。

纵观整本教材，该书具有体系完整、结构严谨、层次清晰、深入浅出的特点。与其它同类教材相比，本教材以“整体优化”和“内容更新”为出发点，强化了基础课在传授基础知识、培养基本能力和提高综合素质方面的作用；本着“精简经典、简介前沿、重基础理论、重实际应用”的原则，不乏现代有机化学的馥郁气息，拓宽学生的知识面，使教材内容体现与时俱进的精神，适应时代的发展，体现科学的进步。

本教材旨在为展示工科高等教育教学改革和精品课程建设成果提供精品教材。主编及参编人员一直以来在国内知名院校承担一线教学任务，在高校创新创业教育、精品课程建设的理论与实践研究等方面不断创新，积累了丰富的教学经验，取得了很好的教学效果和丰硕的教育教学研究成果。

相信本书的出版将对提高工科基础化学课程教学质量，为“培养学生的科学思维能力、分析和解决问题的能力及创新能力”目标的实现起到积极的推动作用。



2009 年 10 月 26 日于金陵

前 言

精品课程建设是高等学校本科教学质量与教学改革工程的重要组成部分，而教材建设又是高校精品课程建设的主要内容之一。基于这一点，化学工业出版社组织了多位具有多年有机化学教学经验的工院校教师共同编写了这本有机化学教材，力求在经典教学内容的基础上，突出实用性，做到特色鲜明，优势突出，以满足培养创新应用型人才的教学目的。本书是根据教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会对有机化学的教学基本要求编写的，是中国高等教育学会“中国高校创新创业教育的理论与发展研究”重点专项规划立项课题(08CX01003)和辽宁省教育科学“十一五”规划立项课题高校精品课程建设的理论与实践研究(JG09DB112)的研究成果之一。

本教材按官能团体系顺序，脂肪族和芳香族混编方式编写，重点介绍各类官能团反应和反应机理，突出结构和性质的依赖关系，以培养学生具有较强的分析问题、解决问题的能力和创新能力。全书共16章，分为三部分：第一部分为有机化学基本理论(包括化学键理论、立体化学基础和有机化合物的结构表征等)和烃类；第二部分为烃的衍生物，包括卤代烃、含氧化合物和含氮化合物；第三部分为专论，包括杂环化合物、元素有机化合物和天然有机化合物等。章后有习题，书末有主题词索引、西文人名索引。本教材还精选多篇阅读材料，内容丰富，题材广泛，对提高学生的学习兴趣，培养学生的创新精神和实践能力，促进学生全面发展有着重要作用，在指导学生用科学方法探索问题，培养学生理论联系实际的能力、科学思维能力及严谨的科学态度等方面具有其它材料不可替代的作用，并能以此来激发学生的爱国热情，增强民族自豪感和责任感。

本书由孔祥文教授任主编，负责制定编写大纲、统稿和定稿。参加编写的人员有：吴爽(辽宁石油化工大学，第1和4章)；朱珮珣(辽宁科技大学，第2章)；崔天放(沈阳化工大学，第3章)；解令海(南京邮电大学，第5章)；陈平(辽宁石油化工大学，第6章)；丛玉凤(辽宁石油化工大学，第7章)；由立新(沈阳化工大学，第8和15章)；于秀兰(沈阳化工大学，第9和12章)；任保轶(沈阳化工大学，第10和5章)；高肖汉(辽宁石油化工大学，第11章)；王晓丹(沈阳化工大学，第13章)；贾宏敏(辽宁科技大学，第14章)；孔祥文(沈阳化工大学，第16章)。

在本书编写过程中，我们参阅了国内外的教材和专著，化学工业出版社的编辑对本书的编写给予了大力支持和帮助，在此特致以衷心的感谢。

限于编者的水平，疏漏和不妥之处在所难免，衷心希望各位专家和使用本书的师生予以批评指正，在此我们致以最真诚的感谢。

编者

2009年10月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 有机化学的研究内容	1
1.2 有机化合物的一般特点	1
1.3 有机化合物的分类	1
1.3.1 按碳架分类	2
1.3.2 按官能团分类	3
1.4 有机化合物分子结构和构造式	3
1.5 共价键	4
1.5.1 共价键的形成	4
1.5.2 共价键的属性	7
1.6 有机反应的基本类型	9
1.6.1 均裂	9
1.6.2 异裂	9
1.7 有机化合物的研究方法	10
阅读材料	10
习题	11
第 2 章 烷烃	12
2.1 烷烃的通式和同分异构	12
2.1.1 烷烃的通式	12
2.1.2 烷烃的同分异构	12
2.2 烷基的概念	13
2.2.1 伯、仲、叔、季碳原子和伯、仲、叔氢原子	13
2.2.2 烷基	13
2.3 烷烃的命名	13
2.3.1 普通命名法	13
2.3.2 衍生命名法	14
2.3.3 系统命名法	14
2.4 烷烃的结构	15
2.4.1 碳碳 σ 键的形成	15
2.4.2 烷烃的构象	16
2.5 烷烃的物理性质	18
2.5.1 沸点 (b. p.)	18
2.5.2 熔点 (m. p.)	19
2.5.3 相对密度	19
2.5.4 溶解度	19
2.5.5 折射率	20
2.6 烷烃的化学性质	20
2.6.1 自由基取代反应	20
2.6.2 氧化反应	24
2.6.3 异构化反应	24
2.6.4 裂化反应	24
2.7 烷烃的来源和制法	25
2.7.1 烷烃的来源	25
2.7.2 烷烃的制法	26
阅读材料	27
习题	27
第 3 章 不饱和烃	29
3.1 烯烃和炔烃的结构	29
3.1.1 碳碳双键的形成	29
3.1.2 碳碳三键的形成	30
3.1.3 π 键的特性	30
3.2 烯烃和炔烃的通式和同分异构	30
3.2.1 烯烃和炔烃的通式	30
3.2.2 烯烃和炔烃的同分异构	31
3.3 烯烃和炔烃的命名	31
3.3.1 烯烃、炔烃的衍生命名法	31
3.3.2 烯烃、炔烃的系统命名法	32
3.3.3 烯烃顺反异构的命名	33
3.4 烯烃和炔烃的物理性质	34
3.5 烯烃和炔烃的化学性质	36
3.5.1 加氢	36
3.5.2 亲电加成	38
3.5.3 自由基加成	46
3.5.4 亲核加成	47
3.5.5 氧化反应	48
3.5.6 α -氢原子的反应	50
3.5.7 炔烃的活泼氢反应	51
3.5.8 聚合反应	53
3.6 烯烃和炔烃的来源和制法	54
3.6.1 烯烃的来源	54
3.6.2 烯烃的制法	54
3.6.3 乙炔的工业生产	55
3.6.4 炔烃的制法	55

3.7 二烯烃的分类和命名	56	3.11 共轭二烯烃的化学性质	63
3.7.1 二烯烃的分类	56	3.11.1 亲电加成反应	63
3.7.2 二烯烃的命名和异构现象	56	3.11.2 1,4-亲电加成的理论解释	65
3.8 二烯烃的结构	57	3.11.3 双烯合成反应——Diels-Alder 反应	66
3.8.1 丙二烯的结构	57	3.11.4 电环化反应	68
3.8.2 1,3-丁二烯的结构	57	3.11.5 周环反应	69
3.9 共轭体系	58	3.11.6 聚合反应与合成橡胶	69
3.9.1 π - π 共轭体系	58	3.12 共轭二烯烃的制法	71
3.9.2 p - π 共轭体系	59	3.12.1 1,3-丁二烯的工业制法	71
3.9.3 超共轭体系	60	3.12.2 2-甲基-1,3-丁二烯的制法	71
3.9.4 共轭体系的特点	61	3.12.3 环戊二烯的制法和化学性质	72
3.9.5 共轭效应的类型	61	阅读材料	72
3.10 共振论	62	习题	73
3.10.1 共振论的基本概念	62		
3.10.2 共振论的应用	63		
第4章 脂环烃	78		
4.1 脂环烃的分类和命名	78	4.4.2 环烷烃的燃烧热	84
4.1.1 分类	78	4.5 环己烷及其衍生物的构象	84
4.1.2 命名	79	4.5.1 环己烷的构象	84
4.2 环烷烃的物理性质	80	4.5.2 环己烷衍生物的构象	86
4.3 脂环烃的化学性质	81	4.6 脂环烃的来源和制法	88
4.3.1 取代反应	81	4.6.1 脂环烃的来源	88
4.3.2 加成反应	81	4.6.2 脂环烃的制法	88
4.3.3 氧化反应	82	阅读材料	89
4.4 环烷烃的结构和环的稳定性	82	习题	90
4.4.1 环烷烃的结构	83		
第5章 芳烃	93		
5.1 芳烃的分类、构造异构和命名	93	5.6 苯环上亲电取代反应的定位规则	107
5.1.1 分类	93	5.6.1 定位基的分类	107
5.1.2 构造异构和命名	94	5.6.2 定位基的理论解释	108
5.2 苯分子的结构	95	5.6.3 二取代苯亲电取代反应的定位 规则	112
5.2.1 苯的 Kekulé 结构式	95	5.6.4 定位规则在合成中的应用	112
5.2.2 价键理论	95	5.7 芳烃的来源	113
5.2.3 分子轨道模型	96	5.7.1 从煤焦油中分离	113
5.2.4 共振论对苯分子结构的解释	97	5.7.2 石油的芳构化	114
5.3 芳烃的物理性质	97	5.7.3 烷基苯制取苯乙烯	114
5.4 单环芳烃的化学性质	98	5.8 多环芳烃	114
5.4.1 亲电取代反应	98	5.8.1 联苯	114
5.4.2 加成反应	102	5.8.2 萘	114
5.4.3 氧化反应	102	5.8.3 蒽和菲	119
5.4.4 芳烃侧链的反应	103	5.8.4 其它稠环芳烃	120
5.5 苯环上亲电取代反应机理	104	5.9 芳香性 非苯芳烃	120
5.5.1 卤化反应机理	105	5.9.1 Hückel 规则和芳香性	121
5.5.2 硝化反应机理	105	5.9.2 非苯芳烃	122
5.5.3 磺化反应机理	106	5.10 富勒烯	123
5.5.4 烷基化反应机理	106	阅读材料	124
5.5.5 酰基化反应机理	107		

习题	125		
第 6 章 对映异构			128
6.1 有机化合物的旋光性	128	异构	135
6.1.1 旋光性	128	6.5.2 含两个不同手性碳原子的对映异构	136
6.1.2 旋光性与结构的关系	129	6.6 不含手性碳原子的对映异构	136
6.2 分子的对称因素和手性	130	6.6.1 丙二烯型化合物	137
6.2.1 对称因素	130	6.6.2 联苯型化合物	137
6.2.2 手性和对映体	131	6.7 手性有机化合物的合成	138
6.3 构型的表示和命名	132	6.7.1 潜手性碳原子	138
6.3.1 构型的表示方法	132	6.7.2 外消旋体的拆分	138
6.3.2 构型的命名	133	6.7.3 手性合成 (不对称合成)	138
6.4 含一个手性碳原子的对映异构	134	阅读材料	139
6.5 含两个手性碳原子的对映异构	135	习题	140
6.5.1 含两个相同手性碳原子的对映异构			
第 7 章 卤代烃			144
7.1 卤代烃的分类和命名	144	7.6.3 溶剂的影响	161
7.1.1 分类	144	7.6.4 反应温度的影响	161
7.1.2 命名	144	7.7 卤代烷的制法	162
7.2 卤代烃的物理性质	145	7.7.1 由不饱和烃制备	162
7.3 卤代烃的化学性质	146	7.7.2 由醇制备	162
7.3.1 亲核取代反应	146	7.7.3 卤离子交换	162
7.3.2 消除反应	148	7.8 卤代烯烃	162
7.3.3 与金属的反应	149	7.8.1 卤代烯烃的分类和命名	162
7.4 亲核取代反应机理及影响因素	151	7.8.2 卤代烯烃的化学性质	163
7.4.1 双分子亲核取代反应机理	152	7.8.3 卤代烯烃的制法	165
7.4.2 单分子亲核取代反应	154	7.9 卤代芳烃	165
7.4.3 影响亲核取代反应的因素	155	7.9.1 卤代芳烃的分类及命名	165
7.5 消除反应机理	157	7.9.2 卤代芳烃的物理性质	166
7.5.1 双分子消除反应机理	157	7.9.3 卤代芳烃的化学性质	167
7.5.2 单分子消除反应机理	159	7.9.4 卤代芳烃的制法	171
7.5.3 消除反应的取向	160	7.10 有机氟化物	172
7.5.4 影响消除反应的因素	160	7.10.1 重要的有机氟化物	172
7.6 亲核取代反应和消除反应的关系	160	7.10.2 有机氟化物的制法	173
7.6.1 烷基结构的影响	161	阅读材料	175
7.6.2 进攻试剂的影响	161	习题	175
第 8 章 光波谱分析在有机化学中的应用			180
8.1 概述	180	8.4 核磁共振谱 (NMR)	187
8.2 紫外光谱 (UV)	180	8.4.1 核磁共振	187
8.2.1 紫外光谱	180	8.4.2 化学位移	188
8.2.2 电子跃迁	181	8.4.3 自旋偶合和裂分	190
8.2.3 谱图解析示例	181	8.4.4 谱图解析示例	192
8.3 红外光谱 (IR)	183	8.4.5 $^{13}\text{C-NMR}$ 简介	193
8.3.1 红外光谱与分子振动	183	8.5 质谱 (MS)	193
8.3.2 各种基团的特征频率	184	8.5.1 基本原理	193
8.3.3 谱图解析示例	185	8.5.2 质谱解析示例	194

阅读材料	195	习题	196
第 9 章 醇、酚和醚	198		
9.1 醇和酚的分类、同分异构和命名	198	9.7.2 卤代烃的水解	217
9.1.1 醇和酚的分类	198	9.7.3 醛、酮、羧酸和羧酸衍生物的 还原	217
9.1.2 醇和酚的同分异构	199	9.7.4 由 Grignard 试剂制备	217
9.1.3 醇和酚的命名	199	9.8 酚的制法	218
9.2 醇和酚的结构	200	9.8.1 卤代芳烃的水解	218
9.3 醇和酚的物理性质	201	9.8.2 芳磺酸盐的碱熔	218
9.4 醇和酚的化学性质——共性	202	9.8.3 芳胺重氮盐的水解	218
9.4.1 弱酸性和弱碱性	202	9.8.4 由异丙苯制备	218
9.4.2 醚的生成	204	9.9 多元醇	219
9.4.3 酯的生成	204	9.10 醚的结构和命名	219
9.4.4 氧化反应	206	9.10.1 醚的结构	219
9.4.5 与三氯化铁的显色反应	208	9.10.2 醚的命名	220
9.5 醇的特性	208	9.11 醚的物理性质	221
9.5.1 与氢卤酸反应	208	9.12 醚的化学性质	221
9.5.2 与卤化磷反应	209	9.12.1 钯盐的生成	221
9.5.3 与亚硫酸酐反应	209	9.12.2 醚键的断裂	222
9.5.4 脱水反应	210	9.12.3 过氧化物的生成	223
9.6 酚的特性	212	9.13 醚的制法	223
9.6.1 卤化反应	212	9.13.1 由醇脱水	223
9.6.2 硝化反应	213	9.13.2 Williamson 合成法	223
9.6.3 磺化反应	214	9.13.3 乙烯基醚的制取	224
9.6.4 烷基化和酰基化反应	214	9.14 环醚	224
9.6.5 与二氧化碳的反应	214	9.14.1 环氧化合物的性质	224
9.6.6 与甲醛的反应	215	9.14.2 环氧化合物的制备	225
9.6.7 与丙酮的反应	216	9.14.3 大环多醚——冠醚	225
9.6.8 还原反应	216	阅读材料	226
9.7 醇的制法	216	习题	227
9.7.1 由烯烃制备	216		
第 10 章 醛、酮和醌	231		
10.1 醛、酮的结构和命名	231	10.4.4 羰基合成	250
10.1.1 醛和酮的结构	231	10.4.5 酰氯和酯的还原	251
10.1.2 醛和酮的命名	232	10.4.6 由芳烃制备	251
10.2 醛和酮的物理性质	233	10.5 α, β -不饱和醛酮的特性	251
10.3 醛和酮的化学性质	234	10.5.1 亲电加成	252
10.3.1 醛、酮的反应类型及羰基的反应 活性	234	10.5.2 亲核加成	252
10.3.2 羰基的亲核加成反应	235	10.5.3 氧化	253
10.3.3 α -氢原子的反应	242	10.5.4 还原	253
10.3.4 羰基的氧化和还原	246	10.6 醌的结构和命名	254
10.4 醛和酮的制法	249	10.7 醌的化学性质	254
10.4.1 烯烃和炔烃的氧化	249	10.7.1 还原反应	255
10.4.2 同碳二卤代物水解	249	10.7.2 加成反应	255
10.4.3 醇氧化或脱氢	250	10.8 醌的制法	256
		阅读材料	257

第 11 章 羧酸及其衍生物 261

11.1 羧酸的分类和命名	261	11.5.2 羟基酸	272
11.2 羧酸的物理性质	262	11.6 羧酸衍生物的分类和命名	274
11.3 羧酸的化学性质	264	11.7 羧酸衍生物的物理性质	275
11.3.1 酸性	264	11.8 羧酸衍生物的化学性质	276
11.3.2 羧酸衍生物的生成	266	11.8.1 酰基上的亲核取代反应	276
11.3.3 羧基的还原反应	269	11.8.2 与 Grignard 试剂的反应	279
11.3.4 脱羧反应	269	11.8.3 还原反应	280
11.3.5 α -氢原子的卤化反应	270	11.8.4 Hofmann 降解反应	281
11.4 羧酸的制法	270	11.9 碳酸衍生物	281
11.4.1 氧化法	270	11.9.1 碳酰氯	282
11.4.2 水解法	271	11.9.2 碳酰胺	282
11.4.3 Grignard 试剂与 CO_2 作用	271	11.9.3 胍	283
11.4.4 酚酸的合成	271	阅读材料	283
11.5 取代酸	271	习题	284
11.5.1 卤代酸	271		

第 12 章 β -二羰基化合物 288

12.1 概述	288	12.4.2 性质	296
12.2 烯醇式和酮式的互变异构	288	12.4.3 应用	296
12.3 乙酰乙酸乙酯	291	12.5 其它含有活泼亚甲基的化合物	297
12.3.1 合成	291	12.5.1 含活泼亚甲基的化合物	297
12.3.2 性质	293	12.5.2 Knoevenagel 反应	298
12.3.3 应用	294	12.5.3 Michael 反应	298
12.4 丙二酸二乙酯	296	阅读材料	299
12.4.1 合成	296	习题	301

第 13 章 含氮化合物 304

13.1 硝基化合物	304	13.6.1 氨或胺的烃基化	319
13.1.1 硝基化合物的分类、结构和命名	304	13.6.2 醛或酮的还原胺化	319
13.1.2 脂肪族硝基化合物	305	13.6.3 腈和酰胺的还原	320
13.1.3 芳香族硝基化合物	306	13.6.4 Gabriel 合成法	320
13.2 胺的分类和命名	308	13.6.5 Hofmann 降解反应	321
13.3 胺的结构	310	13.6.6 硝基化合物的部分还原	321
13.4 胺的物理性质	311	13.7 季铵盐和季铵碱	321
13.5 胺的化学性质	313	13.8 重氮化合物和偶氮化合物	323
13.5.1 碱性	313	13.8.1 概述	323
13.5.2 烃基化	314	13.8.2 重氮盐的制备	324
13.5.3 酰基化	315	13.8.3 重氮盐的反应	324
13.5.4 磺酰化	316	13.9 腈	329
13.5.5 氧化	316	13.9.1 腈的命名	329
13.5.6 与亚硝酸的反应	317	13.9.2 腈的性质	329
13.5.7 与醛的反应	318	13.9.3 腈的制备	330
13.5.8 芳胺环上的亲电取代反应	318	阅读材料	330
13.6 胺的制法	319	习题	331

第 14 章 杂环化合物	334
14.1 杂环化合物的分类、命名和结构	334
14.1.1 杂环化合物的分类和命名	334
14.1.2 结构和芳香性	336
14.2 五元杂环化合物	337
14.2.1 五元杂环化合物的性质	337
14.2.2 重要的五元杂环化合物	339
14.3 六元杂环化合物	341
14.3.1 吡啶	341
14.3.2 喹啉和异喹啉	343
14.3.3 嘌呤	344
阅读材料	344
习题	346
第 15 章 元素有机化合物	348
15.1 元素有机化合物的分类和命名	348
15.1.1 元素有机化合物的定义及分类	348
15.1.2 元素有机化合物的命名	348
15.2 有机硅化合物	348
15.2.1 烃基卤硅烷的制法	348
15.2.2 烃基卤硅烷的性质与应用	349
15.3 有机磷化合物	350
15.3.1 磷的制法	350
15.3.2 磷的性质	351
15.4 有机锂化合物	352
15.4.1 有机锂的制法	353
15.4.2 有机锂的性质	353
15.5 有机铁化合物	354
15.5.1 二茂铁的制法	354
15.5.2 二茂铁的结构和性质	354
15.6 有机铝化合物	355
15.6.1 烷基铝的制法	355
15.6.2 烷基铝的性质	356
阅读材料	356
习题	359
第 16 章 天然有机化合物	360
16.1 单糖	361
16.1.1 单糖的分类	361
16.1.2 单糖的构型	361
16.1.3 单糖的结构	361
16.1.4 单糖的化学性质	364
16.1.5 重要的单糖	366
16.2 二糖	367
16.2.1 还原性二糖	367
16.2.2 非还原性二糖	369
16.3 多糖	369
16.3.1 淀粉	369
16.3.2 纤维素	370
16.4 氨基酸	373
16.4.1 氨基酸的结构、分类、命名和构型	374
16.4.2 氨基酸的性质	375
16.4.3 氨基酸的制法	378
16.5 多肽	379
16.5.1 多肽的组成和命名	379
16.5.2 多肽结构的测定	380
16.5.3 多肽的合成	382
16.6 蛋白质	383
16.6.1 蛋白质的分类	383
16.6.2 蛋白质的结构	384
16.6.3 蛋白质的性质	387
16.7 核酸	389
16.7.1 核酸的组成	389
16.7.2 核酸的结构	391
16.7.3 核酸的生物功能	393
16.8 类脂	394
16.8.1 油脂	394
16.8.2 磷脂和蜡	395
16.9 萜类化合物	396
16.9.1 萜类化合物的分类、结构特点	396
16.9.2 重要的萜类化合物	397
16.10 甾族化合物	400
16.10.1 甾族化合物结构特征	400
16.10.2 重要的甾类化合物	400
阅读材料	401
习题	402
参考文献	405
关键词索引	407
西文人名索引	413

第 1 章 绪 论

1.1 有机化学的研究内容

有机化学 (organic chemistry) 是化学学科的一个分支, 主要研究有机化合物的组成、结构、性质和变化规律。有机化合物 (organic compound) 均含有碳原子, 因此被定义为“含碳的化合物”。有机化合物通常都含有碳和氢两种元素, 可将碳氢化合物看作有机化合物的母体, 而将其它有机化合物看作是碳氢化合物分子中的氢原子被其它原子或基团直接或间接取代后生成的衍生物。因此, 有机化合物也可以定义为碳氢化合物及其衍生物。

随着科学技术的发展, 有机化学与各个学科互相渗透, 形成了许多分支学科。比如天然有机化学、生物有机化学、海洋有机化学、有机合成化学、元素有机及金属有机化学、物理有机化学、应用有机化学、量子有机化学、有机分析化学等。这些分支学科拓展了有机化学的内容及研究领域, 如正渗透到有机化学各个领域的分子设计和分子识别, 及已成为有机化学热点和前沿领域的选择性反应; 有机化学与生命科学、环境科学及材料科学密切结合, 并在新药和农、医用化学品以及分子电子材料的开发中起主导作用。

1.2 有机化合物的一般特点

(1) 有机化合物大多都易燃、易爆, 燃烧后生成二氧化碳和水, 放出热量, 无机化合物则不易燃烧, 由此可初步鉴别无机化合物和有机化合物。

(2) 分子组成复杂, 有机化合物种类繁多, 结构复杂, 并且有同分异构体。如分子式为 $C_{10}H_{22}$ 的同分异构体数目可达 75 个。有机化合物数量众多的原因之一就是存在同分异构现象, 而同分异构现象在无机化合物中并不多见。

(3) 有机化合物熔、沸点低, 一般不高于 400°C 。

(4) 大多数有机化合物不溶或难溶于水, 易溶于有机溶剂。

(5) 大多数有机反应速率较慢, 为了加快反应速率可用光照、催化剂、加热等方法。

(6) 有机反应副反应多, 产物较复杂, 产率能达到 80% 就已经相当可观, 达到 40% 就有合成价值。因为副反应多, 所以有机化学反应的方程式书写时常采用箭头, 而不用等号, 一般只写出主要反应物及其产物, 在箭头上标出必要的反应条件, 除了计算理论产率时主反应才要求配平, 其余大多数情况下不要求配平。有机反应后常需采用蒸馏、重结晶等操作进行分离提纯。

1.3 有机化合物的分类

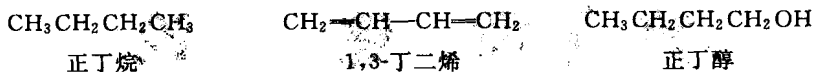
常用的分类方法是按碳原子组成的骨架 (碳架) 结构和官能团进行分类。

1.3.1 按碳架分类

根据碳原子组成的骨架不同，有机化合物可分为四大类。

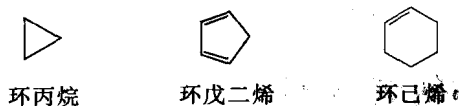
(1) 脂肪族化合物 (aliphatic compound)

分子中的碳原子相互连接成链状，无环状结构，又叫链状化合物。例如：



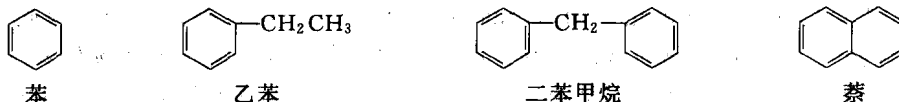
(2) 脂环族化合物 (alicyclic compound)

分子中含有一个或多个环状结构，性质与脂肪族化合物相似。例如：



(3) 芳香族化合物 (aromatic compound)

分子中含有苯环或稠环体系，虽含有环状结构，但性质与脂环族化合物有很大差别。例如：



(4) 杂环化合物 (heterocyclic compound)

组成杂环化合物的环上除碳原子以外，还含有其它元素的原子如氧、硫、氮等。例如：



表 1-1 一些常见官能团及所属类别

官能团	官能团名称	化合物类别	例子
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	羧基	羧酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
$-\text{SO}_3\text{H}$	磺酸基	磺酸	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR} \end{array}$	烷氧甲酰基(酯基)	酯	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{X} \end{array}$	卤代甲酰基	酰卤	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	氨基甲酰基	酰胺	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$
$-\text{CN}$	氰基	腈	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	甲酰基(醛基)	醛	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{H}$
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	羰基	酮	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$
$-\text{OH}$	羟基	醇、酚	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
$-\text{SH}$	巯基	硫醇、硫酚	CH_3SH $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$
$-\text{NH}_2$	氨基	胺	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$	碳碳双键	烯烃	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	碳碳三键	炔烃	$\text{HC}\equiv\text{CH}$
$-\text{OR}$	烷氧基	醚	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$
$-\text{X}$ (F, Cl, Br, I)	卤原子	卤代烃	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$
$-\text{NO}_2$	硝基	硝基化合物	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

1.3.2 按官能团分类

官能团 (functional group) 指分子中一些比较活泼能起化学反应的原子或基团, 可以决定有机化合物的主要性质。一般情况下, 官能团相同, 化学性质相似。因此, 有机化合物还可以按照官能团进行分类, 表 1-1 中列出了一些常见的官能团。

通常将以上两种分类方法结合使用, 先按碳架分类, 再按官能团分类。

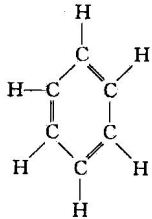
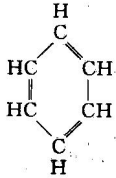

1.4 有机化合物分子结构和构造式

分子的结构是指分子中原子间的排列次序和立体位置、化学键的结合状态以及分子中电子的分布状况等。分子结构包括分子的构造、构型和构象。构造为分子中原子间的成键顺序, 早期叫做结构, 根据国际纯粹与应用化学联合会 (International Union of Pure and Applied Chemistry, 简称 IUPAC) 的建议改为“构造”, 表示化合物的化学式叫做构造式 (表 1-2)。

表 1-2 常用构造式的表示方法

化合物	短线式	缩简式	键线式
正丁烷	$\begin{array}{cccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\ & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	
1-丁烯	$\begin{array}{cccc} & \text{H} & \text{H} & & \\ & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & -\text{C} & =\text{C} & -\text{H} \\ & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	
2-丁炔	$\begin{array}{cccc} & \text{H} & & \text{H} & \\ & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & =\text{C} & -\text{C} & -\text{H} \\ & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & \end{array}$	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	
1-丁醇	$\begin{array}{cccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}-\text{OH} \\ & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
乙醚	$\begin{array}{cccc} & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} \\ & & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{O} & -\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\ & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	
正丁醛	$\begin{array}{cccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}=\text{O} \\ & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	
2-丁酮	$\begin{array}{cccc} & \text{H} & \text{H} & & \text{H} \\ & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\ & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{O} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	
1-丁酸	$\begin{array}{cccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \\ & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}-\text{OH} \\ & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{O} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	
环丁烷	$\begin{array}{cccc} & \text{H} & & \text{H} & \\ & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & - & \text{C} & -\text{H} \\ & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & \\ & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & \\ & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$	

续表

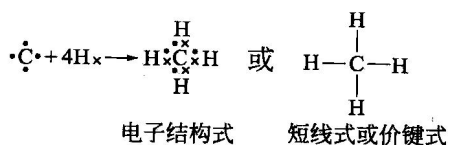
化合物	短线式	缩简式	键线式
苯			

1.5 共价键

离子键和共价键是化学键的两种基本类型，无机化合物大部分以离子键形成，而有机分子中的原子主要以共价键结合。化学键的不同，使有机化合物和无机化合物在性质上有很大的差别。

1.5.1 共价键的形成

1916年 G. N. Lewis 提出了共价键的概念，所谓共价键是指原子间通过共用电子对相结合。例如，碳原子核外有四个电子，可以与四个氢原子结合成四个共价键构成甲烷分子。



圆点和叉分别代表碳和氢的价电子，成对后代表共价键，也可以用短线表示共价键。

Lewis 的共用电子对概念虽然可以描述分子的结构，但对共价键形成的本质并未予以说明。随着量子化学的不断进步和发展，人们对共价键形成的本质有了进一步认识，对于共价键形成的理论解释有很多种，其中常见的有价键理论、分子轨道理论和杂化轨道理论。

1.5.1.1 价键理论 (valence bond theory)

价键理论认为当两个原子彼此接近形成共价键时，成键原子的原子轨道相互重叠或电子云相互交盖，在轨道重叠或电子云交盖区域内，两个自旋方向相反的电子互相配对，使两原子间排斥力减小，体系的能量降低，可以形成稳定的结合。轨道重叠或电子云交盖的程度越大，形成的共价键越牢固。图 1-1 所示为氢原子的电子云交盖。

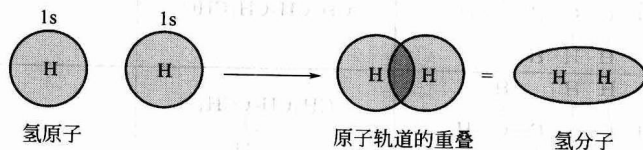


图 1-1 氢原子的电子云交盖

共价键具有饱和性，即形成共价键时，每个原子成键的总数是一定的，一个电子与另一个电子配对后，便不能与第三个电子结合。并且价键理论是定域的观点，即成键电子只处于以此键相连的成键原子之间。

共价键具有方向性，即形成共价键时除 s 轨道外，其它原子轨道都不是球形对称的。如 p 电子的原子轨道具有一定的空间取向，成键时只有从某一方向互相接近时才能使原子轨道得到最大重叠，生成分子的能量得到最大程度的降低，才能稳定成键。以氢原子和氯原子形

成氯化氢为例（见图 1-2）。

价键理论持有定域的观点，形象直观，易于理解，常用于描述非共轭体系，对于共轭体系常用分子轨道理论来描述。

1.5.1.2 分子轨道理论 (molecular orbital theory)

分子轨道理论认为形成化学键的电子是在整个分子中运动的，从分子的整体研究分子中每个电子的运动状态。分子中的电子运动状态称为分子轨道，可以用波函数 ψ 表示。分子轨道理论认为当任何数目的原子轨道重叠时，就可形成同样数目的分子轨道，即分子轨道是原子轨道的线性组合。例如两个原子轨道可以线性组合成两个分子轨道，其中一个由符号相同的两个原子轨道的波函数相加而成，比原来的原子轨道的能量低，叫成键轨道 (bonding orbital)。

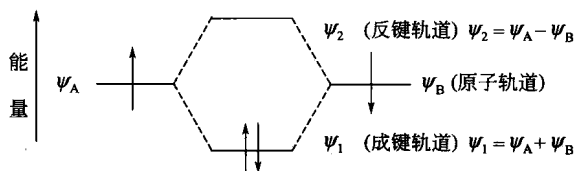


图 1-3 分子轨道能级图

另一个是由符号不同的两个原子轨道的波函数相减而成，其能量比两个原子轨道的能量高，这种分子轨道叫做反键轨道 (antibonding orbital)。如图 1-3 所示。

和原子轨道一样，每一个分子轨道只能容纳两个自旋相反的电子，电子总是优先进入能量较低分子轨道，再依次进入能量较高的分子轨道。例如两个氢原子结合成氢分子时，一对自旋相反的电子处于成键轨道之中，体系能量最低，分子处于稳定状态。

由原子轨道组成分子轨道时，需要满足一定的条件。

① 对称性匹配 组成分子轨道的原子轨道的符号或位相必须相同。s 轨道为球形，沿轨道对称轴转任何角度，轨道的位相不变，没有方向性。p 轨道为哑铃形，以通过原子核的直线为轴对称分布，有方向性，即沿 x 、 y 、 z 三个方向伸展。如果 s 轨道与 p_y 轨道相互重叠，如图 1-4 所示，沿着 x 轴方向交盖时，上下重叠部分正好符号相反，相互抵消，不能有效的形成分子轨道，而沿着 y 轴方向重叠则符号相同，可以形成分子轨道而成键。

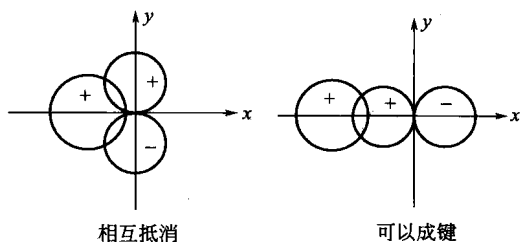


图 1-4 原子轨道的对称性匹配

② 最大重叠 原子轨道相互重叠的程度越大，形成的分子轨道越稳定。

③ 能量相近 只有能量相近的原子轨道才能有效地组合成分子轨道。

分子轨道理论的观点是形成共价键的电子分布在整个分子之中，是离域的观点，比较抽象，较难理解，但是用分子轨道理论可以解释共轭体系。

1.5.1.3 杂化轨道理论 (hybrid orbital theory)

碳原子是构成有机化合物的主要原子，因此杂化轨道理论我们仅讨论碳原子的杂化。

碳原子核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ ，这六个电子中只有两个是未配对的，按照价键理论和分子轨道理论，碳原子应该可以形成两个共价键，是二价的。但是，在大多数有机化合物中，碳原子是四价并不是二价的，这是什么原因呢？为了解释这个问题，1931 年鲍林 (L. Pauling) 等人提出了杂化轨道理论。

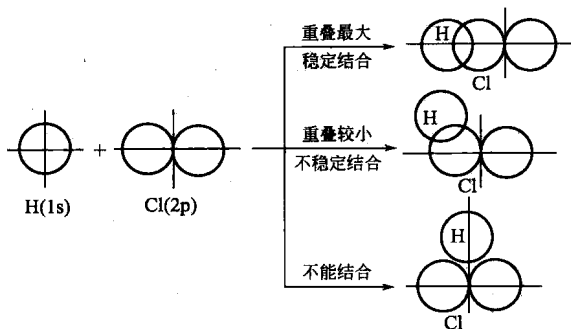


图 1-2 s 和 p 电子原子轨道的三种重叠情况

杂化轨道理论认为，元素的原子在成键时，不但可以变成激发态，而且能量相近的原子轨道可以重新组合成新的原子轨道，称为杂化轨道 (hybrid orbital)。杂化轨道的数目等于参与杂化的原子轨道的数目，并包含原子轨道的成分。

碳原子中 $2s$ 和 $2p$ 电子能量相近，因此 $2s$ 电子中的一个电子很容易被激发而跃迁到 $2p$ 空轨道中，这样碳原子就有了四个未配对的电子，处于激发态，激发态能量高，不稳定，一旦形成，原子轨道就立即混合并重组，即杂化，形成与原来不同的新的杂化轨道。

碳原子的杂化常见的有三种类型： $2s$ 轨道和三个 $2p$ 轨道杂化为 sp^3 杂化 (sp^3 hybridization)； $2s$ 轨道和两个 $2p$ 轨道杂化为 sp^2 杂化 (sp^2 hybridization)； $2s$ 轨道和一个 $2p$ 轨道杂化为 sp 杂化 (sp hybridization)。以 sp^3 杂化轨道的形成为例，见图 1-5。

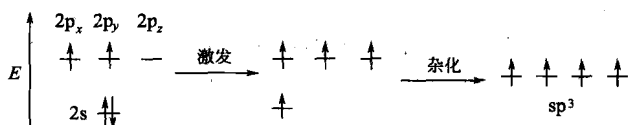


图 1-5 sp^3 杂化轨道的形成

(1) sp^3 杂化

在形成的四个共价键都是单键时，碳原子采用 sp^3 杂化形式，如烷烃、环烷烃中的碳碳键及碳氢键等。杂化时，由一个 $2s$ 轨道和三个 $2p$ 轨道杂化形成四个完全相同的 sp^3 杂化轨道。这就解释了为什么甲烷分子中的四个碳氢键是完全相同的。杂化后每一个轨道都含有 $1/4$ 的 s 轨道成分和 $3/4$ 的 p 轨道成分，碳原子形成的四个 sp^3 杂化轨道取为正四面体构型，轨道夹角为 109.5° 。其形状如图 1-6 所示。

(2) sp^2 杂化

在形成双键时，碳原子采用 sp^2 杂化形式，如烯烃中的碳碳双键，醛酮中的碳氧双键等。碳原子轨道 sp^2 杂化时，由一个 $2s$ 轨道和两个 $2p$ 轨道杂化形成三个完全相同的 sp^2 杂化轨道，保留一个 $2p_z$ 轨道未参与杂化。杂化后每一个轨道都含有 $1/3$ 的 s 轨道成分和 $2/3$ 的 p 轨道成分，其形状如图 1-7 所示。

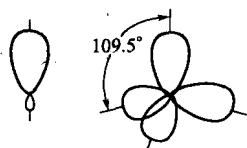


图 1-6 碳原子的 sp^3 杂化轨道

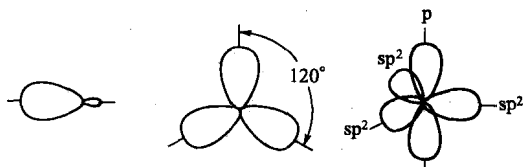


图 1-7 碳原子的 sp^2 杂化轨道

碳原子形成的三个 sp^2 杂化轨道取最大的空间距离为平面三角形构型，轨道夹角为 120° 。保留的 $2p_z$ 轨道的对称轴垂直于三个 sp^2 杂化轨道所在的平面。

(3) sp 杂化

在形成三键时，碳原子采用 sp 杂化形式，如炔烃中的碳碳三键，腈中的碳氮三键等。

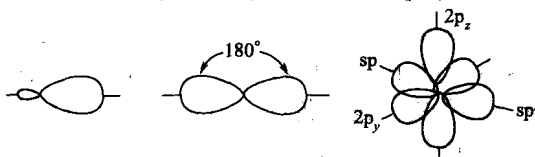


图 1-8 sp 杂化和乙炔分子

碳原子轨道 sp 杂化时，由一个 $2s$ 轨道和一个 $2p$ 轨道杂化形成两个完全相同的 sp 杂化轨道，保留 $2p_y$ 和 $2p_z$ 两个轨道未参与杂化。杂化后每一个轨道都含有 $1/2$ 的 s 轨道成分和 $1/2$ 的 p 轨道成分，其形状如图 1-8 所示。