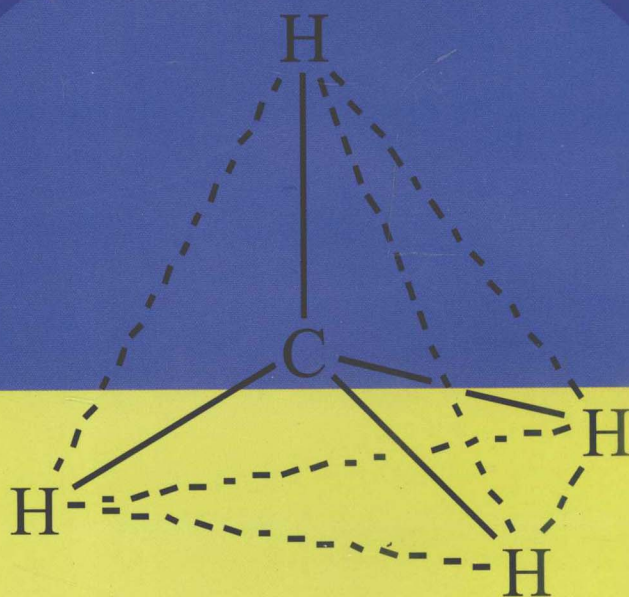


有机化学

孙国峰 张元勤 张海连 曾鸿耀 主编

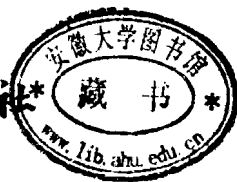


科学出版社

有机化学

孙国峰 张元勤 主编
张海连 曾鸿耀

科学出版社
北京



内 容 简 介

本书是根据教学发展需求和高等院校教学实践,为高等学校化学专业本科生编写的教材,保持了目前国内有机化学教材的特色和基本框架,对原有的教学内容进行了部分删减,并将有机化学理论教学内容与实验教学内容有机融合,在理论教学中穿插实验教学。同时本书引入有机化学近几年的一些最新研究成果及新的发展趋势,选材更加贴近社会、贴近生活,以较少篇幅反映了有机化学对人类生活的重要性及有机化学与生命科学中的某些新成就。全书按官能团分类体系进行编排,讲解各类化合物的命名、性质及合成方法。对某些理论问题、化学反应机理等做了修改或加深。每章后有部分习题,方便学生课后复习。

本书可供高等院校化学本科专业用作教材,也可供相关专业选用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/孙国峰等主编. —北京:科学出版社,2012
ISBN 978-7-03-035109-8

I. ①有… II. ①孙… 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(2012)第 157767 号

责任编辑:杨 岭 郑述方 / 责任校对:包志虹
责任印制:邝志强 / 封面设计:陈思思

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

成都创新包装印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012 年 11 月第 一 版 开本:16(787×1092)

2012 年 11 月第一次印刷 印张:24 1/4

字数:630 000

定价:48.50 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《有机化学》编委会

主 编：孙国峰 张元勤 张海连 曾鸿耀

副主编：陈稼轩 向清祥 熊俊如 王应红

编 委：刘志昌 田 冲 吴 艳 米 春

苟春艳

前 言

有机化学是化学教育专业和应用化学专业的一门重要的基础课,通过本课程的学习,要求学生掌握有机化学的基本理论和基本试验操作,掌握有机化学各类化合物的性质和制备,掌握有机化学实验操作方法,培养分析问题和解决问题的能力。本教材的编排方式是按照官能团系统地讲述各类化合物的结构、性质和合成方法。供师范院校作试用教材,也可供其他院校参考、试用。

本教材是在张元勤教授提出“整合理论与实验教学内容,创新化学专业学生三大能力培养的新模式”教学改革思路,并获得四川省教改课题——整合理论与实验教学内容,化学专业学生三种能力培养的探索和实践(编号:P09341)的支持背景下编写的。本教材的主要特点是综合实验和理论,实验放在相应的化合物的化学性质前面,通过实验归纳总结有机化学反应,让学生对化合物在不同条件下得到不同产物有深刻的记忆,使理论和实践紧密结合,提高学生的学习效率,提高学生动手操作能力和创新能力。此外还有以下特点:(1)在每章开始设有对本章内容学习的基本要求,目的在于对这些知识或概念的强调;(2)在教材中加进了一些最新研究成果,如醛、酮新的合成方法、离子液体加热制备及*N*-杂环卡宾络合物的研究等,并将参考文献列于相应的章节后面,引导学生查阅参考文献,初步培养学生科学研究的习惯,同时提高学生对科学研究的兴趣;(3)在教材中增加了一些其他知识,如烷烃裂解反应在工业生产、航空航天材料生产中的应用等,其目的在于扩大学生的视野;(4)对有些内容作了适当的删减,如删掉了含硫、磷、硅的化合物,碳水化合物,氨基酸,甾类、萜类化合物等章节。

本书在编写过程中尽可能吸取其他学校所编教材的优点,力求做到思路清晰、推理严谨。

本书由乐山师范学院孙国峰(第一章~第十一章、第十六章)、张海连(第十二章、第十三章)、曾鸿耀(第十四章、第十五章)编写。在编写过程中,张元勤教授、向清祥教授、熊俊如教授提出了宝贵的意见和建议。

在此感谢陈稼轩、张海连、曾鸿耀三位老师对本教材进行的修改和校对;感谢田冲老师为本教材表格的录入及反应能量曲线图的制作;感谢2009级化学教育班的吴艳、米春、苟春艳同学对教材中相关数据的查阅及校对。

由于成稿时间仓促,加之编者水平有限,因此难免有不妥之处,希望读者批评指正。

编 者

2012年6月24日

目 录

前言

第一章 绪论	1
第一节 有机化合物和有机化学.....	1
第二节 有机化学的重要性.....	4
第三节 有机化学的研究内容.....	5
第四节 有机化合物的结构表示及键的类型.....	6
第五节 有机化合物的结构测定	12
第六节 有机化合物的官能团和有机化合物的分类	13
习题	15
第二章 烷烃	16
第一节 烷烃的同系列和异构	16
第二节 烷烃的命名	19
第三节 烷烃的构型及构象	21
第四节 烷烃的物理性质	25
第五节 烷烃的化学反应	27
第六节 烷烃的制备	34
第七节 甲烷和天然气	34
习题	36
第三章 环烷烃	37
第一节 环烷烃的分类、命名和异构	37
第二节 环烷烃的物理性质和化学性质	39
第三节 环烷烃的稳定性	41
第四节 环烷烃的构象	44
第五节 多环烃的构象	48
第六节 环烷烃的合成	50
习题	50
第四章 烯烃	52
第一节 烯烃的结构、异构和命名	52
第二节 烯烃的相对稳定性和物理性质	58
第三节 烯烃的化学反应	59
第四节 烯烃的亲电加成反应历程和马尔科夫尼科夫规则	72
第五节 烯烃的制备	76
第六节 石油	78

习题	82
第五章 炔烃和二烯烃	84
第一节 炔烃	84
第二节 二烯烃	94
第三节 共轭效应	100
第四节 速率控制与平衡控制	102
习题	103
第六章 对映异构	105
第一节 偏振光及旋光性的测定	106
第二节 手性与对映异构	108
第三节 含一个手性碳原子化合物的对映异构	112
第四节 含两个手性碳原子化合物的对映异构	115
第五节 对映异构体的命名	117
第六节 碳环化合物的立体异构	119
第七节 不含手性碳原子化合物的对映异构	120
第八节 亲电加成反应的立体化学	122
习题	123
第七章 芳烃	124
第一节 苯的结构	124
第二节 苯及其衍生物的命名	128
第三节 单环芳烃的物理及化学性质	129
第四节 苯环上取代反应的定位规律	140
第五节 多环芳烃	146
第六节 芳香性、休克尔规则	152
第七节 富勒烯与 C_{60}	155
习题	156
第八章 现代物理实验方法在有机化学中的应用	158
第一节 电磁波谱的一般概念	158
第二节 紫外和可见光吸收光谱	160
第三节 红外光谱	165
第四节 核磁共振谱	171
第五节 质谱	178
习题	182
第九章 卤代烃	185
第一节 卤代烃的分类、命名及同分异构现象	185
第二节 一卤代烷	187
第三节 亲核取代反应机理	192
第四节 一卤代烯烃和一卤代芳烃	202

第五节 卤代烃的制法·····	204
第六节 重要的卤代烃·····	206
习题·····	208
第十章 醇和酚 ·····	211
第一节 醇的结构、命名和物理性质·····	212
第二节 一元醇的化学性质·····	216
第三节 消除反应·····	222
第四节 一元醇的制法·····	224
第五节 二元醇·····	232
第六节 酚的结构、命名和物理性质·····	235
第七节 一元酚的反应·····	236
第八节 二元酚和多元酚·····	241
第九节 醇和酚的来源和用途·····	243
习题·····	247
第十一章 醚 ·····	249
第一节 醚的结构、命名和物理性质·····	249
第二节 醚的化学性质·····	251
第三节 醚的制法·····	255
第四节 冠醚·····	257
习题·····	258
第十二章 醛和酮 ·····	260
第一节 醛、酮的结构和命名·····	261
第二节 醛、酮的波谱性质·····	262
第三节 醛、酮的性质·····	264
第四节 醛、酮的制备·····	283
第五节 重要的醛、酮·····	287
习题·····	290
第十三章 羧酸及其衍生物 ·····	292
第一节 羧酸的结构、命名及物理性质·····	292
第二节 一元羧酸的结构表征·····	295
第三节 羧酸的化学性质·····	296
第四节 一元羧酸的其他反应·····	304
第五节 一元羧酸的制法·····	307
第六节 一元羧酸的来源和用途·····	309
第七节 二元羧酸·····	311
习题·····	313
第十四章 胺 ·····	315
第一节 胺的结构和命名·····	315

第二节 一元胺的物理性质及波谱性质·····	317
第三节 胺的碱性及影响因素·····	319
第四节 铵盐·····	320
第五节 胺的反应·····	321
第六节 胺的制备·····	330
第七节 芳基重氮盐·····	338
习题·····	341
第十五章 杂环化合物 ·····	345
第一节 吡咯、呋喃和噻吩·····	346
第二节 含两个以上杂原子的五元杂环·····	352
第三节 吡啶·····	353
第四节 喹啉和异喹啉·····	359
第五节 吲哚·····	361
第六节 离子液体·····	363
习题·····	365
第十六章 周环反应 ·····	367
第一节 周环反应的理论·····	367
第二节 电环化反应·····	371
第三节 环加成·····	375
习题·····	376
参考文献 ·····	378

第一章 绪 论

第一节 有机化合物和有机化学

一、有机化合物

有机化合物 (organic compound) 就是碳化合物。绝大多数有机化合物中都含有氢。有机化合物中除碳和氢两种元素以外, 常见的元素还有氧、氮、硫、磷和卤素。碳单质和一些简单的碳化合物, 如碳化钙、一氧化碳、金属碳化化合物、二氧化碳、碳酸盐、二硫化碳、氰酸、氢氰酸、硫氰酸和它们的盐, 仍被看成是无机化合物。

已知的有机化合物有 1800 万种以上, 现仍在以指数形式的速率迅速增长, 有机化合物的性质千变万化, 各不相同。但多数有机化合物都有以下 5 个特点。

1. 分子组成复杂

很多有机化合物在组成上要比无机化合物复杂得多。例如, 从自然界分离出来的维生素 B₁₂, 组成为 C₆₃H₈₈N₁₄O₁₄PCo, 共 181 个原子。

有机化合物存在同分异构现象 (分子式相同, 结构、化学性质和物理性质不同的化合物), 这使得有机化合物更加复杂。因此, 在表示有机物时, 要用结构式, 而不能用分子式。例如, 分子式为 C₂H₆O 的化合物有以下两种, 分别为甲醚和乙醇。

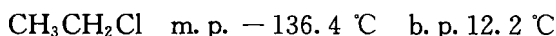
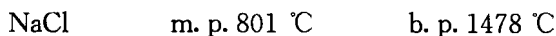


2. 容易燃烧

一般的有机化合物都容易燃烧, 如乙醚、汽油、甲烷 (沼气) 等。但 CCl₄ 不燃烧, 而是灭火剂 (扑灭电源内或电源附近的火)。

3. 熔点低

有机化合物室温下常为气体、液体或低熔点的固体。有机化合物熔点比较低, 而无机化合物熔点较高。因为无机化合物中主要是离子键结合, 晶格之间的力是库仑力, 晶格能高, 所以熔点高。而有机化合物中化学键主要是共价键, 有机化合物是分子晶体, 晶格之间的力是范德华力, 晶格能小, 所以熔点低。例如



4. 难溶于水

根据相似相溶原理，水是极性分子，而有机物大多是非极性分子或极性较弱的分子。但某些有机化合物，由于分子内含有较强的极性基团，则可溶于水，如乙醇。有机化合物一般易溶于有机溶剂中。

5. 反应速率慢，产物较复杂

一般无机化合物之间的反应是离子反应，往往瞬间就能完成。有机化合物发生反应时，多为分子间反应，反应速率较慢，而且往往有可能在分子的几个部位发生反应，结果就较为复杂，即常伴有副反应发生，所以就降低了主要产物的产率，很少能达到完全反应。当温度、压力、催化剂等反应条件改变时，生成的产物也会不同。

由于反应复杂，我们在书写有机反应方程式时常采用箭头，而不用等号。一般只写出主要的反应及其产物，有的还需要在箭头上标出反应的必要条件，反应方程式一般并不严格要求配平，只是在计算理论产率时对主反应才要求配平。例如

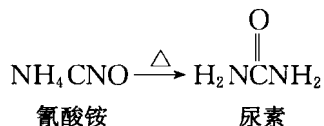


RCl 要和 Ag^+ 反应，首先要打开 R—Cl 键，使氯转变为离子型，才能与 Ag^+ 反应。

二、有机化学的发生和发展

有机化学作为一门科学是在 19 世纪产生的，但是，有机化合物在生活和生产中的应用则由来已久。最初是从天然产物中提取有用的成分。例如，从植物中提取染料、药物和香料，从甘蔗中提取蔗糖等。以后又发展了天然产物的加工，如将木材干馏，从而得到一些由天然产物转变来的化合物。在 18 世纪末，已经得到一系列纯粹的化合物，如酒石酸、柠檬酸、苹果酸、没食子酸、乳酸、尿酸、草酸、尿素等，这些从动植物来源得到的化合物有许多共同的性质，但与当时从矿物来源得到的化合物相比，则有明显的区别。在 19 世纪初，这些化合物被认为是在生物体内生命力的影响下生成的，所以有别于从没有生命的矿物中得到的化合物。因此，把前者称为有机化合物，而后者则被称为无机化合物。从此有了有机化合物和有机化学的名称。

1828 年德国化学家韦勒 (F. Wohler) 将氰酸铵的水溶液加热得到了尿素。



说明有机化合物可以在实验室里由无机化合物合成，随后其他一些有机化合物也从无机化合物合成出来。虽然生命力不是区分有机化合物和无机化合物的原因，但有机化合物同当时知道的无机化合物在性质和研究方法上都有所不同，因此，有机化学这个名称仍然被保留下来。在 19 世纪初期已经发展了定量测定有机化合物组成的方法，并分析了许多有机化合物，发现其中都含有碳，大多数还含有氢。在 19 世纪中期以后，开

始把有机化合物看成是碳化合物，有机化学看成是碳化合物的化学，这也是目前通用的有机化学的定义。

1865 年德国化学家凯库勒 (A. Kekule) 指出，在绝大多数有机化合物中碳为四价。在此基础上，发展了有机化合物结构学说，结构学说对有机化学的发展起了很大的推动作用。

1874 年荷兰化学家范特霍夫 (J. H. van't Hoff) 和法国化学家勒贝尔 (J. A. Le Bel) 提出，饱和碳原子的四个价指向以碳为中心四面体的四个顶点。开创了从立体观点来研究有机化合物的立体化学 (stereochemistry)。

1917 年美国化学家路易斯 (G. N. Lewis) 用电子对来说明化学键的生成。1931 年休克尔 (E. Huckel) 用量子化学的方法来解决不饱和化合物和芳烃的结构问题。1933 年英国化学家 C. K. Ingold 等用化学动力学的方法研究饱和碳原子上亲核取代反应的机理。这些工作对有机化学的进一步发展都起了重要作用。

现以有机化学史上著名事例来说明该学科的发展现状。

1. 牛胰岛素的合成

1965 年 9 月，人工合成牛胰岛素成功。这是世界上第一个合成的结晶蛋白质，具有与天然胰岛素相同的生物活性。这项工作是由中国科学院上海生物化学研究所（现与原中国科学院上海细胞生物学研究所合并）、中国科学院上海有机化学研究所、北京大学等单位协作，历时 6 年 9 个月完成的。人工合成胰岛素的成功，使人类在认识生命和揭开生命奥秘的伟大历程中，又迈进了一大步。

2. 核糖核酸的合成

从 1968 年起，由中国科学院生物物理研究所（北京）、中国科学院上海生物化学研究所、中国科学院上海有机化学研究所、中国科学院上海细胞生物学研究所（现与原中国科学院生物化学研究所合并）、中国科学院生物物理研究所（上海）、北京大学生物系协作完成人工合成酵母丙氨酸转移核糖核酸的合成工作，这种核糖核酸由 76 个核糖核苷组成。

1979 年年底，其中一个片断——核糖四十一核苷酸合成成功，1981 年合成了另外 35 个核苷酸，至同年 11 月终于全合成成功。这是利用化学合成和酶促法结合的方法的全合成，在当时国外只能合成出九核苷酸。1978 年日本报道了三十一核苷酸合成的成功，所用方法与我国基本雷同。

3. 维生素 B₁₂ 的合成

1976 年，通过 90 多步反应，历时 11 年，100 多名世界上著名化学家参与维生素 B₁₂ 合成成功。

4. C₆₀ 的合成（碳球分子的合成）

球状结构，球面上由五元环和六元环组成，球面里由一个大 π 键连接，如图 1.1 所

示。其于 20 世纪 90 年代合成出来。

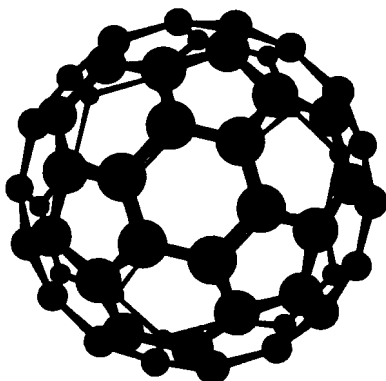


图 1.1 C₆₀ 的分子结构示意图

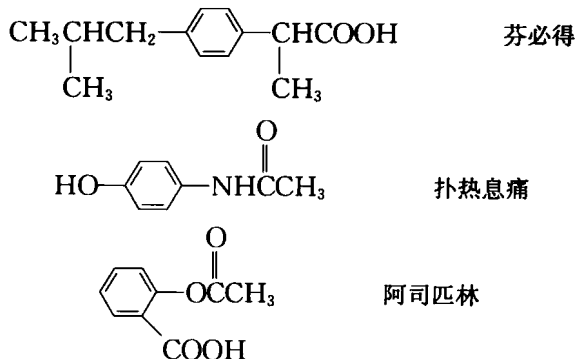
第二节 有机化学的重要性

有机化学是一门非常重要的科学，它和人类生活有着极为密切的关系。我们日常生活的衣、食、住、行离不开有机化学，人体本身的变化也是一系列有机物质的变化过程。人类生活中各种材料、染料、洗涤剂、黏合剂、添加剂、药物等的合成离不开有机化合物。

合成纤维：用己二胺与己二酸反应，制得轻柔结实的聚酰胺纤维，取名“尼龙”。尼龙具有很好的韧性、弹性和耐磨性。尼龙丝既可以织成袜子、手套、衣服等，又可以制成传送带、渔网、缆绳等。

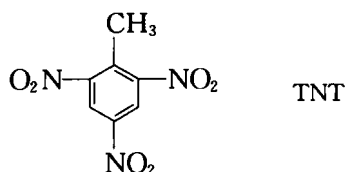
合成橡胶：丁基橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶等，制备它们的单体都是有机化合物。合成的橡胶机械强度远超过天然橡胶，而且克服了天然橡胶受热发黏、冷却变脆的缺点。

医药：大多数的西药都是通过有机合成的方法制备得到的。如

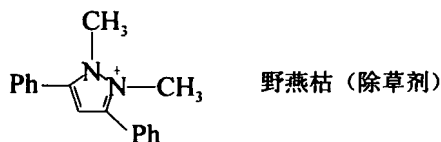
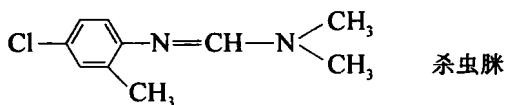
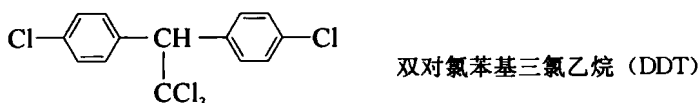


中药分子中，有着生物活性的物质也是有机化合物。例如，从红豆杉中提取的紫杉醇，具有抗癌、治癌的效果。

炸药：自从著名的化学家诺贝尔发明了三硝基甲苯（TNT）以来，人们从未停止过对有机炸药的合成研究。



农药：现代农药的种类很多，如杀虫剂、杀菌剂、除草剂和植物生长调节剂等。



有机化学是应用学科的基础。近年来人们关注的生命化学、材料化学、金属有机化学、配位化学均与有机化学相关。有机化学的学术成就令人瞩目，1901 年到 1996 年颁发的诺贝尔化学奖中（其中有 8 届未颁发），有 67 届的内容与有机化学有关。

第三节 有机化学的研究内容

有机化学的研究内容非常广泛，至少包括以下 4 个方面。

一、天然产物的研究

从天然产物中分离、提取纯粹的有机化合物，自有机化学发生开始，一直是一个非常活跃，并且取得很大成绩的研究领域。随着实验和分析技术的进步，已经能够分离含量极少的天然产物，如维生素、激素、植物生长素、昆虫信息素等。

二、有机化合物的结构测定

由天然产物中分离或用合成方法得到的有机化合物都要经过结构测定，了解它们与其他有机化合物之间的关系或研究有机化合物的结构与性质之间的关系。以前结构测定全靠化学方法，测定一个复杂的天然产物的结构需要多年的艰苦工作。现在，

广泛利用近代的物理方法来测定有机化合物的结构所需的样品量和时间都大幅度减少。

三、有机合成

从天然产物中分离的有机化合物经过结构测定以后,就可以根据结构,按照一定的方法从容易得到的原料合成。例如,靛蓝是一种从植物中提取的染料,测定了它的结构以后,发展了工业生产的方法,完全取代了天然的靛蓝。通过合成不但可以验证天然产物结构的正确性,还可以得到一系列与天然产物结构相似的化合物,从中筛选出性能更好的产物,进一步发展为工业产品。在已知的几百万种有机化合物中大部分是合成产物。许多工业部门,如染料、医药、农药、洗涤剂等部门都是在合成工作的基础上建立起来的。天然产物的合成、新化合物的合成以及合成方法都是有机合成研究的内容。

四、反应机理的研究

反应机理的研究可以加深对有机反应的理解,有助于合理地改变实验条件,提高合成效率。通过反应机理的研究还可以了解结构与反应活性之间的关系。化学科学是一个整体,它的各个分支,如无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、生物化学等是互相联系、互相渗透、互相促进的。无论从事化学中哪一个领域的工作,都必须具备有机化学的基础知识。无机化合物的分离和分析中用到的有机化合物越来越多;络合物中的络合剂大部分是有机化合物;发展很快的有机金属化合物化学则是无机化学和有机化学之间的边缘学科。

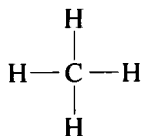
因此,有机化学是化学各专业中一门重要的基础课,有机化学的基本知识和实验技能对各专业都是必需的。

第四节 有机化合物的结构表示及键的类型

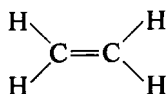
一、有机化合物的结构表示方法

1. 价键式(凯库勒结构式)

在19世纪后期,对有机化合物的结构已经进行了大量的研究工作,形成了定性的结构学说。当时已经知道,碳为四价原子,碳原子可以互相连接成碳链或碳环,也可与其他元素的原子连接成杂环,碳原子可以单键、双键或叁键互相连接或与其他元素的原子相连接,在这些概念的基础上,测定了大量有机化合物的结构并采用结构式来表示,如



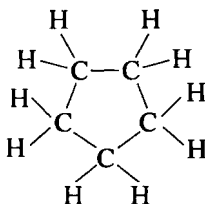
甲烷



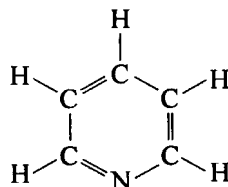
乙烯



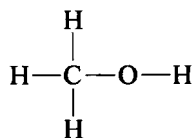
乙炔



环戊烷



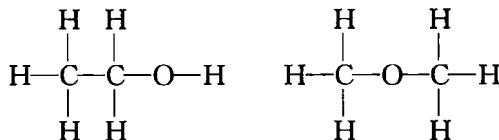
吡啶



甲醇

这种化学式称为价键式，也称为凯库勒结构式。

对有机化合物中广泛存在的异构现象，也从化合物的结构上找到了原因。例如，乙醇与甲醚的分子式相同，但结构不同，因此性质也不相同。



乙醇

甲醚

对分子中原子在空间的排列方式也有了一定的认识，如碳原子的四面体结构，碳原子位于四面体的中心，碳原子上的四个价指向四面体的四个顶点（图 1.2）。当碳原子与四个氢原子结合生成甲烷时，碳原子位于四面体的中心，四个氢原子在四面体的四个顶点上（图 1.3）。

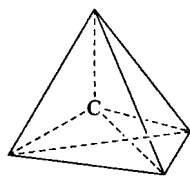


图 1.2 碳原子的四面体结构

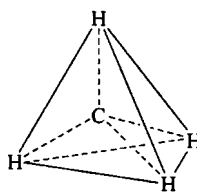


图 1.3 甲烷

为了更形象地理解分子中各原子在空间的排列情况，通常使用各种立体模型。其中最简单的一类是用各种颜色的小球来表示不同元素的原子，用短棍来表示各原子间的价键，碳原子通常用黑色的小球表示，小球上有等距离的四个小孔，在这四个小孔中插上表示价键的短棍后，四个短棍正好指向以球心为中心的四面体的四个顶点。由此可见，四面体的四个顶点就是以四面体的中心为中心的球面上距离相等的四点。在小棍的另一端加上表示氢原子的小球，就得到甲烷的模型（图 1.4），这种模型称为球棍模型。从球棍模型可以清楚地看出分子的几何对称性。

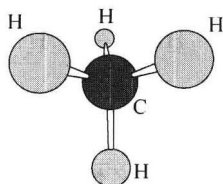
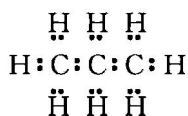


图 1.4 甲烷分子的球棍模型

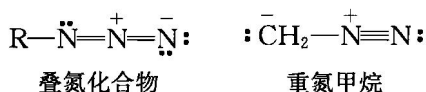
2. 路易斯电子结构式

用一对电子表示一个共价键，如



用路易斯电子式表示有机化合物结构时要注意以下 3 个问题。

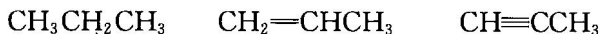
- ① 要把所有的价电子都表示出来；
- ② 共价键上的电子分属于所连的两个原子，孤电子对属于某一个原子；
- ③ 每一个原子周围的电子总数与原子状态的原子比较，若少一个电子在元素符号上加一个正号，多一个电子则加一个负号，如



由于路易斯电子式表示有机化合物结构式较为复杂，因此，现在常用价键式来表示有机化合物结构。

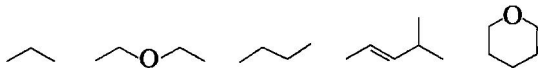
3. 简写式

简写式是指在表示有机化合物分子结构时，将碳碳、碳氢之间的单键线“—”省略，而将双键线、叁键线保留下来。



4. 键线式

键线式是一种省略碳、氢元素符号，只写碳碳键的表示方式，相邻碳碳键之间的夹角成 120° ，如



二、有机化合物中键的类型

在 20 世纪初期诞生了原子结构学说，对于化学键也有了新的认识。根据原子结构学说，原子是由带正电的原子核和带负电的电子组成的。电子在原子核周围各个能量不同的电子层中运动，通常化学键的生成只与最外层的价电子有关。惰性元素原子中，电