



普通高等教育“十一五”国家级规划教材
北京市高等教育精品教材
清华大学985名优教材立项资助



有机化学 (第二版)

主 编 李艳梅 赵圣印 王兰英
副主编 罗自萍 李兆陇 黄智敏 麻 远

ORGANIC
CHEMISTRY



科学出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
北京市高等教育精品教材
清华大学 985 名优教材立项资助

有机化学

(第二版)

主 编 李艳梅 赵圣印 王兰英
副主编 罗自萍 李兆陇 黄智敏 麻 远

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材。全书共 17 章,按照以官能团分章的方式编排,每章最后设置了相应的习题。本书内容精练,重点突出。在选材和举例方面,注重实用性和前沿性,许多实例来自于科研。在内容设置上,在教授基础知识的同时,注重培养学生思考和探究能力,几乎每个章节都设立了思考、导引和探究项目,可供学生讨论。书中还设置了拓展阅读部分,以拓展学生的知识面。本书的另一特色是引入理论计算,对每种官能团的代表化合物都拟合出形象的电荷分布示意图,便于读者理解化合物结构与反应性的关系。此外,为适应双语教学需要,本书对常用的有机化学名词和重要概念标注了英文。

作为清华大学有机化学 MOOC 的配套教材,全书在重要知识点位置设置了二维码,可扫描链接至 MOOC 相应知识点的讲解、动画展示、实验演示或讨论探索等。有机化学 MOOC 内容均由清华大学一线教授、副教授讲授。

本书可作为高等院校化学工程、材料科学、环境工程、生物工程等相关专业少学时有机化学课程的教材,也可供其他对有机化学感兴趣的读者阅读。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/李艳梅,赵圣印,王兰英主编.—2 版.—北京:科学出版社,2014.6

普通高等教育“十一五”国家级规划教材 北京市高等教育精品教材
ISBN 978-7-03-040790-0

I. ①有… II. ①李… ②赵… ③王… 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(2014)第 113322 号

责任编辑:陈雅娴 丁 里 / 责任校对:赵桂芬 张小霞

责任印制:闫 磊 / 封面设计:迷底书装

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>

北京天时彩色印刷公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011 年 1 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2014 年 6 月第 二 版 印张:27 1/2

2014 年 6 月第五次印刷 字数:701 000

定价:58.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

第二版前言

本书面世以来,得到诸多同行专家和读者好评,被清华大学等三十余所院校选为化工、应化、材料、环境、生物、医学、药学等近化学类专业本科生的有机化学教材。本书第一版入选普通高等教育“十一五”国家级规划教材,2013年被评为北京市高等教育精品教材,本书所依托的清华大学有机化学课程先后升级为国家精品课程、国家精品资源共享建设课程。2013年,有机化学课程被清华大学选为首批 MOOC(Massive Open Online Course,大规模开放在线课程)建设课程之一。

为适应新时期高等教育改革的发展趋势,创新有机化学课程教学思路,全面地反映学科的核心知识点和基本特点,我们在第一版基础上,召开了三次教材建设研讨会,结合兄弟院校特别是使用本书院校教师的建议,对第一版教材进行了修订和完善:

(1) 调整了部分章节的框架,修改了一些知识点的引入和展开方式。重新编写了习题和参考资料,修订了“导引”、“探究”、“思考”和“拓展”等内容。对书中重要化学概念、典型化学反应、核心化学结构式均做了双色设计。有机化学知识点纷繁复杂,且联系紧密,将一些重点、难点突出显示,有利于学生快速把握有机化学核心知识点。

(2) 为每一类化合物绘制电荷分布示意图,并辅以反应位点及反应类型的示意图,将纷繁的反应归于分子结构的位点及其特性,从而实现从电荷分布的角度探讨有机化合物结构及反应特性,从反应中电子的得失角度来理解和归类反应,深入浅出地介绍有机化学的基本原理。为增强其直观效果,我们将所有电荷分布示意图改为双色设计,大大提高教材的可读性,有利于学生学习效率提升。

(3) 科技的快速发展对传统课堂教学形成冲击的同时,也提供了突破和创新的平台。以 MOOC 为代表的新型教学模式带来了新的学习方式,也要求教材需要适应甚至引领学习模式的变革。受此启发,本次修订还进行了 MOOC 与传统教学互动的尝试,学生通过扫描书中的 160 余个二维码,便可直接链接至清华大学化学系教授、副教授讲授的该知识点的视频、动画演示或相关研讨(<http://www.xuetangx.com>)。

此外,我们还配合本书构建了有机化学教师教学群(QQ:294493700,小熊维尼有机化学教学群),共同探讨有机化学教学问题、交换教学信息和资源。

本次修订工作,我负责全书的整体框架修订和部分章节的完善或更新,并重新编写了习题和参考资料,修订了“导引”、“探究”、“思考”和“拓展”等内容。重庆大学罗自萍老师负责第 2~4 章的修订工作;南昌航空大学黄智敏老师负责第 5、6、15 章的修订工作;清华大学李兆陇老师负责第 7、13、17 章的修订工作;东华大学赵圣印老师负责第 8~11 章的修订工作;清华大学麻远老师负责第 12、14 章的修订工作。我的博士生赵德胜计算并绘制了电荷分布示意图、协助我完成了全书的校对工作。我的助理邱天负责全书习题和习题答案的核对、编排。在此,向他们一并表示最诚挚、最衷心的感谢。本次修订还得到了清华大学 985

名优教材立项资助。

同时还要感谢科学出版社的编辑们对本书的倾心付出,与他们关于教育和出版理念的讨论令我受益匪浅。

由于能力所限,虽经修订,书中谬误及不当之处仍难避免,欢迎读者批评、指正。

李艳梅

2014年4月于清华园

第一版前言

有机化学是化学科学中极为重要的一个分支,也是最有魅力的基础学科之一。目前通用的不同版本、不同年份的《有机化学》,是众多优秀教师教学经验的总结,可以说是百家争鸣、各有千秋。

在多次教学研讨会上,我结识了来自西北大学、东华大学、重庆大学和南昌航空大学的同行,大家在交流中萌生了汇集各校教学经验,共同编写一本《有机化学》的想法。因此,我和清华大学的同事们以及上述高校的同行们共同着手,开始这本书的写作。

我们的立足点是针对选修少学时有机化学课程的学生,教材内容精练,重点突出。为培养学生的探究能力,我们在相应章节中设立了探究项目,引导学生进行探究。相应的思考题可供学生讨论,而拓展阅读部分不仅可以拓展学生的知识面,还可以拓展学生的思路。书中还有一些标记星号的章节,由授课老师决定是否讲授。

由于有机化学的知识点多,而且相互联系十分密切,因此要想凝练内容、深入浅出地介绍知识,内容取舍就成了最大的问题。本书本着删减旧知识、添加新知识这一原则,在选材和举例方面注重实用性和便捷性,在编写中尝试用新反应或实际过程中采用的反应为载体,介绍经典的知识(书中的许多实例取材于文献)。而且在介绍完整知识体系的同时,尽量联系前沿的有机化学科研进展,进行知识的拓展,启发学生思考,力争使学生打好基础的同时,也有适当的提升。有机化学的发展日新月异,很多最新的文献讲述了一些便捷、创新的合成方法。因此,本书的很多内容参考了近年来最新报道的一些科研成果。此外,有机化学的研究进展对化学工业的发展有着重要的指导作用,所以,本书中提到一些有机化学应用方面的实例,相信这些内容能给学生耳目一新的感觉。在每一章的末尾,我们还设计了一些习题,实质上是对知识的总结理解。让学生能在学习完一章的内容后,对重点和难点有较好的把握,力争克服学习有机化学一看就会、一做就忘、一写就错的局面。

根据我们多年教学的体会,有机化合物结构与功能的关系是有机化学的核心,在理解有机化合物的化学反应时,掌握有机化合物的电子分布情况尤为重要。在以往的有机化学教材中,这种电子云密度分布往往只给出定性的说明,例如何种官能团通过何种作用吸电子或推电子。在本书中,对于每种官能团的代表性化合物,我们都通过理论计算拟合出形象的电子分布密度图。采用这样的形式,给学生直观的感觉,使学生在学过某一类化合物后,在头脑中会形成该类化合物电子云分布情况的形象图形。在电子分布密度图中可以清楚地看出官能团或者取代基对整个分子电性的影响,进而很容易理解反应该如何进行。我们希望通过这种形式,使学生感觉学习起来比较生动,对各类化合物分别有整体、形象的认识,这是本书的一个特点。

在本书编写的过程中,清华大学李艳梅老师负责全书的编排,各章导引、思考、拓展等环节的编写以及全书的统稿,并编写第1章和第16章;重庆大学罗自萍老师负责编写第2~4章;南昌航空大学黄智敏老师负责编写第5、6、15章;清华大学李兆陇老师负责编写第7、13、17章;东华大学赵圣印老师负责编写第8~11章;清华大学麻远老师负责编写第12、14章;西北大学王兰英老师负责全书的球棍模型、电子分布密度的计算和绘制工作;东华大学赵圣印老师参加了最后的统稿工作。在此要衷心感谢各位老师的辛勤工作。

感谢我的博士生赵镭、靳璐和陈媚莎同学,他们多年担任我的助教,在本书的编写过程中做了大量的工作。感谢我的助理王玉波,她做了大量文档处理工作。感谢我的学生:2009年全国高中生化学竞赛金牌获得者清华大学化学系化学-生物基科班的姬少博以及邱天、马迪、施杰等同学,他们从学生的视角审阅了全书,针对本书展开了激烈的争论,提出了大量建设性的意见。

感谢所有支持和帮助我的人!

李艳梅

2010年9月于清华园

目 录

第二版前言

第一版前言

第 1 章 绪论	1	习题	20
1.1 有机化合物和有机化学	1	第 2 章 饱和烃:烷烃和环烷烃	22
1.2 有机化合物的特征	1	2.1 通式、同系列和同分异构	22
1.2.1 有机化合物的结构特征	1	I 烷烃	23
1.2.2 有机化合物的性质特征	2	2.2 烷烃的命名	23
1.3 共价键	2	2.3 烷烃的结构	23
1.3.1 共价键的形成及相关理论	2	2.3.1 烷烃的结构	23
1.3.2 共价键的键参数	6	2.3.2 烷烃的构象	24
1.3.3 诱导效应	8	2.4 烷烃的物理性质	26
1.3.4 共价键的断裂与有机反应		2.4.1 沸点	27
基本类型	8	2.4.2 熔点	27
1.4 分子间相互作用力	9	2.4.3 密度	28
1.4.1 偶极-偶极相互作用	9	2.4.4 溶解度	28
1.4.2 范氏力	10	2.5 烷烃的化学反应	28
1.4.3 氢键	10	2.5.1 氧化、热解和异构化	28
1.4.4 疏水相互作用	10	2.5.2 取代反应	30
1.5 有机反应中的酸碱概念	10	II 环烷烃	34
1.5.1 Brönsted 酸碱理论	10	2.6 环烷烃的命名	34
1.5.2 Lewis 酸碱理论	11	2.6.1 单环烷烃	34
* 1.5.3 软硬酸碱理论	12	2.6.2 多环烷烃	35
1.6 有机化合物的分类	12	2.7 环烷烃的结构与构象	37
1.6.1 根据碳骨架分类	12	2.7.1 小环烷烃的结构与稳定性	37
1.6.2 根据官能团分类	13	2.7.2 环己烷的构象	38
1.7 有机化合物构造式的写法	14	2.7.3 取代环己烷的构象	40
1.7.1 电子式	14	* 2.7.4 十氢合萘的构型	40
1.7.2 蛛网式及结构简式	14	2.8 环烷烃的物理性质	41
1.7.3 键线式	15	2.9 环烷烃的化学反应	41
1.8 有机化合物命名的基本		2.9.1 取代反应	41
原则	15	2.9.2 催化氢化	42
1.8.1 几个与命名相关的词	15	2.9.3 与卤素或卤化氢的开环反应	42
1.8.2 系统命名的基本原则	17	2.9.4 氧化反应	43
1.8.3 特殊情况的处理	18	2.10 烷烃和环烷烃的制备	43
1.9 有机化学的研究方法	19	III 饱和烃的来源及石油产业	43

习题	43	3.12 烯炔和炔炔的制备	73
第3章 不饱和烃:烯炔、炔炔和二		3.12.1 烯炔的制备	73
烯炔	46	3.12.2 炔炔的制备	73
I 烯炔	46	IV 不饱和烃的来源及橡胶产业	73
3.1 烯炔的结构	46	习题	74
3.2 烯炔的异构和命名	47	第4章 芳炔	77
3.2.1 烯炔的异构	47	4.1 芳炔的分类、异构和命名	77
3.2.2 烯炔的命名	47	4.1.1 芳炔的分类	77
3.3 烯炔的物理性质	49	4.1.2 芳炔的异构	77
3.4 烯炔的化学反应	50	4.1.3 芳炔的命名	78
3.4.1 催化氢化	50	4.2 苯的结构	79
3.4.2 亲电加成反应	50	4.2.1 价键理论观点	79
3.4.3 氧化反应	56	4.2.2 分子轨道理论观点	79
3.4.4 α -氢卤代	58	* 4.2.3 共振论观点	79
3.4.5 聚合	59	4.3 芳炔的物理性质	80
II 炔炔	60	4.4 单环芳炔的化学性质	80
3.5 炔炔的结构	60	4.4.1 亲电取代反应	81
3.6 炔炔的命名	60	4.4.2 加成反应	85
3.7 炔炔的物理性质	61	4.4.3 氧化反应	85
3.8 炔炔的化学反应	61	4.4.4 还原反应	86
3.8.1 酸性及炔氢的特性反应	62	4.4.5 芳炔侧链的反应	86
3.8.2 亲电加成反应	63	4.5 芳环亲电取代反应的定位	
3.8.3 亲核加成反应	64	规律	87
3.8.4 还原反应	64	4.5.1 三类定位基	88
3.8.5 氧化反应	65	4.5.2 定位规律的解释	89
3.8.6 聚合	65	4.5.3 二取代苯的定位规律	92
III 二烯炔	66	4.5.4 定位规律在有机合成上的	
3.9 二烯炔的分类和命名	66	应用	93
3.9.1 二烯炔的分类	66	4.6 稠环芳炔	94
3.9.2 二烯炔的命名	66	4.6.1 多环芳炔的分类	94
3.10 共轭二烯炔的结构与共轭		4.6.2 萘	95
效应	67	4.6.3 蒽和菲	98
3.10.1 共轭二烯炔的结构	67	4.6.4 富勒烯	98
3.10.2 共轭效应	67	4.7 非苯芳炔	99
* 3.10.3 超共轭效应	68	4.8 芳炔的来源及煤炭产业	101
* 3.10.4 共振论	69	习题	102
3.11 共轭二烯炔的化学反应	70	第5章 对映异构	105
3.11.1 1,4-加成	70	5.1 手性和对称性	105
3.11.2 Diels-Alder 反应	71	5.1.1 偏振光和物质的旋光性	105
3.11.3 聚合	72	5.1.2 旋光仪和比旋光度	105

5.1.3 分子的手性与旋光性	106	6.3.4 卤代烃与金属的反应 金属有机 化合物	127
5.1.4 分子的对称性与旋光性	106	6.4 饱和碳原子上亲核取代反应 历程	130
5.2 含一个不对称碳的化合物	107	6.4.1 单分子取代反应 S_N1	130
5.2.1 构型的表示	107	6.4.2 双分子取代反应 S_N2	132
5.2.2 构型的标记	108	* 6.4.3 离子对机理	133
5.2.3 对映体和外消旋体	109	* 6.4.4 分子内亲核取代反应历程	133
5.3 含两个及多个不对称碳的化 合物	110	6.5 影响亲核取代反应的因素	134
5.3.1 含两个不同不对称碳的化 合物	110	6.5.1 烃基结构的影响	134
5.3.2 含两个相同不对称碳的化 合物	110	6.5.2 离去基团的影响	135
5.3.3 含多个不对称碳的化合物	111	6.5.3 亲核试剂的影响	136
5.4 环状手性化合物	111	6.5.4 溶剂的影响	136
5.5 其他不含不对称碳原子的手性 化合物	112	6.6 消除反应历程	137
5.5.1 丙二烯型化合物	112	6.6.1 单分子消除反应 $E1$	137
5.5.2 联苯型化合物	113	6.6.2 双分子消除反应 $E2$	137
* 5.6 前(潜)手性碳和分子的 前(潜)手性	113	6.7 影响消除反应的因素	138
* 5.7 不对称合成与拆分	114	6.7.1 烃基结构的影响	138
5.7.1 不对称合成	114	6.7.2 离去基团的影响	138
5.7.2 外消旋体的拆分	115	6.7.3 进攻试剂的影响	138
5.7.3 对映体过量百分数和光学 纯度	117	6.7.4 溶剂的影响	138
5.8 手性与药物	117	6.8 取代反应与消除反应的竞争	139
5.9 异构体的分类	118	6.8.1 烃基结构的影响	139
习题	119	6.8.2 试剂的影响	139
第 6 章 卤代烃 金属有机化合物	122	6.8.3 溶剂极性的影响	140
6.1 卤代烃的分类、异构、命名和 结构	122	6.8.4 反应温度的影响	140
6.1.1 卤代烃的分类	122	6.9 其他卤代烃	140
6.1.2 卤代烃的异构	122	6.9.1 双键和苯环位置对卤原子活 性的影响	140
6.1.3 卤代烃的命名	123	* 6.9.2 卤代芳烃	142
6.1.4 卤代烃的结构	123	6.9.3 多卤代烃	144
6.2 卤代烃的物理性质	123	6.9.4 氟代烃	144
6.3 卤代烃的化学反应	124	6.10 卤代烃的制备	145
6.3.1 卤代烃的亲核取代反应	124	6.10.1 烷烃的卤代	145
6.3.2 卤代烃的消除反应	126	6.10.2 烯烃、炔烃与卤化氢或卤素 加成	145
6.3.3 卤代烃的还原	127	6.10.3 由醇制备	145
		习题	145
		第 7 章 波谱分析在有机化学中的 应用	150

7.1 电磁辐射	150	8.5.1 由烯烃制备	195
7.2 红外光谱	151	8.5.2 卤代烃的水解	195
7.2.1 分子振动和红外光谱	152	8.5.3 羰基化合物的还原	195
7.2.2 有机化合物的特征频谱	153	8.5.4 利用格氏试剂制备醇	195
7.2.3 有机化合物红外谱图举例	154	II 酚	196
7.2.4 红外光谱的应用	157	8.6 酚的分类和命名	196
7.3 核磁共振	158	8.7 酚的物理性质与波谱特征	196
7.3.1 核磁共振氢谱的基本原理	159	8.7.1 酚的物理性质	196
7.3.2 化学位移	161	8.7.2 酚的波谱特征	197
7.3.3 自旋偶合与自旋裂分	164	8.8 酚的化学性质	198
7.3.4 积分常数	166	8.8.1 酚的酸性	198
7.3.5 核磁共振氢谱解析	166	8.8.2 酚醚和酯的生成	198
* 7.3.6 核磁共振碳谱	167	8.8.3 酚与三氯化铁反应	200
7.4 紫外光谱	170	8.8.4 苯酚芳环上的亲电取代反应	200
7.4.1 电子跃迁与紫外光谱	170	8.9 酚的制备	202
7.4.2 紫外谱图解析	172	8.9.1 异丙苯法	202
7.5 质谱	173	8.9.2 卤代芳烃水解	202
7.5.1 质谱的基本原理	173	8.9.3 碱熔法	202
7.5.2 质谱解析	174	8.9.4 重氮盐水解	202
7.5.3 质谱新技术	177	III 醚	202
习题	179	8.10 醚的分类和命名	202
第8章 醇、酚和醚	184	8.11 醚的物理性质与波谱特征	203
I 醇	184	8.11.1 醚的物理性质	203
8.1 醇的分类、命名和结构	184	8.11.2 醚的波谱特征	203
8.1.1 醇的分类	184	8.12 醚的化学反应	204
8.1.2 醇的命名	184	8.12.1 钯盐的形成	204
8.1.3 醇的结构	185	8.12.2 醚键的断裂	204
8.2 醇的物理性质与波谱特征	185	8.12.3 过氧化物的生成	205
8.2.1 醇的物理性质	185	8.12.4 Claisen 重排	206
8.2.2 醇的波谱特征	186	8.13 醚的制备	206
8.3 一元醇的化学性质	187	8.13.1 Williamson 合成法	206
8.3.1 醇的酸性和碱性	188	8.13.2 Ullmann 反应制备	206
8.3.2 生成卤代烃	189	8.13.3 醇分子间的脱水	206
8.3.3 脱水和消除反应	191	IV 环醚和冠醚	206
8.3.4 醇的氧化反应	192	8.14 环醚	206
8.3.5 醇的脱氢反应	193	8.15 冠醚	207
8.4 多元醇的特殊反应	194	习题	208
8.4.1 邻二醇的氧化	194	第9章 醛、酮和醌	211
8.4.2 频哪醇重排	194	I 醛和酮	211
8.5 醇的制备	195	9.1 醛和酮的分类和命名	211

9.1.1 醛和酮的分类	211	9.11.5 自由基捕获剂	237
9.1.2 醛和酮的命名	211	9.12 醌与染料	237
9.2 醛和酮的结构	212	习题	238
9.3 醛和酮的物理性质和波谱特征	212	第 10 章 羧酸及其衍生物	244
9.3.1 醛和酮的物理性质	212	I 羧酸	244
9.3.2 醛和酮的波谱特征	213	10.1 羧酸的分类、命名和结构	244
9.4 醛和酮的亲核加成反应	215	10.1.1 羧酸的分类和命名	244
9.4.1 醛和酮的亲核加成反应概述	215	10.1.2 羧酸的结构	244
9.4.2 与含氧亲核试剂的加成	217	10.2 羧酸的物理性质和波谱特征	245
9.4.3 与含硫亲核试剂的加成	219	10.2.1 羧酸的物理性质	245
9.4.4 与含碳亲核试剂的加成	220	10.2.2 羧酸的波谱特征	245
9.4.5 与含氮亲核试剂的加成	222	10.3 羧酸的化学性质	247
9.4.6 与 Wittig 试剂的反应	223	10.3.1 羧酸的酸性	247
* 9.4.7 Reformatsky 反应	224	10.3.2 羧酸衍生物的生成	248
9.5 醛和酮 α -H 的反应	225	10.3.3 羧酸的还原	251
9.5.1 α -碳上氢原子的活泼性	225	10.3.4 羧酸 α -H 的卤代反应	251
9.5.2 卤代反应	225	10.3.5 脱羧反应	252
9.5.3 羟醛缩合反应	226	10.3.6 二元羧酸的特性	252
* 9.5.4 Mannich 反应	228	II 羧酸衍生物	253
9.6 醛和酮的氧化和还原反应	229	10.4 羧酸衍生物的命名	253
9.6.1 醛和酮的氧化反应	229	10.5 羧酸衍生物的物理性质和波谱特征	254
9.6.2 醛和酮的还原反应	229	10.5.1 羧酸衍生物的物理性质	254
9.7 Cannizzaro 反应	231	10.5.2 羧酸衍生物的波谱特征	255
9.8 α, β -不饱和醛、酮	232	10.6 羧酸衍生物的化学性质	257
9.8.1 还原反应	232	10.6.1 亲核取代反应	257
9.8.2 亲核加成反应	232	10.6.2 与格氏试剂的反应	260
9.8.3 Michael 加成	233	10.6.3 还原反应	261
9.9 醛、酮的制备	233	10.6.4 酯缩合反应	261
9.9.1 由醇的氧化和脱氢制备	233	10.6.5 Hofmann 降级反应	262
9.9.2 用芳烃制备	234	10.6.6 酰胺的失水反应	263
9.9.3 用羧酸衍生物制备	234	10.6.7 酰胺的酸碱性	263
9.9.4 炔烃的水合反应	235	* 10.6.8 烯酮	264
II 醌	235	III 取代酸	264
9.10 醌的结构和命名	235	10.7 羟基酸的分类和命名	265
9.11 醌的化学性质	235	10.8 羟基酸的化学反应	265
9.11.1 碳碳双键的加成反应	235	10.8.1 酸性	265
9.11.2 羰基的反应	236	10.8.2 氧化反应	265
9.11.3 1,4-加成反应	236	10.8.3 脱水反应	266
9.11.4 还原反应	236		

10.8.4 分解脱羧反应	266	11.6.2 烷基化反应	286
10.9 β -二羰基化合物	267	11.6.3 酰化反应	286
10.9.1 酮式-烯醇式互变异构	267	11.6.4 氧化	287
10.9.2 乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用	268	11.6.5 与亚硝酸反应	287
10.9.3 丙二酸二乙酯在有机合成中的应用	269	11.6.6 芳胺苯环上的取代反应	288
10.10 羧酸的制备	270	11.7 季铵盐和季铵碱	289
10.10.1 由伯醇或醛氧化制备	270	11.7.1 季铵盐	289
10.10.2 由烃的氧化制备	270	11.7.2 季铵碱的消除反应	290
10.10.3 用腈水解制备	270	11.8 胺的制备	291
10.10.4 由格氏试剂与二氧化碳反应制备	270	11.8.1 酰胺和腈的还原	291
10.10.5 酚酸的制备	270	11.8.2 氨与卤代烃的反应	291
习题	271	11.8.3 醛和酮的还原胺化	291
第 11 章 含氮有机化合物	276	11.8.4 硝基化合物的还原	291
I 硝基化合物	276	11.8.5 酰胺的 Hofmann 降级反应	291
11.1 硝基化合物的分类、命名和结构	276	11.8.6 Gabriel 合成法	292
11.1.1 硝基化合物的分类和命名	276	III 其他含氮化合物	292
11.1.2 硝基化合物的结构	276	11.9 芳香族重氮和偶氮化合物	292
11.2 硝基化合物的物理性质和波谱特征	277	11.9.1 重氮盐的制备	292
11.2.1 硝基化合物的物理性质	277	11.9.2 重氮盐在有机合成中的应用	293
11.2.2 硝基化合物的波谱特征	277	11.9.3 偶氮化合物与偶氮染料	296
11.3 硝基化合物的化学性质	278	* 11.10 腈和异腈	297
11.3.1 具有 α -H 的脂肪族硝基化合物与碱的反应	278	11.10.1 腈的化学性质	297
11.3.2 还原反应	278	11.10.2 异腈	298
11.3.3 硝基对芳环上其他取代基的影响	279	习题	299
II 胺	281	第 12 章 含硫、含磷及含硅有机化合物	304
11.4 胺的分类、命名和结构	281	12.1 含硫有机化合物	304
11.4.1 胺的分类和命名	281	12.1.1 硫醇、硫酚、硫醚	305
11.4.2 胺的结构	282	12.1.2 磺酸	307
11.5 胺的物理性质和波谱特征	283	12.1.3 牛磺酸和磺胺类药物	309
11.5.1 胺的物理性质	283	12.2 含磷有机化合物	309
11.5.2 胺的波谱特征	284	12.2.1 命名与结构	309
11.6 胺的化学性质	285	12.2.2 含磷化合物的化学性质	311
11.6.1 胺的碱性	285	12.2.3 有机磷农药	312
		12.2.4 不对称催化中的膦配体	312
		12.3 含硅有机化合物	313
		12.3.1 烃基硅烷的制备	314
		12.3.2 卤硅烷的制备和化学性质	315
		12.3.3 有机硅化合物在合成中的	

应用	316	15.1 碳水化合物的分类	358
习题	316	15.2 单糖	358
第 13 章 杂环化合物	319	15.2.1 单糖的分类、构型与命名	358
13.1 杂环化合物的分类、命名和 结构	319	15.2.2 单糖的环状结构	362
13.1.1 杂环化合物的分类和命名	319	15.2.3 单糖的构象	364
13.1.2 杂环化合物的物理性质与波谱 特征	321	15.2.4 单糖的化学反应	365
13.1.3 五元和六元杂环化合物的结构 和芳香性	324	15.2.5 重要的单糖及其衍生物	369
13.2 五元杂环化合物	328	15.3 二糖	371
13.2.1 五元杂环化合物的化学反应	328	15.3.1 二糖总论	371
* 13.2.2 苯并五元杂环化合物	330	15.3.2 重要的二糖	372
13.2.3 常见的五元杂环化合物	331	15.4 多糖	374
13.3 六元杂环化合物	334	15.4.1 淀粉	374
13.3.1 六元杂环化合物的化学反应	334	15.4.2 纤维素	375
* 13.3.2 苯并六元杂环化合物	337	15.4.3 甲壳素	376
13.3.3 常见的六元杂环化合物	338	15.4.4 细胞表面的多糖	377
13.4 杂环类药物	339	* 15.4.5 寡糖的合成	377
习题	341	习题	378
第 14 章 类脂化合物	345	第 16 章 氨基酸、多肽、蛋白质及 核酸	381
14.1 油脂	345	16.1 氨基酸	381
14.1.1 油脂的物理性质	347	16.1.1 α -氨基酸的结构、命名和 分类	381
14.1.2 油脂的化学性质	347	16.1.2 氨基酸的性质	382
14.2 蜡	348	16.2 多肽	385
14.3 磷脂	349	16.2.1 多肽的组成	385
14.4 萜类化合物	350	16.2.2 多肽的结构测定	386
14.4.1 单萜	350	16.2.3 多肽合成	387
14.4.2 倍半萜	351	16.3 蛋白质	390
14.4.3 二萜	352	16.3.1 蛋白质的分类、功能和组成	390
14.4.4 三萜	353	16.3.2 蛋白质的结构	391
14.4.5 四萜	353	16.3.3 蛋白质的性质	394
* 14.4.6 萜类的生物合成	353	16.4 酶	395
14.5 甾族化合物	354	16.5 核酸	395
14.5.1 胆固醇	354	16.5.1 核酸的组成与结构	396
14.5.2 维生素 D	355	16.5.2 核酸的性质	399
14.5.3 胆酸	355	* 16.6 生物技术和生物技术 药物	399
14.5.4 甾族激素	356	16.6.1 基因工程	399
习题	357	16.6.2 干扰素	399
第 15 章 碳水化合物	358	16.6.3 多肽类药物	400

16.6.4 抗体药·····	400	17.4.1 H[1,j] σ 迁移·····	410
习题·····	401	17.4.2 C原子的[1,j] σ 迁移·····	412
第17章 周环反应·····	403	17.4.3 [i,j] σ 迁移·····	413
17.1 前线轨道理论·····	403	习题·····	414
17.2 电环化反应·····	405	部分习题答案·····	418
17.3 环加成反应·····	407	参考文献·····	424
17.4 σ 迁移反应·····	409		

第 1 章 绪 论

1.1 有机化合物和有机化学

有机化学是研究有机化合物及化学原理的一门学科。它包含了对碳氢化合物及其衍生物的组成、结构、性质、反应及制备的研究。它与人们的日常生活息息相关,是化学学科的一个重要分支。

人类几千年前就已得到了有机化合物。例如,我国古代的酿酒、制醋、制糖和制皂。在 18 世纪,人们从葡萄汁中提取酒石酸,从尿中提取尿素,从柠檬汁中提取柠檬酸,从鸦片中提取吗啡。但是,一直到 19 世纪初,化学家们始终认为有机物都是来源于生物体内,它们只能在受到“生命力”(vital force)的作用时才能形成,无法通过合成得到。1828 年,F. Wöhler(维勒)首次利用无机化合物氰酸铵合成了尿素,这是人类有机合成化学的重大开端,并且打破了“生命力”学说,是有机化学史上的重要转折点。虽然当时这项开创性的成果并未得到很多化学家的认可,但到了 1847 年,H. Kolbe(柯尔伯)合成出乙酸;1854 年,M. Berthelot(贝特罗)合成出油脂,“生命力”学说才被彻底摒弃,有机化学进入了新时代。

随着有机化学的发展,经典的有机结构理论逐渐建立。1858 年,德国化学家 Kekulé(凯库勒)和英国化学家 Couper(库帕)首次提出碳四价和碳链的概念;1861 年,俄国化学家 Butlerov(布特列洛夫)提出了化学结构的系统概念;1874 年,荷兰化学家 J. H. van't Hoff(范特霍夫)和 J. A. Le Bel(勒贝尔)同时提出了四面体型学说,建立了立体有机化学的基础,并解释了对映异构和几何异构现象。

进入 20 世纪,随着价键理论的形成、量子化学的建立和发展、分子轨道理论和分子轨道对称守恒原理的揭示,人们对化学键的微观本质有了更深的了解。由此,也奠定了现代结构理论的基础。伴随着仪器的进步和分析手段的提高,有机化学正在大踏步地前进。

1.2 有机化合物的特征

通常,有机化合物和无机化合物的性质有较大的不同。要深入了解有机化学,首先需要了解有机化合物的主要特征。



1.2.1 有机化合物的结构特征

通常认为有机化合物是碳氢化合物及其衍生物(但组成不是关键,关键是性质),碳原子是有机化合物中的核心原子。碳元素处于元素周期表第二周期第四主族,外层电子排布为 $2s^2 2p^2$ 。其电负性为 2.5,近似为电负性最大的元素(氟,4.1)和最小的元素(铯,0.7)的电负性的平均值,因此表现出既不易得电子,也不易失电子,通常以共价键与其他原子或原子团相连。碳原子外层有四个电子,因此可形成四个共价键。

有机化合物中碳原子的自身成键能力很强,易以单键、双键或叁键形式相互连接。

有机化合物的性质,不仅取决于元素的组成和性质,还取决于分子的结构。相同分子式的

分子,由于结构不同,性质可以有很大的差别,这就是所谓的同分异构现象(isomerism,见 2.1),这类化合物称为同分异构体(isomer)。同分异构现象是造成有机化合物数量庞大的原因之一。

1.2.2 有机化合物的性质特征

有机化合物的结构特征使它的性质与无机物有本质的区别。有机化合物自身在物理和化学性质上有共同的特点:

易燃性:绝大多数有机化合物都容易燃烧,而大多数无机化合物不燃烧。

熔点低:有机化合物在室温下常为气体、液体或低熔点的固体。它们以共价键结合,分子与分子间的作用力较小,故熔点较低。而无机化合物晶格能较大,需要较高的能量才能破坏,故熔点较高。

难溶于水:一般的有机化合物极性较小,而水的极性很强,介电常数很大,根据“相似相溶”原理,有机化合物大多难溶于水,易溶于非极性或极性小的有机溶剂。

反应速率慢:有机化合物的反应速率较慢,分子需要达到一定的能量才能发生反应。所以通常需要加热或加催化剂,且反应时间长。

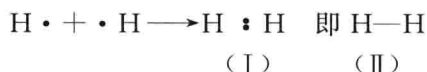
副反应多:有机化合物分子大多是由多个原子结合而形成的复杂分子,所以当它和一种试剂发生反应时,分子的各部分可能都受影响,从而与原料或者产物继续反应。因此,有机化合物的反应常会伴随着不同的副反应,最终得到的产物往往是混合物。

1.3 共价键

分子中的原子通过化学键(chemical bond)相互结合。常见的化学键有共价键(covalent bond)、离子键(ionic bond)和金属键(metallic bond)。有机化合物分子中最常见的为共价键。

1.3.1 共价键的形成及相关理论

1916年,Lewis(路易斯)首次提出了共价键的理论。该理论认为分子中的原子都有形成惰性气体电子结构的趋势。共价键就是通过共用电子对来实现两电子或八电子的稳定结构的,即“八隅规则”(octet rule)。最简单的例子是两个氢原子通过共用电子对形成氢分子,从而使每个氢原子都形成类似氦原子的稳定结构。



(I)式中,通过共价结合的外层价电子表示的电子结构式为 Lewis 结构式(Lewis structure formula),(II)式中的短线则表示成键电子。

Lewis 理论提出了共价键这种新的成键方式,对于研究化合物有重要的意义。但是该理论并没有解释共价键的本质,也无法解释某些不形成惰性气体电子层结构的分子,如 PCl_5 的结构本质。

价键理论(valence-bond theory,简称 VB 法)和分子轨道理论(molecular orbital theory,简称 MO 法)是建立在量子力学基础上的处理分子中化学键的理论,现简介如下。