

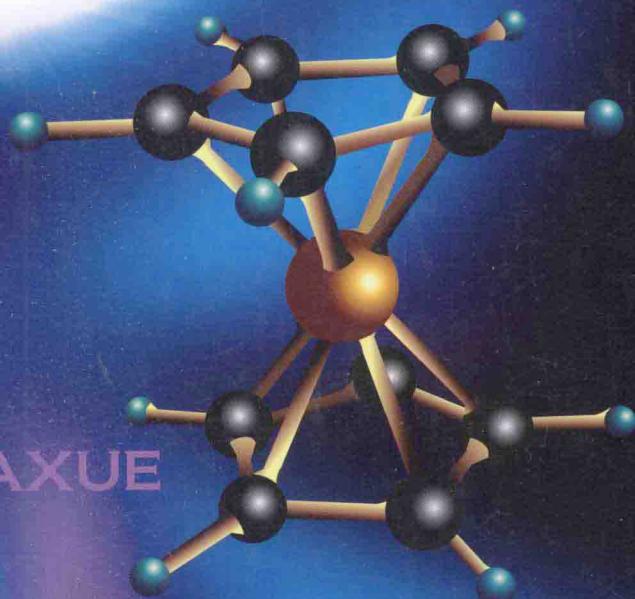


高等学校化学化工专业系列教材
GAODENG XUEXIAO HUAXUE HUAGONG ZHUANYE XILIE JIAOCAI

有机化学

于世钧 主编 安 悅 闫 杰 副主编

YOUJI HUAXUE



化学工业出版社

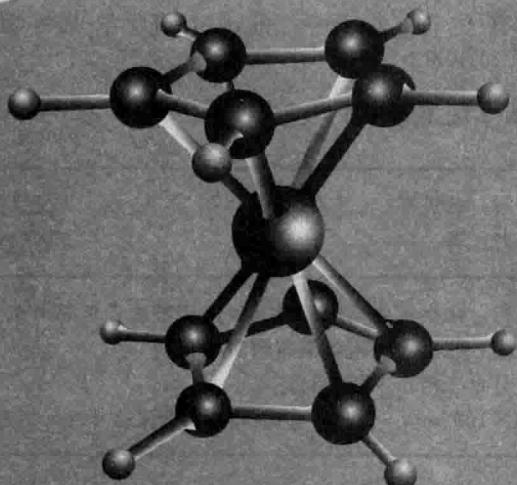


高等学校化学化工专业系列教材

GAODENG XUEXIAO HUAXUE HUAGONG ZHUANYE XILIE JIAOCAI

有机化学

于世钧 主编 安悦 闫杰 副主编



化学工业出版社

本书主要按照官能团体系编写，共 22 章，注重基本概念、基本理论、基本反应的系统性、结构与性质的变化关系及各类反应历程，便于读者理解掌握。教材每章都附有覆盖各章节知识点的习题，有助于学生在有限的时间内消化、总结和掌握相关知识点，可有效提高学习效率。教材内容结合生产、生活实际和社会经济发展需要，适当引入学科发展前沿成果。

本书可作为普通高等院校化学、化工、环境、制药、生物及材料类专业教材，也可供其它专业及对有机化学感兴趣的读者参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学 / 于世钧主编 . —北京：化学工业出版社，2014.5

高等学校化学化工专业系列教材

ISBN 978-7-122-20252-9

I . ①有… II . ①于… 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 066376 号

责任编辑：杜进祥

文字编辑：向 东

责任校对：蒋 宇

装帧设计：韩 飞

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 33 字数 852 千字 2014 年 9 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：66.00 元

版权所有 违者必究

“高等院校化学化工专业系列教材” 编委会

主任：于世钧

副主任：冯春梁 杨 梅

成 员：（按姓名汉语拼音排序）

安 悅	迟玉贤	丁言伟	冯春梁	高 峰	赫春香
金 晶	李杰兰	李金祥	李晓辉	吕成伟	孙 琪
孙 越	王凤平	王长生	翁前锋	吴 晶	邢 娜
闫 杰	杨 梅	由忠录	于世钧	玉占君	张吉才
张澜萃	张 琳	张文伟	张志广		

>>> 前 言

有机化学作为化学科学的重要分支，是高等学校化学及其相关专业的重要基础课程。目前有机化学教材有不同版本，各有所长，都是众多优秀教师辛勤工作的结晶。本书是编者经过二十余年的教学实践，不断总结教学经验，参考国内外近年来的有机化学教材，反复修改、编写而成，也是辽宁师范大学国家级特色专业建设成果之一。

有机化学知识点众多，相互联系紧密。因此，本书主要按照官能团体系编写，注重基本概念、基本理论、基本反应的系统性、结构与性质的变化关系及各类反应历程，便于读者理解掌握。每章都附有覆盖各章节知识点的习题，有助于学生在有限的时间内消化、总结和掌握相关知识点，可有效提高学习效率。本书内容结合生产、生活实际和社会经济发展需要，适当引入学科发展前沿成果。有机波谱一章简单介绍了各类化合物的光谱规律，可以提前讲授。部分章节（如含硫、含磷和含硅有机化合物及萜类和甾族化合物等）可根据教学具体需要简单介绍或作为自学内容。本书的主要章节已在教学中使用多年，效果良好。本书可作为普通高等院校化学、化工、环境、制药、生物及材料类专业教材，也可供其它专业及对有机化学感兴趣的读者参考。

本书第1~7章由于世钧编写；第8、9、13、18章由安悦编写；第10、11、12、17章由闫杰编写；第15、16、20、21章由吕成伟编写；第14、19、22章由张志广编写。于世钧负责全书统稿。华东理工大学荣国斌教授悉心审阅全书并提出许多宝贵意见，在此致以崇高的敬意！

此外，赵龙铉老师及研究生刘晶、于明川、安金成、马白庆、徐畅、王日楠、刘天龙、李兵营等在文字录入、绘制图表等方面做出了大量工作，谨此表示衷心感谢。

限于编者的水平，书中不足和不妥之处在所难免，敬请同行专家及读者批评指正。

编者
2014年4月

目 录

第1章 绪论

1

1.1 有机化学的研究对象	1
1.1.1 有机化合物和有机化学	1
1.1.2 有机化学的产生和发展	1
1.1.3 有机化合物的特性	2
1.2 有机化合物的分子结构和结构式	2
1.3 共价键	4
1.3.1 共价键的属性	4
1.3.2 共价键的断裂方式和反应类型	6
1.4 有机化合物的分类	6
1.4.1 按碳骨架分类	6
1.4.2 按官能团分类	7
习题	8

第2章 烷 烃

9

2.1 烷烃的同系列和构造异构	9
2.1.1 烷烃的同系列	9
2.1.2 烷烃的同分异构现象	10
2.2 烷烃的命名	10
2.2.1 伯、仲、叔、季碳原子和伯、仲、叔氢原子	11
2.2.2 普通命名法	12
2.2.3 系统命名法	12
2.3 烷烃的结构	14
2.3.1 碳原子的四面体构型及分子模型	14
2.3.2 碳原子的 sp^3 杂化	15
2.3.3 烷烃分子的形成	15
2.4 烷烃的构象	17

2.4.1 乙烷的构象	17
2.4.2 正丁烷的构象	18
2.5 烷烃的物理性质	18
2.5.1 物理状态	19
2.5.2 沸点	19
2.5.3 熔点	20
2.5.4 相对密度	20
2.5.5 溶解度	20
2.6 烷烃的化学性质	20
2.6.1 氧化反应	21
2.6.2 异构化反应	21
2.6.3 热裂反应	21
2.6.4 卤代反应	22
2.7 烷烃卤代反应历程	23
2.7.1 甲烷的氯代历程	24
2.7.2 卤素对烷烃的相对反应活性	24
2.7.3 烷烃卤代反应的相对活性与烷基自由基稳定性	25
2.8 过渡态理论	26
2.9 烷烃的制备	27
2.9.1 偶联反应	28
2.9.2 还原反应	28
2.10 烷烃的主要来源及用途	28
习题	29

第3章 单 烯 烃

31

3.1 烯烃的结构	31
3.1.1 碳原子的 sp^2 杂化	31
3.1.2 碳碳双键的组成	32
3.1.3 π 键的特性	32
3.2 烯烃的同分异构和命名	33
3.2.1 烯烃的同分异构现象	33
3.2.2 烯烃的命名	34
3.3 烯烃的物理性质	37
3.4 烯烃的化学性质	38
3.4.1 催化加氢 (或催化氢化) 和氢化热	38
3.4.2 亲电加成	40
3.4.3 氧化反应	43
3.4.4 聚合反应	45
3.4.5 α -氢原子的反应	45
3.5 烯烃的制备	46

3.5.1 卤代烃脱卤化氢	46
3.5.2 醇脱水	46
3.5.3 邻二卤代物脱卤素	47
3.6 诱导效应和共轭效应	47
3.6.1 诱导效应	47
3.6.2 共轭效应	48
3.7 烯烃的加成反应历程	51
3.7.1 锗离子历程	51
3.7.2 碳正离子历程与马氏规则的解释	51
3.7.3 烯烃的自由基加成历程	53
3.8 烯烃的工业来源和重要烯烃的用途	53
3.8.1 烯烃的主要来源	53
3.8.2 重要烯烃的用途	54
习题	55

第4章 炔烃和二烯烃

58

4.1 炔烃	58
4.1.1 炔烃的结构	58
4.1.2 炔烃的命名	60
4.1.3 炔烃的物理性质	60
4.1.4 炔烃的化学性质	60
4.1.5 炔烃的制备	65
4.1.6 乙炔	65
4.2 二烯烃	67
4.2.1 二烯烃的分类和命名	67
4.2.2 丙二烯	68
4.2.3 共轭二烯烃	69
4.3 共轭二烯烃 1,2-加成与 1,4-加成的理论解释	73
习题	74

第5章 脂环烃

77

5.1 脂环烃的分类和命名	77
5.1.1 脂环烃的分类	77
5.1.2 脂环烃的命名	78
5.2 脂环烃的性质	80
5.2.1 环烷烃的物理性质	80
5.2.2 脂环烃的化学性质	80
5.3 环烷烃的结构	81
5.3.1 环烷烃的结构与稳定性	81

5.3.2 环己烷及其衍生物的构象	84
5.3.3 脂环化合物的顺反异构	86
5.4 脂环烃的制法	88
习题	89

第6章 旋光异构

92

6.1 物质的旋光性	92
6.1.1 平面偏振光和旋光性物质	92
6.1.2 旋光仪和比旋光度	93
6.2 旋光异构现象与分子结构的关系	95
6.2.1 旋光异构现象的发现	95
6.2.2 手性和对称因素	96
6.3 手性碳原子的 R、S 命名及构型的表示	98
6.3.1 手性碳原子的 R、S 命名	98
6.3.2 构型的表示方法	98
6.3.3 含有一个手性碳原子化合物的对映异构	101
6.4 含有两个手性碳原子化合物的旋光异构	102
6.4.1 含有两个不相同手性碳原子的化合物	102
6.4.2 含有两个相同手性碳原子的化合物	103
6.5 环状化合物的立体异构	104
6.5.1 环丙烷衍生物	104
6.5.2 环己烷衍生物	105
6.6 不含手性碳原子化合物的对映异构	105
6.7 外消旋体的拆分和不对称合成	107
6.7.1 外消旋体的拆分	107
6.7.2 不对称合成	108
6.8 立体化学在研究反应历程中的应用	108
习题	109

第7章 芳 烃

112

7.1 苯的结构	113
7.1.1 苯的凯库勒式	113
7.1.2 价键理论	113
7.1.3 分子轨道理论	114
7.1.4 由氢化热看苯的稳定性	115
7.1.5 共振论简介及对苯结构的解释	115
7.2 单环芳烃的异构现象和命名	117
7.3 单环芳烃的物理性质	119
7.4 单环芳烃的化学性质	119

7.4.1 亲电取代反应	119
7.4.2 加成反应	125
7.4.3 氧化反应	126
7.5 苯环上亲电取代反应的定位规律	127
7.5.1 两类定位基	127
7.5.2 苯环上定位基定位规律的解释	128
7.5.3 二取代苯的定位规则	132
7.5.4 定位规则在有机合成中的应用	133
7.6 几种重要单环芳烃的来源及应用	133
7.7 多环芳烃	134
7.7.1 联苯	134
7.7.2 萍	134
7.7.3 蒽	137
7.7.4 菲及其它稠环烃	138
7.8 非苯系芳烃	139
7.8.1 Hückel 规则	139
7.8.2 非苯芳烃	139
习题	141

第8章 卤代烃

145

8.1 卤代烃的分类、命名及同分异构现象	145
8.1.1 分类	145
8.1.2 命名	146
8.1.3 同分异构现象	147
8.2 卤代烃的性质	147
8.2.1 一卤代烃	147
8.2.2 一卤代烯烃和一卤代芳烃	155
8.2.3 多卤化合物	158
8.2.4 含氟化合物	158
8.3 卤代烃的制法	159
8.3.1 由烃制备	159
8.3.2 由醇制备	160
8.3.3 卤代烃的互换反应	161
8.4 重要的卤代烃	161
8.4.1 三氯甲烷	161
8.4.2 四氯化碳	162
8.4.3 氯苯	162
8.4.4 氯乙烯	163
8.5 亲核取代反应历程	163
8.5.1 两种反应历程	163

8.5.2 S_N2 和 S_N1 反应的立体化学	165
8.5.3 影响亲核取代反应活性的因素	168
8.6 消除反应历程	171
8.6.1 两种消除反应历程	171
8.6.2 影响消除反应的因素	172
8.6.3 消除反应的取向	173
8.6.4 消除反应的立体化学	174
习题	175

第 9 章 醇、酚、醚

180

9.1 醇	180
9.1.1 醇的结构、分类和命名	180
9.1.2 醇的物理性质	182
9.1.3 醇的化学性质	184
9.1.4 多元醇	192
9.1.5 醇的制备	193
9.1.6 重要的醇	194
9.2 酚	195
9.2.1 酚的结构和命名	195
9.2.2 酚的物理性质	196
9.2.3 酚的化学性质	197
9.2.4 重要的酚	200
9.3 醚	202
9.3.1 醚的命名	203
9.3.2 醚的物理性质	203
9.3.3 醚的化学性质	204
9.3.4 醚的制备	206
9.3.5 环醚	207
9.3.6 冠醚	208
习题	209

第 10 章 醛 和 酮

213

10.1 醛、酮的分类和命名	213
10.1.1 分类和同分异构现象	213
10.1.2 命名	214
10.2 醛、酮的结构和物理性质	215
10.2.1 醛、酮的结构	215
10.2.2 物理性质	216
10.3 醛、酮的化学性质	216

10.3.1 亲核加成反应	217
10.3.2 α -H 原子的反应	222
10.3.3 还原反应	227
10.3.4 氧化反应	229
10.4 亲核加成反应历程	231
10.4.1 简单亲核加成反应	231
10.4.2 复杂的亲核加成反应历程	233
10.4.3 亲核加成反应的立体化学	234
10.5 醛、酮的制备	235
10.6 不饱和醛、酮	238
10.6.1 烯酮化合物	238
10.6.2 α, β -不饱和醛酮	238
10.7 重要的醛、酮	243
10.7.1 甲醛	243
10.7.2 丙酮	243
10.7.3 苯甲醛	243
习题	244

第 11 章 羧酸

248

11.1 羧酸的分类和命名	248
11.1.1 分类	248
11.1.2 命名	249
11.2 羧酸的物理性质	249
11.3 羧酸的化学性质	250
11.3.1 羧酸的结构	250
11.3.2 酸性	251
11.3.3 羧酸中—OH 的取代反应	253
11.3.4 脱羧反应	255
11.3.5 α -卤代反应	256
11.3.6 还原反应	257
11.4 羧酸的制备	257
11.4.1 氧化法	257
11.4.2 羧化法	258
11.4.3 水解法	258
11.5 重要的一元羧酸	259
11.6 二元羧酸	260
11.6.1 二元羧酸物理性质	260
11.6.2 二元羧酸的化学性质	260
11.6.3 重要的二元羧酸	262
11.7 取代酸	264

11. 7. 1 羟基酸	264
11. 7. 2 卤代酸	266
11. 8 酸碱理论	267
11. 8. 1 Brønsted 酸碱理论	268
11. 8. 2 Lewis 酸碱理论	269
习题	270

第 12 章 羧酸衍生物

274

12. 1 羧酸衍生物的分类和命名	274
12. 1. 1 酰卤	274
12. 1. 2 酸酐	274
12. 1. 3 酯	275
12. 1. 4 酰胺	275
12. 2 酰卤和酸酐	275
12. 2. 1 物理性质	275
12. 2. 2 化学性质	276
12. 2. 3 酰卤和酸酐的制备	280
12. 3 羧酸酯	280
12. 3. 1 物理性质	280
12. 3. 2 化学性质	281
12. 4 乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯在有机合成上的应用	286
12. 4. 1 乙酰乙酸乙酯	286
12. 4. 2 丙二酸二乙酯	288
12. 4. 3 C-烷基化和 O-烷基化	290
12. 5 酰胺	291
12. 5. 1 物理性质	291
12. 5. 2 化学性质	292
12. 5. 3 酰胺的制备	293
12. 5. 4 尿素 (脲)	293
12. 6 油脂和蜡	294
12. 6. 1 油脂	294
12. 6. 2 蜡	295
12. 6. 3 肥皂和合成洗涤剂	295
12. 6. 4 磷脂和生物细胞膜	296
习题	297

第 13 章 含氮化合物

301

13. 1 硝基化合物	301
13. 1. 1 硝基化合物的命名和结构	301

13.1.2 硝基化合物的制备	302
13.1.3 硝基化合物的性质	303
13.2 胺	306
13.2.1 胺的分类和命名	306
13.2.2 胺的结构	307
13.2.3 胺的物理性质	308
13.2.4 胺的化学性质	309
13.2.5 胺的制备	316
13.2.6 烯胺	319
13.2.7 几种重要的胺	319
13.3 重氮和偶氮化合物	320
13.3.1 芳香族重氮化反应	321
13.3.2 芳香族重氮盐的性质	321
13.3.3 重氮甲烷	325
13.3.4 偶氮染料	326
13.4 分子重排反应	327
13.4.1 重排反应分类	327
13.4.2 亲核重排	327
13.4.3 亲电重排	331
13.4.4 自由基重排	332
13.4.5 联苯胺重排	332
习题	333

第 14 章 杂环化合物

336

14.1 杂环化合物的分类和命名	336
14.1.1 分类	336
14.1.2 命名	336
14.2 五元杂环化合物	339
14.2.1 喹啉、吡咯、噻吩的结构	339
14.2.2 喹啉、噻吩、吡咯的物理性质	340
14.2.3 喹啉、噻吩、吡咯的化学性质	340
14.2.4 其它重要的五元杂环化合物及其衍生物	344
14.3 六元杂环化合物	347
14.3.1 吡啶	347
14.3.2 其它重要的六元杂环化合物及其衍生物	349
14.4 生物碱	353
14.4.1 生物碱的一般性质	353
14.4.2 生物碱的鉴定	353
14.4.3 生物碱的提取	353
习题	356

第15章 含硫、含磷和含硅有机化合物

358

15.1 含硫有机化合物	358
15.1.1 含硫有机化合物结构类型和命名	358
15.1.2 硫醇和硫酚	359
15.1.3 硫醚	361
15.1.4 亚砜和砜	362
15.1.5 磺酸及其衍生物	363
15.2 含磷有机化合物	364
15.2.1 含磷有机化合物分类和命名	364
15.2.2 氮和季𬭸盐	365
15.2.3 有机磷农药	367
15.3 有机硅化物	367
15.3.1 有机硅化合物的结构和命名	367
15.3.2 有机硅化合物的制法	368
15.3.3 有机硅化合物的反应	369
习题	370

第16章 周环反应

372

16.1 电环化反应	372
16.2 环加成反应	375
16.2.1 [2+2] 环加成反应	375
16.2.2 [4+2] 环加成反应	376
16.2.3 环加成规则	377
16.3 σ 键迁移反应	377
16.3.1 氢原子的 [1, j] 迁移	378
16.3.2 烷基的 [1, j] 迁移	379
16.3.3 [3,3] σ 键迁移	379
习题	381

第17章 有机合成基础

383

17.1 形成碳碳键的反应	384
17.1.1 增长碳链的反应	384
17.1.2 缩短碳链的反应	387
17.1.3 形成碳环的反应	387
17.2 官能团的引入和转换	389
17.2.1 官能团的引入	389

17.2.2 官能团的转换	390
17.3 官能团的保护	391
17.4 立体选择性的控制	393
17.5 有机合成路线的设计	394
17.6 近代合成技术和绿色有机合成	398
17.6.1 近代合成技术	398
17.6.2 绿色有机合成	399
习题	400

第 18 章 有机波谱

402

18.1 紫外光谱	402
18.1.1 紫外光谱的基本原理	402
18.1.2 紫外光谱图的表示和朗伯-比尔定律	403
18.1.3 几种吸收带	404
18.1.4 各类有机化合物的电子跃迁	405
18.1.5 影响紫外光谱的因素	407
18.1.6 λ_{\max} 与化学结构的关系	409
18.2 红外光谱	411
18.2.1 红外光谱的基本原理	411
18.2.2 红外光谱图	413
18.2.3 红外光谱与分子结构的关系	415
18.3 核磁共振波谱	419
18.3.1 核磁共振的基本原理	419
18.3.2 氢谱 ($^1\text{H NMR}$)	421
18.3.3 碳谱($^{13}\text{C NMR}$)	426
18.4 质谱	429
18.4.1 质谱分析的基本原理	429
18.4.2 质谱图	429
习题	434

第 19 章 糖类化合物

437

19.1 单糖	437
19.1.1 单糖的构造式	437
19.1.2 单糖的命名及其表示方法	438
19.1.3 单糖的化学性质	441
19.1.4 单糖的环状结构及其表示方法	445
19.1.5 脱氧糖	448
19.1.6 氨基糖	449
19.1.7 重要的单糖及其衍生物	449

19.2 双糖	451
19.2.1 双糖的结构和性质	451
19.2.2 重要的双糖	451
19.3 多糖	452
19.3.1 淀粉	453
19.3.2 纤维素	454
19.3.3 糖原	455
习题	456

第 20 章 氨基酸、蛋白质、核酸

457

20.1 氨基酸	457
20.1.1 氨基酸的结构、名称和分类	457
20.1.2 氨基酸的性质	459
20.1.3 氨基酸的制备方法	462
20.2 多肽	464
20.2.1 多肽分类和命名	464
20.2.2 多肽结构测定和端基分析	464
20.2.3 多肽的合成	465
20.3 蛋白质	466
20.3.1 蛋白质的分类	466
20.3.2 蛋白质的结构	467
20.3.3 蛋白质的性质	469
20.4 酶	470
20.4.1 酶的分类	470
20.4.2 酶的命名	470
20.4.3 酶的特性	471
20.5 核酸	472
20.5.1 核酸的组成	472
20.5.2 核酸的结构	473
20.5.3 核酸的生物功能	475
习题	478

第 21 章 菁类和甾族化合物

480

21.1 菁类化合物	480
21.1.1 菁的定义和分类	480
21.1.2 单菁化合物	481
21.1.3 倍半菁、双菁、三菁和四菁	483
21.2 甾族化合物	485
21.2.1 甾族化合物的基本结构和命名	485