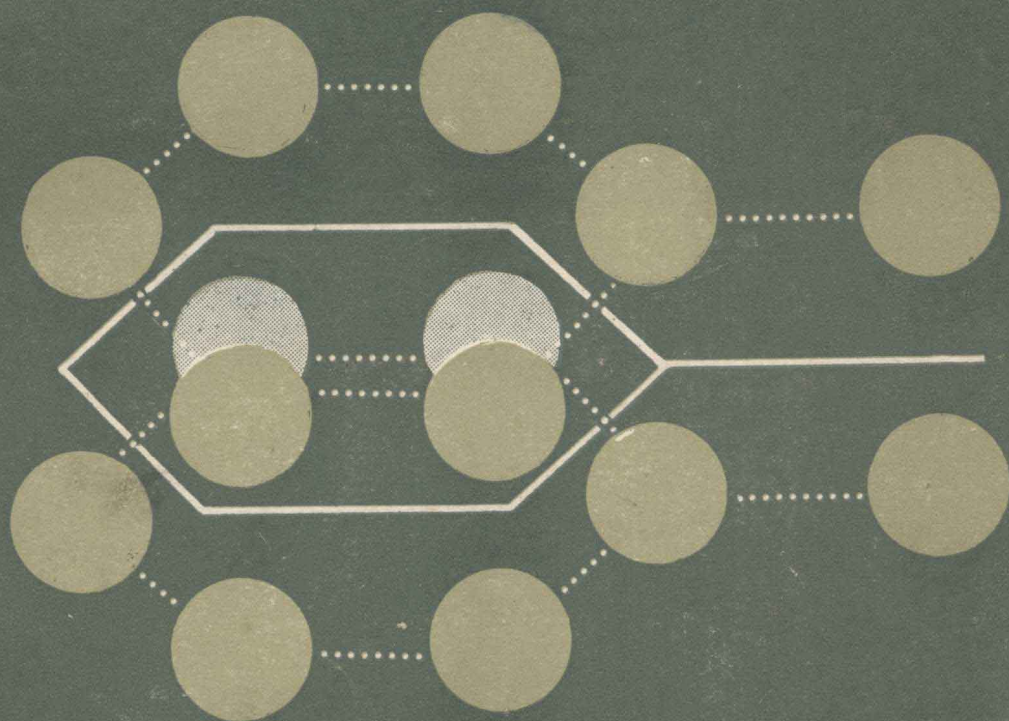


709927

高等学校试用教材

有机化学

恽魁宏 主编



高等教育出版社

本书是以1980年审订的高等工业学校有机化学教学大纲(草案)为依据,选择基本内容,按照官能团体系并采用脂肪族化合物和芳香族化合物分编的系统编写的。

在工科基础有机化学教材中采用脂肪族和芳香族分编的系统,旨在避免理论问题过于集中而反应又偏重在另外一些章节的现象。可使难点分散,利于教学。在分编系统中,也使芳香族化合物内容不致相对削弱。

全书共分十八章,除第一章绪论外,第二至十一章为脂肪族化合物,第十二章为脂环化合物,第十三至十六章为芳香族化合物,第十七章为杂环化合物,第十八章为碳水化合物。理论问题一般分别在有关章节结合具体化合物进行讨论。例如各类反应的历程结合有关反应讨论;分子轨道理论一般在讲述各类化合物的结构时介绍;共振论先在二烯烃一节中提出,重点则在芳烃中讨论;分子轨道对称守恒在脂环化合物一章中介绍;构象问题先在烷烃中讲述,再在脂环化合物深入一步;对映异构虽设有专章,但也是结合羧酸而提出的;红外光谱和核磁共振分别在醇、醚章和醛、酮章介绍。各章均附有习题。书后附有习题参考答案和索引。

本书适用于高等院校化工类各专业作教材,也可供其他有关专业参考使用。

本书原由人民教育出版社出版。1983年3月9日,上级同意恢复“高等教育出版社”;本书今后改用高等教育出版社名义继续印行。

高等学校试用教材

有机化学

恽魁宏 主编

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京市大兴县印刷厂印刷

开本787 × 1092 1/16 印张 30.5 字数 680,000

1982年3月第1版 1984年8月第3次印刷

印数26,501—40,100

书号13010·0730 定价3.00元

前 言

本书是根据一九八〇年五月教育部在上海召开的高等学校工科化学教材编审委员会扩大会议审订的《高等工业学校有机化学教学大纲(草案)》编写而成,供高等工业学校化工类各专业作教材使用。

我们是按官能团体系,采用脂肪族和芳香族分编的系统并基本上依照大纲所列内容的次序编写的。脂肪族和芳香族分编系统同混合编写的系统各有优缺点。根据我们多年教学的体会,我们认为在工科基础有机化学采用分编的系统,对教学比较有利。因为可以避免基本原理和规律比较集中而反应又偏重在另一些章节的现象。使难点分散,便于学习。基本反应不太集中也有利于记忆。在分编系统中,芳香族化合物不至于被削弱。本书的脂环化合物移至脂肪族化合物后面讨论,就是为了使环己烷的构象和分子轨道对称守恒等理论问题不集中在前面,使难点分散。关于共振论的内容,比大纲所列稍多些,增加的也都是基本概念和应用。大纲中最后有星号(不计学时数)的三章,本书保留碳水化合物一章。氨基酸、蛋白质、核酸一章分别把氨基酸、蛋白质放在脂肪族含氮化合物,核酸放在杂环化合物一章内讨论。元素有机化合物分在有关章节内。

因限于规定的教学时数,所列内容是根据工科有机化学的要求而选择基本内容编写的。这样就难于满足化工类各不同专业的需要,各校可根据不同情况自行适当增删。

本书附有习题答案,仅供参考。

书中所用名词和术语以科学出版社出版的《英汉化学化工词汇》再版本和有关的几本补编为主要依据。正在拟议中的修改将待正式公布后再校订。

本书由天津大学恽魁宏(主编)、任贵忠、高鸿宾、孙学瑾、胡曦岚执笔。初稿经华东化工学院徐寿昌教授等初审,并经高等学校工科化学教材编审委员会有机化学编审小组扩大会议审查,提出了许多宝贵意见。参加审稿的单位有华东化工学院、北京化工学院、浙江大学、大连工学院、华南工学院、成都科技大学、华东石油学院、山东化工学院、山东纺织工学院。编者谨向徐寿昌教授和参加审稿的全体同志致以衷心的感谢。

在本书编写过程中,天津大学吴兆麟同志担任了大部分绘图工作,特此表示感谢。

限于编者的水平,错误和不妥之处一定还有不少,敬希各校有关教师和读者予以批评指正。

编 者

1982年9月于天津大学

目 录

第一章 绪论1	(2) 氧化反应.....30
(一) 有机化合物和有机化学.....1	(3) 异构化反应.....30
(二) 有机化合物的特性.....1	(4) 裂化反应.....31
(三) 有机化合物的结构.....1	(六) 烷烃的来源.....31
(1) 化学结构和化学键.....2	习题.....32
(2) 共价键.....2	第三章 烯烃35
(甲) 原子轨道.....2	(一) 烯烃的结构.....35
(乙) 分子轨道——共价键的形成.....3	(1) 碳原子的 sp^2 杂化轨道.....35
(丙) 共价键的属性.....5	(2) 碳碳双键的组成.....36
(四) 有机化合物的分类.....8	(3) π 键的特性.....37
(1) 按碳架分类.....8	(二) 烯烃的通式、同系列和同分异构.....38
(2) 按官能团分类.....9	(三) 烯烃的命名法.....39
(五) 有机化学在国民经济中的地位和作用.....9	(1) 烯烃的命名.....39
习题.....10	(甲) 衍生命名法.....39
第二章 烷烃12	(乙) 系统命名法.....40
(一) 烷烃的通式和同分异构.....12	(2) 顺反异构体的命名.....40
(二) 烷烃的命名法.....15	(四) 烯烃的主要来源和制法.....41
(1) 烷基的概念.....15	(1) 烷烃脱氢.....41
(甲) 伯仲叔季碳原子和伯仲叔氢原子.....15	(2) 醇脱水.....42
(乙) 烷基.....16	(3) 卤代烷脱卤化氢.....42
(2) 命名法.....16	(4) 邻二卤烷脱卤.....42
(甲) 习惯命名法.....16	(五) 烯烃的物理性质.....43
(乙) 衍生命名法.....17	(六) 烯烃的化学性质.....43
(丙) 系统命名法.....17	(1) 双键的加成反应.....43
(三) 烷烃的结构.....18	(甲) 加氢.....43
(1) 碳原子的 sp^3 杂化轨道和 σ 键.....18	(乙) 加卤素.....45
(2) 烷烃的构象.....22	(丙) 加卤化氢.....47
(四) 烷烃的物理性质.....24	(丁) 加硫酸.....50
(1) 沸点.....24	(戊) 加水.....51
(2) 熔点.....25	(己) 加次卤酸.....51
(3) 比重.....25	(庚) 硼氢化反应.....52
(4) 溶解度.....25	(2) 双键的氧化反应.....53
(5) 折光率.....25	(甲) 高锰酸钾氧化.....53
(五) 烷烃的化学性质.....26	(乙) 臭氧化.....54
(1) 取代反应.....26	(丙) 催化氧化.....55
(甲) 卤化反应.....26	(3) 聚合反应.....55
(乙) 卤化反应的历程.....27	(4) α 氢原子的反应.....56
(丙) 卤化反应取代的位置与自由基的稳定性.....29	(甲) 卤化反应.....56

(乙) 氧化反应·····	57	(3) 聚合反应与合成橡胶·····	80
(七) 重要烯烃举例·····	57	(四) 1,3-丁二烯的制法·····	82
(1) 乙烯·····	57	(1) 由丁烯脱氢·····	82
(2) 丙烯·····	57	(2) 由丁烷脱氢·····	83
(3) 异丁烯·····	58	习题·····	83
习题·····	58	第五章 卤代烃 ·····	86
第四章 炔烃和二烯烃 ·····	61	第一节 炔烃的一元卤素衍生物·····	86
第一节 炔烃·····	61	(一) 卤代烷的分类和命名·····	86
(一) 炔烃的同分异构和命名·····	61	(二) 卤代烷的制法·····	87
(二) 炔烃的结构·····	62	(1) 炔烃直接卤化·····	87
(1) 叁键碳原子轨道的 <i>sp</i> 杂化·····	62	(2) 烯烃加卤化氢·····	87
(2) 碳碳叁键的组成·····	62	(3) 从醇制备·····	87
(三) 炔烃的物理性质·····	64	(4) 从氯代烷或溴代烷制备碘代烷·····	88
(四) 炔烃的化学性质·····	64	(三) 卤代烷的物理性质·····	89
(1) 加成反应·····	64	(四) 卤代烷的化学性质·····	89
(甲) 加氢·····	64	(1) 取代反应·····	89
(乙) 加卤素·····	65	(甲) 水解·····	89
(丙) 加卤化氢·····	66	(乙) 氰解·····	90
(丁) 加水·····	67	(丙) 氨解·····	90
(戊) 加氰化氢·····	68	(丁) 醇解·····	90
(己) 加羧酸·····	68	(2) 亲核取代反应历程·····	90
(庚) 加醇·····	68	(甲) 双分子亲核取代反应(S_N2)·····	90
(2) 聚合反应·····	68	(乙) 单分子亲核取代反应(S_N1)·····	91
(3) 氧化反应·····	69	(丙) 影响亲核取代反应历程的因素·····	92
(4) 炔烃的活泼氢反应·····	69	(3) 消除反应·····	94
(五) 乙炔的制法和用途·····	71	(甲) 双分子消除反应历程($E2$)·····	95
(1) 碳化钙法·····	71	(乙) 单分子消除反应历程($E1$)·····	95
(2) 甲烷部分氧化法·····	71	(丙) 消除反应的取向·····	95
(3) 石油裂解法·····	72	(丁) 影响消除反应的因素·····	96
第二节 二烯烃·····	72	(4) 与金属的反应·····	96
(一) 二烯烃的分类和命名·····	72	(甲) 与镁的反应(Grignard 试剂的生成)·····	97
(1) 二烯烃的分类·····	72	(乙) 与锂的反应·····	98
(甲) 隔离双键二烯烃·····	72	(丙) 与钠的反应·····	98
(乙) 累积双键二烯烃·····	72	第二节 烯烃的一元卤素衍生物·····	99
(丙) 共轭双键二烯烃·····	72	(一) 双键位置对卤素原子活泼性的影响·····	99
(2) 二烯烃的命名·····	72	(1) 卤原子直接与双键碳原子相连·····	99
(二) 1,3-丁二烯的结构与共轭效应·····	73	(2) 卤原子与双键相隔一个饱和碳原子·····	100
(1) 1,3-丁二烯的结构·····	73	(3) 卤原子与双键相隔两个或多个饱和碳原子·····	100
(2) 共轭效应·····	75	(二) 重要的烯烃一元卤素衍生物举例·····	100
(3) 超共轭效应·····	75	(1) 氯乙炔·····	100
(三) 共轭二烯烃的性质·····	78	(2) 3-氯-1-丙烯(烯丙基氯)·····	101
(1) 1,4-加成反应·····	78	第三节 多卤代烃·····	102
(2) 双烯合成·····	80	(1) 三氯甲烷·····	102
		(2) 四氯化碳·····	102

(3) 二氟二氯甲烷·····	102	(三) 醚的物理性质·····	123
(4) 四氟乙烯·····	103	(四) 醚的化学性质·····	124
习题·····	103	(1) 锌盐的生成·····	124
第六章 醇和醚 ·····	105	(2) 醚键的断裂·····	124
第一节 醇·····	105	(3) 过氧化物的生成·····	125
(一) 醇的结构、分类、同分异构和命名·····	105	(五) 重要的醚举例·····	125
(二) 醇的制法·····	106	(1) 乙醚·····	125
(1) 烯烃水合·····	106	(2) 环氧乙烷·····	126
(甲) 间接水合法·····	106	(3) 1,4-二氧六环·····	127
(乙) 羟汞化-脱汞反应·····	106	(六) 冠醚·····	127
(丙) 直接水合法·····	107	(七) 硫醚·····	128
(2) 卤代烃水解·····	107	(1) 性质·····	128
(3) 从 Grignard 试剂制备·····	107	(2) 制法·····	129
(4) 从醛、酮或羧酸酐的还原·····	103	第三节 红外光谱·····	129
(5) 硼氢化-氧化反应·····	108	(一) 分子光谱概述·····	129
(三) 醇的物理性质·····	108	(二) 分子振动与红外光谱·····	130
(四) 醇的化学性质·····	110	(三) 红外光谱图的表示方法·····	131
(1) 与金属反应·····	110	(四) 有机化合物的红外光谱·····	131
(2) 卤代烃的生成·····	110	习题·····	135
(3) 与无机酸反应·····	112	第七章 醛和酮 ·····	138
(4) 脱水反应·····	113	(一) 醛、酮的结构和命名·····	138
(5) 氧化与脱氢·····	114	(1) 习惯命名法·····	138
(五) 二元醇·····	115	(2) 系统命名法·····	139
(1) 二元醇的制法·····	116	(二) 醛、酮的制法·····	139
(2) 二元醇的物理性质·····	116	(1) 醇的氧化或脱氢·····	139
(3) 二元醇的化学性质·····	116	(2) 烯烃的醚化·····	139
(甲) 氧化·····	116	(3) 烯烃的氧化·····	140
(乙) 频哪醇重排·····	117	(4) 炔烃水合法·····	140
(六) 重要的醇举例·····	117	(三) 醛、酮的物理性质·····	140
(1) 甲醇·····	117	(四) 醛、酮的化学性质·····	142
(2) 乙醇·····	118	(1) 羰基上的加成反应·····	142
(3) 乙二醇·····	118	(甲) 与氢氰酸的加成反应·····	142
(4) 丙三醇·····	119	(乙) 与亚硫酸氢钠的加成反应·····	144
(七) 硫醇·····	119	(丙) 与醇的加成反应·····	144
(1) 结构和命名·····	119	(丁) 与 Grignard 试剂的加成反应·····	146
(2) 性质·····	120	(戊) 与氨的衍生物的加成缩合·····	147
(甲) 酸性·····	120	(己) 与 Wittig 试剂的加成反应·····	148
(乙) 氧化·····	120	(2) α 氢原子的反应·····	149
第二节 醚·····	121	(甲) 羟醛缩合·····	149
(一) 醚的结构和命名·····	121	(乙) 卤化反应·····	151
(二) 醚的制法·····	122	(3) 氧化和还原·····	151
(1) 醇脱水·····	122	(甲) 氧化反应·····	151
(2) Williamson 合成法·····	122	(乙) 还原反应·····	153
(3) 烯烃的烷氧汞化-脱汞法·····	122		

(丙) Cannizzaro 反应(歧化反应).....	153	(丙) 与 Grignard 试剂作用.....	180
(五) 重要的醛、酮举例.....	154	(二) 酸酐.....	181
(1) 甲醛.....	154	(1) 结构和命名.....	181
(2) 乙醛.....	155	(2) 性质.....	181
(3) 丙酮.....	156	(3) 重要的酸酐举例.....	181
(4) 乙烯酮.....	157	(甲) 乙酐.....	181
(六) 核磁共振谱.....	157	(乙) 顺丁烯二酐.....	181
(1) 简单原理.....	157	(三) 酯.....	182
(2) 化学位移.....	159	(1) 结构和命名.....	182
(3) 自旋偶合, 自旋裂分.....	160	(2) 物理性质.....	182
(4) 醛、酮的核磁共振谱.....	162	(3) 化学性质.....	182
习题.....	164	(甲) 水解、醇解和氨解.....	182
第八章 羧酸及其衍生物	167	(乙) 还原反应.....	183
第一节 羧酸.....	167	(丙) 与 Grignard 试剂作用.....	183
(一) 羧酸的结构、分类和命名.....	167	(4) 酯化反应历程.....	183
(二) 羧酸的制法.....	167	(5) 重要的酯举例.....	184
(1) 烃氧化.....	167	(甲) α -甲基丙烯酸甲酯.....	184
(2) 伯醇或醛氧化.....	167	(乙) 乙酸乙烯酯.....	185
(3) 腈水解.....	168	(丙) 丙二酸二乙酯及其在合成上的应用.....	185
(4) 从 Grignard 试剂合成.....	168	(6) 蜡和油脂.....	187
(三) 羧酸的物理性质.....	168	(甲) 蜡.....	187
(四) 羧酸的化学性质.....	171	(乙) 油脂.....	187
(1) 酸性.....	172	(四) 酰胺.....	188
(2) 羧酸衍生物的生成.....	173	(1) 结构和命名.....	188
(甲) 酰氯的生成.....	174	(2) 物理性质.....	188
(乙) 酸酐的生成.....	174	(3) 化学性质.....	188
(丙) 酯的生成.....	174	(甲) 酸性.....	188
(丁) 酰胺的生成.....	175	(乙) 水解.....	189
(3) 羧酸的还原.....	175	(丙) 脱水.....	189
(4) 脱羧反应.....	175	(丁) Hofmann 降级反应.....	189
(5) 卤化反应.....	175	(4) 重要的酰胺举例.....	190
(五) 重要的羧酸举例.....	176	(甲) N,N-二甲基甲酰胺.....	190
(1) 甲酸.....	176	(乙) ϵ -己内酰胺.....	190
(2) 乙酸.....	177	(五) 碳酸衍生物.....	191
(3) 乙二酸.....	177	(1) 碳酰氯.....	191
(4) 己二酸.....	178	(2) 碳酰胺.....	191
(5) 丁烯二酸.....	178	(甲) 弱碱性.....	191
第二节 羧酸衍生物.....	179	(乙) 水解.....	191
(一) 酰氯.....	179	(丙) 酰基化.....	192
(1) 结构和命名.....	179	(丁) 与亚硝酸作用.....	192
(2) 物理性质.....	179	(3) 脲.....	192
(3) 化学性质.....	179	(4) 硫脲.....	193
(甲) 水解、醇解和氨解.....	179	习题.....	193
(乙) 还原反应.....	180		
		第九章 羟基酸及羧代酸	197

第一节 羧酸	197	(三) 胺的物理性质	229
(一) 羧酸的命名	197	(四) 胺的化学性质	231
(二) 羧酸的制法	197	(1) 碱性	232
(1) 卤代酸水解	197	(2) 烃基化	233
(2) 羟基腈水解	198	(3) 酰基化	233
(3) Reformatsky 反应	198	(4) 磺酰化	234
(三) 羧酸的物理性质	198	(5) 与亚硝酸反应	234
(四) 羧酸的化学性质	198	(五) 季铵盐与季铵碱	235
(1) 酸性	198	(六) 重要的胺举例	236
(2) 脱水反应	199	(1) 甲胺、二甲胺、三甲胺	236
(3) α -羧基的分解反应	199	(2) 乙二胺	236
第二节 氧代酸	200	(3) 己二胺	237
(一) 3-丁酮酸	200	第二节 腈和异腈	237
(二) 乙酰乙酸乙酯的制法	201	(一) 腈	237
(1) Claisen 酯缩合反应	201	(1) 结构和命名	237
(2) 二乙烯酮与醇作用	201	(2) 制法	237
(三) 乙酰乙酸乙酯的性质及互变异构现象	202	(3) 性质	238
(1) 酮式和烯醇式互变异构	202	(甲) 水解	238
(2) 酮式分解和酸式分解	204	(乙) 醇解	238
(四) 乙酰乙酸乙酯在合成上的应用	204	(丙) 加氢	238
(1) 合成甲基酮	205	(4) 丙烯腈	238
(2) 合成二元酮	206	(二) 异腈	239
(3) 合成酮酸	206	第三节 脂肪族重氮及叠氮化合物	239
(4) 合成一元酸	206	(一) 重氮化合物	239
第三节 多官能团化合物的命名	207	(二) 碳烯	240
习题	208	(三) 叠氮化合物	242
第十章 对映异构	210	(四) 氮烯	243
(一) 手性和对映体	210	第四节 氨基酸及蛋白质	243
(二) 具有一个手性碳原子的对映异构现象	214	(一) 氨基酸	243
(三) 构型和标记法	216	(1) 分类和命名	244
(四) 具有两个手性碳原子的对映异构现象	219	(2) 性质	245
(五) 外消旋体的拆开	222	(甲) 两性性和等电点	245
(六) 手性合成	224	(乙) 受热后的反应	246
(七) 外消旋化、构型转化和亲核取代反应的 立体化学	225	(二) 多肽	247
习题	227	(三) 蛋白质	248
第十一章 脂肪族含氮化合物	228	(1) 蛋白质的组成	248
第一节 胺	228	(2) 蛋白质的性质	248
(一) 胺的分类和命名	228	(甲) 溶液性质	248
(二) 胺的制法	229	(乙) 盐析	248
(1) 卤代烷与氮作用	229	(丙) 两性性和等电点	248
(2) 腈还原	229	(丁) 变性	249
(3) Hofmann 酰胺降级反应	229	(3) 蛋白质的结构	249
		习题	251

第十二章 脂环化合物.....253

(一) 环烷烃的通式和命名.....253
(二) 环烷烃的性质.....255
(1) 取代反应.....255
(2) 氧化反应.....256
(3) 加成反应.....256
(甲) 加氢.....256
(乙) 加卤素.....256
(丙) 加卤化氢.....256
(三) 环的结构与稳定性.....257
(四) 环己烷及其衍生物的构象.....260
(五) 脂环化合物的立体异构.....263
(六) 环化过程中的立体化学.....264
(1) 电环化反应.....264
(2) 分子轨道对称守恒的概念及其应用.....265
(3) 环加成反应.....269
(七) 脂环烃及其衍生物举例.....271
(1) 环己烷.....271
(2) 环己醇和环己酮.....272
(3) 环戊二烯.....272
(八) 萘类和甾族化合物.....273
习题.....275

第十三章 芳烃.....279

(一) 单环芳烃的同分异构和命名.....279
(1) 同分异构.....279
(2) 命名.....280
(二) 苯的结构.....281
(1) 价键理论.....281
(2) 分子轨道理论.....281
(3) 共振论及其对苯分子结构的解释.....282
(4) 苯的核磁共振谱.....284
(三) 单环芳烃的来源.....286
(1) 从煤焦油分离.....286
(2) 从石油裂解产品中分离.....286
(3) 芳构化.....286
(四) 单环芳烃的物理性质.....287
(五) 单环芳烃的化学性质.....287
(1) 取代反应.....287
(甲) 卤化.....287
(乙) 硝化.....288
(丙) 磺化.....288
(丁) Friedel-Crafts 反应.....289
(戊) 氟甲基化.....290

(己) 苯环上亲电取代反应历程.....290
(2) 加成反应.....292
(甲) 加氢.....292
(乙) 加氯.....292
(3) 氧化反应.....292
(六) 苯环上取代反应的定位规则.....293
(1) 两类定位基.....293
(2) 苯环上取代反应定位规则的理论解释.....294
(甲) 电子效应.....294
(乙) 空间效应.....299
(3) 二取代苯的定位规则.....300
(4) 定位规则在有机合成上的应用.....301
(七) 重要的芳烃举例.....302
(1) 苯.....302
(2) 甲苯.....302
(3) 苯乙烯.....302
(八) 非苯芳烃.....302
(九) 稠环芳烃.....305
(1) 萘的结构.....305
(2) 萘的性质.....306
(甲) 取代反应.....306
(乙) 氧化反应.....307
(丙) 还原反应.....308
(3) 蒽.....308
(4) 菲.....309
(5) 其他稠环芳烃.....310
习题.....310

第十四章 芳卤化合物和芳磺酸.....315

第一节 芳卤化合物.....315
(一) 命名.....315
(二) 制法.....315
(1) 直接卤化.....315
(2) 氟甲基化.....316
(3) 由重氮盐制备.....316
(三) 物理性质.....317
(四) 化学性质.....317
(1) 水解.....317
(2) 氨解.....318
(3) 与金属的作用.....318
(甲) Grignard 试剂.....318
(乙) 芳基锂试剂.....319
(丙) Wurtz-Fittig 反应.....319
(丁) Ullmann 反应.....319
(4) 环上的取代反应.....320

(五) 重要的芳卤化合物举例.....	320	(1) 碱性.....	340
(1) 氯苯.....	320	(2) 氮原子上氢的取代反应.....	341
(2) 氯化苄.....	321	(甲) 烷基化反应.....	341
(六) 苯炔.....	322	(乙) 酰基化反应.....	342
第二节 芳磺酸.....	324	(3) 与亚硝酸作用.....	343
(一) 制法.....	324	(4) 氧化反应.....	343
(二) 物理性质.....	324	(5) 苯环上的取代反应.....	344
(三) 化学性质.....	325	(甲) 卤化.....	344
(1) 水解.....	325	(乙) 硝化.....	344
(2) 碱熔.....	326	(丙) 磺化.....	345
(3) 芳环上的取代反应.....	326	(四) 重要的芳胺举例.....	345
(四) 芳磺酰氯和芳磺酰胺.....	326	(1) 苯胺.....	345
(1) 芳磺酰氯.....	326	(2) N, N-二甲基苯胺.....	346
(2) 芳磺酰胺.....	327	(3) 萘胺.....	346
(五) 烷基苯磺酸钠和表面活性剂.....	328	第三节 芳香族重氮和偶氮化合物.....	347
(1) 烷基苯磺酸钠.....	328	(一) 重氮化反应.....	347
(2) 表面活性剂.....	329	(二) 重氮盐的反应及其在合成上的应用.....	348
(甲) 阴离子表面活性剂.....	329	(1) 失去氮的反应.....	348
(乙) 阳离子表面活性剂.....	329	(甲) 重氮基被氢原子取代.....	348
(丙) 两性表面活性剂.....	329	(乙) 重氮基被羟基取代.....	349
(丁) 非离子表面活性剂.....	329	(丙) 重氮基被卤素取代.....	349
(六) 离子交换树脂.....	329	(丁) 重氮基被氰基取代.....	350
(1) 阳离子交换树脂.....	330	(2) 保留氮的反应.....	350
(2) 阴离子交换树脂.....	330	(甲) 还原反应.....	350
习题.....	331	(乙) 偶合反应.....	350
第十五章 芳香族含氮化合物	333	习题.....	353
第一节 芳香族硝基化合物.....	333	第十六章 芳香族含氧化合物	354
(一) 制法.....	333	第一节 酚和芳醇.....	354
(二) 物理性质.....	333	(一) 结构和命名.....	354
(三) 化学性质.....	334	(二) 酚的制法.....	354
(1) 还原反应.....	334	(1) 从异丙苯制备.....	354
(2) 苯环上的取代反应.....	336	(2) 从芳卤衍生物制备.....	355
(3) 硝基对邻位或对位上取代基的影响.....	336	(3) 从芳磺酸制备.....	356
(四) 重要的芳香族硝基化合物举例.....	338	(三) 酚的物理性质.....	356
(1) 硝基苯.....	338	(四) 酚的化学性质.....	356
(2) 2, 4, 6-三硝基甲苯.....	338	(1) 酚羟基的反应.....	356
(3) 苦味酸.....	338	(甲) 酸性.....	356
第二节 芳胺.....	339	(乙) 与三氯化铁的显色反应.....	358
(一) 制法.....	339	(丙) 酯和醚的生成.....	358
(1) 硝基化合物的还原.....	339	(2) 芳环上的反应.....	359
(2) 芳卤化合物的氮解.....	339	(甲) 卤化.....	359
(二) 物理性质.....	340	(乙) 磺化.....	359
(三) 化学性质.....	340	(丙) 硝化.....	360
		(丁) Friedel-Crafts烷基化反应.....	360

(戊) 与甲醛缩合——酚醛树脂的合成.....	361	(四) 噻吩.....	385
(己) 与丙酮缩合——环氧树脂的合成.....	361	(五) 吡咯和吲哚.....	385
(五) 重要的酚和芳醇举例.....	362	(六) 吡啶、喹啉和异喹啉.....	387
(1) 苯酚.....	362	(七) 嘌呤和核酸.....	391
(2) 甲苯酚.....	363	习题.....	395
(3) 对苯二酚.....	363	第十八章 碳水化合物	397
(4) 萘酚.....	363	(一) 分类.....	397
(5) 苯甲醇.....	364	(二) 单糖.....	397
第二节 醌.....	364	(1) 葡萄糖的结构.....	397
(1) 苯醌.....	365	(甲) 开链式结构.....	397
(2) 萘醌.....	365	(乙) 构型.....	398
(3) 蒽醌.....	366	(丙) 氧环式结构.....	398
第三节 芳醛和芳酮.....	367	(丁) 构象.....	400
(一) 制法.....	367	(2) 果糖的结构.....	400
(1) 同碳二卤化物水解.....	367	(3) 单糖的化学性质.....	401
(2) 芳烃的氧化.....	368	(甲) 还原性.....	401
(3) 环上酰基化.....	368	(乙) 脎的生成.....	402
(二) 化学性质.....	369	(丙) 甙的生成.....	403
(1) 氧化反应.....	369	(4) 重要的单糖举例.....	403
(2) 缩合反应.....	369	(甲) 核糖.....	403
(3) Cannizzaro 反应(歧化反应).....	370	(乙) 葡萄糖.....	403
(4) Mannich 反应.....	370	(丙) 果糖.....	403
(5) 与羟氨的缩合反应.....	371	(三) 二糖.....	403
第四节 芳酸及其衍生物.....	372	(1) 蔗糖.....	403
(1) 苯甲酸.....	372	(2) 麦芽糖.....	405
(2) 水杨酸.....	373	(3) 纤维二糖.....	406
(3) 邻苯二甲酸酐.....	374	(四) 多糖.....	407
(4) 邻苯二甲酰亚胺.....	375	(1) 淀粉.....	407
(5) 对苯二甲酸.....	375	(2) 纤维素.....	408
习题.....	376	(甲) 硝酸纤维素酯.....	408
第十七章 杂环化合物	379	(乙) 醋酸纤维素酯.....	408
(一) 杂环化合物的分类和命名.....	379	(丙) 纤维素黄原酸酯.....	409
(1) 音译法.....	379	习题.....	409
(2) 系统法.....	380	习题参考答案	411
(二) 杂环化合物的结构和芳香性.....	380	索引一	451
(三) 呋喃和糠醛.....	383	索引二	176

第一章 绪 论

(一) 有机化合物和有机化学

化学是研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。自然界的物质一般被粗略地划分为无机化合物和有机化合物两大类。有机化合物在历史上曾被看作是来源于生物体，且只有在一种神秘的“生命力”支配下才能产生的，和无机化合物截然不同的一类物质。但随着生产实践和科学研究的不断发展，大部分、甚至很复杂的天然有机化合物已可以由简单的无机物通过人工方法合成。而且人们发现有机化合物主要含有碳和氢两种元素。从结构上讲，可以把碳氢化合物看作是有机化合物的母体，而把其他有机化合物看作碳氢化合物的衍生物。有机化合物与无机化合物并不存在一条明显的绝对的界限。实际上，有机化合物就是含碳的化合物，也就是碳氢化合物及其衍生物。不过，对一些具有典型的无机化合物性质的含碳化合物，如 CO 、 CO_2 和碳酸盐等，一般并不列入有机化合物讨论。

所以有机化学就是研究碳化合物的化学，也就是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。

(二) 有机化合物的特性

既然有机化合物和无机化合物并无截然不同的界限，为什么还要把有机化学作为一门独立的学科进行研究呢？这除去因其数量繁多和用途广泛之外，主要还由于有机化合物在性质上存在着与典型无机化合物不同的共同特性。

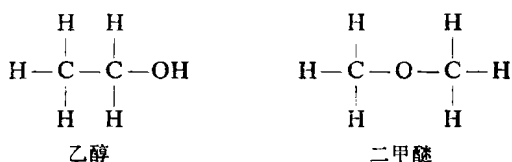
典型的有机化合物和典型的无机化合物比较，性质上存在明显的差异。有机化合物一般可以燃烧，而绝大多数无机化合物却不易燃烧；有机化合物熔点较低，一般不超过 400°C ，而无机化合物通常难于熔化；有机化合物大多难溶于水，易溶于非极性或极性小的有机溶剂，无机化合物则相反；有机化合物的反应速度慢，通常要加热或加催化剂，而且副反应较多，无机化合物的反应则可以在瞬息间完成。当然这些并不是绝对的，个别有机化合物如四氯化碳不但不易燃烧，而且可做灭火剂；糖和酒精极易溶于水中；有的有机反应速度很快，可以爆炸方式进行。但这仅仅是个别的，作为一般特性是如上所述。为了适应这样一些特性，在有机化合物的研究和应用上，也势必需要一些特殊的程序和方法。

有机化合物的这样一些特性是与其结构有关的，是由其内在因素——结构所规定的。

(三) 有机化合物的结构

有机化合物虽然早被人们加工利用，但有机化学发展成为一门系统的科学则是在有机化学结构理论建立以后才完成的。有机化学结构理论是在生产发展的基础上，由于生产发展的需要，也由于科学实验资料的不断积累，在十九世纪后期才逐渐总结和建立起来的。

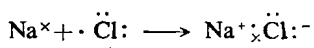
(1) **化学结构和化学键** 什么是化学结构呢？化学结构是指分子中原子相互结合的顺序和方式。结构理论认为分子是由原子组成的，但不是原子的杂乱堆积而是各原子依照着一定的分布顺序，相互影响、相互作用而结合起来的整体，这种分布顺序和相互关系就叫“化学结构”。由于这种相互影响和作用的结果，分子的性质不仅决定于组成元素的性质和数量，而且也决定于分子的化学结构。如乙醇和二甲醚虽然组成相同，分子式都是 C_2H_6O ，但化学结构不同，因之性质各异，是两种不同的化合物：



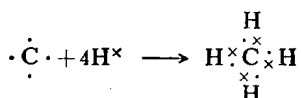
因此根据化合物的性质可以推断化合物的结构，也可以根据化合物的结构预测化合物的性质，这就为有机化学打下了理论基础。

但是原子在分子中怎么结合呢？通过什么力量而相互结合呢？1916年由 W. Kossel 和 G. N. Lewis 提出了两种化学键的概念——离子键和共价键。原子在结合成键的过程中都有一种趋势，使自己的外层电子(价电子)达到如同惰性气体那样的、充满8电子(或2电子)的稳定的电子层结构。根据成键时原子达到稳定电子层结构的方式不同，化学键主要分为离子键和共价键。

离子键是通过电子转移，达到稳定的电子层结构，而形成离子，由于静电吸引而成的键。如



共价键是通过电子共用，彼此都达到稳定的电子层结构，同时共用电子对与两个成键原子核相互吸引而成的键。如



共价键是有机化合物典型的重要的键，在有机化学中主要研究的是共价键。

(2) **共价键** 1926年以后量子力学引进了有机化学，使得对分子如何形成的概念和共价键的本质有了更深入的理解。

(甲)原子轨道(Atomic Orbitals简称AO) 原子是由带正电荷的原子核和带负电荷的电子所组成，而电子是围绕着原子核作高速运动的。由于电子是微观粒子，其运动是服从微观运动规律的，是由量子力学的波动方程所描述的。求解波动方程可以得到一个包含空间坐标 x, y, z 的函数解 ψ [psai]， ψ 称为波函数，是描述核外电子运动的状态函数，也就叫做原子轨道。

波函数 ψ 既然是空间坐标 x, y, z 的函数式，给定条件当然可以画出一定三维空间的图形。这样，给定一组参数(量子数)求解波函数，就可以得到一个合理解，而且形象化为一定的图形。如：

当 $n=1, l=0, m=0$ 时得到的是球状的、圆心对称的图形，称 $1s$ 轨道。

当 $n=2, l=0, m=0$ 时，也是圆心对称的球状图形，称为 $2s$ 轨道，形状与 $1s$ 轨道相似。

当 $n=2, l=1, m=\pm 1, 0$ 时，这样得到三个哑铃形状的图形，称为 $2p$ 轨道。

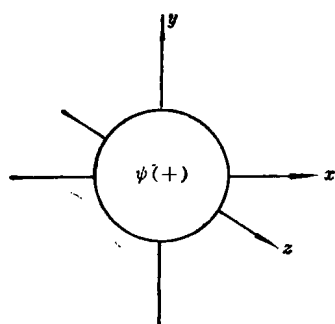


图 1-1 1s 轨道

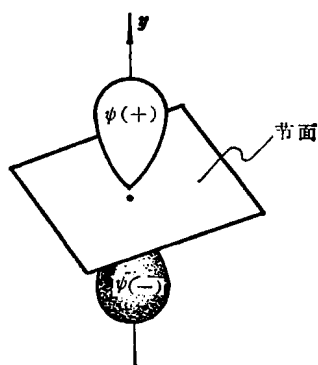
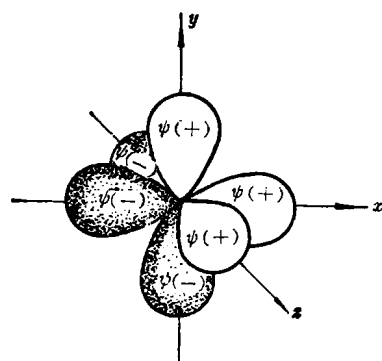


图 1-2 2p 轨道和三个相互垂直的 2p 轨道



在有机化学中常见的是 s 轨道和 p 轨道。其中的正负号是解波函数的结果，是代数符号，与电荷是无关的。从物理意义上正负号只代表位相的不同，就象位相对波的性质一样，位相对波函数的性质也是重要的。同样，如同一般表示的驻波存在着节点一样，哑铃两球中间的平面表示节面，在节面上 $\psi = 0$ 。

这样的图形可以粗略地、近似地看作电子运动的区域，这个区域也就是原子轨道。波函数 ψ 和原子轨道是同一个概念，是同义词，也有人称为轨道函数或轨函。实际上，并不存在如同地球绕太阳那样的，或火车、电车那样的真实轨道，只是一个状态函数。

原子轨道也可以用电子云的概念来表示，电子高速围绕原子核运动，就象蒙在核外的负电的云，称为电子云。电子云体现了电子在核外某处出现的几率的大小，电子出现的几率大的地方电子云密度就大。电子在核外出现的几率不是杂乱无章的，是服从一定的统计规律的，是与 ψ^2 成正比的，因此 ψ^2 ——电子云密度的物理含义也就是电子在核外某处出现的几率密度。用 ψ^2 作出图形和 ψ 作出的图形是相似的、一致的，所不同的只是作为单位体积内电子出现的几率的 ψ^2 是没有正负的。

在一个基态原子的核周围存在着各种可能的状态函数——轨道，而且这些轨道是量子化的，一组量子数对应着一个状态函数。由于波动方程是能量和电子运动的关系式，一个状态函数也必然对应着一定的能级。因此，我们就可以把核外电子根据能量最低原理、Pauli 原理和 Hund 规则排列在各个不同能级的轨道之中。能级相等的轨道一般称为简并轨道 (degenerate orbitals)。

当然这样的排列是指原子处于基态时的、最低能量时的轨道占有情况，如果电子吸收能量可以从能级低的轨道跃迁到能级高的轨道，这时电子处于激发状态并增加了活泼性。反之，电子也可以从高能级的轨道释放出能量而跌落到低能级的轨道并降低其活泼性。

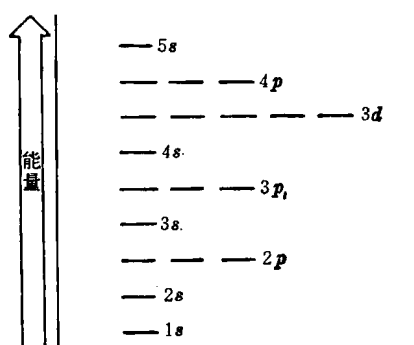


图 1-3 原子轨道能级示意图

(乙) 分子轨道 (Molecular Orbitals 简称 MO)——共价键的形成 原子如何通过电子共

用而形成共价键呢？根据量子力学的不同处理有几种不同的理论，当前常用的主要有价键理论和分子轨道理论两种。

(a) 价键理论 共价键的形成是由于成键原子的原子轨道(从电子云的概念讲也可以说是电子云)相互交盖的结果。电子云的交盖使成键两原子之间电子出现的几率增加,电子云密度增大。这样就增加了对成键两原子核的吸引力,减小了两核之间的排斥力,因而降低了体系的能量而结合成键。电子云交盖程度越大,则成键两原子之间的电子云密度也越大,所形成的共价键也越牢固。但成键电子必须是自旋相反的未成对电子,这样才能相互接近而结合成键,因此,也叫电子配对法。

以简单的氢分子的形成为例,见图 1-4。

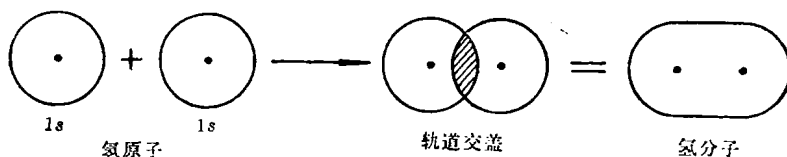


图 1-4 氢原子的 s 轨道交盖形成氢分子

根据价键理论的看法,成键的电子只处于以此共价键相连的原子区域内,定域于成键原子之间,这是定域的观点。后来相继而提出的轨道杂化概念[见第二章(三)(1)]和共振论[见第十三章(二)(3)]也都是价键理论的发展和延伸。

(b) 分子轨道理论 分子轨道理论是从分子的整体出发考虑问题的,认为共价键的形成是成键原子的原子轨道相互接近相互作用而重新组合成整体的分子轨道的结果。分子轨道是电子在整个分子中运动的状态函数,以 ψ_{MO} 表示。每个分子轨道具有一定的能级。同原子轨道一样,分子中的电子可以根据能量最低原理、Pauli 原理和 Hund 规则逐级排列在整个分子轨道之中。与价键理论所不同的是成键电子不再定域在个别原子内,也不再定域在两个成键原子之间,而是重新组合为围绕着整个分子运动的分子轨道。

这样的分子轨道可以通过原子轨道、波函数 ψ 的近似处理,由原子轨道线性组合而成。两个原子轨道组合为两个分子轨道。由两个原子轨道相互迭加而得的是能级低的成键轨道,形似花生,没有节面。由两个原子轨道相减而得的是比原来原子轨道能级还要高的反键轨道,形似两个鸡蛋,中间有一节面。如图 1-5 所示。

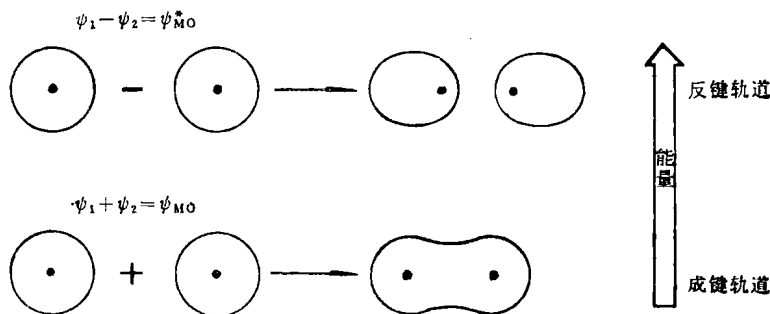


图 1-5 分子轨道的形成

在基态时,电子首先占有成键轨道,反键轨道能量高,是不稳定的。一般只有在激发态时,电子才进入反键轨道。如图 1-6 所示。

是否所有原子轨道都可以组合成分子轨道呢?一般说必须满足一定条件,原子轨道才能组合成分子轨道。首先,组成分子轨道的原子轨道的能量差别要小,也就是说,只有能级相近的原子轨道才能有效地组成分子轨道。其次,原子轨道相互交盖程度越大,所形成的键越稳定。再次,只有对称性相同,即位相相同或说符号相同的原子轨道才能组成分子轨道。如 s 轨道与 p_x 轨道沿 x 轴方向可以交盖成键,而 s 轨道与 p_y 轨道在 x 轴方向,由于上下位相反交盖部分互相抵消,因此不能有效地组成分子轨道而成键。

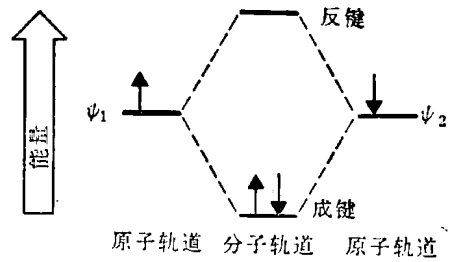


图 1-6 氢原子形成氢分子的轨道能量图

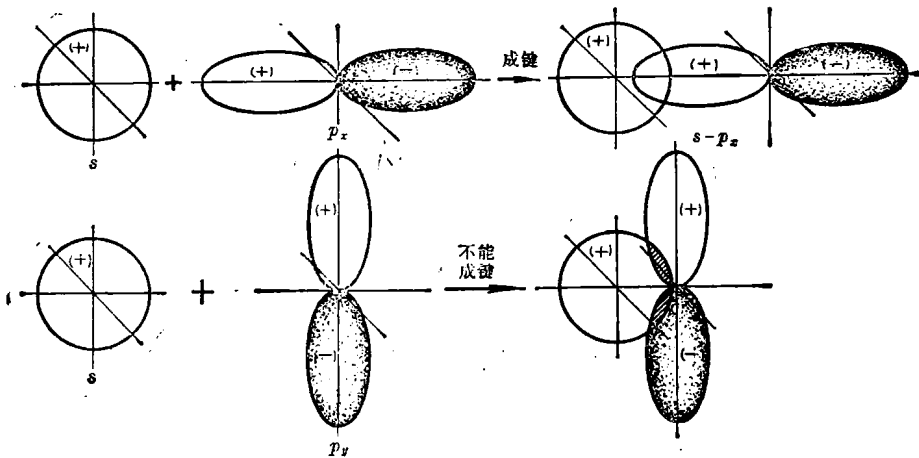


图 1-7 原子轨道的交盖与对称性

目前对共价键的描述,常用的是这两种理论。价键理论是从“形成共价键的电子只处于形成共价键的两原子之间”这样的定域观点出发的。而分子轨道理论则是以“形成共价键的电子是分布在整个分子之中”这样的离域观点为基础。虽然离域的描述更为确切,但由于定域描述比较直观形象、易于理解,因此现在一般用价键理论还是较多的,只有在一些具有明显的离域现象的体系中才用分子轨道理论[见第四章第二节(二)]。

(丙) 共价键的属性

(a) 键长 两个成键原子核之间的距离称为键长。当两个原子逐渐接近形成分子轨道而成键的过程中,原子核的正电荷不仅对本原子的电子有吸引力,而且对另一成键原子的电子也产生吸

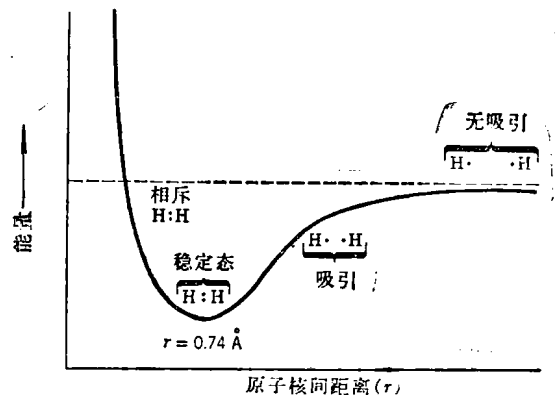


图 1-8 氢分子能量与核间距离的关系

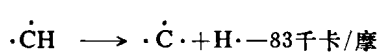
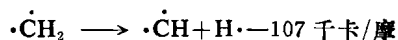
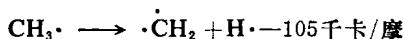
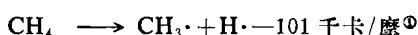
引力,因此体系能量逐渐降低。但当接近到一定距离时,两原子核开始产生相斥现象,体系能量逐渐增加。这两种力——吸引力和排斥力相互竞争的结果,一定的共价键其键长是一定的。氢原子成键时核间距离和体系能量的关系如图 1-8 所示。因为键在分子中不是孤立的,由于受其他键的影响,相同的共价键在不同的化合物中也稍有差异。

一些共价键的键长如表 1-1 所示。 $1\text{\AA}(\text{Angstrom})=10^{-8}$ 厘米。

表 1-1 一些共价键的键长

键	键长 (Å)	键	键长 (Å)
C—C	1.54	C—Cl	1.77
C—H	1.09	C—Br	1.91
C—N	1.47	C—I	2.12
C—O	1.43	C=C	1.34
C—F	1.41	C≡C	1.20

(b) 键能 形成共价键的过程中体系释放出的能量,或共价键断裂过程中体系所吸收的能量称为键能。双原子分子键能也就是键的离解能。多原子分子键能与键的离解能并不一致。如以甲烷为例,其各步的离解能为:



而 C—H 键键能取其平均值为 99 千卡/摩。可见一般在多原子分子中,键能和键的离解能是有差别的。

一些共价键的键能如表 1-2 所示。

表 1-2 一些共价键的键能

键	键能(千卡/摩)	键	键能(千卡/摩)
C—C	83	C—Cl	81
C—H	99	C—Br	68
C—N	73	C—I	52
C—O	86	C=C	146
C—F	116	C≡C	200

(c) 键角 两价以上的原子在与其它原子成键时,键与键之间的夹角称为键角。如水分子中氢氧键与氢氧键间的键角为 104.5° ,而在甲烷分子中碳氢键与碳氢键之间的键角为 109.5° 。

① 本书采用的能量单位仍为千卡,近年来国际上已采用焦为单位,在应用时可根据需要换算为焦,热化学卡为 4.184 焦,国际蒸汽表卡为 4.1868 焦。