



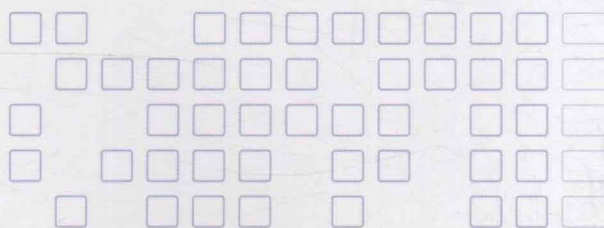
普通高等教育“十二五”规划教材

李 瀛 王清廉 薛吉军 编著
兰州大学化学化工学院

有机化学简明教程



科学出版社



普通高等教育“十二五”规划教材

有机化学简明教程

李 瀛 王清廉 薛吉军 编著

兰州大学化学化工学院



科学出版社

北 京

内 容 简 介

为了适应学科发展和教学改革的需要,培养创新型人才,本书的编写突出了简明实用的特点,力求贯彻知识面广而宽、篇幅少而精的原则,努力使教材具有可读性、通用性和趣味性。

本书以有机化学基本概念、基本理论和基本反应为基础,突出结构与性质的关系,从结构角度阐明各类有机化合物的性质;采用官能团体系将脂肪族和芳香族分编的系统,注意难点分散,便于学生自学。

本书可作为高等学校环境、材料及食品等专业本科学生学习有机化学的教材,也可作为生物、医药等学时少的相关专业所用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学简明教程/李瀛,王清廉,薛吉军编著. —北京:科学出版社,2013. 1
普通高等教育“十二五”规划教材
ISBN 978-7-03-036305-3

I. ①有… II. ①李… ②王… ③薛… 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 314468 号

责任编辑:赵晓霞 / 责任校对:宋玲玲
责任印制:阎 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>

骏立印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 1 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2013 年 1 月第一次印刷 印张:25 3/4

字数:643 000

定价:58.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

本书以官能团为主线,以有机化学基本概念、基本理论和基本反应为基础,突出结构与性质的关系,从结构角度阐明各类有机化合物的性质。

本书突出简明实用的特点,贯彻知识面宽而广、篇幅少而精的原则,力求使教材具有可读性、趣味性和时代感,便于学生自学,有利于启发学生思维。

本书具有以下特点:一是“精”(数据精确、文字精练);二是“严”(结构严谨、逻辑严密);三是“活”(体系安排灵活、文字生动活泼、启发学生思维);四是“新”(反映学科前沿知识)。

作者广泛参考了近期出版的国内外同类教材,兼容并包,博采众长,结合多年的教学实践和体会,力求形成自己独特的风格。

纵观近年来国外出版的有影响的同类教材,如 T. W. G. Solomons、J. E. McMurry 和 L. G. Wade 等编写的教材,发现有一些明显的变化:由于新反应、新试剂的不断出现,以及波谱技术在测定结构方面的广泛应用,以往视为经典的有机反应,如频哪重排、安息香缩合、醇酮缩合、Kolbe 反应、Rosenmund 还原、热消去反应等在教材中已经消失或一带而过;曾经对测定结构有重要意义的 Hoffmann 降解的叙述也极为简要;杂环化合物也只是简要地加以介绍。相反,由于生命科学的重要性,与有机化学关系密切的生化反应逐渐成为关注的热点;此外,金属有机化合物特别是过渡金属有机化合物在有机合成中的应用受到更多的重视;典型化合物电子密度分布图已普遍出现在教材中,更有利于学生对反应的理解。这是学科发展和课程革新的必然趋势。作者在编写过程中充分注意了这一变化,对有关内容进行了取舍,以适应有机化学学科发展的趋势和需要。

针对本书的读者对象,对元素有机化合物和周环反应不做专章讨论,必要的内容分散在相关章节中。鉴于合成聚合物在各个领域和日常生活中的广泛应用,本书增加了合成聚合物一章,以扩大学生的知识面。

本书的习题量较大,目的在于满足不同学科教学的需要,授课教师可根据授课对象酌情选择。

本书由李瀛、王清廉和薛吉军共同编写,李立奇编写了各章的习题和参考答案,王清廉负责全书的统稿。

本书得到了兰州大学教材建设基金资助。中国科学院寒区旱区环境与工程研究所(以下简称寒旱所)的陶华编辑对本书的文字和绘图进行了初步的编辑、校对和改正;科学出版社的编辑为本书的出版付出了辛勤的劳动,在此一并表示衷心的感谢。在编写本书时参考了一些国外和兄弟院校的教材,谨表谢意。

由于作者水平有限,书中疏漏与不妥之处在所难免,恳望读者不吝赐教。

作 者

2012 年 6 月于兰州

目 录

前言	
第1章 绪论	1
1.1 有机化学和有机化合物	1
1.2 有机化合物的结构	2
1.3 共价键	4
1.3.1 共价键的形成	4
1.3.2 价键理论	4
1.3.3 杂化轨道	5
1.3.4 分子轨道理论	5
1.4 共价键的属性	6
1.4.1 键参数	6
1.4.2 共价键的断裂	7
1.5 分子间力	8
1.5.1 偶极-偶极相互作用	8
1.5.2 氢键	8
1.5.3 色散力	8
1.6 有机化合物的分类	9
1.6.1 按碳架分类	9
1.6.2 按官能团分类	10
习题	11
第2章 烷烃	12
2.1 甲烷的结构	12
2.2 烷烃的同系列和构造异构	14
2.2.1 烷烃的同系列	14
2.2.2 烷烃的构造异构	14
2.3 烷烃的命名	15
2.3.1 普通命名法	15
2.3.2 系统命名法	15
2.4 烷烃的构象	17
2.4.1 乙烷的构象	17
2.4.2 丁烷的构象	17
2.5 烷烃的物理性质	18
2.5.1 沸点	19
2.5.2 熔点	20
2.5.3 溶解度	20

2.6 烷烃的化学性质	20
2.6.1 氯化反应	21
2.6.2 氧化反应	23
2.6.3 裂化反应	24
2.7 烷烃的天然来源	24
习题	24
第3章 环烷烃	26
3.1 分类、命名和异构	26
3.2 物理性质与化学性质	27
3.2.1 物理性质	27
3.2.2 化学性质	27
3.3 环的张力	28
3.3.1 拜尔张力学说	28
3.3.2 燃烧热	28
3.3.3 张力能	29
3.3.4 环烷烃的结构	29
3.4 环己烷及衍生物的构象	30
3.4.1 椅式和船式	30
3.4.2 a键和e键	32
3.4.3 椅式构象的画法	32
3.4.4 取代环己烷的构象	32
3.5 多环烃	34
习题	34
第4章 烯烃	36
4.1 乙烯的结构	36
4.2 异构和命名	37
4.2.1 构造异构和命名	37
4.2.2 顺反异构和命名	37
4.3 物理性质	38
4.4 化学性质	39
4.4.1 加氢 氢化热和烯烃的稳定性	39
4.4.2 亲电加成	41
4.4.3 氧化反应	46
4.4.4 聚合反应	48
4.4.5 烯烃的自由基加成与取代反应	49
4.5 卡宾	50
4.5.1 亚甲基的制备和反应	51
4.5.2 二氯卡宾的产生、结构和反应	51
4.6 烯烃的来源和用途	52
习题	52

第5章 炔烃	54
5.1 乙炔的结构	54
5.2 异构和命名	55
5.3 炔烃的物理性质	55
5.4 酸和碱的概念	56
5.4.1 Lowry-Brønsted 酸碱理论	56
5.4.2 Lewis 酸碱理论	57
5.5 化学性质	57
5.5.1 炔烃的酸性和金属炔化物的生成	57
5.5.2 炔烃的氢化与还原	59
5.5.3 炔烃的亲电加成	59
5.5.4 炔烃的亲核加成	60
5.5.5 炔烃的氧化	61
5.6 乙炔	61
5.6.1 电石法	61
5.6.2 甲烷法	61
习题	62
第6章 二烯烃	63
6.1 命名和异构现象	63
6.2 共轭体系 电子的离域	64
6.2.1 1,3-二烯烃的特性	64
6.2.2 由三个原子组成共轭体系 $p-\pi$ 共轭	65
6.2.3 超共轭	66
6.3 共振论	67
6.3.1 共振论的基本概念	67
6.3.2 书写共振结构的规则	67
6.3.3 共振式的相对稳定性	68
6.4 共轭二烯烃的化学性质	69
6.4.1 1,4-加成	69
6.4.2 热力学控制和动力学控制	70
6.4.3 Diels-Alder 反应——共轭二烯的 1,4-环加成	71
6.4.4 聚合反应和橡胶	71
习题	72
第7章 芳香烃	75
7.1 苯的结构	75
7.1.1 苯的 Kekulé 结构式	75
7.1.2 苯的稳定性	76
7.1.3 苯的结构现代概念	76
7.2 单环芳烃的异构和命名	77
7.3 芳烃的物理性质	78

7.4 单环芳烃的化学性质	79
7.4.1 苯环上的亲电取代反应	79
7.4.2 烷基苯的反应	83
7.4.3 苯环的还原和氧化	84
7.5 苯环上亲电取代反应的定位规律	84
7.5.1 两种定位效应	84
7.5.2 定位效应的理论解释	86
7.5.3 二取代苯的定位效应	88
7.5.4 定位规律在合成中的应用	89
7.6 稠环芳烃	90
7.6.1 结构和命名	90
7.6.2 萘的反应	90
7.6.3 蒽和菲的反应 微波辐射有机合成	92
7.7 非苯芳环烃	92
7.7.1 芳香性	93
7.7.2 Hückel $4n+2$ 规则	93
7.8 二茂铁 过渡金属有机化合物	94
7.9 富勒烯	95
7.10 芳烃的工业来源	96
7.10.1 从煤焦油中分离	96
7.10.2 从石油和石油裂解产品中分离	96
7.10.3 石油的芳构化	97
习题	97
第8章 立体化学	99
8.1 物质的旋光性	99
8.1.1 偏振光和旋光性	99
8.1.2 比旋光度	100
8.2 对映异构与分子结构的关系——手性和手性分子	101
8.2.1 对映异构现象的发现	101
8.2.2 手性和手性碳原子	102
8.3 手性与对称元素	103
8.3.1 对称面(σ)	103
8.3.2 对称中心(i)	103
8.4 构型的表示和标记	104
8.4.1 构型的表示	104
8.4.2 构型的标记	105
8.5 含一个手性碳原子化合物的对映异构	107
8.5.1 对映体	107
8.5.2 外消旋体	108
8.6 含两个或多个手性碳原子的化合物	108

8.6.1 含两个不相同手性碳原子的化合物(A-B型)	108
8.6.2 含两个相同手性碳原子的化合物(A-A型)	109
8.6.3 含有三个不相同的不对称碳原子的化合物	110
8.6.4 构型与构象的关系	110
8.7 环状化合物的对映异构	111
8.8 不含手性中心化合物的对映异构	112
8.8.1 丙二烯型化合物	112
8.8.2 联苯型化合物	112
8.9 化学反应中的立体化学	113
8.10 外消旋体的拆分	114
8.10.1 化学分离法	114
8.10.2 生物分离法	115
8.10.3 柱层析法	115
习题	115
第9章 卤代烃 饱和碳上的亲核取代和消去反应	118
9.1 分类和命名	118
9.1.1 分类	118
9.1.2 命名	118
9.2 物理性质	119
9.3 卤代烷的结构	120
9.4 卤代烷的化学性质	120
9.4.1 取代反应	120
9.4.2 消去反应	122
9.4.3 还原反应	122
9.4.4 与金属的反应 Grignard 试剂	122
9.5 亲核取代反应的机理	124
9.5.1 双分子亲核取代(S_N2)	124
9.5.2 单分子亲核取代(S_N1)	126
9.6 影响亲核取代反应的因素	127
9.6.1 底物的结构	127
9.6.2 亲核试剂	129
9.6.3 离去基团	130
9.6.4 溶剂	130
9.7 分子内的亲核取代——邻基参与	131
9.8 消去反应的机理	133
9.8.1 双分子消去反应(E2)	134
9.8.2 单分子消去反应(E1)	136
9.9 取代与消除的竞争	137
9.9.1 底物的结构	138
9.9.2 试剂的碱性与亲核性	138

9.9.3 温度	138
9.10 卤代烯烃和卤代芳烃	139
9.10.1 乙烯卤和卤代芳烃	139
9.10.2 烯丙型和苄卤	139
9.11 卤代烃的生理活性	140
9.12 有机氟化物	141
9.12.1 氟利昂	141
9.12.2 聚四氟乙烯	141
9.12.3 氟橡胶	141
习题	142
第10章 波谱分析在有机化学中的应用	144
10.1 电磁波谱	144
10.2 红外光谱	145
10.2.1 分子振动和红外光谱	145
10.2.2 有机化合物官能团的特征吸收频率	146
10.2.3 红外光谱的解析	147
10.3 紫外光谱	149
10.4 核磁共振	151
10.4.1 核的自旋与核磁共振	151
10.4.2 信号的数目 等价和不等价质子	153
10.4.3 化学位移	153
10.4.4 峰面积	155
10.4.5 自旋偶合与自旋裂分	155
10.4.6 一级谱图的解析	157
10.4.7 ^{13}C NMR 谱简介	158
10.4.8 核磁共振影像	159
10.5 质谱	160
10.5.1 质谱仪和电离	161
10.5.2 质谱图	161
10.5.3 分子离子峰与同位素峰	162
10.5.4 高分辨质谱	163
10.5.5 裂解	163
10.5.6 波谱综合分析	164
习题	165
第11章 醇、酚、醚	168
11.1 醇的结构、分类和命名	168
11.2 醇的物理性质和波谱特征	169
11.3 一元醇的化学性质	171
11.3.1 酸性与碱性	171
11.3.2 醇羟基被卤素取代	171

11.3.3 醇的脱水	173
11.3.4 醇的氧化	174
11.3.5 醇的无机酸酯	175
11.4 醇的制备	176
11.4.1 羰基化合物还原	177
11.4.2 格氏试剂法	177
11.5 二元醇的特殊反应	178
11.5.1 邻二醇的氧化	178
11.5.2 频哪重排	178
11.6 几种重要的醇	179
11.6.1 甲醇	179
11.6.2 乙醇	179
11.6.3 乙二醇	180
11.6.4 丙三醇	180
11.6.5 环己六醇	180
11.6.6 苯甲醇	180
11.7 酚的结构、分类和命名	180
11.8 酚的物理性质和波谱特征	181
11.8.1 物理性质	181
11.8.2 波谱特征	182
11.9 酚的化学性质	182
11.9.1 酸性	182
11.9.2 酚醚和酯的生成	183
11.9.3 与三氯化铁的显色反应	183
11.9.4 苯环上的亲电取代反应	184
11.9.5 酚的氧化 醌	185
11.10 重要的酚类化合物	186
11.10.1 苯酚	187
11.10.2 甲苯酚	187
11.10.3 苯二酚	187
11.11 醚的结构、分类和命名	188
11.12 醚的物理性质	189
11.13 醚的化学性质	189
11.13.1 钅盐的生成	189
11.13.2 醚键的断裂	190
11.13.3 Claisen 重排	190
11.13.4 过氧化物的生成	191
11.14 醚的制备	191
11.15 环醚	192
11.15.1 环醚的制备	192

11.15.2 环醚的反应	193
11.16 冠醚	194
11.17 相转移催化反应	194
11.18 有机含硫化合物	196
11.18.1 硫醇	196
11.18.2 硫醚和二硫化物	198
习题	199
第12章 醛和酮	203
12.1 醛、酮的结构和命名	203
12.1.1 结构	203
12.1.2 命名	204
12.2 醛、酮的物理性质和波谱特征	205
12.2.1 物理性质	205
12.2.2 波谱特征	206
12.3 醛、酮的化学性质	207
12.3.1 羰基的亲核加成	207
12.3.2 α -氢的反应	214
12.3.3 醛、酮的氧化与还原	219
12.4 α, β -不饱和醛、酮	222
12.4.1 亲核加成	222
12.4.2 还原反应	224
12.5 天然和重要的醛、酮	224
12.5.1 甲醛	225
12.5.2 乙醛	225
12.5.3 丙酮	225
12.5.4 苯甲醛	225
习题	226
第13章 羧酸	229
13.1 结构、分类和命名	229
13.2 物理性质和波谱特征	231
13.2.1 物理性质	231
13.2.2 波谱特征	231
13.3 羧酸的化学性质	232
13.3.1 酸性和成盐	232
13.3.2 羧酸衍生物的生成	235
13.3.3 羧酸的还原	237
13.3.4 α -H 的反应	237
13.3.5 脱羧反应	238
13.4 羧酸的制备	238
13.4.1 氧化法	238

13.4.2 腈的水解	239
13.4.3 格氏试剂法	239
13.5 羧酸的来源和用途	239
13.5.1 甲酸	240
13.5.2 乙酸	240
13.5.3 苯甲酸	240
13.5.4 乙二酸	241
13.5.5 己二酸	241
13.5.6 邻苯二甲酸和对苯二甲酸	241
13.5.7 山梨酸	241
13.5.8 α -萘乙酸	241
13.6 醇酸	241
习题	243
第 14 章 羧酸衍生物	246
14.1 命名	246
14.2 物理性质和波谱特征	247
14.2.1 物理性质	247
14.2.2 波谱特征	248
14.3 酰基的亲核取代反应	249
14.3.1 酰基亲核取代反应的机理	249
14.3.2 羧酸衍生物的相对活性	250
14.4 羧酸衍生物的化学性质	251
14.4.1 亲核取代反应	251
14.4.2 羧酸衍生物的还原	254
14.4.3 与金属有机化合物的反应	255
14.4.4 Claisen 缩合 β -酮酯的制备	255
14.4.5 酰胺的特殊反应	257
14.5 自然界的羧酸衍生物	258
14.6 1,3-二羰基化合物	259
14.6.1 1,3-二羰基化合物的酸性和脱羧	259
14.6.2 1,3-二羰基化合物酮式和烯醇式互变异构	261
14.6.3 丙二酸酯合成法	262
14.6.4 乙酰乙酸乙酯合成法	263
14.6.5 Michael 反应	264
14.7 碳酸的衍生物	265
习题	266
第 15 章 有机含氮化合物	269
15.1 脂肪族硝基化合物	269
15.2 芳香族硝基化合物	270
15.2.1 物理性质	270

15.2.2 还原	270
15.2.3 芳环的亲核取代加成-消去机理	271
15.2.4 苯炔消去-加成机理	272
15.3 胺的分类和命名	273
15.4 胺的结构	274
15.5 胺的物理性质和波谱特征	275
15.5.1 物理性质	275
15.5.2 波谱特征	276
15.6 胺的碱性	277
15.6.1 胺的电离	278
15.6.2 脂肪胺的碱性	278
15.6.3 芳香胺的碱性	279
15.6.4 胺的成盐及其应用	279
15.7 胺的制备	280
15.7.1 腈、酰胺、硝基化合物和叠氮化合物的还原	280
15.7.2 氨的烃化	281
15.7.3 Gabriel 合成法	281
15.7.4 醛和酮的还原胺化	282
15.8 胺的反应	282
15.8.1 与亚硝酸的反应	283
15.8.2 磺酰化 Hinsberg 实验	284
15.8.3 胺的氧化	285
15.8.4 芳香胺的取代反应	285
15.8.5 Hoffmann 消去	287
15.9 重氮和偶氮化合物	287
15.9.1 重氮盐的取代反应	287
15.9.2 重氮盐的偶合反应	289
15.9.3 有机化合物颜色与结构的关系	291
15.10 重要的胺	291
15.10.1 甲胺、二甲胺、三甲胺	291
15.10.2 苯胺	292
15.10.3 多巴胺、肾上腺素	292
15.10.4 胆碱	292
15.10.5 盐酸美沙酮	292
习题	293
第 16 章 杂环化合物及生物碱	296
16.1 杂环化合物的分类、命名和结构	296
16.1.1 分类和命名	296
16.1.2 结构	297
16.1.3 杂环胺的碱性	298

16.2 呋喃、吡咯、噻吩和吡啶的性质	298
16.2.1 亲电取代反应	298
16.2.2 吡啶的亲核取代	299
16.3 重要的杂环及衍生物	300
16.3.1 呋喃和呋喃甲醛	300
16.3.2 吡咯及衍生物	300
16.3.3 吡啶及衍生物	301
16.3.4 吡啶及衍生物	302
16.3.5 花色素	302
16.3.6 嘌呤及衍生物	302
16.4 生物碱	303
16.4.1 吡啶和六氢吡啶环系生物碱	303
16.4.2 含异喹啉和喹啉环的生物碱	304
16.4.3 含吡啶环的生物碱	305
16.4.4 生物碱与抗肿瘤药物	305
习题	306
第 17 章 碳水化合物	308
17.1 单糖	308
17.1.1 分类	308
17.1.2 单糖的构型	309
17.1.3 单糖的环状结构	310
17.2 单糖的化学性质	312
17.2.1 糖苷的形成	312
17.2.2 互变异构和差向异构化	313
17.2.3 醚和酯的形成	314
17.2.4 单糖的氧化	315
17.2.5 单糖的还原	316
17.2.6 糖脎的形成	316
17.2.7 糖的递升和递降	317
17.3 重要的单糖	318
17.3.1 D-葡萄糖	318
17.3.2 D-甘露糖	318
17.3.3 D-半乳糖	318
17.3.4 D-果糖	318
17.3.5 维生素 C	319
17.3.6 氨基己糖	319
17.4 双糖	320
17.4.1 纤维二糖	320
17.4.2 麦芽糖	320
17.4.3 乳糖	321

17.4.4 蔗糖	321
17.5 多糖	322
17.5.1 淀粉	322
17.5.2 糖原	323
17.5.3 纤维素	324
17.5.4 甲壳素	325
17.5.5 环糊精	325
习题	326
第 18 章 氨基酸、蛋白质和核酸	328
18.1 氨基酸	328
18.1.1 结构和命名	328
18.1.2 氨基酸作为偶极离子的等电点	330
18.1.3 α -氨基酸的合成	332
18.1.4 D/L-氨基酸的拆分	333
18.2 多肽	333
18.2.1 多肽的命名和结构	333
18.2.2 多肽的结构测定	335
18.2.3 多肽的合成	339
18.3 蛋白质	341
18.3.1 分类	341
18.3.2 结构	342
18.3.3 蛋白质的变性	343
18.3.4 酶	344
18.4 核酸	344
18.4.1 核酸的组成和一级结构	345
18.4.2 ATP 与能量来源	347
18.4.3 DNA 的双螺旋结构和生理功能	347
习题	349
第 19 章 类脂化合物	352
19.1 油脂	352
19.1.1 脂肪酸和甘油酯	352
19.1.2 油脂的氢化	354
19.1.3 甘油酯的生理功能	354
19.1.4 甘油酯的皂化 肥皂及表面活性剂	354
19.2 蜡	356
19.3 磷脂	356
19.4 萜类	358
19.4.1 结构和分类	358
19.4.2 单萜	358
19.4.3 倍半萜	359

19.4.4 双萜、三萜和四萜	359
19.5 甾族化合物	360
19.5.1 结构和命名	360
19.5.2 胆固醇	361
19.5.3 性激素	361
19.5.4 肾上腺皮质激素	362
19.5.5 维生素 D	363
习题	363
第 20 章 合成聚合物	366
20.1 加成聚合物	366
20.1.1 自由基聚合	366
20.1.2 阳离子聚合	367
20.1.3 阴离子聚合	368
20.2 聚合反应的立体化学 Ziegler-Natta 催化剂	368
20.3 共聚物	369
20.4 缩聚型聚合物	370
20.4.1 聚酰胺	370
20.4.2 聚酯	371
20.4.3 聚氨酯	372
20.4.4 酚醛树脂	372
20.5 聚合物的结构和物理性质	373
20.5.1 结构与性质的关系	373
20.5.2 聚合物的热性能	375
20.6 新型高分子材料	376
习题	377
部分习题参考解答或提示	379
主要参考书	392