



普通高等教育本科国家级规划教材

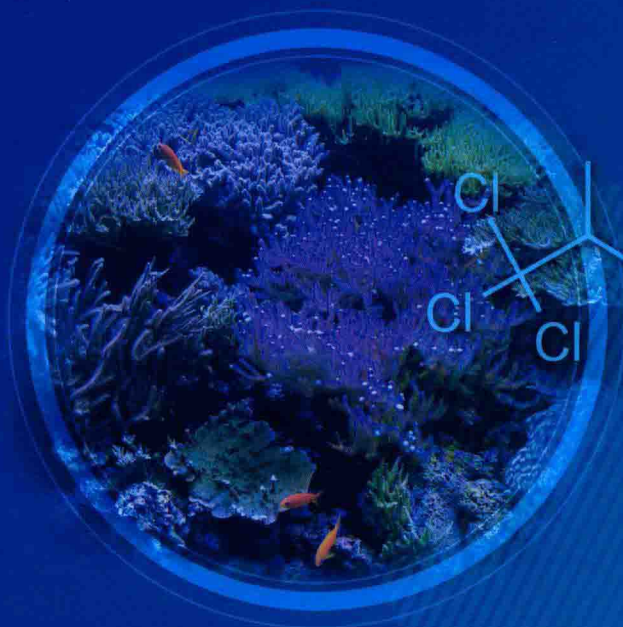
有机化学

第二版

YOUJI HUAXUE

孔祥文 主编

朱珮珣 王鹏 张毅军 副主编



化学工业出版社



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

有机化学

第二版

孔祥文 主编

朱珮珣 王鹏 张毅军 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《有机化学》(第二版)是“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材,本书按官能团体系顺序,脂肪族和芳香族混编方式编写,系统介绍各类官能团反应和反应机理,突出结构和性质的依赖关系。全书共16章,分为三部分:第一部分为有机化学基本理论(包括化学键理论、立体化学基础和有机化合物的结构表征等)和烃类;第二部分为烃的衍生物,包括卤代烃、含氧化合物和含氮化合物;第三部分为专论,包括杂环化合物、元素有机化合物和天然有机化合物等。每章后还精选多篇阅读材料,并配有习题。

《有机化学》(第二版)可作为高等院校化学、应用化学、化工、轻工、石油、纺织、材料、药学、环境、生物、食品、制药、安全、高分子、林产、冶金、农学等专业的教材,也可作为其它相关专业的教学用书或参考书,亦可作为相关行业工程技术人员的参考用书。

学 出 版 社

化学工业出版社

北京 100011

地址:北京市东城区青年湖南街13号

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/孔祥文主编. —2版. —北京:化学工业出版社, 2018. 8

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材
ISBN 978-7-122-32244-9

I. ①有… II. ①孔… 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(2018)第112656号

责任编辑:宋林青

文字编辑:刘志茹

责任校对:边涛

装帧设计:关飞

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:北京国马印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张31½ 字数822千字 2018年9月北京第2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: 65.00 元

版权所有 违者必究

序

有机化学又可称为碳化合物的化学。早在 19 世纪初期，有机化学就已成为一门非常重要的科学，这是因为它与人类社会的生产生活息息相关。有机化学作为四大化学之一有力地推动了精细化学品、高分子材料以及生物技术等相关行业的发展，这些行业为丰富人类的物质生活奠定了基础。经过两个多世纪的发展，有机化学已经衍生出诸如有机合成化学、物理有机化学、立体化学、有机分析化学、生物有机化学、天然产物化学、元素和金属有机化学、海洋有机化学、地球有机化学和有机功能材料学等众多的重要边缘分支学科。在当今的信息时代，有机化学在科学技术发展进程中依然扮演着十分重要的角色，而且在先进材料的创造中越来越具有举足轻重的地位。它正通过分子工程学的手段，特别是超分子和自组装科学与化学生物、纳米生物、有机/塑料电子、分子信息、智能材料等新兴交叉学科领域紧密地结合在一起。从某种意义上讲，在学科演化过程中，有机化学正成为多种新兴交叉学科的源头。因此，掌握和研究有机化学，对于发展我国的化学工业及社会主义建设事业具有重要的意义和作用。

有机化学是化学、化学工程、材料科学与工程专业的本科生的主干课程，也是医学、生物、能源、食品、环境科学及其相关各专业本科生必修的一门重要的基础课程。在上述专业的人才培养方案和课程体系中起着承前启后的作用。为适应全国高等教育教学改革提出的“厚基础、宽口径、强能力、高素质、广适应”人才培养模式的需要，优化课程体系，更新教学内容，根据教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会对有机化学的教学基本要求，结合我国工科有机化学教学的实际情况，化学工业出版社组织了多名具有丰富教育教学经验的教师对基础有机化学教材的内容进行了整合和浓缩，编写了这本《有机化学》教材。

纵观整本教材，本书具有体系完整、结构严谨、层次清晰、深入浅出的特点。与其它同类教材相比，本教材以“整体优化”和“内容更新”为出发点，强化了基础课在传授基础知识、培养基本能力和提高综合素质方面的作用；本着“精简经典、简介前沿、重基础理论、重实际应用”的原则，不乏现代有机化学的馥郁气息，拓宽学生的知识面，使教材内容体现与时俱进的精神，适应时代的发展，体现科学的进步。

本书旨在为展示工科高等教育教学改革和精品课程建设成果提供精品教材。主编及参编人员一直以来在国内知名院校承担一线教学任务，在高校创新创业教育、精品课程建设的理论与实践研究等方面不断创新，积累了丰富的教学经验，取得了很好的教学效果和丰硕的教育教学研究成果。

相信本书的出版将对提高工科基础化学课程教学质量，为“培养学生的科学思维能力、分析和解决问题的能力及创新能力”目标的实现起到积极的推动作用。



中国科学院院士 黄维 2009 年 10 月 26 日于金陵

前 言

本书是“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材，曾获中国石油和化学工业出版社（教材奖）一等奖，是辽宁省级《有机化学》精品课程的配套教材和辽宁省教育科学“十二五”规划立课题（JG14DB334）的研究成果之一。其第一版以鲜明的特色受到了社会各界的广泛认可，先后有多所高校采用本书作为教材，在短短的几年时间内多次印刷。在使用本书过程中广大师生提出了许多宝贵的意见和建议，又鉴于近年来有机化学学科不断取得新的发展，教学改革与实践不断深入，因此有必要对本书进行再版，以求更加完善。

在保留第一版特色的同时，对原书进行了较大范围的修订，具体体现为：

(1) 更新了教材内容。对各类有机化合物的命名做了部分补充和完善；对各章中不够完善的内容均做了相应的修改。例如环烷烃的化学性质叙述中补充了异构化反应和裂化反应；对卤代烃制备羧酸的不同途径进行了展开阐述。

(2) 教材的编写体例更为灵活，注重符合学生的认知规律。例如重新编写了卤代烃的化学性质，由原来的先概述、再分别叙述各反应，调整为逐个、依次讲解各反应，其它内容分散到各有关章节。

(3) 通过对各章学习目标、知识点练习与综合训练等安排，帮助学生加深对各章重点和难点的理解，以增强学生的学习兴趣，引导学生独立思考，提高学生分析、解决问题的能力。与第一版相比，增加或更换了大量的习题及部分章后的阅读材料。

(4) 配备了PPT教案，方便教师授课使用，课件索取：songlq75@126.com。

本书由孔祥文任主编，朱珮珣、王鹏、张毅军任副主编。参加编写的人员有：张毅军，谷永庆，孟志芬（河南科技学院，第1章和第6章）；朱珮珣（辽宁科技大学，第2章）；崔天放（沈阳化工大学，第3章）；吕丹（沈阳工业大学，第3章和第10章）；王翠珍（山东科技大学，第4章）；任保轶（沈阳化工大学，第5章和第10章）；陈勇（山东科技大学，第7章）；由立新（沈阳化工大学，第8章和第15章）；于秀兰（沈阳化工大学，第9章和第12章）；王鹏（山东科技大学，第11章）；王晓丹（沈阳化工大学，第13章）；贾宏敏（辽宁科技大学，第14章）；孔祥文（沈阳化工大学，第16章）。全书由孔祥文负责制定编写大纲、统稿和定稿。

在本书编写过程中，作者参阅了国内外的教材和专著，我们对使用本书，对本书提出意见和建议的师生表示感谢。化学工业出版社的编辑对本书的出版给予了大力支持和帮助，在此致以衷心的感谢。

限于编者水平，书中不妥之处在所难免，衷心希望各位专家和使用本书的师生予以批评指正，在此我们致以最真诚的谢意。

编者

2018年6月

第一版前言

精品课程建设是高等学校本科教学质量与教学改革工程的重要组成部分，而教材建设又是高校精品课程建设的主要内容之一。基于这一点，化学工业出版社组织了多位具有多年有机化学教育教学经验的工科院校教师共同编著了这本有机化学创新教材，力求在经典教学内容的基础上，突出实用性，做到特色鲜明，优势突出，以满足培养创新应用型人才的教学目标。本书是根据教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会对有机化学的教学基本要求编写的，是中国高等教育学会“中国高校创新创业教育的理论与发展研究”重点专项规划立项课题和辽宁省教育科学“十一五”规划立项课题的研究成果之一。

本教材按官能团体系顺序，脂肪族和芳香族混编方式编写，重点系统介绍各类官能团反应和反应机理，突出结构和性质的依赖关系，以培养学生具有较强的分析问题、解决问题的能力和创新的能力。全书共16章，分为三部分：第一部分为有机化学基本理论（包括化学键理论、立体化学基础和有机化合物的结构表征等）和烃类；第二部分为烃的衍生物，包括卤代烃、含氧化合物和含氮化合物；第三部分为专论，包括杂环化合物、元素有机化合物和天然有机化合物等。章后有习题，书末有主题词索引、西文人名索引。本教材还精选多篇阅读材料，内容丰富，题材广泛，对提高学生的学习兴趣和培养学生的创新精神和实践能力，促进学生全面发展有着极其重要的作用，在指导学生用科学方法探索问题，培养学生理论联系实际能力、科学思维能力及严谨的科学态度等方面具有其它材料不可替代的作用，并能以此来激发学生的爱国热情，增强民族自豪感和责任感。

本书既可作为高等工科院校的应用化学、化工、材料、环境、生物、食品、制药、安全、高分子等本科专业教材，也可作为其它相关专业的教学用书或参考书，亦可作为相关行业工程技术人员的参考用书。

本书由孔祥文任主编，参加编写的人员有：吴爽（辽宁石油化工大学，第一和四章）；朱珮珣（辽宁科技大学，第二章）；崔天放（沈阳化工大学，第三章）；解令海（南京邮电大学，第五章）；陈平（辽宁石油化工大学，第六章）；丛玉凤（辽宁石油化工大学，第七章）；由立新（沈阳化工大学，第八和十五章）；于秀兰（沈阳化工大学，第九和十二章）；任保轶（沈阳化工大学，第十和五章）；高肖汉（辽宁石油化工大学，第十一章）；王晓丹（沈阳化工大学，第十三章）；贾宏敏（辽宁科技大学，第十四章）；孔祥文（沈阳化工大学，第十六章）。

全书由孔祥文教授负责制定编写大纲、统稿和定稿。

在本书编写过程中，我们参阅了国内外的教材和专著，化学工业出版社宋林青编审对本书的出版给予了大力支持和帮助，在此特致以衷心的感谢。

限于编者的水平，错误和不妥之处在所难免，衷心希望各位专家和使用本书的师生予以批评指正，在此我们致以最真诚的感谢。

编者

2009年10月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 有机化学的研究内容	1
1.2 有机化合物的一般特点	2
1.3 有机化合物的分类	2
1.3.1 按碳架分类	2
1.3.2 按官能团分类	3
1.4 有机化合物分子结构和构造式	4
1.5 共价键	5
1.5.1 共价键的形成	5
1.5.2 共价键的属性	9
1.6 有机反应的基本类型	12
1.6.1 均裂	12
1.6.2 异裂	12
1.7 有机化合物的研究方法	13
阅读材料	14
习题	15
第 2 章 烷烃	17
2.1 烷烃的通式和同分异构	17
2.1.1 烷烃的通式	17
2.1.2 烷烃的同分异构	17
2.2 烷基的概念	18
2.2.1 伯、仲、叔、季碳原子和伯、仲、叔氢原子	18
2.2.2 烷基	18
2.3 烷烃的命名	18
2.3.1 普通命名法	19
2.3.2 衍生命命名法	19
2.3.3 系统命名法	19
2.4 烷烃的结构	20
2.4.1 碳碳 σ 键的形成	20
2.4.2 烷烃的构象	21
2.5 烷烃的物理性质	23
2.5.1 沸点 (b. p.)	24
2.5.2 熔点 (m. p.)	24
2.5.3 相对密度	25
2.5.4 溶解度	25
2.5.5 折射率	25
2.6 烷烃的化学性质	25
2.6.1 自由基取代反应	26
2.6.2 氧化反应	30
2.6.3 异构化反应	30
2.6.4 裂化反应	30
2.7 烷烃的来源和制法	31
2.7.1 烷烃的来源	31
2.7.2 烷烃的制法	32
阅读材料	33
习题	33
第 3 章 不饱和烃	36
3.1 烯烃和炔烃的结构	36
3.1.1 碳碳双键的形成	37
3.1.2 碳碳叁键的组成	37
3.1.3 π 键的特性	38
3.2 烯烃和炔烃的通式和同分异构	38
3.2.1 烯烃和炔烃的通式	38
3.2.2 烯烃和炔烃的同分异构	38
3.3 烯烃和炔烃的命名	39
3.3.1 烯烃、炔烃的衍生命命名法	39
3.3.2 烯烃、炔烃的系统命名法	39
3.3.3 烯烃顺反异构的命名	41
3.4 烯烃和炔烃的物理性质	43
3.5 烯烃和炔烃的化学性质	44
3.5.1 加氢	45
3.5.2 亲电加成	47
3.5.3 自由基加成	57
3.5.4 亲核加成	59
3.5.5 氧化反应	59

3.5.6	α -氢原子的反应	62	3.9.5	共轭效应的类型	76
3.5.7	炔烃的活泼氢反应	64	3.10	共振论	76
3.5.8	聚合反应	66	3.10.1	共振论的基本概念	76
3.6	烯烃和炔烃的来源和制法	68	3.10.2	采用共振论注意的问题	78
3.6.1	烯烃的来源	68	3.10.3	共振论的应用	79
3.6.2	烯烃的制法	68	3.11	共轭二烯烃的化学性质	79
3.6.3	乙炔的工业生产	69	3.11.1	亲电加成反应	79
3.6.4	炔烃的制法	69	3.11.2	1,4-亲电加成的理论解释	81
3.7	二烯烃的分类和命名	70	3.11.3	双烯合成反应——Diels-Alder 反应	82
3.7.1	二烯烃的分类	70	3.11.4	电环化反应	85
3.7.2	二烯烃的命名和异构现象	71	3.11.5	周环反应	87
3.8	二烯烃的结构	71	3.11.6	聚合反应与合成橡胶	87
3.8.1	丙二烯的结构	71	3.12	共轭二烯烃的制法	88
3.8.2	1,3-丁二烯烃的结构	72	3.12.1	1,3-丁二烯的工业制法	88
3.9	共轭体系	73	3.12.2	2-甲基-1,3-丁二烯的制法	89
3.9.1	π - π 共轭体系	73	3.12.3	环戊二烯的制法和化学性质	89
3.9.2	p- π 共轭体系	74	阅读材料	90	
3.9.3	超共轭体系	75	习题	91	
3.9.4	共轭体系的特点	76			
第4章 脂环烃 96					
4.1	脂环烃的分类和命名	96	4.4.1	环烷烃的结构	103
4.1.1	分类	96	4.4.2	环烷烃的燃烧热	104
4.1.2	命名	97	4.5	环己烷及其衍生物的构象	105
4.2	环烷烃的物理性质	100	4.5.1	环己烷的构象	105
4.3	脂环烃的化学性质	100	4.5.2	环己烷衍生物的构象	107
4.3.1	取代反应	100	4.6	脂环烃的来源和制法	109
4.3.2	加成反应	101	4.6.1	脂环烃的来源	109
4.3.3	氧化反应	102	4.6.2	脂环烃的制法	109
4.3.4	异构化反应	103	阅读材料	110	
4.3.5	裂化反应	103	习题	112	
4.4	环烷烃的结构和环的稳定性	103			
第5章 芳烃 115					
5.1	芳烃的分类、构造异构和命名	115	5.4.3	氧化反应	126
5.1.1	分类	115	5.4.4	芳烃侧链的反应	126
5.1.2	构造异构和命名	116	5.5	苯环上亲电取代反应机理	127
5.2	苯分子的结构	117	5.5.1	卤化反应机理	128
5.2.1	苯的 Kekulé 结构式	117	5.5.2	硝化反应机理	129
5.2.2	价键理论	118	5.5.3	磺化反应机理	130
5.2.3	分子轨道模型	118	5.5.4	烷基化反应机理	130
5.2.4	共振论对苯分子结构的解释	118	5.5.5	酰基化反应机理	131
5.3	芳烃的物理性质	120	5.6	苯环上亲电取代反应的定位规则	131
5.4	单环芳烃的化学性质	121	5.6.1	定位基的分类	131
5.4.1	亲电取代反应	121	5.6.2	定位基的理论解释	132
5.4.2	加成反应	125	5.6.3	二取代苯亲电取代反应的	

定位规则	137	5.8.3 蒽和非	146
5.6.4 定位规则在合成中的应用	138	5.8.4 其它稠环芳烃	147
5.7 芳烃的来源	139	5.9 芳香性 非苯芳烃	148
5.7.1 从煤焦油中分离	139	5.9.1 Hückel 规则和芳香性	148
5.7.2 石油的芳构化	139	5.9.2 非苯芳烃	150
5.7.3 烷基苯制取苯乙烯	140	5.10 富勒烯	152
5.8 多环芳烃	140	阅读材料	153
5.8.1 联苯	140	习题	156
5.8.2 萘	141		
第 6 章 对映异构	159		
6.1 有机化合物的旋光性	159	对映异构	167
6.1.1 旋光性	160	6.5.2 含两个不同手性碳原子	
6.1.2 旋光性与结构的关系	160	的对映异构	168
6.2 分子的对称因素和手性	162	6.6 不含手性碳原子的对映异构	169
6.2.1 对称因素	162	6.6.1 丙二烯型化合物	169
6.2.2 手性和对映体	163	6.6.2 联苯型化合物	170
6.3 构型的表示和命名	163	6.7 手性有机化合物的合成	171
6.3.1 构型的表示方法	163	6.7.1 潜手性碳原子	171
6.3.2 构型的命名	164	6.7.2 外消旋体的拆分	171
6.4 含一个手性碳原子的对映异构	167	6.7.3 手性合成(不对称合成)	173
6.5 含两个手性碳原子的对映异构	167	阅读材料	175
6.5.1 含两个相同手性碳原子的		习题	176
第 7 章 卤代烃	180		
7.1 卤代烃的分类和命名	180	7.7 卤代烷消除反应机理及影响因素	192
7.1.1 分类	180	7.7.1 单分子消除反应机理	193
7.1.2 命名	180	7.7.2 双分子消除反应机理	193
7.2 卤代烃的物理性质	181	7.7.3 影响消除反应的因素	195
7.3 卤代烃的化学性质	182	7.8 亲核取代反应和消除反应的关系	195
7.4 卤代烃的亲核取代反应	182	7.8.1 烷基结构的影响	195
7.4.1 水解反应	182	7.8.2 进攻试剂的影响	196
7.4.2 醇解反应	183	7.8.3 溶剂的影响	196
7.4.3 氰解反应	183	7.8.4 反应温度的影响	196
7.4.4 氨解反应	184	7.9 卤代烷与金属的反应	196
7.4.5 与硝酸银作用	184	7.9.1 与金属镁的反应——Grignard 试	
7.4.6 与卤离子的交换反应	184	剂的生成	197
7.5 亲核取代反应机理及影响因素	184	7.9.2 与金属钠的反应	198
7.5.1 单分子亲核取代反应机理	185	7.9.3 与金属锂的反应	198
7.5.2 双分子亲核取代反应机理	186	7.10 卤代烃的制法	199
7.5.3 分子内亲核取代反应机理	187	7.10.1 由不饱和烃制备	199
7.5.4 影响亲核取代反应的因素	188	7.10.2 由醇制备	199
7.6 卤代烃的消除反应	191	7.10.3 卤离子交换	199
7.6.1 脱卤化氢反应	191	7.11 卤代烯烃	200
7.6.2 Saytzeff 消除规则	191	7.11.1 卤代烯烃的分类和命名	200
7.6.3 脱卤素	192	7.11.2 卤代烯烃的化学性质	200

7.11.3 卤代烯烃的制法	202	7.13 有机氟化物	209
7.12 卤代芳烃	203	7.13.1 重要的有机氟化物	209
7.12.1 卤代芳烃的分类及命名	203	7.13.2 有机氟化物的制法	210
7.12.2 卤代芳烃的物理性质	203	阅读材料	212
7.12.3 卤代芳烃的化学性质	204	习题	213
7.12.4 卤代芳烃的制法	208		
第8章 光波谱分析在有机化学中的应用	218		
8.1 概述	218	8.4.1 核磁共振	225
8.2 紫外光谱 (UV)	218	8.4.2 化学位移	226
8.2.1 紫外光谱	218	8.4.3 自旋偶合和裂分	228
8.2.2 电子跃迁	219	8.4.4 谱图解析示例	230
8.2.3 谱图解析示例	219	8.4.5 ^{13}C -NMR 简介	231
8.3 红外光谱 (IR)	221	8.5 质谱 (MS)	231
8.3.1 红外光谱与分子振动	221	8.5.1 基本原理	231
8.3.2 各种基团的特征频率	223	8.5.2 质谱解析示例	232
8.3.3 谱图解析示例	224	阅读材料	233
8.4 核磁共振谱 (NMR)	225	习题	234
第9章 醇、酚和醚	236		
9.1 醇和酚的分类、同分异构和命名	236	9.7 醇的制法	262
9.1.1 醇和酚的分类	236	9.7.1 由烯烃制备	262
9.1.2 醇和酚的同分异构	237	9.7.2 卤代烃的水解	263
9.1.3 醇和酚的命名	237	9.7.3 醛、酮、羧酸和羧酸衍生物 的还原	263
9.2 醇和酚的结构	239	9.7.4 由 Grignard 试剂制备	264
9.3 醇和酚的物理性质	239	9.8 酚的制法	264
9.4 醇和酚的化学性质——共性	241	9.8.1 卤代芳烃的水解	264
9.4.1 弱酸性和弱碱性	241	9.8.2 芳磺酸盐的碱熔	265
9.4.2 醚的生成	243	9.8.3 芳胺重氮盐的水解	265
9.4.3 酯的生成	245	9.8.4 由异丙苯制备	265
9.4.4 氧化反应	246	9.9 多元醇	266
9.4.5 与三氯化铁的显色反应	249	9.10 醚的结构和命名	267
9.5 醇的特性	249	9.10.1 醚的结构	267
9.5.1 与氢卤酸反应	249	9.10.2 醚的命名	268
9.5.2 与卤化磷反应	251	9.11 醚的物理性质	269
9.5.3 与亚硫酸酐反应	252	9.12 醚的化学性质	270
9.5.4 脱水反应	253	9.12.1 钯盐的生成	270
9.6 酚的特性	257	9.12.2 醚键的断裂	270
9.6.1 卤化反应	257	9.12.3 过氧化物的生成	272
9.6.2 硝化反应	257	9.13 醚的制法	272
9.6.3 磺化反应	258	9.13.1 由醇脱水	272
9.6.4 烷基化和酰基化反应	258	9.13.2 Williamson 合成法	273
9.6.5 与二氧化碳的反应	259	9.13.3 乙烯基醚的制取	273
9.6.6 与甲醛的反应	260	9.14 环醚	273
9.6.7 与丙酮的反应	261	9.14.1 环氧化合物的性质	274
9.6.8 还原反应	262		

9.14.2	环氧化合物的制备	276	阅读材料	277	
9.14.3	大环多醚——冠醚	276	习题	278	
第10章 醛、酮和醌		283			
10.1	醛、酮的结构和命名	284	10.4.5	酰氯和酯的还原	306
10.1.1	醛和酮的结构	284	10.4.6	由芳烃制备	306
10.1.2	醛和酮的命名	284	10.5	α, β -不饱和醛酮的特性	307
10.2	醛和酮的物理性质	286	10.5.1	亲电加成	307
10.3	醛和酮的化学性质	287	10.5.2	亲核加成	308
10.3.1	醛、酮的反应类型及羰基 的反应活性	287	10.5.3	氧化	309
10.3.2	羰基的亲核加成反应	289	10.5.4	还原	309
10.3.3	α -氢原子的反应	297	10.6	醌的结构和命名	310
10.4	醛和酮的制法	304	10.7	醌的化学性质	311
10.4.1	烯烃和炔烃的氧化	304	10.7.1	还原反应	311
10.4.2	同碳二卤代物水解	305	10.7.2	加成反应	312
10.4.3	醇氧化或脱氢	305	10.8	醌的制法	312
10.4.4	羰基合成	306	阅读材料	313	
			习题	314	
第11章 羧酸及其衍生物		317			
11.1	羧酸的分类和命名	317	11.5.2	羟基酸	333
11.2	羧酸的物理性质	318	11.6	羧酸衍生物的分类和命名	335
11.3	羧酸的化学性质	320	11.7	羧酸衍生物的物理性质	335
11.3.1	酸性	321	11.8	羧酸衍生物的化学性质	337
11.3.2	羧酸衍生物的生成	323	11.8.1	酰基上的亲核取代反应	337
11.3.3	羰基的还原反应	326	11.8.2	与 Grignard 试剂的反应	340
11.3.4	脱羧反应	327	11.8.3	还原反应	341
11.3.5	α -氢原子的卤化反应	328	11.8.4	Hofmann 降解反应	342
11.4	羧酸的制法	328	11.9	碳酸衍生物	343
11.4.1	氧化法	329	11.9.1	碳酰氯	343
11.4.2	水解法	330	11.9.2	碳酰胺	344
11.4.3	Grignard 试剂与 CO_2 作用	330	11.9.3	胍	345
11.4.4	酚酸的合成	331	阅读材料	346	
11.5	取代酸	331	习题	347	
11.5.1	卤代酸	332			
第12章 β-二羰基化合物		352			
12.1	概述	352	12.4.2	性质	361
12.2	烯醇式和酮式的互变异构	352	12.4.3	应用	361
12.3	乙酰乙酸乙酯	355	12.5	其它含有活泼亚甲基的化合物	362
12.3.1	合成	355	12.5.1	含活泼亚甲基的化合物	362
12.3.2	性质	357	12.5.2	Knoevenagel 反应	363
12.3.3	应用	359	12.5.3	Michael 反应	363
12.4	丙二酸二乙酯	360	阅读材料	364	
12.4.1	合成	360	习题	367	

第 13 章 含氮化合物	370		
13.1 硝基化合物	370	13.6.1 氨或胺的烃基化	385
13.1.1 硝基化合物的分类、结构和命名	370	13.6.2 醛或酮的还原胺化	385
13.1.2 脂肪族硝基化合物	371	13.6.3 腈和酰胺的还原	386
13.1.3 芳香族硝基化合物	372	13.6.4 Gabriel 合成法	386
13.2 胺的分类和命名	374	13.6.5 Hofmann 降解反应	387
13.3 胺的结构	376	13.6.6 硝基化合物的部分还原	387
13.4 胺的物理性质	377	13.7 季铵盐和季铵碱	387
13.5 胺的化学性质	379	13.8 重氮化合物和偶氮化合物	389
13.5.1 碱性	379	13.8.1 概述	389
13.5.2 烃基化	380	13.8.2 重氮盐的制备	390
13.5.3 酰基化	381	13.8.3 重氮盐的反应	391
13.5.4 磺酰化	382	13.9 腈	395
13.5.5 氧化	382	13.9.1 腈的命名	395
13.5.6 与亚硝酸的反应	383	13.9.2 腈的性质	395
13.5.7 与醛的反应	384	13.9.3 腈的制备	396
13.5.8 芳胺环上的亲电取代反应	384	阅读材料	397
13.6 胺的制法	385	习题	398
第 14 章 杂环化合物	400		
14.1 杂环化合物的分类、命名和结构	400	14.3 六元杂环化合物	408
14.1.1 杂环化合物的分类和命名	400	14.3.1 吡啶	408
14.1.2 结构和芳香性	402	14.3.2 喹啉和异喹啉	410
14.2 五元杂环化合物	403	14.3.3 嘌呤	412
14.2.1 五元杂环化合物的性质	403	阅读材料	412
14.2.2 重要的五元杂环化合物	406	习题	414
第 15 章 元素有机化合物	417		
15.1 元素有机化合物的分类和命名	417	15.4.1 有机锂的制法	422
15.1.1 元素有机化合物的定义及分类	417	15.4.2 有机锂的性质	422
15.1.2 元素有机化合物的命名	417	15.5 有机铁化合物	423
15.2 有机硅化合物	417	15.5.1 二茂铁的制法	423
15.2.1 烷基卤硅烷的制法	417	15.5.2 二茂铁的结构和性质	423
15.2.2 烷基卤硅烷的性质与应用	418	15.6 有机铝化合物	424
15.3 有机磷化合物	419	15.6.1 烷基铝的制法	424
15.3.1 磷的制法	419	15.6.2 烷基铝的性质	425
15.3.2 磷的性质	420	阅读材料	426
15.4 有机锂化合物	422	习题	428
第 16 章 天然有机化合物	430		
16.1 单糖	431	16.1.4 单糖的化学性质	434
16.1.1 单糖的分类	431	16.1.5 重要的单糖	438
16.1.2 单糖的构型	431	16.2 二糖	438
16.1.3 单糖的结构	432	16.2.1 还原性二糖	439

16.2.2 非还原性二糖	440	16.7.1 核酸的组成	464
16.3 多糖	441	16.7.2 核酸的结构	466
16.3.1 淀粉	441	16.7.3 核酸的生物功能	468
16.3.2 纤维素	442	16.8 类脂	469
16.4 氨基酸	444	16.8.1 油脂	469
16.4.1 氨基酸的结构、分类、命名和构型	446	16.8.2 磷脂和蜡	471
16.4.2 氨基酸的性质	447	16.9 萜类化合物	472
16.4.3 氨基酸的制法	450	16.9.1 萜类化合物的分类、结构特点	472
16.5 多肽	452	16.10 甾族化合物	476
16.5.1 多肽的组成和命名	452	16.10.1 甾族化合物结构特征	477
16.5.2 多肽结构的测定	453	16.10.2 重要的甾族化合物	477
16.5.3 多肽的合成	456	16.11 生物碱	480
16.6 蛋白质	457	16.11.1 生物碱的性质	480
16.6.1 蛋白质的分类	457	16.11.2 重要的生物碱	480
16.6.2 蛋白质的结构	458	阅读材料	482
16.6.3 蛋白质的性质	462	习题	484
16.7 核酸	464		

参考文献	488
------------	-----

第 1 章 绪 论

1.1 有机化学的研究内容

有机化学 (organic chemistry) 是化学学科的一个分支, 主要研究有机化合物的组成、结构、性质和变化规律。有机化合物 (organic compound) 均含有碳原子, 因此被定义为“含碳的化合物”。有机化合物通常都含有碳和氢两种元素, 所以从结构上考虑, 可将碳氢化合物看作有机化合物的母体, 而将其它有机化合物看作是碳氢化合物分子中的氢原子被其它原子或基团直接或间接取代后生成的衍生物。在含有多个碳原子的有机化合物分子中, 碳原子互相结合形成分子骨架, 其它元素的原子连接在该骨架上。在元素周期表中, 没有一种别的元素能像碳那样以多种方式彼此牢固地结合, 由碳原子形成的分子骨架有直链、支链、环状等多种形式, 因此, 有机化合物也可以定义为碳氢化合物及其衍生物。有机化合物与人们的生活密切相关, 羊毛、棉花、蚕丝、脂肪、蛋白质、碳水化合物、木材、合成纤维、石油、天然气、塑料、橡胶及合成橡胶、染料、药物、化妆品、添加剂等都是有机化合物。

在发展初期, 有机化学工业的主要原料是动、植物体, 主要研究从动、植物体中分离有机化合物; 后来逐渐变为以煤焦油为主要原料; 发现合成染料后促使染料、制药工业蓬勃发展, 从而推动了对芳香族化合物和杂环化合物的研究。20 世纪 30 年代以后, 有机化学工业以乙炔为主要原料, 使有机合成迅速兴起。40 年代前后, 又逐渐转变为以石油和天然气为主要原料, 促使合成塑料、合成橡胶和合成纤维工业得到发展。当前由于石油资源日趋枯竭, 以煤为原料的有机化学工业必将重新发展。有机化学研究内容十分广泛, 其中之一就是分离、提取自然界存在的各种有机化合物, 测定它们的结构和性质, 以便加以利用。天然动物、植物和微生物体都是重要的研究对象, 如从中草药中提取有效成分, 从昆虫中提取昆虫信息素等。从复杂的生物体中分离并提纯某一个化合物是相当艰巨的工作, 如从某种雌蟑螂中提取该蟑螂的信息素, 75000 只分离出不到 1mg 的信息素, 而且当时为了确定其结构花费了 30 多年的时间。当然, 目前由于现代实验及技术的发展, 为分离、提纯及测定结构提供了许多有效方法, 使未知物结构的确定既快速又准确。

随着科学和技术的发展, 有机化学与各个学科互相渗透, 形成了许多分支学科。比如天然有机化学、生物有机化学、海洋有机化学、有机合成化学、元素有机及金属有机化学、物理有机化学、应用有机化学、量子有机化学、有机分析化学等。这些分支学科拓展了有机化学的内容及研究领域, 如正渗透到有机化学各个领域的分子设计和分子识别, 及已成为有机化学的热点和前沿领域的选择性反应, 有机化学更加与生命科学、环境科学及材料科学密切结合, 并在新药和农、医用化学品以及分子电子材料的开发中起主导作用。

1.2 有机化合物的一般特点

无机化合物可以作为原料合成有机化合物，这说明两者之间没有绝对的界限。但是，它们在组成、结构和性质上仍然存在很大的差别。有机化合物有其内在的联系和特性，位于周期表当中的碳元素，一般是通过与其它元素的原子共用外层电子而达到稳定电子构型的，这种结合方式决定了有机化合物的特性。

① 有机化合物大多数都易燃、易爆，燃烧后生成二氧化碳和水，放出热量，无机化合物则不易燃烧，由此可初步鉴别无机化合物和有机化合物。

② 有机化合物分子组成复杂，种类繁多，结构复杂，并且有同分异构体。例如乙醇和二甲醚为同分异构体，分子式都是 C_2H_6O ，通常条件下乙醇是液体，而二甲醚是气体。又如分子式为 $C_{10}H_{22}$ 的同分异构体数目可达 75 个。有机化合物数量众多的原因之一就是存在同分异构现象，而同分异构现象在无机化合物中并不多见。

③ 有机化合物熔、沸点低，一般不高于 $400^{\circ}C$ 。如有机化合物醋酸的熔点为 $16.6^{\circ}C$ ，沸点为 $118^{\circ}C$ ，而无机化合物氯化钠的熔点为 $800^{\circ}C$ ，沸点为 $1440^{\circ}C$ 。

④ 大多数有机化合物不溶或难溶于水，易溶于有机溶剂。这是由于“相似相溶”的原理，水是极性溶剂，所以弱极性或非极性的有机化合物难溶于水，但极性较强的有机化合物也可溶于水。

⑤ 大多数有机反应速率较慢，有的几小时、几天甚至几年。为了加快反应速率，可用光照、催化剂、加热等方法。

⑥ 有机反应副反应多，产物较复杂，产率能达到 80% 就已经相当可观，达到 40% 就有合成价值。因为副反应多，所以有机化学反应的方程式书写时常采用箭头，而不用等号，一般只写出反应物及其主要产物，在箭头上标出必要的反应条件，除了计算理论产率时主反应才要求配平，其余大多数情况下不要求配平。有机反应后常需采用蒸馏、重结晶、柱色谱等操作进行分离提纯。

1.3 有机化合物的分类

有机化合物虽然数量庞大、结构复杂，但却具有相似的元素组成、相似的结构特征和性质。为了研究方便，人们将有机化合物进行分门别类。19 世纪 40 年代，当时按照无机化合物类型说的分类方法，把有机化合物分为水型、氢型、氯化氢型和氨型，这样分类不能很好地包括多官能团有机化合物，即多官能团有机化合物可以同时属于两个或多个类型，造成了不确定性。随着有机化合物的增多，类型说的分类方法越来越不能满足要求。直到 19 世纪 60 年代，有机化合物价键和结构理论建立后，才形成了合理的、系统的分类方法，常用的分类方法是按碳原子组成的骨架（碳架）结构和官能团进行分类的。

1.3.1 按碳架分类

根据碳原子组成的骨架不同，有机化合物被分为四大类。

(1) 脂肪族化合物 (aliphatic compound)

分子中的碳原子相互连接成链状，无环状结构，又叫链状化合物。例如：



正丁烷



1,3-丁二烯



正丁醇

(2) 脂环族化合物 (alicyclic compound)

分子中含有一个或多个环状结构, 性质与脂肪族化合物相似。例如:



环丙烷



环戊二烯



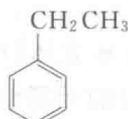
环己烯

(3) 芳香族化合物 (aromatic compound)

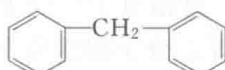
分子中含有苯环或稠环体系, 虽含有环状结构, 但性质与脂环化合物有很大差别。例如:



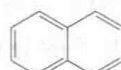
苯



乙苯



二苯基甲烷



萘

(4) 杂环化合物 (heterocyclic compound)

组成杂环化合物的环上除碳原子以外, 还含有其它元素的原子如氧、硫、氮等。例如:



呋喃



噻吩



吡啶

1.3.2 按官能团分类

官能团 (functional group) 可以决定有机化合物的主要性质, 指的是分子中一些比较活泼能起化学反应的原子或基团。一般情况下, 官能团相同, 化学性质相似。因此, 有机化合物还可以按照官能团进行分类, 表 1-1 中列出了一些常见的官能团。

表 1-1 一些常见官能团及所属类别

官能团	官能团名称	化合物类别	例子
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	羧基	羧酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
$-\text{SO}_3\text{H}$	磺酸基	磺酸	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR} \end{array}$	烷氧甲酰基(酯基)	酯	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{X} \end{array}$	卤代甲酰基	酰卤	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{Cl} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	氨基甲酰基	酰胺	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$
$-\text{CN}$	氰基	腈	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	甲酰基(醛基)	醛	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	羰基	酮	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$
$-\text{OH}$	羟基	醇、酚	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
$-\text{SH}$	巯基	硫醇、硫酚	CH_3SH $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$
$-\text{NH}_2$	氨基	胺	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$	碳碳双键	烯烃	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	碳碳叁键	炔烃	$\text{HC}\equiv\text{CH}$

续表

官能团	官能团名称	化合物类别	例子
—OR	烷氧基	醚	$C_2H_5OC_2H_5$
—X (F, Cl, Br, I)	卤原子	卤代烃	CH_3CH_2Br
—NO ₂	硝基	硝基化合物	$C_6H_5NO_2$

通常将以上两种分类方法结合使用，先按碳架分类，再按官能团分类。例如“脂环族烯烃”、“脂肪族醛”、“芳香族羧酸”等。

1.4 有机化合物分子结构和构造式

分子的结构 (structure) 是指分子中原子间的排列次序和立体位置、化学键的结合状态以及分子中电子的分布状况等。分子的性质不仅取决于本身的元素组成，更取决于自身的结构，即“结构决定性质，性质反映结构”，这也正是有机化学教与学的主线。分子结构包括分子的构造、构型和构象。构造 (constitution) 为分子中原子间的成键顺序，早期叫做结构，根据国际纯粹与应用化学联合会 (International Union of Pure and Applied Chemistry, 简称 IUPAC) 的建议改为“构造”，表示化合物的化学式叫做构造式 (constitutional formula)。构造式可以在一定程度上反映分子的结构和性质，但不能表示空间构型，如甲烷分子是正四面体，而构造式所示的碳原子和四个氢原子却都在同一平面上 (见表 1-2)。因此，要用构型式或构象式来表示分子的立体结构，这些与有机化合物立体概念相关的内容将在以后的章节中讨论。

表 1-2 常用构造式的表示方法

化合物	短线式	缩简式	键线式
正丁烷	$\begin{array}{cccc} H & H & H & H \\ & & & \\ H-C & -C & -C & -C-H \\ & & & \\ H & H & H & H \end{array}$	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	
1-丁烯	$\begin{array}{cccc} H & H & & \\ & & & \\ H-C & -C & -C & =C-H \\ & & & \\ H & H & H & H \end{array}$	$CH_3CH_2CH=CH_2$	
2-丁炔	$\begin{array}{cccc} H & & & H \\ & & & \\ H-C & -C & \equiv C & -C-H \\ & & & \\ H & & & H \end{array}$	$CH_3C\equiv CCH_3$	
1-丁醇	$\begin{array}{cccc} H & H & H & H \\ & & & \\ H-C & -C & -C & -C-OH \\ & & & \\ H & H & H & H \end{array}$	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	
乙醚	$\begin{array}{cccc} H & H & & H & H \\ & & & & \\ H-C & -C & -O & -C & -C-H \\ & & & & \\ H & H & & H & H \end{array}$	$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	
正丁醛	$\begin{array}{cccc} H & H & H & H \\ & & & \\ H-C & -C & -C & -C=O \\ & & & \\ H & H & H & \end{array}$	$CH_3CH_2CH_2CHO$	