



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

有机化学

(第二版)

谷文祥 主编



科学出版社
www.sciencep.com

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

有机化学

(第二版)

谷文祥 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是根据高等农业院校有机化学教学研讨会指定的教学大纲,结合有机化学当前发展的动态和趋势、有机化学教学计划和培养目标及教学手段等综合改革而编写的。在内容上力争做到理论知识与实际应用相结合,能够反映有机化学与其他学科的相互交叉、相互渗透及本学科的发展趋势与科研动态,增设一些世界发展前沿的研究内容,借以扩大学生的知识面和提高学生的学习兴趣。全书共 16 章,在保持系统性的基础上,分散难点,突出重点,主要介绍了各类有机化合物的结构与性质及其制备方法,立体化学、金属有机化合物、酶化学,并对各类化合物的典型代表及最新的化合物进行了介绍,借以培养学生科学的思维能力、分析解决问题的能力 and 创新能力。

本书可作为高等院校农、林、水及生物专业本科生的基础有机化学教材,也可供农业院校科技工作者及科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/谷文祥主编.—2 版.—北京:科学出版社,2007

(普通高等教育“十一五”国家级规划教材)

ISBN 978-7-03-018531-0

I. 有… II. 谷… III. 有机化学-高等学校-教材 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 015810 号

责任编辑:杨向萍 赵晓霞 吴伶俐 王国华/责任校对:朱光光

责任印制:张克忠/封面设计:高海英

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>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003 年 3 月第 一 版 开本:35(720×1000)

2007 年 3 月第 二 版 印张:25 1/2

2007 年 3 月第五次印刷 字数:473 000

印数:15 001—19 000

定价:30.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈双青〉)

第一版序

有机化学是一门内容丰富而又影响面极广的基础学科。有机化学源于对生物体组成物质的结构、反应和功能的研究,进而发展为创造新的有机化合物、发现新的功能并改造世界的科学。现在有机化学已应用到社会生产、生活的方方面面。有机化学既是分子生物学、药物化学、高分子化学等的学科基础,又是创新药物、农药、染料等精细化工工程技术的出发点。

农业包括林、牧、渔业,实际上是人类社会创造有机化合物的一个最大的生产活动,因此一个现代农业科技工作者应该具备良好的有机化学基础。谷文祥教授等为此为高等农业院校编写了这本《有机化学》教材,在此教材内既介绍了有机化学分子结构的基础知识,也提到了波谱和手性的问题,在按传统教科书中的烃、卤代烃、醇、醛酮、羧酸这些章节的安排后,还简单介绍了多步有机合成以及合成设计的基本概念。教材的后半部分则论述了氮、硫、磷等杂原子有机化学和生物体中最重要的四类化合物——蛋白、核酸、糖和脂类化合物。虽然后面这一部分的内容由于篇幅和学时所限显得较为单薄了一些,但是对于读者将来的进一步深造不失为一个良好的起始平台,读者可以由此进一步去掌握与自己专业相关的植物化学、天然产物化学、农用化学品化学及分子生物学等。

有机化学是一门传统但又处在迅速发展中的学科,同时有机化学也正不断地与其他学科交叉、渗透。21世纪必将是有有机化学又一个辉煌发展的时期。借此给本书写几句话之际,希望本书的读者能有兴趣于有机化学,能够在进一步的学习和工作中应用和发展有机化学。

吴毓林

2003年新春于中国科学院上海有机化学研究所

第二版前言

在我国第十一个五年计划之际,《有机化学》迎来了再版的机会。通过教材使用意见的收集以及近年来教学实践经验的积累,我们对第一版教材进行了整理、删改和调整,充实了部分内容,提高了教材的整体层次和水平。

本书继续保持第一版的优点,如难度分散、理论深度适当、具有农业院校的特点等。在第一版的基础上除旧推新,对于本课程之前所学的知识予以精简,尽量减少重复。同时与中学教学内容紧密衔接,在保证有机化学知识系统性的基础上,分散难点、突出重点。在保持第一版风格的基础上,结合教学实践,对部分章节的内容进行了修改和增补,并对编排次序进行了适当的调整,以便更适合学生的学习和有关人员的参考。全书仍分为16章,在第1章绪论中,对有机结构理论知识进行了比较详细的介绍。考虑到学生所掌握的有机化学知识较少,不适合一开始就进行现代物理方法在有机分析上的应用教学,因此将第一版第2章的内容分散到本书的各章中进行介绍,并在第10章单独介绍了核磁共振谱,以适应学科当前的发展趋势。有机合成,含硫、含磷化合物和油脂类化合物不单独成章节,而将其内容分散在有关章节中,增大了卤代烃、苯、醛酮等有机基础知识的篇幅,旨在让学生掌握有机化学的基本反应原理,为今后的自学和在专业上的发展打好基础。

本书由谷文祥教授制定编写大纲,并编写第二版前言,修编第1、3、4、5、6、8、9、16章;禹筱元讲师修编第2章;杨卓鸿副教授修编第7章;董先明副教授修编第10、12章;张淑婷副教授修编第11、13章;赵颖讲师修编第14、15章。第一版作者王奎堂副教授、何庭玉副教授曾参与本书的编写,对很多章节付出过辛勤的劳动。

在本书编写过程中,得到了华南农业大学理学院应用化学系有机化学教研室全体老师的支持与帮助,他们提出了很多宝贵意见,在此向他们表示衷心的感谢。

本书结合国内外专业参考书和教材,力求做到既符合农业院校学生能力和素质培养的要求,又不失有机化学内容的系统性,对以前的不足进行了适当的改进。虽然我们尽了最大的努力,但限于水平和时间,本书难免存在错误和不当之处,恳切希望同行和读者批评指正。

编者

2006年11月

第一版前言

本书是根据高等农业院校有机化学教学研讨会指定的教学大纲,结合有机化学当前世界发展的动态和趋势、有机化学教学计划、培养目标、教学手段等的综合改革而编写的。在编写过程中,考虑到目前农业院校基础课程学时的不断减少,在基本内容上尽量与相关学科衔接,减少重复,将结构和活性的关系贯穿始终,力争做到理论知识与实际应用相结合,能够反映有机化学与其他学科的相互交叉、相互渗透,在内容上做到前呼后应,同时结合本学科的发展趋势与科研动态,增设一些世界发展前沿课题内容,借以扩大学生的知识面和提高学生的学习兴趣。除此之外,我们力求所编教材适合具有高中化学水平的学生自学,但绝不是知识的简单重复。全书共分16章。在内容上除旧推新,尽量减少重复,在保持系统性的基础上,分散难点,突出重点。在绪论后首先介绍了波谱技术,同时在各章节分别论述,使学生了解现代物理分析方法在有机化学中的应用。根据有机化学在农业领域有广泛应用的特点,适当介绍一些与生产实际相关的化合物。本书始终把结构和活性的关系作为主线,分析结构特点,进行逻辑推理,借以培养学生分析问题、解决问题的能力。此外将有机合成、硫、磷元素有机化学部分分别组成章节,以利于学生学习。

本书由华南农业大学谷文祥和王奎堂担任主编。参加编写的人员有:华南农业大学谷文祥(第1、2、3、9章)、王奎堂(第4、5、6、8章)、何庭玉(第15、16章)、万新(第13、14章)、张淑婷(第10、11、12章),仲凯农学院陈睿(第7章)。全书统稿由谷文祥完成。

在本书的编写过程中,得到了华南农业大学理学院应用化学系有机化学教研室老师们的支持与帮助,以及华南农业大学《农科有机化学课程教学综合改革》校长基金项目资助,在此表示感谢。

本书主要以我校有机化学教学实践所积累的资料为依据,结合流行专业参考书和国内外农业院校有机化学教材,力求做到适合于学生素质和能力的培养。虽然我们尽了很大的努力,但由于水平所限,书中难免存在错误和不当之处,恳切希望同行与读者批评指正。

编 者

目 录

第一版序

第二版前言

第一版前言

第 1 章 绪论	1
1.1 有机化合物与有机化学	1
1.1.1 有机化学研究的对象	1
1.1.2 有机化合物的特性	1
1.1.3 有机化学的产生和发展	3
1.2 离子键和共价键	4
1.2.1 离子键和共价键的形成	4
1.2.2 原子轨道、原子的电子构型	6
1.2.3 σ 键和 π 键	7
1.2.4 价键理论要点	8
1.2.5 杂化轨道理论	9
1.2.6 分子轨道理论	13
1.3 共价键的断裂和有机反应类型	14
1.3.1 均裂和游离基反应	14
1.3.2 异裂和离子型反应	14
1.4 有机化合物的分类	15
1.4.1 按碳架分类	15
1.4.2 按官能团分类	16
1.5 酸碱理论的扩展	17
1.5.1 酸碱质子理论	17
1.5.2 酸碱电子理论	18
1.6 研究有机化合物的一般步骤	19
1.6.1 分离提纯	19
1.6.2 检定纯度	20
1.6.3 确定实验式和分子式	20
1.6.4 确定构造式和结构式	21
1.7 有机化学与农业的关系	21

1.7.1 农业创造了有机化学	21
1.7.2 农业的可持续发展需要有机化学	22
1.7.3 现代农业对人才知识结构的要求需要有机化学	22
习题	23
第2章 烷烃	24
2.1 烷烃的同系列及同分异构现象	24
2.1.1 烷烃的同系列	24
2.1.2 烷烃的同分异构现象	25
2.1.3 碳原子和氢原子的类型	26
2.2 烷烃的命名	26
2.2.1 普通命名法	26
2.2.2 系统命名法	27
2.3 烷烃的结构	29
2.4 烷烃的构型与构象	30
2.4.1 构型与构象概念及其表示方法	30
2.4.2 乙烷的构象	31
2.4.3 正丁烷的构象	33
2.5 烷烃的性质	34
2.5.1 烷烃的物理性质	34
2.5.2 烷烃的化学性质	35
2.6 烷烃的来源和用途	40
习题	40
第3章 烯烃和红外光谱	42
3.1 烯烃的命名与结构	42
3.1.1 烯烃的命名	42
3.1.2 烯烃的结构	44
3.1.3 烯烃的同分异构	45
3.2 烯烃的物理性质	45
3.3 烯烃的制备	46
3.3.1 从醇脱水制备	46
3.3.2 从卤代烃制备	46
3.4 烯烃的化学性质	46
3.4.1 催化氢化反应	46
3.4.2 亲电加成反应	47
3.4.3 氧化反应	50

3.4.4 游离基反应——反马氏规则加成	52
3.4.5 烯烃的聚合反应	52
3.4.6 烯烃 α -碳原子上氢原子的卤代反应	52
3.5 自然界中的烯烃	53
3.5.1 昆虫信息素	53
3.5.2 乙烯和植物内源激素	54
3.6 红外光谱	55
3.6.1 有机化合物结构的物理检测方法	55
3.6.2 分子的跃迁类型与吸收电磁波范围的关系	55
3.6.3 基本原理	56
3.6.4 红外光谱的表示方法	56
3.6.5 红外光谱在有机化学中的应用	57
习题	58
第4章 炔烃、共轭二烯烃和紫外光谱	60
4.1 炔烃的命名与结构	60
4.1.1 炔烃的命名	60
4.1.2 炔烃的结构	60
4.2 炔烃的性质	61
4.2.1 炔烃的物理性质	61
4.2.2 炔烃的化学性质	61
4.3 炔烃的制备	64
4.3.1 由二元卤代烷脱卤化氢	64
4.3.2 由炔化物制备	65
4.4 共轭二烯烃	65
4.4.1 二烯烃的分类	65
4.4.2 1,3-丁二烯的结构	65
4.4.3 1,3-丁二烯的反应	67
4.5 诱导效应和共轭效应	68
4.5.1 诱导效应	68
4.5.2 共轭效应	69
4.6 紫外光谱	71
4.6.1 概述	71
4.6.2 有机化合物的紫外吸收光谱与化学结构的关系	72
4.6.3 紫外光谱在有机化合物结构鉴定中的应用	72
4.7 烯烃和炔烃的光谱分析	73

4.7.1 紫外光谱	73
4.7.2 红外光谱	74
习题	74
第5章 脂环烃	76
5.1 脂环烃分类与命名	76
5.1.1 脂环烃的分类	76
5.1.2 脂环烃的命名	76
5.2 环烷烃的结构与化学性质	78
5.2.1 环的结构与稳定性	78
5.2.2 脂环烃的化学性质	80
5.3 环烷烃的立体化学	81
5.3.1 顺反异构	81
5.3.2 环己烷及其衍生物的构象	82
5.4 脂环烃的制备	85
5.4.1 分子内的偶联	85
5.4.2 Diels-Alder 反应	86
5.4.3 脂环烃之间的转化	87
5.5 萜类化合物	87
5.5.1 单萜类	87
5.5.2 倍半萜与二萜类	89
5.5.3 三萜类	91
5.5.4 四萜类	92
5.6 甾族化合物	94
5.6.1 甾族化合物的结构	94
5.6.2 甾族化合物的分类和命名	95
5.6.3 重要的甾族化合物	95
习题	99
第6章 芳香烃	101
6.1 芳香烃的分类与命名	101
6.1.1 芳香烃的分类	101
6.1.2 芳香烃的命名	101
6.2 苯的结构	103
6.2.1 Kekulé 结构式	103
6.2.2 苯的分子轨道	104
6.3 单环芳烃的物理性质与波谱性质	106

6.3.1 单环芳烃的物理性质	106
6.3.2 单环芳烃的波谱性质	106
6.4 单环芳烃的化学性质	107
6.4.1 亲电取代反应	107
6.4.2 苯衍生物的亲电取代	112
6.4.3 芳香烃的其他反应	117
6.5 芳香性与 Hückle 规则	119
6.6 稠环芳香烃	119
6.6.1 萘	120
6.6.2 蒽与菲	121
6.7 环戊二烯及其应用	122
6.7.1 环戊二烯的工业来源和制法	122
6.7.2 环戊二烯的化学性质	122
6.8 富勒烯	124
习题	126
第 7 章 对映异构	128
7.1 物质的旋光性	128
7.1.1 平面偏振光和旋光性	128
7.1.2 旋光仪和比旋光度	129
7.2 手性与对称因素	130
7.2.1 手性与手性分子	130
7.2.2 对称因素	131
7.3 含一个手性碳原子化合物的对映异构	133
7.3.1 对映体	133
7.3.2 分子构型表示方法	133
7.3.3 分子构型的命名方法	135
7.4 含有两个手性碳原子的化合物的旋光异构	137
7.5 不含手性碳原子的化合物的旋光异构	138
7.5.1 丙二烯型化合物	139
7.5.2 联苯型化合物	139
7.6 立体异构与药物	140
7.6.1 两种对映体的药理作用相同,但药效差别很大	141
7.6.2 两种对映体药效相反	141
7.6.3 有的旋光异构体有毒或可引起严重副作用	142
7.6.4 两种对映体具有完全不同的药理作用	142

7.7 制备手性化合物的方法	143
7.7.1 由天然产物提取	143
7.7.2 外消旋体的拆分	143
7.7.3 不对称合成	144
习题	147
第8章 卤代烃	150
8.1 卤代烃的分类与命名	150
8.1.1 卤代烃的分类	150
8.1.2 卤代烃的命名	150
8.2 卤代烃物理性质与光谱性质	151
8.2.1 卤代烃物理性质	151
8.2.2 卤代烃光谱性质	152
8.3 卤代烃的化学性质	152
8.3.1 卤代烃的反应活性	152
8.3.2 卤代烃的亲核取代反应	153
8.3.3 卤代烃的消除反应	154
8.3.4 与金属的反应	155
8.3.5 亲核取代反应机理	157
8.3.6 消去反应机理	161
8.4 卤代烯烃和卤代芳烃	165
8.4.1 乙烯型卤代烃	165
8.4.2 烯丙型卤代烃	166
8.4.3 孤立型卤代烃	166
8.5 卤代烃的制备	166
8.5.1 烃的直接卤代	166
8.5.2 由醇制备	167
8.5.3 烯烃与 HX 加成	167
8.5.4 卤素交换法	167
8.6 卤代烃的用途与危害	168
习题	168
第9章 醇、酚、醚	171
9.1 醇	171
9.1.1 醇的分类与命名	171
9.1.2 醇的结构与物理性质	172
9.1.3 醇的制备	173

9.1.4 醇的化学性质	174
9.2 酚	180
9.2.1 酚的分类与命名	180
9.2.2 酚的结构与性质	181
9.2.3 酚的制备	185
9.3 醚	186
9.3.1 醚的分类与命名	186
9.3.2 醚的结构与性质	187
9.3.3 醚的制备	189
9.4 醇、酚和醚的红外光谱	189
9.5 硫醇、硫酚和硫醚	190
9.5.1 硫醇与硫酚	190
9.5.2 硫醚	192
9.6 醇、酚、醚的代表化合物与用途	193
9.6.1 醇的代表化合物与用途	193
9.6.2 酚的代表化合物与用途	195
9.6.3 醚的代表化合物与用途	196
习题	198
第 10 章 核磁共振谱	201
10.1 核磁共振质子谱	201
10.1.1 基本知识	201
10.1.2 核磁共振质子谱	202
10.1.3 屏蔽效应	203
10.1.4 化学位移	203
10.1.5 影响化学位移的因素	205
10.1.6 峰面积和氢原子数目	206
10.1.7 核磁共振谱的表示方法	207
10.2 峰的裂分与化学等价	207
10.2.1 峰的裂分和自旋偶合	207
10.2.2 偶合常数	208
10.2.3 化学等价与 $n+1$ 规则	209
10.3 核磁共振谱的解析及其应用	210
10.4 ^{13}C 核磁共振谱简介	212
10.4.1 质子去偶 ^{13}C 核磁共振谱	212
10.4.2 ^{13}C 核磁共振谱的化学位移	213

10.4.3 偏共振去偶 ^{13}C 核磁共振谱	214
10.4.4 ^{13}C 核磁共振谱在有机分子结构分析中的应用	214
习题	215
第 11 章 醛和酮	217
11.1 醛、酮的命名	217
11.2 醛酮的结构、物理性质和波谱性质	218
11.2.1 羰基的结构	218
11.2.2 醛酮的物理性质	218
11.2.3 醛酮的波谱性质	219
11.3 醛酮的化学性质	219
11.3.1 亲核加成反应	219
11.3.2 氧化还原反应	225
11.3.3 醛酮的酸性——烯醇负离子的反应	230
11.4 α, β -不饱和醛、酮	233
11.4.1 α, β -不饱和醛酮的共轭加成	234
11.4.2 有机金属试剂的 1,2-和 1,4-加成	234
11.4.3 烯醇负离子的共轭加成——Michael 加成和 Robinson 环化	235
11.5 醛酮的制备	236
11.5.1 由醇氧化或脱氢	236
11.5.2 Friedel-Crafts 酰基化	236
11.5.3 由烯炔制备	237
11.5.4 炔烃的水合和脎二卤代物水解	237
11.6 醛、酮的重要代表化合物及其应用	237
习题	239
第 12 章 羧酸、羧酸衍生物和质谱	242
12.1 羧酸的分类与命名	242
12.1.1 羧酸的分类	242
12.1.2 羧酸的命名	242
12.2 羧酸的结构与物理性质	244
12.2.1 羧酸的结构	244
12.2.2 羧酸的物理性质	244
12.3 羧酸的波谱性质	245
12.4 羧酸的制备	246
12.4.1 氧化法	246
12.4.2 水解法	246

12.4.3 合成法	247
12.5 羧酸的化学性质	248
12.5.1 酸性	248
12.5.2 取代基对酸性的影响	248
12.5.3 羧酸衍生物的生成	249
12.5.4 羧酸的还原	251
12.5.5 脱羧反应	252
12.5.6 α -卤代反应	252
12.6 自然界中的羧酸及其生物活性	253
12.6.1 常见的羧酸	253
12.6.2 取代羧酸	255
12.6.3 生物体内的复杂羧酸	258
12.7 羧酸衍生物	258
12.7.1 羧酸衍生物的结构、波谱性质与物理性质	258
12.7.2 羧酸衍生物的化学反应	260
12.8 β -二羰基化合物	266
12.8.1 Claisen 酯缩合反应	267
12.8.2 乙酰乙酸乙酯、丙二酸二乙酯的性质与反应	267
12.8.3 Michael 加成	269
12.9 自然界中的羧酸衍生物	270
12.9.1 酯和蜡	270
12.9.2 油脂	271
12.9.3 酰胺类化合物	273
12.10 质谱	274
12.10.1 质谱的基本原理	274
12.10.2 有机分子的裂分	275
12.10.3 质谱在有机物结构测定中的应用	277
习题	279
第 13 章 胺及其衍生物	281
13.1 胺的命名	281
13.2 胺的结构、物理性质和波谱性质	282
13.2.1 胺的结构	282
13.2.2 胺的物理性质	284
13.2.3 胺类化合物的波谱性质	284
13.3 胺的化学性质	286

13.3.1 胺的碱性和酸性	286
13.3.2 胺的烷基化和季铵化合物	287
13.3.3 季铵盐的 Hofmann 消除反应	288
13.3.4 酰化和磺酰化反应	289
13.3.5 与亚硝酸反应	289
13.3.6 Mannich 反应	291
13.3.7 芳香胺环上的反应	291
13.4 胺的制备	293
13.4.1 硝基化合物还原	293
13.4.2 卤代烃氨解	293
13.4.3 腈和酰胺的还原	293
13.4.4 醛酮的还原胺化	294
13.4.5 Gabriel 合成法	294
13.4.6 Hofmann 酰胺降级反应	295
13.5 重氮盐和偶氮化合物	295
13.5.1 重氮化反应	295
13.5.2 重氮基被取代的反应及在合成中的应用	296
13.5.3 重氮基被还原的反应	297
13.5.4 偶合反应及偶氮染料	298
13.5.5 含磷有机化合物	298
习题	304
第 14 章 糖类	306
14.1 单糖	306
14.1.1 单糖的分类	306
14.1.2 单糖的结构	307
14.1.3 单糖的性质	314
14.1.4 重要的单糖及其衍生物	324
14.2 二糖	327
14.2.1 还原性二糖	327
14.2.2 非还原性二糖	328
14.3 多糖	330
14.3.1 淀粉	330
14.3.2 纤维素	331
14.3.3 其他多糖	332
习题	334

第 15 章 杂环化合物	337
15.1 杂环化合物的分类与命名	337
15.1.1 杂环化合物的分类	337
15.1.2 杂环化合物的命名	337
15.2 五元芳杂环	339
15.2.1 五元芳杂环的结构	339
15.2.2 五元芳杂环的性质	341
15.3 六元芳杂环	342
15.3.1 吡啶	342
15.3.2 喹啉和异喹啉	344
15.4 自然界中重要的杂环化合物	346
15.4.1 呋喃及其衍生物	346
15.4.2 吡咯及其衍生物	346
15.4.3 噻吩及其衍生物	347
15.4.4 吡啶及其衍生物	348
15.4.5 吡啶和 1,2,4-三唑的衍生物	348
15.4.6 嘧啶和嘌呤的衍生物	349
15.4.7 苯并吡喃及其衍生物	350
15.5 生物碱	351
15.5.1 生物碱概述	351
15.5.2 生物碱的提取	352
15.5.3 生物碱选述	352
习题	355
第 16 章 氨基酸、蛋白质和核酸	357
16.1 氨基酸	357
16.1.1 氨基酸的分类、命名与结构	357
16.1.2 α -氨基酸的物理性质	359
16.1.3 α -氨基酸的化学性质	359
16.1.4 氨基酸的制备	364
16.1.5 氨基酸的天然来源	365
16.2 蛋白质	365
16.2.1 蛋白质的分类	365
16.2.2 蛋白质的结构	366
16.2.3 蛋白质的性质	372
16.3 核酸	376