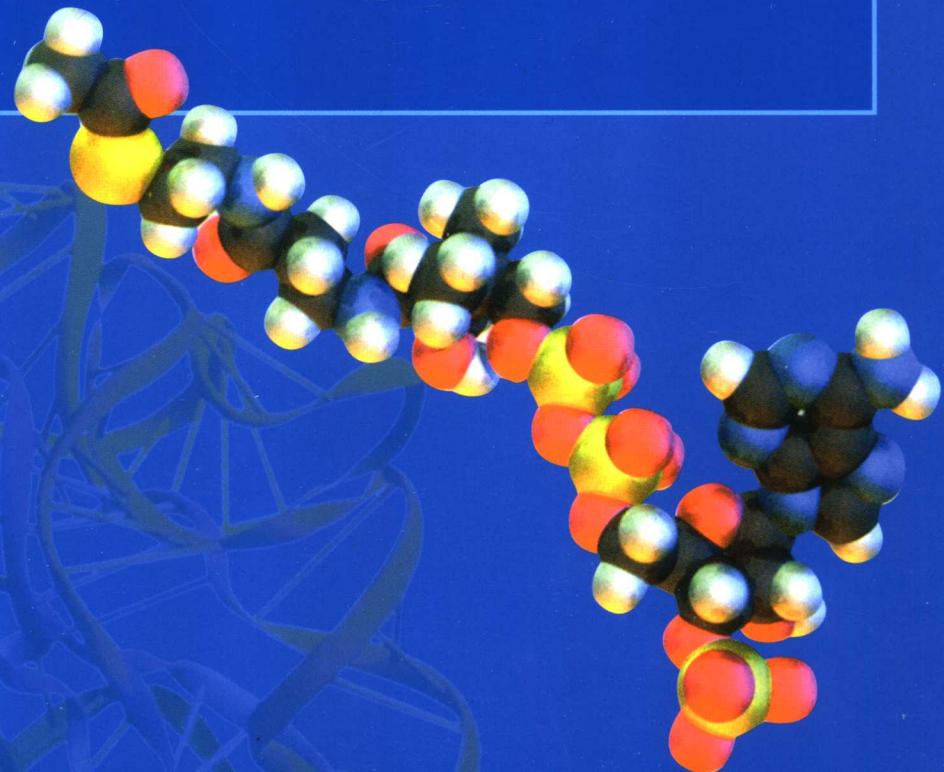


广东省精品课程教材

有机化学

郭书好 李毅群 编著



广东省精品课程教材

有机化学

郭书好 李毅群 编著

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书共分 20 章,按官能团分类系统编写,脂肪族与芳香族混合编章。周环反应、有机化学的波谱分析独立编章,供不同专业选用。每章均有学习提要、本章小结、阅读材料、习题,书后有索引等,有利于学生自主学习。

本书是广东省有机化学精品课程教材,充分利用了有机化学网络课程及资源库的研究成果,把动画和录像等应用于课堂教学,将现代教育技术与传统教学相结合。

本书可用作普通高校应用化学、药学、理工类相关专业及医学等本科专业教学用书,也可供相关人员参考。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话: 010-62782989 13501256678 13801310933

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/郭书好,李毅群主编. —北京: 清华大学出版社, 2007. 7

ISBN 978-7-302-15659-8

I. 有… II. ①郭… ②李… III. 有机化学 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 103391 号

责任编辑: 柳 萍

责任校对: 刘玉霞

责任印制: 杨 艳

出版发行: 清华大学出版社 地 址: 北京清华大学学研大厦 A 座

<http://www.tup.com.cn> 邮 编: 100084

c-service@tup.tsinghua.edu.cn

社 总 机: 010-62770175 邮购热线: 010-62786544

投稿咨询: 010-62772015 客户服务: 010-62776969

印 刷 者: 清华大学印刷厂

装 订 者: 北京鑫海金澳胶印有限公司

经 销: 全国新华书店

开 本: 185×260 印 张: 33.5 字 数: 810 千字

版 次: 2007 年 7 月第 1 版 印 次: 2007 年 7 月第 1 次印刷

印 数: 1~4000

定 价: 49.00 元

本书如存在文字不清、漏印、缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请与清华大学出版社出版部联系调换。联系电话: (010)62770177 转 3103 产品编号: 023051-01

前　　言

本书是广东省有机化学精品课程建设成果之一,可与暨南大学研制的《有机化学网络课程》(附光盘)配套使用。在编写中,我们根据多年教学实践经验、有关师生的建议安排全书内容,以使之更适合多学科、多专业的需要。

本书编写有以下特点:

(1) 重基础,适应性广。为适应本科新学科(专业)的不断涌现,我们在编写中重视基础,注意新的应用,深浅有别,希望能适应多个学科专业使用。全书共分20章,以官能团为主线,脂肪族与芳香族混合编章,周环反应、有机化学的波谱分析均独立编章。书中的黑体字表示主要的概念、知识点、重要的反应及方法等。有些章、节或知识点前加“*”标记,可供不同学科专业选用。学时数较多的专业,可从网络课程中加深、扩展。

(2) 传统教学与现代教育技术相结合。改革传统教学的一个重要方面,就是多媒体、计算机及网络技术在教学领域的广泛运用。本教材更加注意发挥《有机化学网络课程》及暨南大学“有机化学资源库”的优势,完善有关章节的动画、录像及图片,以加深学生对反应机理及立体结构的理解,有利于创新思维的培养。书中出现的标记,表示链接相关的动画或录像。

(3) 重视学生的自主学习。本书每章都编有学习提要、小结、阅读材料和习题,有利于学生个体化学习。每章后的“阅读材料”有利于学生知识更新,扩展知识面,加强素质教育。本书设置的习题强调基础内容,且难易适度,方便选择。此外,为利于暨南大学海外学生和国内学生的“分流教学”,培养学生的自学能力,我们也编写了《有机化学习题解题思路精选》作为辅助教材,供学生参考选用。

(4) 联系生产、生活实际,重视绿色化学理念。特别注意有机化学的理论知识与生产、生活实际相结合,重视绿色化学理念,引进绿色环保的新反应和新试剂,以提高学生的环保意识,激发学生兴趣。

本教材的编写由暨南大学及广州中医药大学共同完成。参加人有郭书好(第1,9,10,11,12,16章及部分阅读材料),李毅群(第6,7,8章及部分阅读材料),广州中医药大学王涛、李熙灿、何建峰、陈传兵(第2,3,4,5章及部分习题),唐渝(第13,14,15章),徐石海(第17,18,19章),曾向潮(第16,17章),张金梅(第15章及全书习题修改),李药兰(第20章)。全书由郭书好、李毅群教授统一修改定稿,暨南大学杜汝励教授审稿。

在本书的编写过程中,得到暨南大学化学系黄宁兴、罗新祥、岑颖洲、郑文杰、刘应亮、张渊明等教授的关心和支持,他们提出了宝贵意见。此外,本书的编写得到广东省精品课程建设专项基金及暨南大学第二批教材出版基金的资助,也得到暨南大学教务处、生命科技学院及化学系的支持和帮助,在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,错漏之处在所难免,殷切希望同行专家和读者批评指正。

编　　者

2007年5月

目 录

1 有机化合物的结构和性质	1
[学习提要]	1
1.1 有机化合物和有机化学	1
1.2 有机化合物的特点	2
1.2.1 有机化合物结构上的特点——同分异构现象	2
1.2.2 有机化合物性质上的特点	2
1.3 有机化合物中的共价键	3
1.4 有机化合物中共价键的属性	5
1.5 共价键的断裂——均裂与异裂	6
*1.6 有机化学中的酸碱概念	7
1.6.1 布朗斯特酸碱概念	7
1.6.2 路易斯酸碱概念	7
1.7 有机化合物的分类	8
1.7.1 按碳骨架分类	8
1.7.2 按官能团分类	9
1.8 有机化学的重要性及其学习方法	10
[阅读材料]——魔酸	12
习题	14
2 烷烃	16
[学习提要]	16
2.1 烷烃的通式、同系列和构造异构	16
2.2 烷烃的命名	19
2.2.1 习惯命名法	19
2.2.2 衍生物命名法	19
2.2.3 系统命名法	20
2.3 烷烃的结构	21
2.3.1 甲烷的结构和 sp^3 杂化轨道	21
2.3.2 其他烷烃的结构	21
2.4 烷烃的构象	22
2.4.1 乙烷的构象	22
2.4.2 丁烷的构象	23

2.5 烷烃的物理性质	24
2.6 烷烃的化学性质	26
2.7 甲烷氯代反应历程	28
2.8 甲烷氯代反应过程中的能量变化——反应热、活化能和过渡态	29
2.9 一般烷烃的卤代反应历程	31
2.10 烷烃的来源	32
本章小结	32
[阅读材料]——中国石油与李四光	33
习题	35
3 烯烃	37
[学习提要]	37
3.1 烯烃的结构	37
3.2 烯烃的异构和命名	38
3.2.1 烯烃的构造异构	38
3.2.2 顺反异构现象	39
3.2.3 烯烃的命名	39
3.2.4 E-Z 标记法——次序规则	40
3.3 烯烃的来源和制备	41
3.3.1 烯烃的工业来源和制备	41
3.3.2 烯烃的实验室制备	42
3.4 烯烃的物理性质	42
3.5 烯烃的化学性质	43
3.5.1 催化加氢	43
3.5.2 亲电加成反应	44
*3.5.3 自由基加成——过氧化物效应	47
3.5.4 硼氢化反应	49
3.5.5 氧化反应	49
3.5.6 臭氧化反应	50
3.5.7 聚合反应	50
3.5.8 α -氢原子的反应	52
3.6 重要的烯烃——乙烯、丙烯和丁烯	52
本章小结	53
[阅读材料]——绿色化学简介	54
习题	57
4 炔烃和二烯烃	60
[学习提要]	60
4.1 炔烃的异构和命名	60

4.2 炔烃的结构	61
4.3 炔烃的物理性质	61
4.4 炔烃的化学性质	62
4.4.1 末端炔烃的酸性	62
4.4.2 加成反应	63
4.4.3 氧化反应	65
4.4.4 聚合反应	65
4.5 重要的炔烃——乙炔	66
4.6 二烯烃	66
4.6.1 二烯烃的分类与命名	66
4.6.2 共轭二烯烃的结构和特性	67
4.6.3 共轭效应	69
4.6.4 共轭二烯烃的性质	70
本章小结	73
[阅读材料]——臭氧空洞成因、危害及“补天”措施	74
习题	76
5 脂环烃	78
[学习提要]	78
5.1 脂环烃的异构和命名	78
5.1.1 脂环烃的异构现象	78
5.1.2 脂环烃的命名	79
5.2 脂环烃的性质	80
5.2.1 环烷烃的反应	81
*5.2.2 环烯烃和环二烯烃的反应	82
5.3 环烷烃的环张力和稳定性	82
5.4 环烷烃的结构	83
5.4.1 环丙烷的结构	84
5.4.2 环丁烷的结构	84
5.4.3 环戊烷的结构	85
5.4.4 环己烷的结构	85
5.4.5 十氢萘的结构	87
本章小结	87
[阅读材料]——欧佩克与世界石油大会	88
习题	89
6 芳香族烃类化合物	92
[学习提要]	92
6.1 单环芳烃	93

6.1.1 芳的结构	93
6.1.2 芳分子结构的近代概念	94
6.2 单环芳烃的异构现象和命名	97
6.3 单环芳烃的物理性质	98
6.4 单环芳烃的化学性质	99
6.4.1 亲电取代反应	99
6.4.2 加成反应	104
6.4.3 氧化反应	104
6.4.4 芳烃的侧链反应	105
6.5 苯环上亲电取代反应的定位规则	106
6.5.1 定位效应和定位基	106
*6.5.2 定位规律的解释	108
6.5.3 苯的二元取代产物的定位规律	111
6.5.4 定位规律的应用	112
6.6 多环芳烃简介	113
6.6.1 联苯及其衍生物	114
6.6.2 稠环芳烃	115
6.7 非苯芳烃	120
6.7.1 休克尔规则	120
6.7.2 非苯芳烃	120
6.7.3 致癌芳烃	123
6.8 单环芳烃的来源及制法	123
6.8.1 煤的干馏	124
6.8.2 石油的芳构化	124
本章小结	125
[阅读材料一]——凯库勒与苯的结构	127
[阅读材料二]——吸烟有害身体健康	129
习题	130
7 立体化学	136
[学习提要]	136
7.1 手性和对映体	136
7.1.1 手性	136
7.1.2 手性分子与对映体	137
7.1.3 对称性和分子手性	138
7.2 旋光性和比旋光度	140
7.2.1 旋光性	140
7.2.2 比旋光度	141
7.3 含有一个手性碳原子的化合物的对映异构	142

7.4 构型的表示法、确定和标记	142
7.4.1 构型的表示法	142
7.4.2 构型的确定	144
7.4.3 D-L 标记法	145
7.4.4 R-S 标记法	145
7.5 含有多个手性碳原子化合物的立体异构	147
7.5.1 含有两个不同手性碳原子的化合物的对映异构	147
7.5.2 含有两个相同手性碳原子的化合物的对映异构	147
*7.6 拆分与合成	148
7.6.1 外消旋体的拆分	148
7.6.2 手性合成(不对称合成)	149
*7.7 环状化合物的立体异构	150
*7.8 不含手性碳原子化合物的对映异构	151
7.9 含有其他手性原子化合物的对映异构	153
本章小结	153
[阅读材料]——手性在生物中的重要性	153
习题	155
 8 卤代烃	159
[学习提要]	159
8.1 概论	159
8.2 卤代烷的命名	160
*8.3 卤代烷的制备	161
8.3.1 烷烃卤代	161
8.3.2 不饱和烃与卤化氢或卤素加成	161
8.3.3 从醇制备卤烷	162
8.3.4 卤素的置换	162
8.4 卤代烷的性质	163
8.4.1 卤烷的物理性质	163
8.4.2 取代反应	163
8.4.3 消除反应	164
8.4.4 与金属作用	165
8.5 饱和碳原子上的亲核取代反应历程	167
8.5.1 单分子亲核取代反应(S_N1)历程	167
8.5.2 双分子亲核取代反应(S_N2)历程	168
*8.5.3 影响亲核取代反应历程的因素	169
*8.6 消除反应历程	170
8.6.1 单分子消除反应	171
8.6.2 双分子消除反应	171

8.6.3 影响消除和取代反应的因素	172
8.6.4 消除反应的方向	173
8.7 卤代烯烃的分类和命名	174
8.8 双键位置对卤原子活泼性的影响	174
8.8.1 乙烯型和卤苯型卤代烃	174
8.8.2 烯丙基型和苄基型卤代烃	175
*8.9 多卤代烃	176
本章小结	177
[阅读材料]——氟利昂	178
习题	180
9 醇、酚、醚	184
[学习提要]	184
9.1 醇的结构、分类、异构和命名	184
9.1.1 醇的结构	184
9.1.2 醇的分类	185
9.1.3 醇的异构和命名	185
*9.2 醇的制备	186
9.2.1 烯烃水合	187
9.2.2 硼氢化-氧化反应	187
9.2.3 羰基化合物还原	188
9.2.4 从格氏试剂制备	188
9.2.5 卤代烃水解	189
9.3 醇的性质	189
9.3.1 醇的物理性质	189
9.3.2 醇的化学性质	189
9.4 重要的醇	193
9.5 酚的构造、分类和命名	195
9.5.1 酚的构造	195
9.5.2 酚的命名	196
9.6 酚的制备	197
9.6.1 从异丙苯制备	197
9.6.2 从芳卤衍生物制备	197
9.6.3 从芳磺酸制备	198
9.7 酚的性质	198
9.7.1 酚的物理性质	198
9.7.2 酚羟基的反应	199
9.7.3 芳环上的亲电取代反应	200
9.7.4 与三氯化铁的显色反应	204

9.7.5 氧化反应	204
9.8 重要的酚	205
9.9 醚的结构、分类和命名	206
9.9.1 醚的结构	207
9.9.2 醚的分类	207
9.9.3 醚的命名	207
9.10 醚的制备	208
9.10.1 醇脱水	208
9.10.2 卤烷与醇金属作用	209
9.11 醚的性质	209
9.11.1 醚的物理性质	209
9.11.2 醚的化学性质	209
*9.12 重要醚类化合物	211
9.12.1 乙醚	211
9.12.2 环氧乙烷	211
9.12.3 1,4-二氧六环	212
9.12.4 冠醚	212
*9.13 硫醇和硫醚	213
9.13.1 硫醇的命名及制备	213
9.13.2 硫醇的性质	213
9.13.3 硫醚	214
本章小结	215
[阅读材料]——诺贝尔与诺贝尔奖	216
习题	217
10 醛、酮、醌	220
[学习提要]	220
10.1 醛、酮的结构和命名	221
*10.2 醛、酮的制备	222
10.2.1 烃类氧化及炔烃水合	223
10.2.2 醇的氧化和脱氢	223
10.2.3 同碳二卤代物水解	224
10.2.4 傅氏酰基化反应	224
*10.2.5 加特曼-亚当斯芳醛合成法	224
*10.2.6 羰基合成	225
*10.2.7 从羧酸及羧酸衍生物制备	225
10.3 醛、酮的物理性质	225
10.4 醛、酮的化学性质	226
10.4.1 加成反应	226

10.4.2 α -氢原子的活泼性	232
10.4.3 氧化和还原	234
*10.5 α, β -不饱和醛、酮	237
10.5.1 物理性质	237
10.5.2 化学反应——共轭加成	237
*10.5.3 插烯规律	238
*10.5.4 迈克尔反应	239
10.6 重要的醛和酮	239
10.7 醚	241
10.7.1 苯醚	241
10.7.2 萘醚	243
10.7.3 菱醚	243
本章小结	244
[阅读材料]——黄鸣龙还原法	247
习题	249
11 羧酸及其衍生物	253
[学习提要]	253
11.1 羧酸的结构、分类和命名	254
11.1.1 羧酸的结构	254
11.1.2 羧酸的分类和命名	254
*11.2 羧酸的制备	256
11.2.1 氧化法	256
11.2.2 卤仿反应制备	256
11.2.3 水解制备	256
11.2.4 由有机金属化合物制备	257
11.3 羧酸的物理性质	257
11.4 羧酸的化学性质	258
11.4.1 酸性和成盐	259
11.4.2 卤代酸的酸性、诱导效应	260
11.4.3 羧酸衍生物的生成	260
11.4.4 还原为醇的反应	262
11.4.5 脱羧反应	263
11.4.6 α -氢的反应	264
11.5 重要羧酸	264
11.6 羧酸衍生物的结构与命名	267
11.6.1 羧酸衍生物的结构	267
11.6.2 羧酸衍生物的命名	267
11.7 羧酸衍生物的物理性质	268

11.8 羧酸衍生物的化学性质.....	269
11.8.1 酰基碳上的亲核取代反应.....	269
11.8.2 羧酸衍生物还原.....	273
*11.8.3 羧酸衍生物与金属有机化合物反应.....	274
11.8.4 酯缩合反应.....	275
11.8.5 酰胺的特征化学性质.....	275
11.9 油脂、蜡和磷脂	275
11.9.1 油脂.....	275
11.9.2 蜡.....	277
11.9.3 磷脂.....	278
11.10 碳酸衍生物	278
11.10.1 碳酰氯.....	279
11.10.2 碳酰胺.....	279
*11.10.3 硫脲.....	280
11.10.4 脂.....	280
*11.10.5 丙二酰脲(巴比妥酸).....	280
本章小结.....	281
[阅读材料]——谁是阿司匹林的发明者?	283
习题.....	284
12 取代羧酸.....	287
[学习提要].....	287
12.1 卤代酸.....	287
12.2 羟基酸.....	288
12.2.1 羟基酸的分类和命名.....	288
*12.2.2 羟基酸的制备.....	288
12.2.3 羟基酸的性质和反应.....	291
12.2.4 重要的羟基酸.....	293
12.3 羰基酸.....	295
12.3.1 α -羰基酸	296
12.3.2 β -酮酸	296
12.3.3 γ -酮酸	297
12.4 β -酮酸酯	297
12.4.1 β -酮酸酯的制备	297
*12.4.2 反应机理.....	298
*12.4.3 交叉酯缩合.....	299
*12.4.4 狄克曼缩合.....	299
12.5 乙酰乙酸乙酯及其在合成中的应用.....	299
12.5.1 酮式-烯醇式互变异构	299

12.5.2 乙酰乙酸乙酯的分解反应	300
12.5.3 乙酰乙酸乙酯合成法及其应用	301
12.6 丙二酸酯在有机合成上的应用	302
*12.7 迈克尔反应	302
本章小结	303
[阅读材料]—— β -二羰基化合物用于合成的实例	305
习题	307
13 硝基化合物和胺	310
[学习提要]	310
13.1 硝基化合物的结构和命名	310
*13.2 硝基化合物的制法	311
13.3 硝基化合物的性质	311
13.3.1 物理性质	311
13.3.2 与碱反应	312
13.3.3 还原	312
*13.3.4 苯环上的取代反应	314
*13.3.5 硝基对邻、对位上取代基的影响	315
13.4 胺的结构和命名	317
13.4.1 胺的分类	317
13.4.2 胺的结构	318
13.4.3 胺的命名	319
*13.5 胺的制法	319
13.5.1 硝基化合物还原	319
13.5.2 氨的烷基化	321
13.5.3 脍和酰胺还原	321
13.5.4 醛、酮的还原胺化	322
13.5.5 霍夫曼酰胺降级反应	323
13.5.6 盖布瑞尔合成法	324
13.6 胺的性质	325
13.6.1 胺的物理性质	325
13.6.2 胺的碱性	326
13.6.3 胺的烷基化	328
13.6.4 胺的酰基化	329
13.6.5 胺的磺酰化	329
13.6.6 胺与亚硝酸的反应	329
*13.6.7 胺的氧化	330
13.6.8 芳环上的取代反应	332
*13.7 季铵盐和季铵碱	334

* 13.8 脂、异脂和异氰酸酯	337
13.8.1 脂	337
13.8.2 异脂	339
13.8.3 异氰酸酯	340
本章小结	341
[阅读材料]——磺胺药物	342
习题	344
14 重氮化合物和偶氮化合物	348
[学习提要]	348
14.1 重氮化反应	348
14.2 重氮盐的性质及其应用	349
14.2.1 放出氮的反应	349
14.2.2 保留氮的反应	352
14.3 偶氮化合物和偶氮染料	353
14.3.1 结构	353
14.3.2 芳香族偶氮化合物的制备	353
14.3.3 芳香族偶氮化合物的性质和反应	355
* 14.4 重氮甲烷和碳烯	357
14.4.1 重氮甲烷	357
14.4.2 碳烯	359
* 14.5 叠氮化合物和氮烯	362
14.5.1 叠氮化合物	362
14.5.2 氮烯	363
本章小结	363
[阅读材料]——偶氮染料的禁用与替代	364
习题	366
15 杂环化合物	369
[学习提要]	369
15.1 概论	369
15.2 分类和命名	370
15.2.1 命名	370
15.2.2 编号	371
15.2.3 分类	372
15.3 结构和芳香性	372
15.3.1 五元杂环	372
15.3.2 六元杂环	373
15.3.3 芳杂环结构的表示方法	374

15.3.4 芳杂环上电荷分布.....	374
15.4 五元杂环化合物.....	375
15.4.1 呋喃.....	375
*15.4.2 糠醛.....	376
15.4.3 吡咯.....	377
15.4.4 吡啶.....	379
*15.4.5 哌嗪.....	381
*15.4.6 鞣蓝.....	381
*15.4.7 嘧唑、吡唑及其衍生物	382
15.5 六元杂环化合物.....	383
15.5.1 吡啶.....	383
*15.5.2 嘧啶和异嘧啶.....	386
*15.6 嘧啶、嘌呤及其衍生物	388
本章小结.....	389
[阅读材料]——毒品——生物碱类物质.....	391
习题.....	393
16 碳水化合物.....	395
[学习提要].....	395
16.1 概论.....	395
16.2 单糖的结构.....	396
16.2.1 单糖的开链结构.....	396
16.2.2 单糖的构型.....	397
16.2.3 单糖的环状结构.....	399
16.2.4 单糖的构象.....	400
16.3 单糖的性质.....	401
16.3.1 单糖的变旋现象.....	401
16.3.2 氧化反应.....	401
16.3.3 还原反应.....	403
16.3.4 糖脎的生成.....	404
16.3.5 差向异构化.....	404
16.3.6 羟基上的反应.....	405
*16.3.7 单糖的显色反应.....	405
*16.3.8 醛糖的递升和递降.....	405
16.4 单糖的衍生物.....	406
16.4.1 脱氧糖.....	406
16.4.2 氨基糖.....	407
16.4.3 L-抗坏血酸(维生素 C)	407
16.4.4 糖苷.....	408

16.5 低聚糖.....	409
16.5.1 双糖的概况.....	409
16.5.2 重要的双糖.....	410
*16.5.3 三糖——棉子糖.....	412
16.6 多糖.....	412
16.6.1 多糖的结构、分类	412
16.6.2 重要的多糖.....	412
本章小结.....	417
[阅读材料]——糖蛋白与血型物质.....	418
习题.....	419
17 氨基酸、蛋白质、核酸.....	422
[学习提要].....	422
17.1 氨基酸的结构、分类和命名	422
17.2 氨基酸的性质.....	424
17.2.1 物理性质.....	424
17.2.2 两性与等电点.....	424
17.2.3 氨基的反应.....	426
17.2.4 羧基的反应.....	426
17.2.5 受热后的反应.....	427
17.2.6 与水合茚三酮反应.....	427
17.3 常见氨基酸.....	428
17.4 多肽的结构和命名.....	429
*17.5 多肽结构的测定.....	429
*17.6 多肽的合成.....	430
17.7 蛋白质的结构、分类	432
17.8 蛋白质的性质.....	433
17.9 核酸.....	433
17.9.1 核酸的组成.....	433
*17.9.2 核酸的结构.....	434
*17.9.3 核酸的功能.....	436
本章小结.....	437
[阅读材料之一]——医用高分子材料.....	438
[阅读材料之二]——牛胰岛素的全合成.....	439
习题.....	439
18 薯类和甾族化合物.....	442
[学习提要].....	442
18.1 薯类化合物的概念及结构特点.....	442