



科学版学习笔记本系列

有机化学学习笔记本

(第二版)

刘在群 编著



科学出版社
www.sciencep.com

科学版学习笔记系列

有机化学学习笔记

(第二版)

刘在群 编著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书按照理科高校化学及相关专业有机化学教学要点,将有机化学知识重整为五部分内容:第一部分通过学习烷烃、烯烃、炔烃,掌握有机化学的基本理论和基本工具;第二部分介绍以亲核取代反应及消除反应为核心的脂肪族化合物,包括卤代烃、醇、醚、脂肪胺;第三部分介绍以亲电取代反应为核心的芳香族化合物,包括芳香烃、酚、芳香胺、杂环化合物;第四部分介绍以亲核加成反应及负碳离子反应为核心的脂肪族化合物,包括醛、酮、羧酸及其衍生物,还包括氨基酸和糖;第五部分介绍以分子轨道理论为核心的周环反应。

本书可作为高等院校化学及相关专业本科生有机化学课程的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习笔记/刘在群编著. —2版. —北京:科学出版社,2008
科学版学习笔记系列

ISBN 978-7-03-021487-4

I. 有… II. 刘… III. 有机化学—高等学校—教学参考资料 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 040729 号

责任编辑:丁 里 王志欣 / 责任校对:陈玉凤
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

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>

北京市文林印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005年5月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2008年5月第 二 版 印张:25 1/4

2008年5月第四次印刷 字数:492 000

印数:8 501—12 500

定价:38.00元(含光盘)

(如有印装质量问题,我社负责调换〈文林〉)

第二版前言

进入 21 世纪以来,高校课程改革逐渐展开。作为化学专业基础课程之一的有机化学同样面临着对传统的知识体系和教学模式的反思。如何在保持有机化学基础课的基本教学内容的前提下,适应时代发展的需要,成为有机化学主讲教师面临的问题。

有机化学知识的特点是信息量大,但知识之间的逻辑关系相对于其他课程要弱一些,学生在学习时会觉得需要记忆大量的知识内容。面对这些问题,在教学过程中,作者尝试将有机化学知识重新编排,将同种类型的反应相对集中,形成了本书所示的五部分内容。这样的编排不仅有利于教师的讲授,而且也有助于学生的理解和记忆。与此同时,现代技术的发展也为有机化学教学模式的改革提供了技术上的可能性。传统的教学模式就是教师边板书边讲解,学生边抄笔记边听讲,这样的课堂效率是比较低的。学生在课后需要通过自学,才能最终理解知识。如果采用笔记体的教材,在课堂上使用多媒体教学,就会使教学效率大大提高。正是在以上的背景下,作者编撰了本书第一版,并于 2005 年 5 月出版。在三年的教学实践中,作者感到基本上达到了写作本书的目的。期间同行及学生提出了宝贵的意见和建议,作者在此表示衷心的感谢。

近年来有机化学发展迅速,而教学中所举的反应实例基本上是为了阐述知识而设计的例子,与有机化学科研脱节。如何将有机化学研究的新成果与基础课教学联系起来是一个需要思考的问题。作者参阅了第三~五届全国有机化学学术研讨会论文集及第十届全国应用化学学术研讨会论文集,从中选取了与有机化学基础教学密切相关的内容作为教学实例,在有机化学基础教学中引入了科研内容,将教学与科研联系起来,在这样的指导思想下编撰了本书,希望能够继续得到同行的批评指正及学生的意见和建议。

作 者

2008 年 3 月

第一版前言

本书是作者主讲有机化学课时的讲义，现整理出版。其指导思想是力图把本书做成一本适用、实用、逻辑性强、图文并茂、笔记体的有机化学教学参考书，并以此为基础改变传统的灌输式教学模式，取而代之的是讨论式的课堂氛围。本书对学生来说，是一本有机化学课堂笔记；对教师来说，是一本有机化学教案。这样就为师生共同讨论有机化学问题提供了一个平台：给主讲教师留有充分的空间阐释有机化学内容；给正在学习有机化学的学生提供自学和思考的读书提纲；给学过有机化学的学生以简明扼要的知识体系，以便于复习。

本书坚持紧密围绕理科高校化学专业《有机化学教学大纲》来写作。目前，有机化学教材的内容繁多，包括了教学大纲之外的内容，这对开拓学生的视野是有好处的，但教材毕竟不是手册，太过繁杂的内容往往会冲淡教学大纲的主旨，所以本书在写作中力求紧密围绕教学大纲展开深入讨论，不求广而求深，不求全而求精，做到唯教选材。

在结构体系上，本书将纷繁复杂的有机化学知识整合为几个板块，各板块间体现从简到繁逐层递进的逻辑关系，这样使得知识更加集中，便于更深入地阐述问题。

由于初次编写有机化学教学用书，再加上试图做到上述创新，不当乃至错误之处在所难免，希望读者予以批评指正。

作者

2005年3月

目 录

第二版前言

第一版前言

绪论

0.1 有机化学的发展	1
0.2 学习有机化学的意义	4
0.3 学习有机化学的方法	6

有机化学的基本理论和基本工具

第1章 烷烃

1.1 命名与结构	9
1.2 异构现象	16
1.3 物理性质	17
1.4 有机化学反应理论及类型	18
1.5 化学性质——自由基取代反应	20

第2章 立体化学

2.1 对称因素与手性分子	28
2.2 手性碳与手性分子的表达	31
2.3 含有两个手性碳原子的分子	35
2.4 含有三个手性碳原子的分子	38
2.5 外消旋化和差向异构化	39
2.6 烷烃卤代反应中的立体化学	40
2.7 外消旋体的拆分	42

第3章 脂环烃

3.1 分类与命名	45
3.2 化学性质	48
3.3 环的稳定性——Baeyer 张力学说	49
3.4 环己烷的立体化学	50
3.5 小环化合物的合成	54

第4章 烯烃与二烯烃

4.1 烯烃的命名与结构	55
4.2 烯烃的化学性质 I——亲电加成反应	57

4.3	烯烃的化学性质 II —— 氧化反应	68
4.4	烯烃的化学性质 III —— 还原反应	73
4.5	烯烃的化学性质 IV —— 聚合反应	74
4.6	二烯烃的分类和命名	74
4.7	共轭二烯烃的化学性质 I —— 亲电加成反应和 Diels-Alder 反应	76
4.8	共轭二烯烃的化学性质 II —— 聚合反应	79
第 5 章	炔烃	80
5.1	命名与结构	80
5.2	物理性质	81
5.3	化学性质 I —— 端炔氢、端炔负碳离子的反应	81
5.4	化学性质 II —— 加成反应	82
5.5	化学性质 III —— 氧化、还原及聚合反应	85
以亲核取代反应及消除反应为核心的脂肪族化合物		
第 6 章	卤代烃	89
6.1	分类与命名	89
6.2	化学性质 I —— 亲核取代反应	89
6.3	化学性质 II —— 消除反应	96
6.4	化学性质 III —— 与金属的反应	100
6.5	化学性质 IV —— 还原反应	104
6.6	化学性质 V —— 卤代芳烃的亲核取代反应	105
第 7 章	醇与醚	108
7.1	结构与命名	108
7.2	物理性质	109
7.3	化学性质 I —— 氢、氧原子的性质	109
7.4	化学性质 II —— 将 $-OH$ 转化为 $-X$	111
7.5	化学性质 III —— 消除与重排	116
7.6	化学性质 IV —— 醇的氧化与合成	120
7.7	醚的化学性质	123
7.8	环氧化合物的化学性质	127
第 8 章	脂肪胺	130
8.1	结构与命名	130
8.2	物理性质	132
8.3	化学性质 I —— 烷(酰)基化	132
8.4	化学性质 II —— 氧化反应	133

8.5 化学性质Ⅲ——与亚硝酸反应	134
8.6 化学性质Ⅳ——消除反应	136
8.7 重氮甲烷和叠氮化合物的性质	139
8.8 胺的合成	142

以亲电取代反应为核心的芳香族化合物

第9章 芳香烃	147
---------------	-----

9.1 结构与命名	147
9.2 物理性质	151
9.3 化学性质Ⅰ——亲电取代反应	151
9.4 化学性质Ⅱ——基团的定位效应	159
9.5 化学性质Ⅲ——还原、氧化、加成和侧链上的反应	167
9.6 萘的化学性质Ⅰ——亲电取代反应	169
9.7 萘的化学性质Ⅱ——氧化、加成、还原反应	172
9.8 蒽的化学性质	173

第10章 酚与芳香胺	175
------------------	-----

10.1 结构	175
10.2 酚的合成	176
10.3 酚的化学性质Ⅰ——亲电取代反应(1)	177
10.4 酚的化学性质Ⅰ——亲电取代反应(2)	180
10.5 酚的化学性质Ⅱ——重排反应	183
10.6 芳香胺的化学性质Ⅰ——亲电取代反应	185
10.7 芳香胺的化学性质Ⅱ——重氮盐的反应	188
10.8 联苯胺重排反应	192

第11章 杂环化合物	194
------------------	-----

11.1 结构	194
11.2 吡咯、呋喃、噻吩的性质与合成	195
11.3 吡啶的性质与合成	203
11.4 喹啉、异喹啉的性质与合成	210

以亲核加成反应及负碳离子反应为核心的脂肪族化合物

第12章 醛与酮	219
----------------	-----

12.1 命名与结构	219
12.2 物理性质	225
12.3 化学性质Ⅰ——亲核加成反应	226

12.4	化学性质Ⅱ——氧化、还原反应	243
12.5	化学性质Ⅲ—— α, β -不饱和醛(酮)的加成反应	253
第13章	羧酸	259
13.1	命名与结构	259
13.2	物理性质	262
13.3	化学性质Ⅰ——亲核加成-消除反应	262
13.4	化学性质Ⅱ——脱羧反应	267
13.5	化学性质Ⅲ——还原及烃基的卤代反应	271
第14章	羧酸衍生物	273
14.1	命名与结构	273
14.2	物理性质	274
14.3	化学性质Ⅰ——亲核加成-消除反应	275
14.4	化学性质Ⅱ——还原反应	290
14.5	酰胺和酯的特殊化学性质	294
第15章	负碳离子反应	298
15.1	α -碳的卤代及烷(酰)基化反应	299
15.2	醛(酮)及酯的缩合反应	308
15.3	生成碳-碳双键的反应	323
15.4	成环的反应	338
15.5	其他类型的负碳离子反应	345
第16章	氨基酸	356
16.1	结构与分类	356
16.2	氨基酸的合成	359
第17章	糖	364
17.1	结构与分类	364
17.2	糖的环状结构与构象	365
17.3	单糖的化学性质	371
以分子轨道理论处理有机化学反应问题		
第18章	周环反应	379
18.1	电环化反应	379
18.2	环加成反应	384
18.3	σ -迁移反应	385
主要参考文献		390
结束语		391

绪 论

有机化学是研究除一氧化碳、二氧化碳及碳酸(盐)之外的含碳化合物的化学分支学科。它是由有机反应及机理、有机化合物的合成及结构分析方法、有机化合物的结构理论及电子效应理论等组成的、内容丰富的知识体系,其特点在于知识内容的丰富性,组织知识体系的灵活性。我们首先从有机化学的发展开始学习。

0.1 有机化学的发展

回顾科学发展的历史,任何一门学科都是从不同的角度认识世界,其发展都是一个渐进的过程,也是该学科的理论在实践中不断更新的过程。有机化学的发展也是如此,伴随着化学的发展和人们对物质认识的不断深入,而发展为一门独立的化学分支学科。化学发展过程中两次重要的突破推动了有机化学的诞生。

0.1.1 从斯塔尔到拉瓦锡——燃素说的终结,氧化理论的兴起

燃烧现象一直吸引着早期化学家们的研究兴趣,在化学发展的自然哲学时期,德国化学家贝歇尔(1635—1682年)在他的《地下物理学》一书中首先提出了燃素(phlogiston)的概念,认为燃素就是物质中可燃的组分,这一观念经过他的学生斯塔尔(1660—1734年)的解说才逐渐流行开来。燃素说解释了当时的许多化学现象,例如,对于氧化反应,斯塔尔认为是燃素从物质中逃逸的过程。燃素说的确是化学发展史上第一个具有普遍适用性的化学原理。但是随着科学的发展,实证主义观念逐渐使科学具备了实践性的特点,人们开始试图寻求并证实燃素的客观存在。其间,对于气体的研究及氧气的发现证实燃素说是错误的,为氧化学说的诞生起到了奠基的作用。

人们最初对气体的认识是从空气开始的。直到1727年,英国植物学家黑尔斯(1677—1761年)的《植物静力学》才系统地描述了收集各种气体的方法,为深入研究各种气体提供了实验方法。这期间最重要的当属英国化学家普里斯特里(1733—1804年)的工

作。1774年，普里斯特里通过一系列实验发现了“脱燃素空气”，即氧气；与他同时发现氧气的还有瑞典化学家舍勒（1742—1786年），同时舍勒也是那个时代发现有机酸最多的化学家，所以舍勒也被认为是有机化学的奠基人。氧气的发现成为氧化学说诞生的前奏。

氧气的发现使人们重新审视燃烧问题。拉瓦锡（1743—1794年）的工作成为近代化学的开端。他通过大量缜密的实验证实了燃素是不存在的，燃烧现象是一种氧化现象，其机理与铁的生锈相同。1783年，拉瓦锡在他的论文中全面阐述了氧化学说，指出了燃素说面临的困难，证实了燃素说是一种完全不必要的学说，彻底清除了它对化学发展的阻碍。1787年，拉瓦锡与化学家德莫瓦、贝托莱合作编写了《化学命名法》，建立了一套崭新的化合物命名方法，它是近代化学史上第一套完整的、系统的物质命名法。同时，经过10年的写作，拉瓦锡于1789年编写了一部具有划时代意义的巨著——《化学纲要》，系统地阐述了氧化理论；提出了化学的任务是将自然界的物质分解为基本的元素，并加以实验的、朴素的化学研究指导思想。他还通过对已知元素的分析，谨慎地归纳了元素周期律，并且提出了化学反应过程中物质守恒的观念，即将化学反应写成一个方程式，“就可以用计算来验证我们的实验，再用实验来验证我们的计算”。拉瓦锡的《化学纲要》对于化学就如同牛顿的《自然哲学的数学原理》对于物理学，开辟了化学发展的新纪元。

0.1.2 从柏采留斯到维勒、李比希——生命力论的终结，有机化学的诞生

在拉瓦锡提出元素概念的基础上，物质的原子结构学说在被英国化学家道尔顿全面阐释后，被引入到化学研究中，即确定元素单质及化合物中原子的相对质量。1811年，意大利物理学家阿伏伽德罗（1776—1856年）提出了分子的概念，但直到1858年意大利化学家康尼查罗（1826—1910年）发表论文提出重视阿伏伽德罗的工作，原子-分子论才最终成为化学理论的基础。理论总是要指导实践的。在相当长的时期里，人们努力地进行相对原子质量的测定，如瑞典化学家柏采留斯（1779—1848年）通过大量的实验测定了相当多的元素的相对原子质量，使化学的发展具备了一个坚实的理论基础和完善的定量概念。

随着人们对化合物认识的深入，化学所关注的不仅仅是无生命的（inorganic）矿物质，与生命相关的（organic）的物质——有机

化合物——引起了人们的高度重视。早在 18 世纪,瑞典化学家舍勒就发明了提取有机酸的方法,使人们获得了更多的研究有机物的材料;拉瓦锡的氧化理论也为通过燃烧的方法定量研究有机物提供了实验依据。但是,当时生物学界流行着活力论,即从生命过程中而来的物质含有生命力,这样就给有机化合物蒙上了神秘的色彩,特别是经过柏采留斯的系统阐述,即从生命中而来的化合物称为有机物,含有生命力,因此某些理论不都适合有机物的研究,有机化合物不能人工合成。毫无疑问,生命力论禁锢了有机化学的发展。

在对生命力论的突破过程中,德国化学家维勒(1800—1882 年)的工作起到了决定性的作用。1823 年,维勒从人和动物的尿中分离了尿素,对其化学性质进行了详细研究。1825 年,维勒在进行氰化物研究过程中,意外地得到一种白色晶体,经过研究发现是尿素。1828 年,维勒发表了《论尿素的人工合成》,说明有机化合物同样可以人工合成。1845 年柯尔伯合成了乙酸,1854 年柏赛罗合成了油脂,这些工作标志着人们突破了生命力论的局限。自拉瓦锡起人们就发现有机物主要是由碳和氢两种元素组成的,到 1848 年葛美林提出有机化学就是研究碳的化学,有机化学进入了发展时期。

被称为有机化学之父的是德国化学家李比希(1803—1873 年)。1823 年,他与维勒各自分离了一种氰酸,盖-吕萨克(1778—1850 年)认为它们的分子式相同,但结构不同,提出了同分异构概念,由此发展成为化学的另一分支学科——结构化学。李比希采用有机物与氧化铜一起燃烧,精确测定生成的二氧化碳和水来确定元素含量的方法,研究了大量的有机物,确定了它们的分子式,这种定量分析的方法大大推进了有机化学的发展。时至今日,当人们需要确认一个化合物时,元素分析是必不可少的数据,而且元素分析仪器也日益自动化,精确度也越来越高。

0.1.3 从学科细化到学科融合——有机化学的今天

经过 200 年的发展,有机化学已成为人们认识世界和改造世界的重要手段,与无机化学一起勾勒出物质世界的图景,其自身的理论也得到长足发展,研究分支也越来越细化。例如,以合成特定目标有机化合物为目的的有机合成化学,以研究有机化合物结构表征为目的的有机分析化学,以研究从天然产物中分离提取特定有机化合物为目的的天然有机化学,以研究含碳-金属键有机化合物的合成及结构表征为目的的金属有机化学,以研究有机化学反应的机理及

有机化学中的理论问题为目的的物理有机化学等。

21 世纪是一个知识经济的时代,各门学科的交叉融合,边缘学科的出现,通才教育替代了专才教育,要求有机化学工作者不能仅仅局限在某一个特定的研究方向上而不懂其他的方向。例如,一个有机合成化学工作者必须懂得有机分析化学的结构表征方法才能确认自己所合成的是否为目标产物,必须懂得物理有机化学中关于自己所用的反应的机理才能在合成中有的放矢地调控反应条件,使之向目标生成物方向进行,减少副产物。不仅如此,一个有机化学工作者还要具备无机化学、分析化学、物理化学、结构化学等多方面的知识背景,才能使自己的工作得心应手。因此,伴随着学科的融合,广博的知识将拓宽我们的眼界,给我们以全新的认识世界的角度,赋予我们完整的改造世界的手段。

0.1.4 从合成技术到理论阐释——有机化学的明天

作为一门古老的学科,明天有机化学将向何处去同样是我们今天应该思考的问题。在学习无机化学伊始,我们就曾谈到化学面临着从定性到定量、从宏观到微观、从实验到理论的发展任务。有机化学作为化学的分支学科同样面临着上述三个任务,这也是有机化学学科自身发展的必由之路。另外,结合有机化学的特点和科学发展的趋势,有机化学将以其合成技术合成出更多的、能够满足人们不同需要的、具备各种特定性能的新材料,即有机化学以其合成技术与材料科学融合;同时,人们将有机化学反应的理论应用到生命当中去,试图以有机化学的理论揭示生命中的反应,从化学反应的角度认识生命中的现象,即有机化学以其反应理论与生命科学融合。以上两种倾向将成为有机化学的发展趋势。

0.2 学习有机化学的意义

在了解了有机化学的昨天、今天和明天后,再谈学习有机化学的意义,可以将其归结为两点:学习知识和培养能力。

0.2.1 学习知识

有机化学知识是一个化学及其相关专业的知识体系中的必不可少的组成部分,与我们学过的无机化学知识相得益彰,构成我们对世界的认识,给我们提供改造世界的手段。有机化合物具有

以下特点:

1. 分子结构多异构现象

碳的正四面体结构的提出是有机化学发展史上一件重要的事情,它将人们对有机化合物结构的理解从平面推进到立体。碳原子之间的连接方式的不同构成了异构现象,使得虽然构成有机物的元素种类远不如无机物那样丰富,但有机物的数目却远远多于无机物。从大的方面讲,有机化合物的异构包括原子或基团连接方式不同造成的构型异构和由于碳-碳单键的自由旋转造成的构象异构。构型异构又包括了碳链异构、官能团异构、顺反异构、互变异构和旋光异构;构象异构实质上就是有机分子空间姿态的多样性。这些异构极大地丰富了有机化学的内容。

2. 有机物多易燃、熔点低、难溶于水

不同于无机化合物,有机化合物主要是由碳和氢两种元素组成的,所以一般比较容易燃烧。有机化合物中的碳原子是以共价键方式结合成有机分子的骨架,即碳链,即便有其他的非碳、非氢原子,如卤素原子、氧、硫、氮、磷等原子的加入,有机分子的极性也较小,形成的分子晶体晶格能较低,所以熔点比无机物低得多;由于有机分子极性较小,因此在水中的溶解度也较小。

3. 有机化学反应较慢,而且副反应多

有机化学反应不同于无机离子间的反应可在瞬间完成,有机反应的活化能较高,一般反应需要加热和加催化剂,而且副反应较多,因此,需要控制反应条件使之尽可能向主产物方向进行。

总之,从学习知识的角度,有机化学为我们打开了一扇大门,展现了颇具特色的知识体系和知识内容,为我们深入了解和认识化学反应提供了全新的视点。

0.2.2 培养能力

任何一门课程的学习都是从某个角度培养人的某方面的能力,有机化学也不例外。我们已经知道有机化学具有反应类型多,反应条件复杂,相反反应理论倒不是非常完整的特点,有些同学认为有机化学的学习就是单纯地记忆反应,结果大量的、无序的材料记忆起来相当困难。

众所周知,学习的过程就是将知识纳入到自身的认知结构当中的过程。我们不妨通过有机化学的学习来有意识地了解、认识、把握自己的认知结构,通过不断地归纳总结所学过的有机化学知识,使之更适应自己的记忆特点,使之更符合自己的理解模式,使之更体现自己的思维风格,在学习结束之后,建立符合自身认知特点的有机化学知识体系,我们实质上是通过学习有机化学培养了归纳材料、理顺知识体系的能力。

谈到有机化学的学习,我们不能避开有机化学实验。一般有机化学实验单独设课,独立于有机化学理论教学之外,它是在学习有机化学时的另一个重要的组成部分,但绝不是说有机化学实验仅仅是有机化学知识的验证,它是通过另外的途径培养有机化学思维的手段,因为有机化学毕竟是一门实验学科,它的知识是从实验中总结而来,也必将回过头来指导我们的实验。有机化学基础实验的目的不仅仅在于培养学生的动手能力,而是通过使学生完整地把握实验的整体进程来培养心理素质,一个人的有机化学知识是通过两条途径获得的:有机化学的课堂学习和有机化学实验学习。二者缺一不可。

总之,无论从学习知识上,还是从培养能力上,有机化学的理论教学和实验教学相辅相成,成为全面培养一个人的学习能力和心理素质的重要手段,我们学习有机化学也不仅是为了掌握知识、具备实验动手能力,进一步地认识自身的认知结构,强化心理素质才是我们更为受益之处。

0.3 学习有机化学的方法

通过以上的介绍,我们自然会提出行之有效的有机化学的学习方法,即对知识的归纳和对实验过程的整体把握。在此我们重点谈对知识的归纳。我们前面谈到有机化学的知识内容比较庞杂,信息量较大,之间的逻辑关系较差,这给我们的学习带来了不利的影响,同时也带来了机遇。这就需要在我们的学习过程中,在深入理解知识点的基础上,及时归纳总结,按照自己的理解特点来重新整合知识,建立符合自身认知特点的有机化学知识体系,并且要及时做练习,在练习过程中强化对知识的理解。在学完本课程之后,形成具有自身认知特点的有机化学知识体系,这样才能最终达到不仅学习了有机化学知识,更重要的是培养了学习能力的目的。

有机化学的基本理论 和基本工具

分野本基的堂外脉育
具工本基味