

21

世纪高等院校教材

安徽省普通高等教育“十一五”规划教材

有机化学

徐国财 张晓梅 主 编
倪惠琼 刘维新 副主编



科学出版社

www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材
安徽省普通高等教育“十一五”规划教材

有机化学

徐国财 张晓梅 主 编
倪惠琼 刘维新 副主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是“安徽省普通高等教育‘十一五’规划教材”，同时也是安徽省精品课程“有机化学”的配套教材。全书共14章，以官能团为主线，简明、系统地介绍了基本有机化合物的结构、性质、制备方法及重要反应的反应机理，将结构或性质相似的化合物进行整合。章后增加了相关的阅读材料，编写了一定数量的习题。

本书可作为高等院校化学、化工、生物、环境及材料等专业的本科生教材，也可供理、工、农及师范院校相关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/徐国财,张晓梅主编. —北京:科学出版社,2008
21世纪高等院校教材·安徽省普通高等教育“十一五”规划教材
ISBN 978-7-03-021836-0

I. 有… II. ①徐… ②张… 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(2008)第 062088 号

责任编辑:赵晓霞 廖忠博 / 责任校对:包志虹
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>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008年6月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2008年6月第一次印刷 印张:27 3/4

印数:1—4 000 字数:522 000

定价:39.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈明辉〉)

前 言

有机化学是化学、化工、生物、环境、材料、医药、农学等专业的一门重要基础课,国内已出版了多种类型的配套教材。目前有机化学教材越来越厚,教学内容越来越多,而授课学时逐年缩减,因此编写取材适当、内容精简、重点突出的《有机化学》是很必要的,基于此我们编写了本书。本书的特色主要体现在以下方面:

(1) 在架构上,本书既保持传统体系又自有特点。将传统的部分章节合并,如将环烷烃纳入烷烃,将共轭二烯烃并入烯烃,将碳水化合物、氨基酸及蛋白质合并等,以供有兴趣的学生进一步学习;在教学上可以选讲,给教师留有筛选教学内容的余地。

(2) 在内容上,删繁就简,贯彻“三基”原则,以点带面,以理论为指导举一反三;减少有机反应实例的描述、繁杂的理论叙述、有机化合物制备与有机化合物性质方面的重复内容,力求做到对一部分学生而言,能够学到有机化学的基本内容,对另一部分学有余力的学生而言,可以在教材内容基础上进一步扩展,融会贯通。

(3) 章后增加了阅读材料,编写有机化学发展史上经典的故事及近年来实现的重要反应,以激发学生的学习热情。

(4) 对书中主要术语加注英文,突出基础英语与科技英语的结合,增强学生对普通英语与专业英语的学习兴趣,冀望学生能增加对学习有机化学的投入度,同时,对后续的专业英语课程学习奠定一定基础。

(5) 配备了对应教学课件光盘(多学时及少学时各一套),方便教师备课,利于学生课前预习和课后复习。

本书对有些俗成的术语表达提出了自己的看法。关于醚的命名,目前普遍把两烃基相同的醚称为“单醚”,不同烃基的醚称为“混醚”。本书作者认为,尽管英文的词头为“mono-”,但将“单醚”改称为“均醚”,比用“混醚”更符合汉语表达的语意习惯。关于酮的命名亦做了“单酮”改称为“均酮”的调整。

本书由徐国财和张晓梅任主编,参加编写的有徐国财教授(绪论、第2章),刘维新副教授(第1章),陈超越讲师(第3章、第5章及第12章),张晓梅副教授(第4章、第6章及第14章),马祥梅副教授(第7章及第8章),周桂娥讲师(第9章及第

13 章),倪惠琼副教授(第 10 章及第 11 章)。

本书得到了安徽省有机化学精品课程的资助。作为“安徽省普通高等教育‘十一·五’规划教材”受到了安徽省教育厅、安徽理工大学和科学出版社的大力支持,在此深表谢意。

限于水平,书中难免有不妥之处,敬请使用本书的师生和读者批评指正。

编者

2008 年 2 月

目 录

前言

绪论	1
0.1 有机化合物的定义	1
0.2 有机化合物的特性	2
0.2.1 有机化合物组成单元的特点	2
0.2.2 有机化合物结构上的特点	2
0.2.3 有机化合物性质上的特点	3
0.3 有机化合物中的共价键	4
0.4 有机化合物的结构	7
0.4.1 分子结构	7
0.4.2 分子间作用力	7
0.5 有机化合物的分类	8
0.5.1 碳架分类	8
0.5.2 官能团分类	9
0.6 有机化学中的酸碱概念	10
0.6.1 酸碱的电离理论	11
0.6.2 酸碱质子理论	11
0.6.3 酸碱电子理论	12
0.7 现代有机合成手段	13
0.7.1 有机热反应	13
0.7.2 有机光化学反应	13
0.7.3 有机电合成	13
0.7.4 有机声化学反应	14
0.7.5 有机微波化学反应	14
0.8 有机化合物的结构测定	14
0.8.1 红外光谱	15
0.8.2 核磁共振谱	18
0.8.3 质谱	22
阅读材料 有机化学学习参考与文献	24
第1章 烷烃和环烷烃	27
1.1 烷烃和环烷烃的通式和构造异构	27

1.1.1 烷烃和环烷烃的通式	27
1.1.2 烷烃和环烷烃的构造异构	27
1.1.3 分子式、构造式和构造简式	28
1.2 烷烃和环烷烃的命名	29
1.2.1 伯、仲、叔、季碳原子与伯、仲、叔氢原子	29
1.2.2 烷基的概念	30
1.2.3 烷烃的命名	30
1.2.4 环烷烃的分类与命名	33
1.3 烷烃和环烷烃的结构	35
1.3.1 烷烃的结构	35
1.3.2 环烷烃的结构与环的稳定性	36
1.4 烷烃和环烷烃的构象	38
1.4.1 乙烷的构象	38
1.4.2 丁烷的构象	40
1.4.3 环己烷的构象	41
1.4.4 取代环己烷的构象	42
1.5 烷烃和环烷烃的主要来源和制法	43
1.5.1 烷烃和环烷烃的来源——石油和天然气	43
1.5.2 烷烃和环烷烃的制法	43
1.6 烷烃和环烷烃的物理性质	44
1.6.1 沸点	45
1.6.2 熔点	46
1.6.3 相对密度	47
1.6.4 溶解度	47
1.6.5 折射率	47
1.7 烷烃和环烷烃的化学性质	47
1.7.1 自由基取代反应	47
1.7.2 氧化反应	53
1.7.3 异构化反应	53
1.7.4 裂化反应	54
1.7.5 小环烷烃的开环加成反应	55
阅读材料 未来的新能源——可燃冰	56
习题	57
第2章 烯烃和二烯烃	60
2.1 烯烃的分类 异构和命名	60
2.1.1 烯烃的分类	60

2.1.2 烯烃的结构	60
2.1.3 烯烃的命名	62
2.2 烯烃的来源和制法	64
2.2.1 烯烃的来源	64
2.2.2 烯烃的制法	64
2.3 烯烃的物理性质	65
2.4 烯烃的化学性质	65
2.4.1 烯烃的催化加氢	65
2.4.2 烯烃的亲电加成	66
2.4.3 烯烃的自由基加成反应	71
2.4.4 烯烃的氧化反应	72
2.4.5 烯烃的硼氢化反应	74
2.4.6 烯烃 α -氢取代反应	75
2.4.7 烯烃的聚合反应	76
2.5 共轭二烯烃	76
2.5.1 共轭二烯烃的结构	76
2.5.2 共轭二烯烃的反应	77
2.5.3 共轭体系与共轭二烯烃加成反应历程	80
2.6 异戊二烯和橡胶	82
阅读材料 烯烃的复分解反应	83
习题	84
第3章 炔烃	87
3.1 炔烃的结构	87
3.2 炔烃的异构和命名	88
3.3 炔烃的物理性质	88
3.4 炔烃的化学性质	89
3.4.1 叁键碳上氢原子的活泼性(弱酸性)	89
3.4.2 加成反应	91
3.4.3 氧化反应	94
3.4.4 聚合反应	95
3.5 重要的炔烃——乙炔	95
阅读材料 导电聚合物——聚乙炔	97
习题	97
第4章 芳烃及非苯芳烃	99
4.1 苯的结构	99
4.1.1 苯的凯库勒式	99

4.1.2 苯分子结构的近代概念	100
4.1.3 苯结构的表示方法	103
4.2 苯的异构现象和命名	104
4.2.1 苯的异构现象	104
4.2.2 苯的命名	104
4.3 芳烃的来源和制法	106
4.4 芳烃的物理性质	107
4.5 芳烃的化学性质	108
4.5.1 亲电取代反应	108
4.5.2 加成和氧化反应	116
4.5.3 芳烃侧链反应	116
4.6 苯环上亲电取代反应的规律	117
4.6.1 定位效应	117
4.6.2 定位规律的理论解释	119
4.6.3 苯的二元取代产物的定位规律	125
4.6.4 定位规律在合成中的应用	125
4.7 多环芳烃	127
4.7.1 联苯	127
4.7.2 萘及其衍生物	128
4.7.3 蒽和菲及其衍生物	133
4.8 非苯芳烃	134
4.8.1 休克尔规则	134
4.8.2 非苯芳烃	135
4.9 重要的化合物	136
阅读材料 苯的发现和苯分子结构学说	138
习题	139
第5章 立体化学	142
5.1 手性和对映体	142
5.2 分子的对称因素	143
5.3 旋光性和比旋光度	145
5.3.1 旋光性	145
5.3.2 旋光仪与比旋光度	146
5.4 含一个手性碳原子的化合物	146
5.4.1 手性碳原子	146
5.4.2 外消旋体	147
5.5 构型的表示方法和构型的标记	147

5.5.1 构型的表示方法	147
5.5.2 构型的标记	148
5.6 含有多个手性碳原子化合物的立体异构	151
5.7 含假不对称碳原子的分子	153
5.8 外消旋体的拆分	153
5.9 不含手性碳原子的化合物的对映异构	155
阅读材料 诺贝尔化学奖与手性化合物	156
习题	157
第6章 卤代烃	159
6.1 卤代烃的分类、命名	159
6.1.1 分类	159
6.1.2 命名	160
6.2 卤代烃的制法	160
6.2.1 烃的卤代	161
6.2.2 烯、炔的加成	162
6.2.3 由醇制备	162
6.2.4 卤素置换反应	162
6.3 卤代烃的物理性质	162
6.4 卤代烃的化学性质	163
6.4.1 亲核取代反应	163
6.4.2 消除反应	165
6.4.3 与金属作用	166
6.4.4 还原反应	167
6.5 卤代烃的亲核取代反应机理	167
6.5.1 双分子亲核取代反应机理(S_N2)	168
6.5.2 单分子亲核取代反应机理(S_N1)	169
6.5.3 影响亲核取代反应的因素	171
6.6 卤代烃的消除反应机理	177
6.6.1 消除反应机理	177
6.6.2 消除反应方向的选择性	179
6.6.3 影响消除反应的因素	179
6.6.4 取代反应和消除反应的竞争	180
6.7 卤代烯烃和卤代芳烃	181
6.7.1 分类和命名	181
6.7.2 卤原子的化学反应	182
6.8 重要的卤代烃	184

阅读材料 维克多·格利雅与格氏试剂·····	185
习题·····	186
第7章 醇和醚·····	189
7.1 醇的结构、分类和命名·····	189
7.1.1 醇的结构·····	189
7.1.2 醇的分类和命名·····	189
7.2 醇的制法·····	192
7.2.1 醇的工业制法·····	192
7.2.2 由烯烃合成·····	192
7.2.3 由醛、酮、羧酸和羧酸衍生物还原·····	193
7.2.4 由卤代烃合成·····	193
7.2.5 由格氏试剂合成·····	194
7.2.6 二元醇的制备·····	194
7.3 醇的物理性质·····	195
7.4 醇的化学性质·····	196
7.4.1 羟基中氢的反应·····	196
7.4.2 醇的氧化与脱氢反应·····	197
7.4.3 醇羟基的亲核取代反应·····	198
7.4.4 醇的脱水反应·····	199
7.4.5 成酯反应·····	201
7.4.6 多元醇的特殊性质·····	201
7.5 醚的结构、分类与命名·····	202
7.5.1 醚的结构、分类·····	202
7.5.2 醚的命名·····	203
7.6 醚的制法·····	203
7.6.1 由醇脱水·····	203
7.6.2 威廉森合成法·····	204
7.6.3 乙烯基醚的制取·····	204
7.7 醚的物理性质·····	204
7.8 醚的化学性质·····	205
7.8.1 形成锌盐·····	205
7.8.2 醚键的断裂·····	206
7.8.3 克莱森重排·····	206
7.8.4 过氧化物的形成·····	207
7.9 重要的醇和醚·····	207
7.9.1 重要的醇·····	207

7.9.2 乙醚	209
7.9.3 环氧乙烷	209
7.9.4 冠醚	211
7.10 硫醇和硫醚	213
7.10.1 硫醇和硫醚的制法	213
7.10.2 硫醇和硫醚的性质	214
阅读材料 冠醚在手性分离中的应用	217
习题	218
第8章 酚和醌	222
8.1 酚的结构、分类和命名	222
8.1.1 酚的结构和分类	222
8.1.2 酚的命名	222
8.2 酚的制法	223
8.2.1 酚的天然来源	223
8.2.2 工业合成法	223
8.2.3 卤代芳烃水解法	224
8.2.4 重氮盐水解法	225
8.3 酚的物理性质	226
8.4 酚的化学性质	227
8.4.1 酚羟基的反应	227
8.4.2 与三氯化铁的反应	228
8.4.3 芳环上的反应	229
8.4.4 氧化反应	230
8.4.5 还原反应	231
8.4.6 酚的其他反应	231
8.5 醌的结构和命名	233
8.6 醌的制法	233
8.6.1 酚或芳胺氧化	233
8.6.2 芳烃氧化	234
8.6.3 其他方法合成	234
8.7 醌的化学性质	234
8.7.1 加成反应	235
8.7.2 还原反应	236
8.8 重要的酚和醌	236
8.8.1 苯酚	236
8.8.2 甲酚	236

8.8.3 苯二酚	237
8.8.4 萘酚	237
8.8.5 苯醌	237
8.8.6 蒽醌	238
8.8.7 萘醌	238
阅读材料 超分子化学第三代主体——杯芳烃	239
习题	241
第9章 醛和酮	244
9.1 醛、酮的结构	244
9.2 醛、酮的分类和命名	244
9.2.1 醛、酮的分类	244
9.2.2 醛、酮的命名	244
9.3 醛、酮的制法	246
9.3.1 由烯烃和炔烃制备	246
9.3.2 由同碳二卤代物水解制备	246
9.3.3 由醇氧化或脱氢反应制备	246
9.3.4 由芳烃制备	247
9.3.5 由酰氯制备	248
9.3.6 由腈制备	248
9.4 醛、酮的物理性质	248
9.5 醛、酮的化学性质	249
9.5.1 亲核加成反应	249
9.5.2 羰基 α -氢的反应	259
9.5.3 醛、酮的氧化和还原	264
9.6 重要的醛、酮	267
9.6.1 甲醛	267
9.6.2 乙醛	268
阅读材料 羰基的不对称还原	269
习题	269
第10章 羧酸及其衍生物	274
10.1 羧酸的结构、分类和命名	274
10.1.1 羧酸的结构	274
10.1.2 羧酸的分类和命名	274
10.2 羧酸的制法	276
10.2.1 氧化法	276
10.2.2 水解法	278

10.2.3 格氏试剂与 CO_2 作用	279
10.3 羧酸的物理性质	279
10.4 羧酸的化学性质	282
10.4.1 羧酸的酸性和电子效应	283
10.4.2 羰基的还原反应	285
10.4.3 脱羧反应	285
10.4.4 羧酸衍生物的生成	286
10.4.5 α -氢原子的反应	289
10.5 取代酸	289
10.5.1 卤代酸	290
10.5.2 羟基酸	291
10.6 重要的羧酸	294
10.6.1 甲酸	294
10.6.2 乙酸	295
10.6.3 乙二酸	296
10.6.4 苯二甲酸	296
10.7 羧酸衍生物及其命名	298
10.8 羧酸衍生物的制法	299
10.8.1 酰氯的制法	299
10.8.2 酸酐的制法	300
10.8.3 羧酸酯的制法	301
10.8.4 酰胺的制法	301
10.8.5 腈的制法	302
10.9 羧酸衍生物的物理性质	302
10.10 羧酸衍生物的化学性质	303
10.10.1 酰基碳上的亲核取代(加成-消除)反应	303
10.10.2 水解反应	304
10.10.3 醇解反应	304
10.10.4 氨解反应	305
10.10.5 酸解反应	306
10.10.6 与格氏试剂的反应	306
10.10.7 还原反应	308
10.10.8 氧化反应	309
10.10.9 霍夫曼降解反应	309
10.11 重要的羧酸衍生物	310
10.11.1 乙酸酐	310

10.11.2 乙烯酮	310
10.11.3 乙酸乙烯酯	311
10.11.4 甲基丙烯酸甲酯	312
10.11.5 ϵ -己内酰胺	313
10.12 油脂和蜡	313
10.12.1 油脂的组成和结构	313
10.12.2 油脂的性质	314
10.12.3 蜡	315
10.13 碳酸衍生物	316
10.13.1 碳酰氯	316
10.13.2 碳酰胺	316
10.13.3 胍	318
10.14 脒	318
10.15 异氰酸酯	319
阅读材料 共轭二油酸	321
习题	322
第 11 章 β-二羰基化合物	327
11.1 烯醇式和酮式的互变异构	327
11.2 乙酰乙酸乙酯的合成及其应用	329
11.2.1 克莱森(酯)缩合反应	329
11.2.2 乙酰乙酸乙酯在有机合成上的应用	330
11.3 丙二酸酯的合成及在有机合成中的应用	332
11.4 碳负离子的亲核加成反应及在有机合成上的应用	333
11.4.1 迈克尔反应	333
11.4.2 瑞佛马斯基反应	334
11.4.3 诺文葛尔反应	335
习题	336
第 12 章 含氮化合物	338
12.1 硝基化合物的分类、结构和命名	338
12.2 硝基化合物的制法	339
12.2.1 烃类直接硝化	339
12.2.2 卤代烷硝基化	340
12.3 硝基化合物的物理性质	340
12.4 硝基化合物的化学性质	340
12.4.1 酸性	340
12.4.2 缩合反应	341

12.4.3 还原反应	341
12.4.4 硝基对苯环邻、对位基团的影响	342
12.5 胺的分类和命名	343
12.5.1 胺的分类	343
12.5.2 胺的命名	343
12.6 胺的制法	344
12.6.1 氨或胺的烃基化反应	344
12.6.2 硝基化合物的还原反应	345
12.6.3 腈和酰胺的还原反应	345
12.6.4 霍夫曼降解反应	346
12.6.5 盖伯瑞尔合成法	346
12.6.6 醛或酮的胺化还原反应	346
12.7 胺的物理性质	347
12.8 胺的结构	348
12.9 胺的化学性质	349
12.9.1 胺的碱性	349
12.9.2 烷基化反应	350
12.9.3 酰基化反应	351
12.9.4 磺酰化反应	351
12.9.5 与亚硝酸反应	352
12.9.6 氧化反应	353
12.9.7 芳胺芳环上的反应	353
12.10 季铵盐与季铵碱	355
12.10.1 季铵盐	355
12.10.2 季铵碱	355
12.11 重氮化合物和偶氮化合物	357
12.11.1 重氮盐的制备及其结构	357
12.11.2 重氮盐的反应及其应用	358
12.11.3 偶氮化合物和偶氮染料	363
12.12 重氮甲烷	363
12.13 叠氮化合物	364
阅读材料 磺胺药物	365
习题	366
第 13 章 杂环化合物	369
13.1 杂环化合物的分类和命名	369
13.2 五元杂环化合物	371

13.2.1 含有一个杂原子的五元杂环体系	371
13.2.2 含有两个杂原子的五元杂环体系	375
13.2.3 五元稠杂环体系	377
13.3 六元杂环化合物	378
13.3.1 含有一个杂原子的六元杂环体系	378
13.3.2 含有两个杂原子的六元杂环体系	380
13.3.3 六元稠杂环体系	381
阅读材料 生物碱	383
习题	384
第 14 章 天然化合物	387
14.1 糖	387
14.1.1 单糖	387
14.1.2 双糖	396
14.1.3 多糖	398
14.2 氨基酸	404
14.2.1 氨基酸的结构、分类和命名	404
14.2.2 氨基酸的制法	406
14.2.3 氨基酸的性质	407
14.2.4 多肽和蛋白质	411
14.3 萜类	419
14.3.1 萜的涵义和异戊二烯规律	419
14.3.2 萜的分类和命名	420
14.4 甾族化合物	421
14.4.1 甾的基本结构和命名	421
14.4.2 甾族化合物的结构	422
14.4.3 甾族的种类	423
阅读材料 米勒与氨基酸	424
习题	425
参考文献	427