

普通高等教育“十一五”规划教材

有机化学

邢存章 赵超 主编

 科学出版社
www.sciencep.com

普通高等教育“十一五”规划教材

有机化学

邢存章 赵超 主编



科学出版社

北京

内 容 简 介

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拟定的近化类专业化学基础课教学基本内容,并在教学实践的基础上编写而成的。

全书共 15 章,包括绪论,有机化合物的命名,有机结构理论,饱和烃,不饱和脂肪烃,芳烃,卤代烃,醇、醚、酚、醛、酮、醌,羧酸及其衍生物,有机波谱,含氮化合物,杂环化合物,糖类,氨基酸、肽、蛋白质和核酸。

本书集中介绍命名、结构等基础性内容,烃及卤代烃、含氧衍生物、含氮化合物等 8 章采用脂肪族与芳香族混合编排方式,强化官能团的构效规律,重点阐明重要反应的基本原理,突出有机化学的实际应用;波谱设专章,并置于羧酸及其衍生物之后、含氮化合物之前,集中介绍四谱基本知识,并在后续章节加以应用。天然有机化合物共两章,适当介绍学科前沿和学科交叉的知识。每章均附有习题。

本书可作为高等院校近化学类各专业学生学习有机化学的教材,也可供相关专业教学选用和科研工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/邢存章,赵超主编. —北京:科学出版社,2008
普通高等教育“十一五”规划教材
ISBN 978-7-03-021689-2

I. 有… II. ①邢… ②赵… 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 055151 号

责任编辑:丁 里 陈雅娴 / 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 5 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2008 年 5 月第一次印刷 印张:41 1/2

印数:1—4 000

字数:814 000

定价:56.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换<长虹>)

《有机化学》编委会

主 编 邢存章 赵 超

副主编 崔月芝 田 燕 邢殿香 薛 军

编 委(按姓氏拼音排序)

崔月芝 黑晓明 汤桂梅

田 燕 邢存章 邢殿香

薛 军 张术栋 赵 超

前 言

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拟定的近化类专业化学基础课教学基本内容,并在教学实践的基础上编写而成的。

本书科学合理地安排了教学内容,主要表现在:

(1) 突出化学教育的整体性,进一步明确了有机化学与其他化学课程的联系与区别,删去了与无机及分析化学交叉的酸碱概念,强调了有机化学中的亲电亲核概念,以及亲电亲核试剂与酸碱的联系与区别,有利于学生更好地理解有机化学反应的内涵和实质、合理有效地分析和设计有机合成路线。

(2) 重组内容模块,突出知识的整体性,较好地处理了分散与整合的关系,审慎地安排了有机化学的结构、反应和合成三大内容。突破了传统的编写体系,适度地优先编写理论教学,处理好共性与个性的关系,集中并优先介绍有机化合物的命名原则和结构理论;波谱设专章,置于羧酸及其衍生物之后、含氮化合物之前,集中介绍紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱的基本知识,并在后续各章加以应用。有机化学反应机理仍分散在有关章节中,结合各类有机化合物的典型反应加以介绍,有利于学生深入理解并正确运用反应机理,避免重复。从不饱和脂肪烃起,分别初步介绍各类有机化合物合成方法,有利于培养学生的创新思维、创新精神和创新能力。

(3) 不仅体现化学学科的最新进展,而且反映化学的中心学科地位。书中多处增加了近年来有机化学的新成就,如相转移催化、超临界流体化学、绿色化学以及固相合成、组合化学等新技术。同时,天然有机化合物各章适当介绍了学科前沿和学科交叉知识,加强了物质的结构、性能及应用的有关内容。

(4) 注重课程的基础性和应用性,删去了专业性过强、非化学化工类专业适用性差的内容,如表面活性剂、碳烯、叠氮和氮烯、元素有机化合物等;注重体现可持续性发展战略,用绿色化学重新审视各类有机化学反应及其在合成中的应用。

本书由邢存章、赵超主编,参加编写的还有崔月芝、田燕、邢殿香、薛军、黑晓明、张术栋、汤桂梅。全书由邢存章统稿和定稿。

本书由中国海洋大学孙玉善教授、孙明昆教授主审,如果没有两位教授的悉心指导,难以将本书奉献给读者。本书初稿经中国石油大学夏道宏教授,山东大学沈静兰教授、孙昌俊教授、张鹤鸣教授,济南大学奚正楷教授,山东师范大学陈德展教授、李文华教授,山东教育学院祁学勇教授审阅,他们提出了许多宝贵意见和建议。

在此,编者向他们表示衷心的感谢。

本书是山东省教育厅关于“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”立项研究的成果之一,并于 2005 年获山东省省级教学成果二等奖。本书源于教学实践,广大教师的创新理念和学生的创新意识深深地感动了编者。另外本书的编写还得益于 2001~2005 年教育部化学与化工学科基础化学课程教学指导委员会活动期间的广泛交流。值本书出版之际,编者向山东省教育厅领导和同行专家致以诚挚的谢意。

由于编者水平所限,书中定有错误和不妥之处,敬请同行专家和读者批评指正。

编者

2008 年 1 月于济南

目 录

前言

第1章 绪论	1
1.1 有机化学的发展和展望	1
1.2 有机化合物的特点	3
1.2.1 有机化合物的结构特点	4
1.2.2 有机化合物的性质特点	4
1.3 有机化合物的研究程序	5
1.3.1 分离提纯和物理常数测定	5
1.3.2 元素分析和实验式确定	5
1.3.3 相对分子质量的测定和分子式	6
1.3.4 结构的确定	6
1.3.5 化学性质及反应机理的研究	7
1.4 有机化学中的酸碱概念	7
1.5 有机反应和亲电亲核概念	9
1.6 有机化合物的分类	11
1.6.1 根据碳的骨架分类	12
1.6.2 根据官能团分类	13
1.7 有机化学的学习方法	14
第2章 有机化合物的命名	15
2.1 命名方法概述	15
2.1.1 命名法概述	15
2.1.2 系统命名的基本方法	16
2.2 开链烃的命名	18
2.2.1 烷烃	18
2.2.2 烯烃和炔烃	20
2.3 脂环烃的命名	21
2.3.1 环烷烃	21
2.3.2 环烯烃的命名	22

2.3.3 桥环和螺环化合物	23
2.4 芳烃的命名	24
2.4.1 单环芳烃	24
2.4.2 多环芳烃	25
2.5 卤代烃的命名	26
2.6 含氧衍生物的命名	27
2.6.1 醇	27
2.6.2 酚	28
2.6.3 醚	29
2.6.4 醛、酮、醌	30
2.6.5 羧酸	32
2.6.6 羧酸衍生物	32
2.7 含氮化合物的命名	33
2.7.1 硝基化合物	34
2.7.2 胺	34
2.7.3 胺盐、季铵盐和季铵碱	34
2.7.4 重氮和偶氮化合物	35
2.7.5 腈	36
2.7.6 异氰酸酯	36
2.8 杂环化合物的命名	37
习题	39
第3章 有机结构理论	43
3.1 价键理论	43
3.1.1 共价键	43
3.1.2 构造式	43
3.1.3 价键理论	45
3.1.4 共价键的基本属性	45
3.2 杂化轨道理论与官能团的结构	49
3.2.1 sp^3 杂化和 σ 键	49
3.2.2 sp^2 杂化和 π 键	54
3.2.3 sp 杂化	56
3.3 电子效应	58
3.3.1 诱导效应	58

3.3.2 共轭效应与超共轭效应	60
3.4 有机反应中活泼中间体的结构与稳定性	64
3.4.1 碳正离子的结构与稳定性	65
3.4.2 碳负离子的结构与稳定性	66
3.4.3 自由基的结构与稳定性	68
3.5 共振论	69
3.6 分子轨道理论	72
3.7 立体结构化学	75
3.7.1 构象与构象异构	75
3.7.2 构型和构型异构	82
习题	104
第4章 饱和烃	109
4.1 烷烃的物理性质	109
4.2 烷烃的化学性质	112
4.2.1 氧化反应	112
4.2.2 异构化反应	113
4.2.3 裂化反应	113
4.2.4 取代反应	114
4.2.5 甲烷氯代反应历程	116
4.2.6 甲烷氯代反应过程的能量变化——反应热、活化能和过渡态	118
4.2.7 一般烷烃的卤化反应历程	120
4.3 烷烃的天然来源	121
4.4 环烷烃	122
习题	126
第5章 不饱和脂肪烃	127
5.1 烯烃	127
5.1.1 烯烃的物理性质	127
5.1.2 烯烃的化学性质	128
5.1.3 烯烃的来源和制法	148
5.1.4 重要的烯烃	149
5.2 二烯烃	150
5.2.1 共轭二烯烃的性质	150
5.2.2 1,3-丁二烯的来源和制备方法	157

5.2.3 天然橡胶和合成橡胶	157
5.2.4 周环反应	160
5.3 炔烃	167
5.3.1 炔烃的物理性质	167
5.3.2 炔烃的化学性质	168
5.3.3 重要的炔烃——乙炔	175
习题	177
第6章 芳烃	179
6.1 单环芳烃	179
6.1.1 单环芳烃的物理性质	180
6.1.2 单环芳烃的化学性质	181
6.1.3 单环芳烃的亲电取代反应的活性和定位规律	194
6.1.4 定位规律的应用	201
6.1.5 单环芳烃的来源与制法	203
6.1.6 重要的单环芳烃	204
6.2 多环芳烃	205
6.2.1 联苯及其衍生物	206
6.2.2 稠环芳烃	206
6.3 非苯芳烃	215
6.3.1 休克尔规则	215
6.3.2 非苯芳烃芳香性的判断	217
习题	220
第7章 卤代烃	223
7.1 卤烷的物理性质	223
7.2 卤烷的化学性质	224
7.2.1 取代反应	224
7.2.2 消除反应	226
7.2.3 与金属的反应	228
7.2.4 卤代烷的还原反应	230
7.3 饱和碳原子上的亲核取代反应历程	231
7.3.1 单分子亲核取代反应(S_N1)	231
7.3.2 双分子亲核取代反应(S_N2)	234
7.3.3 分子内亲核取代反应历程——邻基效应	235

7.3.4 影响亲核取代反应历程的因素	237
7.4 消除反应历程	244
7.4.1 单分子消除反应(E1)	244
7.4.2 双分子消除反应(E2)	245
7.4.3 影响消除反应的因素	246
7.4.4 消除反应择向的解释	248
7.5 卤代烯烃和卤代芳烃	250
7.5.1 分类	250
7.5.2 化学活性	251
7.5.3 结构对化学活性的影响及解释	251
7.5.4 卤苯的亲核取代反应	256
7.6 卤代烃的制备方法	261
7.6.1 烷烃卤代	261
7.6.2 不饱和烃与卤化氢或卤素加成	262
7.6.3 从醇制备	262
7.6.4 卤素的置换	263
7.7 多卤代烃	263
习题	267
第8章 醇、醚、酚	271
8.1 醇	271
8.1.1 醇的物理性质	271
8.1.2 醇的化学性质	274
8.1.3 醇的制法	284
8.1.4 重要的醇	286
8.1.5 硫醇	290
8.2 醚	293
8.2.1 醚的物理性质	293
8.2.2 醚的化学性质	294
8.2.3 醚的制备	297
8.2.4 环醚	298
8.2.5 冠醚	303
8.3 酚	304
8.3.1 酚的物理性质	304

8.3.2 酚的化学性质	306
8.3.3 酚的制法	318
8.3.4 重要的酚	319
习题	320
第9章 醛、酮、醌	325
9.1 醛、酮	325
9.1.1 醛、酮的物理性质	325
9.1.2 醛、酮的化学性质	326
9.1.3 醛、酮的制备	354
9.1.4 重要的醛、酮	357
9.2 醌	361
9.2.1 苯醌	361
9.2.2 萘醌	363
9.2.3 蒽醌	364
习题	366
第10章 羧酸及其衍生物	369
10.1 羧酸	369
10.1.1 羧酸的物理性质	369
10.1.2 羧酸的化学性质	371
10.1.3 羧酸的制法	382
10.1.4 二元羧酸	385
10.1.5 羟基酸	387
10.1.6 重要的羧酸	391
10.2 羧酸衍生物	396
10.2.1 羧酸衍生物的物理性质	396
10.2.2 羧酸衍生物的化学性质	398
10.2.3 过氧酸和过氧酰基化合物	406
10.2.4 β -二羰基化合物	407
10.2.5 重要的羧酸衍生物	417
10.2.6 碳酸衍生物	422
习题	424
第11章 有机波谱	429
11.1 电磁波和分子吸收光谱的一般原理	429

11.2 紫外光谱	432
11.2.1 紫外光谱的产生及纪录	432
11.2.2 基本原理	433
11.2.3 紫外光谱的解析	435
11.3 红外光谱	436
11.3.1 基本原理	437
11.3.2 红外光谱和分子结构	441
11.3.3 各类有机化合物的特征吸收	444
11.3.4 红外光谱解析	456
11.4 核磁共振谱	458
11.4.1 基本原理	458
11.4.2 核磁共振仪简介	459
11.4.3 化学位移	460
11.4.4 核磁共振谱的解析	472
11.5 质谱	474
11.5.1 基本原理	474
11.5.2 质谱仪简介	475
11.5.3 分子离子峰和同位素离子峰	475
11.5.4 裂解反应	476
11.5.5 质谱提供的结构信息	482
11.6 波谱综合解析	485
习题	492
第 12 章 含氮化合物	497
12.1 硝基化合物	497
12.1.1 硝基化合物的结构	498
12.1.2 硝基化合物的物理性质	499
12.1.3 硝基化合物的化学性质	501
12.2 胺	507
12.2.1 胺的分类、结构	507
12.2.2 胺的物理性质	509
12.2.3 胺的化学性质	513
12.2.4 胺的制法	524
12.2.5 季铵盐与季铵碱	527

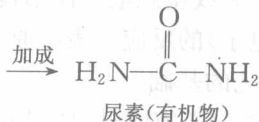
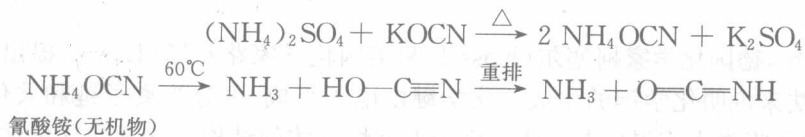
12.3 重氮和偶氮化合物	530
12.3.1 重氮盐的制备及其结构	531
12.3.2 重氮盐的性质及其应用	532
12.3.3 偶氮化合物和偶氮染料	538
12.3.4 重氮甲烷	541
12.4 腈、异腈和异氰酸酯	544
12.4.1 腈	544
12.4.2 异腈	548
12.4.3 异氰酸酯	549
习题	551
第13章 杂环化合物	556
13.1 五元杂环化合物	557
13.1.1 结构与芳香性	557
13.1.2 呋喃、噻吩和吡咯	558
13.1.3 糠醛	563
13.1.4 咪唑、吡唑和噻唑	564
13.1.5 吡咯色素	566
13.2 六元杂环化合物	567
13.2.1 结构与芳香性	567
13.2.2 吡啶的性质	568
13.2.3 嘧啶和吡嗪及其衍生物	573
13.2.4 均三嗪及其衍生物	574
13.3 稠杂环化合物	576
13.3.1 苯环与杂环稠合	576
13.3.2 杂环与杂环稠合	581
习题	582
第14章 糖类	584
14.1 单糖	585
14.1.1 单糖的结构	585
14.1.2 单糖的化学性质	592
14.1.3 重要的单糖	600
14.2 低聚糖	603
14.2.1 二糖的结构和性质	603

14.2.2 重要的低聚糖	605
14.3 多糖	608
14.3.1 淀粉	608
14.3.2 纤维素	612
习题	614
第 15 章 氨基酸、肽、蛋白质和核酸	617
15.1 氨基酸	617
15.1.1 氨基酸分类、命名和结构	617
15.1.2 氨基酸的性质	620
15.1.3 氨基酸的制备	627
15.1.4 重要的氨基酸	629
15.2 肽	631
15.2.1 肽的结构与命名	631
15.2.2 多肽	632
15.3 蛋白质	635
15.4 核酸	639
15.4.1 核酸的一级结构	640
15.4.2 核酸的二级结构	643
习题	646

第1章 绪论

1.1 有机化学的发展和展望

有机化学是研究有机化合物的来源、制备、组成、结构、性质及其变化规律的科学。那么,什么是有机化合物呢?最初,有机物质是指由动植物体内取得的物质,如糖、染料、醋等,早在有历史记载以前,人类就知道利用它们了,取得的这些有机物质都是不纯的,即不是一个化学单位体。直到18世纪末期,人类才开始从动植物中取得一系列较纯的有机物质。例如,1770年,瑞典化学家舍勒(Scheele)从酿酒副产物酒石中分离出酒石酸;1773年,儒勒(Rouelle)首次从尿中取得纯的尿素;1806年,史特纳(Serturner)从鸦片中分离出吗啡。从动植物体内得到的这些较纯的有机物质具有许多共同的性质,明显地不同于当时来自矿物的无机化合物。拉瓦锡(Lavoisier)首先将从动植物体内得到的化合物定义为“有机化合物”。1806年,当时享有盛名的瑞典化学家柏则里(Berzelius)首次引用了“有机化学”这个名词,以区别于其他矿物质的化学——无机化学。柏则里认为,有机物只有在生物的细胞中受一种特殊力量的作用才能产生出来,这种神秘莫测的力量就叫做“生命力”。显然,这种力量超出人力之外,因此认为在实验室内人工合成有机物质是不可能的。这种思想曾一度牢固地统治着有机化学界,使人们放弃了人工合成有机物质的想法。1828年,德国28岁的青年化学家沃勒(Woehler)加热无机物氰酸铵水溶液,得到有机化合物尿素,这是人类第一次在实验室里合成出天然产物。



尿素的人工制备,对“生命力”学说造成了强大的冲击,证明有机物和无机物之间根本不存在是否由生命力支配而产生的本质区别,有机物和无机物一样,也可以通过实验手段合成出来。这时,原有的有机化合物的定义开始发生动摇。随后,19世纪中叶,更多有机化合物陆续被合成出来,如1845年柯尔柏(Kobbe)合成了乙酸、1854年柏赛罗(Berthelot)合成出油脂等,“生命力”学说彻底被否定了。从此

以后,人们深信不但可以从简单物质合成与天然有机物完全相同的物质,还可以合成有机体不能合成的比天然有机物更好的物质。这样有机化学就进入了合成的时代,有机化学作为一门科学真正形成了。

在有机化学形成的过程中,分析化学家做出了重要贡献。18世纪末到19世纪初,法国化学家拉瓦锡,德国化学家李比希(Liebig)和英国化学家、物理学家法拉第(Faraday)发展了定量测定有机化合物组成的方法,发现其中都含有碳,大多数都含有氢,随后又将实验式与分子式区别开来。1848年,德国化学家葛梅林(Gmelin)提出,有机化合物就是含碳的化合物,有机化学就是研究含碳化合物的化学。1874年,德国化学家肖莱马(Schorlemmer)又将有机化学定义为研究碳氢化合物及其衍生物的化学,这个提法充分体现了所有有机化合物在结构上的相互联系,因此一直沿用至今。1857年,德国化学家凯库勒(Kekulé)提出碳原子是四价的,而且碳原子间可以自相成键,这就是有机分子结构的两个基本原则。凯库勒认为,每一种原子都有一定的化合力,这种力就是价。可以说有机化学的结构学说就是在此基础上发展起来的。1861年,俄国化学家布特列罗夫(Butlerov)第一次提出了化学结构的概念和分子中原子(团)之间存在着相互影响的观点,提出结构和性能密切相关,每个化合物可以用一个合理的结构式表示。从分子的化学性质可以确定其分子结构,从化学结构则可以预测或了解它的化学性质。1874年,荷兰化学家范特霍夫(van't Hoff)和法国化学工艺师勒贝尔(Le Bel)几乎同时分别独立提出饱和碳原子为四价的四面体学说,从而开创了有机化合物的立体化学研究。

自1869年俄国化学家门捷列夫(Mendeleev)发现元素周期律后,物理学在揭示原子内部的构造方面取得了很大成就。1897年汤姆孙(Thomson)发现电子,1913年玻尔(Bohr)提出原子结构理论,建立了原子价的电子学说,在化学键理论研究的发展路程上树立了里程碑,标志着经典的结构理论已经可以过渡到结构的电子理论。

1917年,德国化学家柯塞尔(Kossel)和美国化学家路易斯(Lewis)提出用电子对的方法来说明化学键的生成。化学键由电子组成,可分为离子键和共价键。反应时,原子将失去或得到电子使结构接近惰性气体的结构。化学变化仅涉及原子核外电子(价电子)的反应。表示原子价的短线即表示一对成键电子,这些观点成为现代价键理论的基础。

1931年,美国化学家鲍林(Pauling)在价键理论基础上提出杂化轨道理论,认为:基态电子可以发生能级跃迁,电子配对成键的过程中,原子轨道可以混同杂化形成杂化轨道且杂化轨道参与成键,从而成功地解释了碳四面体价键结构。杂化轨道参与成键是有机分子结构中普遍存在的现象,杂化轨道理论成为现代价键理论的重要组成部分。1931~1933年,鲍林提出共振论,认为:经典结构式在描述复杂离域体系有机分子时,无法表达 π 共轭电子的离域现象,其真实结构是可以由多