

化学核心教程立体化教材系列

有机化学

核心教程

裴伟伟 编

北京大学化学与分子工程学院

O rganic
Chemistry:
A Key Course



科学出版社

www.sciencep.com

化学核心教程立体化教材系列

有机化学核心教程

裴伟伟 编

北京大学化学与分子工程学院



科学出版社

北京

062
P1

内 容 简 介

本书是有机化学课程的核心教程教材,阐明了有机化学的基本概念、基本理论、基本反应和基本方法。

全书共分 14 章。除导论、手性分子、光谱、有机合成设计独立设章外,其余各章均采用按官能团分章和按基本反应机理分章相结合的编排方式。本书的叙述由浅入深、简明扼要,便于理解,内容安排系统、完整并突出各知识点之间的关联。本书在介绍各类化合物性质前,强调对化合物构效关系的分析,旨在加深学生对知识的深入理解和分析问题能力的提高。

本书可作为综合性大学和师范院校化学专业学生学习有机化学的教材,也可作为对有机化学有兴趣的读者的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学核心教程/裴伟伟编. —北京:科学出版社,2008
化学核心教程立体化教材系列
ISBN 978-7-03-020234-5

I. 有… II. 裴… 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 028189 号

责任编辑:丁 里 / 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 4 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2008 年 4 月第一次印刷 印张:43 1/4

印数:1—4 000 字数:824 000

定价:58.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(新欣))

前 言

随着教学改革的不深入、教学技术的不断进步、教学方法的日趋灵活,不同学习对象学习有机化学目的要求逐渐多样化,有机化学教材的版本也在不断更新和增多。本书是有机化学的核心教程,写书的宗旨是要用尽量少的篇幅阐明有机化学的基本概念、基本理论、基本知识和基本方法。全书共分 14 章。第 1 章介绍有机化学的发展,有机化合物的特性、分类、同分异构体,有机化学的结构理论和有机反应的分类等。第 2 章介绍静态立体化学的各种基本概念。第 11 章介绍四大光谱的基本原理和在有机化合物结构测定中的应用。第 12 章介绍逆合成分析方法,引导初学者对合成设计进行初步尝试。其余 10 章均采用按官能团分章和按基本反应机理分章相结合的编排方式,突出各类化合物构效关系的分析,介绍各类反应的定义、机理、区域选择性、立体选择性及其应用。本书内容系统、完整,叙述由浅入深、简明扼要。

本书的特点是:

(1) 全书采用核心提示的形式,在每节开头先列出该节的核心内容,以便于读者更好地把握学习重点,利于今后的复习。

(2) 全书突出构效关系的分析。在阐明各类有机化合物结构特点的基础上,强调性质对结构的依存关系。引导读者逐渐建立起通过分析化合物的结构来预测其性质的能力。

(3) 全书框架结构的编排有一些特点,如芳香化合物合并在一章,按芳香亲电取代、芳香亲核取代、芳香自由基取代为主线书写是一种尝试,既体现了知识的完整性、连贯性,也便于将这三种芳香取代反应进行对比,更突出了知识的内在联系。

(4) 全书配有各种例题,不同的例题有不同的功能。有的突出对基本知识点的理解和掌握;有的是在介绍基础知识的基础上,引导读者更深入地学习一些新的内容;有的介绍解题思路等。在每章最后还配有若干思考题、选择题和习题,引导学生从不同的侧面去思考问题和解决问题。在书末给出了思考题的参考答案,以便于学生自我检测。

本书的出版受益于指导和帮助过我的各位年长于我的老师,也受益于多年的教学工作。在此,我衷心感谢几十年来与我共同进行有机化学教学的同事和广大的学生。希望这本书能给读者带来一些方便和益处。由于编者水平有限,书中难免有疏漏和错误之处,敬请读者批评指正。

编 者

2007 年 8 月

目 录

前言

第1章 导论	1
1.1 有机化学的发展	2
1.2 有机化合物	4
1.2.1 有机化合物的特性	5
1.2.2 有机化合物的分类	5
1.2.3 有机化合物的同分异构体	7
1.3 有机化学结构理论 化学键	11
1.3.1 碳的化合价	12
1.3.2 有机化合物的主要化学键——共价键	12
1.3.3 有机分子的形象 杂化轨道	17
1.3.4 有机化合物构造式的表示方法	19
1.4 有机反应	19
1.4.1 有机反应的分类	20
1.4.2 有机反应机理	22
1.5 布朗斯台德酸碱理论和路易斯酸碱理论	22
1.5.1 布朗斯台德酸碱理论	23
1.5.2 路易斯酸碱理论	23
1.6 溶剂的分类和溶剂效应	24
思考题	24
选择题	25
习题	25
第2章 手性分子	27
2.1 手性分子和判别手性分子的依据	28
2.1.1 手性分子及其特性	28
2.1.2 判别手性分子的依据	29
2.2 含手性中心的手性分子	30
2.2.1 含手性碳原子的手性分子	31
2.2.2 含其他手性原子的手性分子	42
2.3 含手性轴的手性分子	43

2.3.1 丙二烯型手性分子	44
2.3.2 联苯型手性分子	45
2.3.3 把手型手性分子	46
2.4 含手性面的手性分子	47
2.5 手性化合物的制备	48
2.5.1 外消旋体的拆分	48
2.5.2 不对称合成	50
思考题	51
选择题	51
习题	52
第3章 烷烃 构象 自由基取代反应	55
3.1 链烷烃的命名	57
3.1.1 普通命名法	57
3.1.2 IUPAC 命名法	58
3.2 单环烷烃的命名	63
3.2.1 无取代单环烷烃的命名	63
3.2.2 取代单环烷烃的命名	63
3.3 烷烃的物理性质	65
3.4 烷烃的来源	67
3.5 烷烃的结构和反应性分析	68
3.6 烷烃的卤化、硝化和磺化 自由基取代反应	69
3.6.1 自由基和自由基的稳定性	69
3.6.2 甲烷的氯化 自由基取代反应	71
3.6.3 烃卤化反应的分析	73
3.6.4 烷烃的硝化和磺化	75
3.7 烷烃的氧化、热裂、异构化反应	76
3.8 小环化合物的开环反应	77
3.9 链烷烃的构象	78
3.9.1 乙烷的构象	78
3.9.2 正丁烷的构象	80
3.10 环烷烃的构象	82
3.10.1 环丙烷、环丁烷、环戊烷的构象	83
3.10.2 环己烷及其衍生物的构象	84
3.10.3 十氢化萘的构象	88
思考题	88

选择题	88
习题	89
第4章 卤代烃 饱和碳原子上的亲核取代反应 β-消除反应 偶联反应 ..	92
4.1 卤代烃的分类和命名	94
4.1.1 卤代烃的分类	94
4.1.2 卤代烃的命名	95
4.2 卤代烃的物理性质	97
4.3 卤代烃的制备方法	98
4.4 有机化学中的电子效应	100
4.4.1 诱导效应	101
4.4.2 共轭效应	101
4.4.3 超共轭效应	103
4.4.4 场效应	103
4.5 卤代烃的结构和反应性分析	104
4.5.1 饱和卤代烃的结构和反应性分析	105
4.5.2 不饱和卤代烃的结构和反应性分析	106
4.6 卤代烃的亲核取代反应	107
4.6.1 饱和碳原子上亲核取代反应的定义 一般表达式和反应机理的分类	107
4.6.2 S_N2 反应	108
4.6.3 S_N1 反应	113
4.6.4 卤代烃亲核取代反应的讨论	121
4.6.5 卤代烃亲核取代反应在合成中的应用	122
4.7 卤代烃的消除反应	124
4.7.1 β -消除反应的定义 一般表达式和反应机理的分类	124
4.7.2 E2 反应	125
4.7.3 E1 反应	126
4.7.4 卤代烃 E1、E2、 S_N1 、 S_N2 四种反应的竞争	127
4.7.5 E1cb 反应	127
4.8 卤代烃的还原反应	128
4.9 卤代烃的偶联反应	129
4.9.1 格氏试剂和有机锂试剂的制备	130
4.9.2 卤代烃的偶联反应	131
思考题	133
选择题	133

习题	135
第5章 烯烃、炔烃 加成反应(I) 氧化还原反应 周环反应	137
5.1 烯烃、炔烃的分类和命名	139
5.1.1 烯烃、炔烃的分类	139
5.1.2 烯烃、炔烃的衍生物命名法	139
5.1.3 烯烃、炔烃的系统命名法	140
5.2 烯烃、炔烃的物理性质	144
5.3 烯烃、炔烃的制备方法	146
5.3.1 烯烃的制备方法	146
5.3.2 炔烃的制备方法	148
5.4 烯烃、炔烃的结构和反应性分析	149
5.4.1 烯烃的结构和反应性分析	150
5.4.2 炔烃的结构和反应性分析	150
5.4.3 共轭双烯的结构和反应性分析 共振论	152
5.5 末端炔烃的特征反应	154
5.5.1 炔氢的反应	154
5.5.2 金属炔化物与卤代烃、醛、酮的反应	155
5.6 烯烃、炔烃的加成反应	156
5.6.1 烯烃、炔烃的亲电加成反应	156
5.6.2 炔烃的亲核加成反应	164
5.6.3 烯烃、炔烃的自由基加成反应	165
5.6.4 烯烃、炔烃的加聚反应	166
5.6.5 烯烃、炔烃的环加成反应	167
5.6.6 卡宾 烯烃与卡宾的反应	167
5.7 烯烃、炔烃的氧化反应和还原反应	168
5.7.1 氧化还原反应	169
5.7.2 烯烃、炔烃的氧化反应	170
5.7.3 烯烃、炔烃的还原反应	173
5.8 烯丙位的卤化反应	176
5.9 分子轨道理论	178
5.9.1 分子轨道理论的核心思想	178
5.9.2 直链共轭多烯的 π 分子轨道	178
5.10 周环反应	179
5.10.1 周环反应和分子轨道对称守恒原理	180
5.10.2 前线轨道理论	181

5.10.3 电环化反应	181
5.10.4 环加成反应	184
5.10.5 σ -迁移反应	190
思考题	193
选择题	193
习题	194
第6章 醇、酚、醚	197
6.1 醇、酚的分类和命名	199
6.1.1 醇、酚的分类	199
6.1.2 醇、酚的命名	201
6.2 醇、酚的物理性质	204
6.2.1 醇的物理性质	204
6.2.2 酚的物理性质	205
6.3 醇、酚的制备	206
6.3.1 醇的制备	206
6.3.2 酚的制备	209
6.4 醇、酚的结构和反应性分析	210
6.4.1 醇的结构和反应性分析	210
6.4.2 酚的结构和反应性分析	211
6.5 醇、酚的酸碱反应	212
6.6 醇转变为卤代烃的反应	214
6.6.1 醇与氢卤酸的反应	215
6.6.2 醇与卤化磷的反应	216
6.6.3 醇与氯化亚砷的反应	217
6.7 醇转变为无机酸酯的反应	218
6.8 醇的 β -消除反应	219
6.9 频哪醇重排反应	222
6.10 醇、酚的氧化	223
6.10.1 醇的氧化	223
6.10.2 邻二醇的特殊氧化	225
6.10.3 酚的氧化	226
6.11 醚的分类和命名	227
6.12 醚的物理性质	229
6.13 醚的制备方法	230
6.14 醚的结构和反应性分析	232

6.15 醚的自动氧化	233
6.16 铟盐的形成	234
6.17 醚的碳氧键的断裂反应	234
6.18 1,2-环氧化合物的开环反应	236
思考题	239
选择题	239
习题	240
第7章 醛、酮、醌 加成反应(Ⅱ) 缩合反应(Ⅰ)	244
7.1 醛、酮、醌的分类和命名	246
7.1.1 醛、酮的分类和命名	246
7.1.2 醌的分类和命名	248
7.2 醛、酮的物理性质	250
7.3 醛、酮、醌的制备	251
7.3.1 醛、酮的制备	251
7.3.2 醌的制备	253
7.4 醛、酮、醌的结构和反应性分析	254
7.5 醛、酮的亲核加成	256
7.5.1 羰基的亲核加成	257
7.5.2 与含碳亲核试剂的加成	258
7.5.3 与含氮亲核试剂的加成	261
7.5.4 与含氧亲核试剂的加成	262
7.5.5 与含硫亲核试剂的加成	265
7.6 α, β -不饱和醛、酮的加成反应	266
7.7 醛、酮 α -氢的反应和醛、酮的缩合反应	269
7.7.1 醛、酮 α -氢的活性	270
7.7.2 醛、酮的烯醇化反应	270
7.7.3 醛、酮 α -氢的卤化和卤仿反应	271
7.7.4 羟醛缩合反应	275
7.7.5 曼尼希反应	278
7.7.6 迈克尔加成和鲁宾逊增环反应	280
7.7.7 维悌希反应和维悌希-霍纳尔反应	282
7.7.8 安息香缩合反应	284
7.8 醛、酮的重排反应	285
7.8.1 二苯乙醇酸重排	286
7.8.2 法沃斯基重排	287

7.8.3 贝克曼重排	287
7.8.4 拜尔-维立格氧化重排	289
7.9 醛、酮的还原	291
7.9.1 羰基还原成亚甲基	291
7.9.2 羰基还原成 CHOH	293
7.9.3 活泼金属还原	294
7.10 醛、酮的氧化	296
7.10.1 酮的氧化	296
7.10.2 醛的氧化	296
思考题	298
选择题	299
习题	300
第8章 羧酸和羧酸衍生物 酰基碳上的亲核取代反应 缩合反应(II)	303
8.1 羧酸及其衍生物的命名	306
8.1.1 羧酸的分类和命名	306
8.1.2 羧酸衍生物的分类和命名	308
8.2 羧酸及其衍生物的物理性质	314
8.2.1 羧酸的物理性质	314
8.2.2 羧酸衍生物的物理性质	315
8.3 羧酸及其衍生物的制备	316
8.3.1 羧酸的制备	317
8.3.2 酰卤的制备	318
8.3.3 酸酐和烯酮的制备	318
8.3.4 酯的制备	319
8.3.5 酰胺的制备	320
8.3.6 腈的制备	320
8.4 羧酸的结构和反应性分析	322
8.5 羧酸的酸性 羧酸盐的碱性和亲核性	323
8.5.1 羧酸的酸性及影响酸性的因素	323
8.5.2 羧酸的成盐反应及应用	325
8.5.3 羧酸盐的亲核性及应用	325
8.6 赫尔-乌尔哈-泽林斯基反应	327
8.7 羧羟基被卤原子取代的反应	328
8.8 酯化反应 羧酸与氨(或胺)的反应	329
8.8.1 酯化反应	329

8.8.2 羧酸与氨(或胺)的反应	332
8.9 羧酸的脱羧、脱水反应	334
8.9.1 一元羧酸的脱羧反应	334
8.9.2 一元羧酸的脱水反应	335
8.9.3 二元羧酸的脱水、脱羧反应	336
8.10 羧酸的还原 羧酸与有机金属化合物的反应	337
8.10.1 羧酸的还原	337
8.10.2 羧酸与有机金属化合物的反应	338
8.11 羧酸衍生物的结构和反应性分析	339
8.12 酰基碳上的亲核取代反应	341
8.12.1 酰基碳上的亲核取代反应 反应机理	342
8.12.2 羧酸衍生物的水解	342
8.12.3 羧酸衍生物的醇解	345
8.12.4 羧酸衍生物的氨(胺)解 酰亚胺的酸性	347
8.13 羰基化合物的烃基化、酰基化反应 β -二羰基化合物	349
8.13.1 α -氢的酸性	350
8.13.2 酯的烃基化、酰基化反应	351
8.13.3 酮的烃基化、酰基化反应	354
8.13.4 β -二羰基化合物	356
8.14 羧酸衍生物的缩合反应	361
8.14.1 珀琴反应	361
8.14.2 脑文格反应	362
8.14.3 达参反应	363
8.14.4 瑞佛马斯基反应	363
8.15 羧酸衍生物与有机金属化合物的反应	365
8.16 羧酸衍生物的还原	366
8.16.1 催化氢化	367
8.16.2 金属氢化物还原	367
8.16.3 酯的单分子还原和双分子还原	369
8.17 羧酸衍生物的其他反应	370
8.17.1 酯的热裂	370
8.17.2 乙烯酮的加成反应和 β -丙内酯的开环反应	371
8.17.3 霍夫曼重排	373
思考题	375
选择题	375

习题	377
第9章 硝基化合物 胺	382
9.1 硝基化合物的分类和命名	384
9.1.1 硝基化合物的分类	384
9.1.2 硝基化合物的命名	384
9.2 硝基化合物的物理性质	385
9.3 硝基化合物的制备	386
9.4 硝基化合物的结构和反应性分析	386
9.5 硝基化合物的重要反应	387
9.5.1 还原反应	388
9.5.2 缩合反应	389
9.5.3 芳香硝基化合物芳环上的取代反应	390
9.6 胺的分类和命名	390
9.6.1 胺的分类	390
9.6.2 胺的命名	391
9.7 胺的物理性质	393
9.8 胺的制备	393
9.9 胺的结构和反应性分析	397
9.10 胺的碱性	400
9.11 胺的烃基化反应 霍夫曼消除反应	402
9.11.1 胺的烃基化反应 四级铵盐	403
9.11.2 四级铵碱	403
9.11.3 霍夫曼消除反应	403
9.11.4 相转移催化反应	406
9.12 胺的酰基化反应	407
9.12.1 胺的酰基化反应	407
9.12.2 胺的磺酰化反应	408
9.13 胺与亚硝酸的反应 重氮盐的制备和反应	409
9.13.1 胺与亚硝酸的反应	409
9.13.2 重氮盐的制备和反应	410
9.14 联苯胺重排	412
9.15 胺的氧化	413
9.15.1 胺的氧化	413
9.15.2 氧化胺的结构和科普消除	413
9.16 重氮甲烷	415

思考题	417
选择题	418
习题	419
第 10 章 芳香化合物 芳环上的取代反应	422
10.1 芳香化合物的定义和结构	424
10.1.1 芳香化合物和芳香性	424
10.1.2 苯的芳香性和苯结构的表达方式	424
10.1.3 共振论和分子轨道理论对苯芳香性的解释	425
10.2 芳香烃的分类 同分异构和命名	426
10.3 芳香烃的物理性质	430
10.4 芳香烃的来源	430
10.5 芳香化合物的结构和反应性分析	431
10.6 芳香亲电取代反应	433
10.6.1 芳香亲电取代反应 一般表达式和反应机理	434
10.6.2 芳香亲电取代反应的主要类型	435
10.6.3 取代基的定位效应	440
10.6.4 苯酚和芳胺的芳香亲电取代反应	444
10.6.5 稠环芳烃的芳香亲电取代反应	453
10.7 芳香亲核取代反应	456
10.7.1 双分子芳香亲核取代反应	457
10.7.2 单分子芳香亲核取代反应	460
10.7.3 芳香亲核取代反应的苯炔中间体机理	462
10.8 芳香自由基取代反应	465
10.8.1 桑德迈耳反应和加特曼反应	466
10.8.2 芳香化合物的芳基化反应	467
10.9 芳香烃的加成反应	469
10.9.1 苯的加成	470
10.9.2 萘的加成	470
10.9.3 蒽和菲的加成	470
10.10 芳香烃的还原反应	471
10.10.1 催化加氢	471
10.10.2 伯奇还原	472
10.11 芳香烃的氧化反应	473
10.11.1 苯和烃基苯的氧化	474
10.11.2 萘、蒽、菲的氧化	474

10.12 非苯芳香体系和休克尔规则	475
思考题	479
选择题	479
习题	481
第 11 章 红外光谱、核磁共振氢谱、紫外光谱、质谱简介	484
11.1 红外光谱	486
11.1.1 基本原理	486
11.1.2 红外光谱图和吸收峰的区域	487
11.1.3 重要官能团的特征吸收	488
11.2 核磁共振氢谱	491
11.2.1 基本原理	492
11.2.2 $^1\text{H-NMR}$ 谱图的组成	492
11.2.3 特征质子的化学位移	493
11.2.4 自旋偶合和自旋裂分	496
11.2.5 活泼氢在核磁共振谱图中的特点	499
11.2.6 $^1\text{H-NMR}$ 谱图的解析	499
11.3 紫外光谱	501
11.3.1 基本原理	501
11.3.2 紫外光谱图	502
11.3.3 影响紫外光谱的因素	503
11.3.4 伍德沃德和费塞尔规则	504
11.4 质谱	505
11.4.1 基本原理	505
11.4.2 质谱图的组成及应用	505
11.5 结构测定题的解题思路	507
思考题	510
选择题	511
习题	513
第 12 章 有机合成设计——逆合成分析简介	517
12.1 逆合成分析内容简介	518
12.1.1 逆合成分析的若干术语	518
12.1.2 逆合成分析的基本思路	520
12.2 逆合成分析示例	523
思考题	546
选择题	546

习题	549
第 13 章 杂环化合物	552
13.1 杂环化合物的分类和命名	554
13.1.1 杂环化合物的分类	554
13.1.2 杂环化合物的命名	554
13.2 杂环化合物的物理性质	557
13.3 杂环环系合成简析	558
13.4 呋喃、噻吩、吡咯的结构和反应	566
13.4.1 呋喃、噻吩、吡咯的结构特征	567
13.4.2 呋喃、噻吩、吡咯的质子化反应	569
13.4.3 呋喃、噻吩、吡咯的芳香亲电取代反应	569
13.4.4 呋喃、噻吩、吡咯的加成反应	575
13.5 吡啶、嘧啶、喹啉的结构和反应	576
13.5.1 吡啶、嘧啶、喹啉的结构特征	577
13.5.2 吡啶、嘧啶、喹啉的成盐反应	578
13.5.3 吡啶、嘧啶、喹啉的芳香亲电取代反应	579
13.5.4 吡啶、嘧啶、喹啉的芳香亲核取代反应	580
13.5.5 吡啶、嘧啶、喹啉的氧化反应	582
13.5.6 吡啶、嘧啶、喹啉的还原反应	583
13.5.7 吡啶、嘧啶、喹啉的侧链 α -氢的反应	584
13.5.8 吡啶 <i>N</i> -氧化物的反应	586
13.6 吡唑、咪唑的结构和反应	587
13.6.1 吡唑、咪唑的结构特征	587
13.6.2 吡唑、咪唑的碱性和芳香亲电取代反应	588
13.7 杂环化合物实例	591
思考题	594
选择题	594
习题	596
第 14 章 天然产物	601
14.1 单糖的结构、表达和命名	603
14.2 单糖的合成	608
14.2.1 克利安尼氰化增碳法	608
14.2.2 佛尔递降法	609
14.2.3 芦福递降法	610
14.2.4 单糖的相互转化	610

14.3 单糖的反应	612
14.3.1 单糖的鉴别反应	612
14.3.2 单糖的成苷反应	613
14.3.3 单糖的还原反应	614
14.3.4 单糖的氧化反应	614
14.4 双糖和多糖	617
14.4.1 双糖	618
14.4.2 多糖	622
14.5 氨基酸	624
14.5.1 氨基酸的分类、表达、命名和物理性质	624
14.5.2 氨基酸的特征反应	628
14.5.3 氨基酸的制备	629
14.6 多肽	632
14.7 蛋白质	638
14.8 核酸	640
14.9 萜类化合物	643
14.10 甾族化合物	647
14.11 生物碱	648
思考题	650
选择题	650
习题	652
选择题参考答案	656
主要参考文献	658
索引	659
使用索引的简单说明	659
I. 化合物类名和试剂名称索引	660
II. 理论、规则和基本概念索引	663
III. 反应和反应机理索引	668
IV. 光谱索引	672