

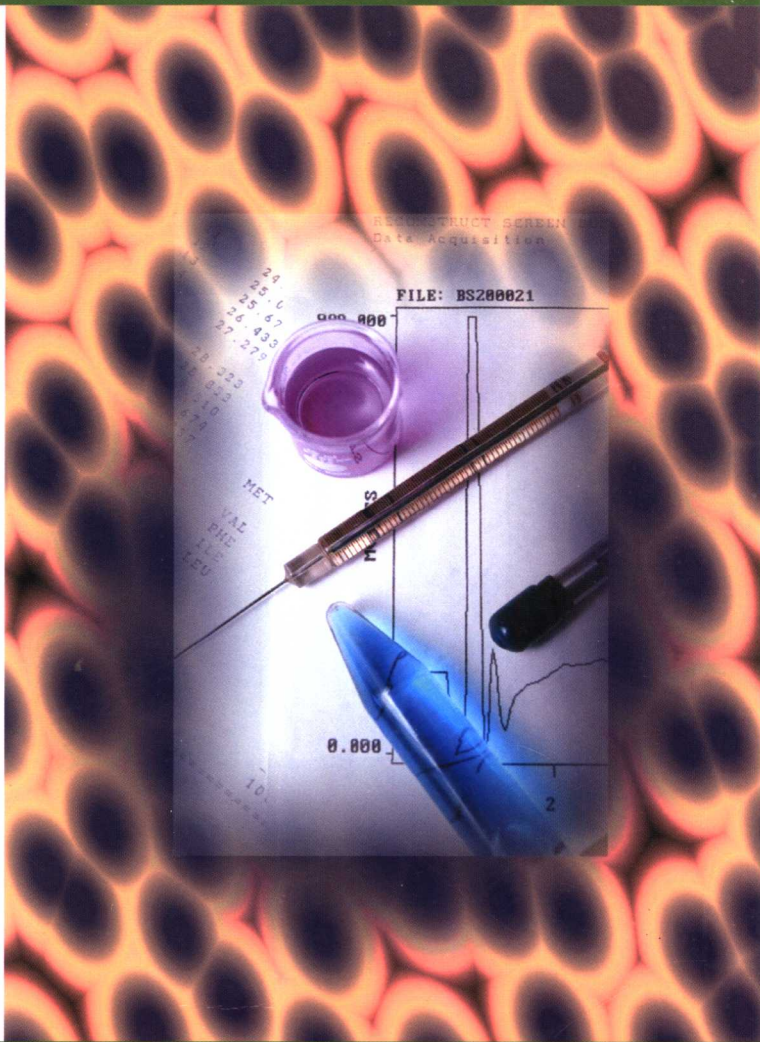
21世纪高等院校教材
国家工科基地教材



北京市高等教育精品教材立项项目

有机化学

鲁崇贤 杜洪光 主编



科学出版社

www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材·国家工科基地教材
北京市高等教育精品教材立项项目

有 机 化 学

鲁崇贤 杜洪光 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书为国家工科基地(北京化工大学)教材之一。

本书共7篇21章。在内容编排上,采用脂肪族和芳香族混合编写体系,将原分散在各章的有机化合物命名、构造、构型和构象集中,进行系统讲述。强化官能团反应、反应机理和四大光谱的介绍。适当介绍了有机化学学科的新成就。另外,每章后均附有习题。

本书可作为化工、应用化学、高分子材料、生物与制药工程、环境工程等专业的有机化学教材。也可作为其他专业的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/鲁崇贤,杜洪光主编. —北京:科学出版社,2003

(21世纪高等院校教材·国家工科基地教材·北京市高等教育精品教材立项项目)

ISBN 7-03-011644-5

I. 有… II. ①鲁…②杜… 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(2003)第055477号

责任编辑:刘俊来 周巧龙/责任校对:钟 洋

责任印制:安春生/封面设计:陈 敬

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>

源海印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003年8月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2003年8月第一次印刷 印张:46

印数:1—4 000 字数:877 000

定价:49.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(明辉))

前 言

进入 21 世纪,科学技术日新月异,人类将从工业经济步入到知识经济时代,这种转变对高等教育提出了新的要求。为了培养适应新世纪经济发展需要的优秀人才,教育部组织实施了“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”。根据该计划的要求和我校建设“高校工科化学教学基地”的需要,我校对有机化学教学体系和教学内容进行了改革。在经过教学实践的基础上,编写了这本适用于应用化学、高分子材料、材料科学与工程、生物工程、制药工程和环境工程等专业的有机化学新教材。

编写本教材的指导思想是:为培养高素质的创新人才,加强基础,加强内容的更新,加强分析手段的介绍。在脂肪族和芳香族混编体系中,重点系统介绍各类官能团反应和反应机理,以使培养出来的学生具有较强的分析问题、解决问题的能力和创新的能力。具体来说,其突出点如下:

一、加强基础,提高起点。有机化合物的命名、构造、构型和构象是有机化学最基本的内容,涉及到各类有机化合物,一般的教科书都分散到各章进行讲述。为了使学生对这部分内容有个系统深入的理解,以便在后续各章反复应用,我们集中于两章进行阐述。

二、强化官能团反应和构效规律。本书采用脂肪族、芳香族混合编写体系。考虑到各类化合物的制备内容,大多数在各类官能团反应中涉及到,所以为了避免重复,不再另立专节进行介绍。重点内容以各类官能团反应为主线,详细介绍各类官能团的结构和反应之间的关系,分析各类官能团反应的规律和实际应用。

三、加强波谱分析方法的介绍和应用。本书分四章详细地介绍了四种波谱,以加强学生对各类官能团谱图的认识和波谱分析方法的应用,使学生能够利用波谱分析来指导有机化合物的合成。

四、适当介绍学科前沿。对近几年迅速发展起来的有机化学领域的科研成果,例如 C_{60} 、固相合成等做出了较完整的介绍。

本书内容共分 7 篇 21 章。第 1 篇包括有机化学总论等 3 章。第 2 篇包括有机化合物的物理性质和波谱分析 5 章。第 3 篇含烃和卤代烃的化学性质 4 章。第 4 篇为有机含氧化合物 4 章。第 5 篇包括有机含氮化合物和杂环化合物 2 章。第 6 篇为氨基酸、蛋白质、核酸、萜类和甾族化合物 1 章。第 7 篇包括有机化合物的来源和合成,分离和鉴别 2 章。

本书由鲁崇贤、杜洪光任主编。参加编写的有:鲁崇贤(第 1、3、16、19、20 章),

杜洪光(第 2、13、14、15 章),田红(第 9、10 章),王涛(第 4、17、18、21 章),于景华(第 11、12 章),赵邦蓉(第 5、6、7、8 章)。全书由鲁崇贤统稿。

北京化工大学有机化学教研室全体教师经过教学实践对本教材初稿提出了一些修改意见。北京化工大学张黯教授仔细审阅了全稿,提出了许多具体意见。对张黯教授的热情关怀和细心指导,谨致衷心的感谢。本教材的编写还得到了北京化工大学化新教材建设基金的资助,在此表示感谢。

该书被北京市教育委员会评为 2002 年北京市高等教育精品教材立项项目。

由于编者水平有限,书中难免会有疏漏、错误和不妥之处,敬请同行和读者批评指正。

编 者

2003 年 2 月

目 录

第 1 篇 有机化学总论

第 1 章 绪论	2
1.1 有机化合物和有机化学	2
1.2 有机化合物的分子结构	3
1.2.1 价键理论	4
1.2.2 分子轨道理论	13
1.2.3 共价键的性质	17
1.3 共轭分子	23
1.3.1 Hückel 分子轨道理论	23
1.3.2 电荷密度、键级和自由价	27
1.4 电子效应	29
1.4.1 诱导效应	30
1.4.2 共轭效应	31
1.5 有机化合物的分类	36
1.5.1 按碳骨架分类	37
1.5.2 按官能团分类	37
1.6 有机反应分类	38
1.6.1 均裂反应	38
1.6.2 异裂反应	39
1.6.3 协同反应	39
1.7 有机活性中间体	39
1.7.1 自由基	40
1.7.2 碳正离子	40
1.7.3 碳负离子	41
1.8 反应速率、活化能	41
1.8.1 Arrhenius 方程	41
1.8.2 过渡状态理论	42
习题	43
第 2 章 有机化合物的命名	46

2.1 基的概念和命名	46
2.1.1 基	46
2.1.2 亚基	48
2.1.3 次基	48
2.2 次序规则	49
2.3 有机化合物的俗名和习惯命名法	50
2.3.1 有机化合物的俗名	50
2.3.2 有机化合物的习惯命名法	51
2.4 有机化合物的衍生物命名法	53
2.4.1 烷烃	53
2.4.2 烯烃、炔烃和醇	53
2.5 脂肪族化合物的系统命名法	53
2.5.1 基本方法	54
2.5.2 脂肪烃的系统命名	56
2.5.3 脂肪烃衍生物的系统命名	58
2.6 脂环族化合物的系统命名法	60
2.6.1 单环脂环族化合物的系统命名	60
2.6.2 双环脂环族化合物的系统命名	61
2.7 芳香族化合物的系统命名法	62
2.7.1 单环芳烃的命名	62
2.7.2 多环芳烃的命名	63
2.7.3 芳烃衍生物的命名	64
习题	65
第3章 有机化合物的构造、构型和构象	72
3.1 脂肪烃的构造异构现象	72
3.1.1 烷烃的构造异构现象	72
3.1.2 烯烃的构造异构现象	74
3.1.3 炔烃的构造异构现象	76
3.2 脂环烃的构造异构现象	76
3.3 芳烃的构造异构现象	77
3.4 脂肪烃含氧化合物的构造异构现象	78
3.4.1 醇和醚的构造异构现象	78
3.4.2 醛和酮的构造异构现象	79
3.4.3 羧酸和酯的构造异构现象	80
3.5 构型异构体	82

3.5.1 顺反异构体	82
3.5.2 对映异构体	85
3.6 分子的构象	104
3.6.1 烷烃分子的构象	104
3.6.2 环烷烃的构象	107
3.6.3 取代环己烷的构象	111
3.6.4 二环烷烃的立体异构	115
习题	117

第 2 篇 有机化合物的物理性质和波谱性质

第 4 章 有机化合物的物理性质	124
4.1 分子间作用力	124
4.1.1 色散力	124
4.1.2 静电力	125
4.1.3 氢键	125
4.2 有机化合物的物理性质	126
4.2.1 有机化合物的沸点	126
4.2.2 有机化合物的熔点	128
4.2.3 有机化合物的物理状态	129
4.2.4 有机化合物的溶解性	129
4.2.5 相对密度	131
4.2.6 折光率	131
4.2.7 常见有机化合物的物理性质和物理常数	131
习题	142
第 5 章 紫外吸收光谱	144
5.1 紫外吸收光谱的基本原理	144
5.1.1 紫外吸收光谱的产生	144
5.1.2 电子跃迁的类型	144
5.1.3 紫外吸收光谱的表示方法	145
5.1.4 紫外吸收光谱中的几个常用术语	145
5.1.5 吸收带的分类	146
5.2 有机化合物的紫外吸收光谱	146
5.2.1 饱和有机化合物	146
5.2.2 烯烃	147
5.2.3 羰基化合物及其衍生物	148

5.2.4 芳香族化合物	150
5.3 紫外吸收光谱的应用	151
5.3.1 在定性分析中的应用	151
5.3.2 在定量分析中的应用	152
习题	152
第6章 红外吸收光谱	154
6.1 红外吸收光谱的基本原理	154
6.1.1 双原子分子的振动光谱	154
6.1.2 多原子分子的振动光谱	156
6.2 各类有机化合物的红外吸收特征频率	158
6.2.1 烃类	158
6.2.2 醇和酚	162
6.2.3 醚和环氧化合物	163
6.2.4 羰基化合物	164
6.2.5 含氮化合物	165
6.3 红外光谱图的解析	166
6.4 红外光谱的应用	169
6.4.1 定性分析	169
6.4.2 结构分析	169
6.4.3 定量分析	170
习题	170
第7章 核磁共振谱	173
7.1 核磁共振的基本原理	173
7.1.1 原子核的自旋	173
7.1.2 原子核的回旋	173
7.1.3 核磁共振	174
7.1.4 核磁共振谱	175
7.2 化学位移与有机化合物结构的关系	176
7.2.1 化学位移的产生	176
7.2.2 各类质子的化学位移	177
7.3 自旋偶合与自旋裂分	183
7.3.1 自旋偶合与自旋裂分	183
7.3.2 自旋裂分的产生	183
7.3.3 核的等价性	184
7.3.4 偶合常数与结构的关系	185

7.4 ^1H -核磁共振谱图的解析	185
7.5 ^{13}C -核磁共振谱的简介	188
7.6 核磁共振谱的应用	189
习题	189
第8章 质谱	194
8.1 质谱的基本知识和原理	194
8.1.1 质谱及其表示方法	194
8.1.2 质谱的形成及质谱仪器	194
8.2 离子的主要类型	196
8.2.1 分子离子	196
8.2.2 同位素离子	197
8.2.3 碎片离子	199
8.2.4 亚稳离子	202
8.3 常见几类有机化合物的断裂方式	203
8.3.1 烃类	203
8.3.2 醇类	206
8.3.3 酚	208
8.3.4 醛和酮	208
8.3.5 羧酸、羧酸酯及酸酐	210
8.3.6 胺类	212
8.3.7 卤化物	213
8.4 有机化合物质谱的应用	214
8.4.1 测定相对分子质量	214
8.4.2 确定分子式	215
8.4.3 有机化合物的结构测定	216
习题	221

第3篇 烃和卤代烃的化学性质

第9章 烷烃的化学性质	225
9.1 烷烃的取代反应	225
9.1.1 卤化反应	225
9.1.2 硝化反应	229
9.1.3 磺化和氯磺化反应	229
9.2 燃烧和氧化反应	229
9.3 异构化反应	230

9.4 裂化、裂解和脱氢反应·····	230
习题·····	232
第10章 烯烃、炔烃、共轭二烯烃和脂环烃 ·····	234
10.1 烯烃的化学性质·····	234
10.1.1 烯烃的离子型亲电加成反应·····	234
10.1.2 烯烃的自由基加成——过氧化物效应·····	243
10.1.3 烯烃的亲核加成反应·····	245
10.1.4 硼氢化-氧化反应·····	245
10.1.5 羟汞化-脱汞反应·····	248
10.1.6 催化加氢反应·····	248
10.1.7 聚合反应——自身加成·····	250
10.1.8 烯烃 $C=C$ 双键的氧化反应·····	251
10.1.9 α -H 原子的反应·····	256
10.2 炔烃的化学性质·····	258
10.2.1 加成反应·····	258
10.2.2 氧化反应·····	262
10.2.3 聚合反应·····	263
10.2.4 末端炔烃分子中炔氢的反应·····	263
10.3 共轭二烯烃的化学性质·····	265
10.3.1 共轭加成·····	266
10.3.2 Diels-Alder 反应——共轭二烯烃的 1,4-环加成反应·····	268
10.3.3 1,3-丁二烯和异戊二烯的聚合——合成橡胶·····	270
10.4 脂环烃的化学性质·····	272
10.4.1 小环烷烃的化学性质·····	272
10.4.2 环的大小及其稳定性·····	274
习题·····	276
第11章 芳香烃的化学性质 ·····	281
11.1 苯的结构·····	281
11.1.1 价键理论对苯结构的解释·····	281
11.1.2 分子轨道理论对苯结构的处理·····	282
11.2 单环芳烃的化学性质·····	283
11.2.1 苯环上的亲电取代反应·····	283
11.2.2 氧化反应·····	296
11.2.3 加成反应·····	297
11.2.4 苯环侧链 α -H 的卤化反应·····	298

11.3 苯环上亲电取代反应定位规律	299
11.3.1 取代基的定位效应和相对反应活性	299
11.3.2 定位规律	301
11.3.3 定位规律的解释	303
11.3.4 影响苯的二元取代产物异构体比例的因素	309
11.3.5 二取代苯的定位规律	311
11.3.6 定位规律的应用	313
11.4 多环芳烃	314
11.4.1 多苯烷烃	314
11.4.2 联苯及其衍生物	315
11.4.3 稠环芳烃及其衍生物	316
11.4.4 芳香性	328
11.5 足球烯	331
习题	333
第12章 卤代烃的化学性质	338
12.1 卤代烃的化学性质	338
12.1.1 亲核取代反应	338
12.1.2 消除反应	343
12.1.3 与金属的反应	345
12.1.4 卤代烷的还原反应	350
12.1.5 卤代芳烃芳环上的亲电取代反应	350
12.2 卤代烷亲核取代反应机理	350
12.2.1 亲核取代反应机理	350
12.2.2 影响亲核取代反应机理的因素	355
12.3 卤代烷消除反应机理	360
12.3.1 双分子消除反应机理(E2)	360
12.3.2 单分子消除反应机理(E1)	365
12.3.3 影响消除/取代反应的因素	366
12.4 卤苯亲核取代反应机理	369
12.4.1 加成-消除机理	369
12.4.2 消除-加成(苯炔)机理	369
习题	370

第4篇 有机含氧化合物的化学性质

第13章 醇、酚和醚	377
-------------------	------------

13.1 醇的化学性质	377
13.1.1 醇的酸性	378
13.1.2 醇的亲核性——氧氢键断裂	379
13.1.3 醇中羟基被卤素取代生成卤代烷——碳氧键断裂	382
13.1.4 酸催化醇脱水生成烯烃和醚	386
13.1.5 邻二醇酸催化脱水——频哪醇重排	388
13.1.6 醇的氧化与脱氢	389
13.2 酚的化学性质	393
13.2.1 酸性	394
13.2.2 酚羟基的酯化反应——酚酯的生成	395
13.2.3 酚羟基的烃基化反应——生成芳基烃基醚	396
13.2.4 酚与 FeCl_3 的显色反应	399
13.2.5 芳环上的取代反应	399
13.2.6 氧化反应	409
13.2.7 还原反应	410
13.3 醚的化学性质	410
13.3.1 生成铊盐和络合物	410
13.3.2 醚键的断裂	411
13.3.3 醚的自动氧化	413
13.3.4 芳香醚中烃氧基对芳环的影响	413
13.4 环醚	414
13.4.1 三元环醚——环氧化合物	414
13.4.2 其他环醚	418
13.5 冠醚	419
13.5.1 冠醚的合成	419
13.5.2 冠醚的性质	419
13.6 硫醇、硫酚和硫醚	420
13.6.1 命名	420
13.6.2 物理性质	420
13.6.3 化学性质	421
13.6.4 硫醇和硫醚的制备	424
习题	424
第14章 醛、酮和醌	429
14.1 醛和酮	429
14.1.1 醛、酮的亲核加成反应	430

14.1.2 醛、酮的氧化和还原反应	447
14.1.3 醛酮的 α -H 反应	456
14.1.4 α, β -不饱和醛酮的反应	462
14.1.5 芳香族醛酮的反应	466
14.2 醌	468
14.2.1 苯醌	469
14.2.2 萘醌	473
14.2.3 蒽醌	473
习题	475
第 15 章 羧酸及其衍生物	481
15.1 羧酸	481
15.1.1 羧酸的酸性和成盐反应	482
15.1.2 羧酸羧基中的羟基被取代——羧酸衍生物的生成	484
15.1.3 还原反应	488
15.1.4 脱羧反应	489
15.1.5 二元羧酸受热后的变化	490
15.1.6 羧酸 α -H 的卤化反应	491
15.1.7 芳香族羧酸芳环上的亲电取代反应	492
15.2 取代羧酸	493
15.2.1 卤代酸	493
15.2.2 羟基酸	495
15.3 羧酸衍生物	499
15.3.1 羧酸衍生物酰基碳上的亲核取代反应	500
15.3.2 羧酸衍生物的还原反应	510
15.3.3 羧酸衍生物与有机金属化合物的反应	513
15.3.4 羧酸衍生物 α -H 的反应	515
15.3.5 酯的高温消除反应	522
15.3.6 酰卤的活性及与钠盐的反应	523
15.3.7 酰胺的酸碱性及脱水反应	524
15.3.8 Hofmann 酰胺降级反应	525
15.4 β -二羰基化合物	526
15.4.1 β -二羰基化合物的构造特点和分类	526
15.4.2 乙酰乙酸乙酯及其在有机合成中的应用	527
15.4.3 丙二酸二乙酯及其在有机合成中的应用	533
15.4.4 Knoevenagel 缩合反应	535

15.4.5 Michael 加成反应	537
习题	540
第 16 章 油脂和碳水化合物	548
16.1 油脂	548
16.1.1 油脂的组成和构造	548
16.1.2 油脂的性质和应用	550
16.1.3 蜡	552
16.1.4 磷脂	553
16.2 碳水化合物	555
16.2.1 单糖	555
16.2.2 糖苷	566
16.2.3 二糖	569
16.2.4 多糖	571
习题	576
 第 5 篇 有机含氮化合物和杂环化合物	
第 17 章 有机含氮化合物	579
17.1 硝基化合物的分类和结构	579
17.2 硝基化合物的化学性质	580
17.2.1 还原反应	580
17.2.2 芳香族硝基化合物芳环上的亲电取代反应	582
17.2.3 伯硝基烷和仲硝基烷的 α -H 反应	582
17.3 胺分子结构	583
17.4 胺的化学性质	584
17.4.1 碱性	584
17.4.2 烃基化反应	586
17.4.3 酰基化反应	586
17.4.4 磺酰化反应	587
17.4.5 与亚硝酸的反应	588
17.4.6 氧化反应	588
17.4.7 芳环上的亲电取代反应	589
17.5 季铵盐和季铵碱	591
17.5.1 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{OH}^-$ 的热分解	591
17.5.2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$ 的热分解	592

17.5.3 氢氧化三甲基仲丁基铵的热分解	592
17.6 重氮和偶氮化合物	593
17.6.1 重氮盐的制备——重氮化反应	594
17.6.2 重氮盐的反应和在合成上的应用	595
17.7 腈、异腈和异氰酸酯	600
17.7.1 腈的化学性质	600
17.7.2 异腈	601
17.7.3 异氰酸酯	601
习题	602
第 18 章 杂环化合物	606
18.1 杂环化合物的分类和命名	606
18.1.1 杂环化合物的分类	606
18.1.2 杂环化合物的命名	606
18.2 五元杂环化合物	609
18.2.1 呋喃、噻吩和吡咯	610
18.2.2 唑	616
18.3 六元杂环化合物	618
18.3.1 吡啶	618
18.3.2 二噻	621
18.4 苯并呋喃、苯并噻吩、吲哚	622
18.4.1 结构与命名	622
18.4.2 化学性质	622
18.5 喹啉与异喹啉	623
18.6 嘌呤	624
习题	625
 第 6 篇 氨基酸、蛋白质、核酸、萜类和甾族化合物	
第 19 章 氨基酸、蛋白质、核酸、萜类和甾族化合物	629
19.1 氨基酸的分类、结构和命名	629
19.2 氨基酸的化学性质	631
19.2.1 偶极离子和等电点	631
19.2.2 氨基的酰化反应	632
19.2.3 羧基的反应	633
19.2.4 与茚三酮的反应	633
19.3 多肽	634

19.3.1 多肽的结构和命名	634
19.3.2 多肽的合成	636
19.3.3 组合合成	643
19.4 蛋白质	646
19.4.1 蛋白质的结构	647
19.4.2 蛋白质的性质	650
19.5 核酸	652
19.5.1 核苷和核苷酸	653
19.5.2 核酸的结构	655
19.6 萜类化合物	658
19.7 甾族化合物	659
习题	661

第 7 篇 有机化合物的来源、合成、分离和鉴别

第 20 章 有机化合物的来源和合成	664
20.1 石油	664
20.1.1 石油的炼制和石油产品	664
20.1.2 石油烃的裂解——乙烯、丙烯、丁二烯的制备	666
20.1.3 苯、甲苯和二甲苯的制备	667
20.1.4 萘的制备	669
20.2 油脂	670
20.2.1 十二酸、十四酸和十二醇、十四醇	670
20.2.2 十六酸和十六醇	671
20.3 有机合成	671
20.3.1 以烯烃和苯为原料的合成	672
20.3.2 十四种基本有机原料	681
20.4 各种官能团形成的方法	681
20.4.1 $C=C$ 双键的形成方法	682
20.4.2 $C\equiv C$ 叁键形成方法	683
20.4.3 分子中引入羟基的方法	683
20.4.4 $C-Cl$ 键形成的方法	685
20.4.5 羰基的形成方法	686
20.4.6 羧基的形成方法	687
20.5 有机合成路线的选择	688
20.5.1 官能团间的转换反应	688